



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE OCEANOGRAFIA

GABRIEL COTRIM DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE
METAIS EM SEDIMENTOS ESTUARINOS**

Salvador
2009

GABRIEL COTRIM DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM
SEDIMENTOS ESTUARINOS**

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia.

Orientador (a): Profa. Dra. Vanessa Hatje

Salvador
2009

TERMO DE APROVAÇÃO

GABRIEL COTRIM DE SOUZA

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM
SEDIMENTOS ESTUARINOS

Monografia aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel
em Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca
examinadora:

Vanessa Hatje - Orientadora
Doutora em Oceanografia Química pela Universidade de Sydney
Universidade Federal da Bahia

Karina Santos Garcia
Doutora em Geociências pela Universidade Federal Fluminense
Universidade Federal da Bahia

Walter Nei Lopes dos Santos
Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 09 de dezembro de 2009

Dedico esse trabalho a minha
mãe que sempre lutou pelo meu
crescimento moral e intelectual.

AGRADECIMENTOS

O trabalho desenvolvido nesta monografia está contido no projeto intitulado “**Avaliação das relações entre teores de metais traço e comunidades bentônicas como indicadores de biodisponibilidade de contaminantes em sedimentos estuarinos**” coordenado pela professora Dr^a Vanessa Hatje, com apoio do CNPq. Além de todo apoio dado ao projeto, tive como suporte financeiro, bolsa de iniciação científica PIBIC-CNPq entre 2008 e 2009 e atualmente sou bolsista PIBIC-FAPESB na vigência 2009-2010. Esse apoio financeiro foi de grande importância para a realização deste trabalho.

Agradeço a professora Dra. VANESSA HATJE por me orientar durante todo meu percurso no curso de oceanografia, bem como pela sua amizade e por estar sempre disposta a ajudar no meu crescimento profissional.

Ao professor Dr. FRANCISCO BARROS por me ajudar com as análises estatísticas e por fornecer os dados da fauna bentônica presentes nesse trabalho.

A professora Dr^a. VALÉRIA BELLI RIATTO por me auxiliar com as atividades de laboratório possibilitando minha rápida integração.

A Dr^a WAGNA PILER CARVALHO DOS SANTOS e Dr^a ANDRÉA PIRES FERNANDES, pelo apoio com os procedimentos analíticos e colaboração nas leituras das amostras.

Aos alunos de doutorado em Química Analítica, JOSÉ TIAGO PEREIRA, ELANE SANTOS e RAILDO MOTA.

Ao amigo e colega do Laboratório de Oceanografia Química MANUEL CÉZAR por sempre estar disposto a ajudar.

Aos amigos RICARDO MARQUES DOMINGUES e FELIPE ORGE pela confecção dos mapas.

A todos meus colegas e professores do curso de Oceanografia.

E a todos que direta ou indiretamente me ajudaram com a realização desse trabalho.

“É dentro da noite, sob o nevoeiro
que é preciso navegar.”

Edgar Morin, 1991

SUMÁRIO

SUMÁRIO	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
ÍNDICE DE TABELAS	iv
RESUMO	v
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	5
OBJETIVO GERAL.....	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
ÁREA DE ESTUDO	6
MATERIAIS E MÉTODOS	8
AMOSTRAGEM.....	8
PROCEDIMENTO ANALÍTICO.....	9
Pré-tratamento.....	9
Extração de metais.....	10
Limites de detecção e quantificação.....	11
ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	12
EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS.....	12
REAGENTES.....	13
DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS DE CAMPO E DE LABORATÓRIO.....	13
RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
EXTRAÇÕES PARCIAIS DE METAIS.....	17
ORDENAÇÕES PELA ANÁLISE DO COMPONENTE PRINCIPAL (PCA).....	28
RELAÇÕES ENTRE EXTRAÇÕES E COMUNIDADES BENTÔNICAS.....	33
Comparação pela rotina RELATE (PRIMER 5).....	33
Comparação pela rotina BIO-ENV (PRIMER V6).....	34
CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
APÊNDICES	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estações de coleta nos principais tributário (rio Jaguaripe, Paraguaçu e Subaé) da Baía de Todos os Santos, BA, nordeste brasileiro.	8
Figura 2. Eh e pH em sedimentos superficiais ao longo de 15 estações dos estuários do rio Jaguaripe, Subaé e Paraguaçu, BTS.	15
Figura 3. Porcentagem das frações granulométricas dos sedimentos ao longo de 15 estações dos estuários do rio Jaguaripe, Subaé e Paraguaçu, BTS.	16
Figura 4. Concentração média (n=3) de As e Cu nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (A) e na fração total (B) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.	20
Figura 5. Concentração média (n=3) de Co nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (A) e na fração total (B) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.	21
Figura 6. Concentração média (n=3) de Cr (A) e Ni (B) nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 µm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.	22
Figura 7. Concentração média (n=3) de Pb nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 µm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.	23
Figura 8. Concentração média (n=3) de Zn nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 µm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.	24
Figura 9. Concentração média (n=3) de Cd nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 µm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.	24
Figura 10. Concentração média (n=3) de Ba nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 µm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.	25
Figura 11. Concentração média (n=3) de Ba nas amostras de sedimentos da BTS para a fração Total (sem peneirar) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.	25
Figura 12. Eficiência de extração em agitador orbital (HCl 1,0 M e EDTA 0,05M) para PACS-2 (Material de Referência Certificado, NRCC, Canadá).....	27

Figura 13. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 h na fração fina e total do sedimento da BTS.	28
Figura 14. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com HCl 1,0 M 30 min na fração fina do sedimento da BTS.....	29
Figura 15. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com HCl 1,0 M 4 h na fração fina do sedimento da BTS.	29
Figura 16. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com HCl 1,0 M 12 h na fração fina do sedimento da BTS.....	30
Figura 17. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com EDTA na fração fina do sedimento da BTS.....	31
Figura 18. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com EDTA na fração total do sedimento da BTS.....	32
Figura 19. Correlação de Spearman (ρ) entre extrações de metais e macrofauna bentônica.	34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros do ICP OES.	11
Tabela 2. Concentrações de metais em PACS 2 (n=3) obtidas com HCl 1 M e EDTA 0,05 M em agitador orbital.	18
Tabela 3. Limites de Detecção e Quantificação em mg L ⁻¹ para As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em 1 mol L ⁻¹ HCl.	18
Tabela 4. Limites de Detecção e Quantificação em mg L ⁻¹ para As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em 0,05 mol L ⁻¹ EDTA.	18
Tabela 5. Ordem preferencial de extração dos metais com HCl 1 M e com EDTA 0,05 M.	19
Tabela 6. Resultado da rotina <i>Relate</i> entre as matrizes de similaridade biológicas e matrizes de distância euclidiana das concentrações de metais obtidas nas extrações, mostrando os valores da correlação de Spearman (ρ).	33
Tabela 7. Resultado da rotina <i>BIO-ENV</i> entre as matrizes de similaridade biológicas e matrizes de distância euclidiana das concentrações de metais obtidas nas extrações, mostrando os valores da correlação de Spearman (ρ).	35

RESUMO

O presente trabalho avaliou o potencial de lixiviação de várias soluções extratoras (EDTA 0,05 mol L⁻¹ por 1 hora e HCl 1,0 mol L⁻¹ por períodos de 30 min., 4 e 12 horas) visando determinar a biodisponibilidade de metais traço em sedimentos estuarinos. Foram amostradas 15 estações nos principais tributários (Jaguaripe, Subaé e Paraguaçu) da Baía de Todos os Santos, BA, Brasil. Em cada estação, foram coletadas amostras de sedimento para determinação de metais traços e estrutura de comunidade bentônica. Os testes de lixiviação foram realizados na fração fina (< 63 µm) e na fração total do sedimento. Os elementos traço foram determinados por ICP OES. Os dados de metais foram transformados usando log (x+1) e, posteriormente, foram realizadas análises de componentes principais (PCA), bem como, foram construídas matrizes utilizando distância Euclidiana. Os dados da macrofauna bentônica foram agrupados em fauna bruta, somente poliquetas e guildas alimentares dos poliquetas. Para os dados da macrofauna bentônica foram construídas matrizes de similaridade Bray-Curtis. As matrizes de dados bióticos e abióticos foram correlacionadas utilizando Spearman. As extrações com as soluções de HCl e EDTA se mostraram bastante complexas, no entanto, para grande maioria dos metais a eficiência da extração com HCl foi superior a extração com EDTA. Dentre as lixiviações avaliadas, os resultados obtidos com o EDTA e com HCl (0,5h e 12h) para a fração total dos sedimentos apresentaram as maiores correlações com a fauna bruta (p < 0,05). As correlações obtidas entre as extrações e os agrupamentos de poliquetas e guildas foram pouco significativas. Para a extração com HCl 30 min na fração total do sedimento, entretanto, essas correlações apresentaram p < 0,05. A fração total do sedimento refletiu melhor as condições ambientais determinantes na estrutura das assembléias bentônicas e, com isso, forneceu uma melhor indicação da biodisponibilidade de metais nos sedimentos.

Palavra Chaves: Metais traço, biodisponibilidade, matrizes ambientais, assembléias bentônicas

INTRODUÇÃO

Ao olharmos ao nosso redor veremos a real importância da utilização dos metais no dias de hoje. Praticamente tudo aquilo que nos cerca apresenta algum metal na sua constituição ou necessitou, em alguma etapa de sua fabricação, do uso de metais. O desenvolvimento das atividades industriais e o crescimento urbano levaram a um intenso aporte de metais para o meio ambiente por meio de atividades antrópicas como mineração, agricultura, indústrias metalúrgicas e siderúrgicas, beneficiadoras de alimentos, queima de combustíveis e muitas outras. A crescente utilização dos metais veio acompanhada de inúmeros problemas causados a saúde humana e ao meio ambiente. Muitos são os casos de contaminação humana por metais desde o famoso episódio de contaminação por mercúrio na baía de Minamata no Japão no final da década de 50 o qual é estudado até os dias de hoje (e.g. HARADA e colaboradores, 1999) até o caso de contaminação humana por chumbo e cádmio no estuário do rio Subaé-Ba (CARVALHO e colaboradores, 1984; 1985; 1989; 2003). Além de, potencialmente, causar sérios danos à saúde humana, o aumento de metais no ambiente pode danificar o equilíbrio ecológico, conduzindo a alteração da estrutura das comunidades biológicas, seja direta ou indiretamente (FLEEGER, 2003). Em Hatje e colaboradores (2006) foi verificado o efeito da contaminação por metais, especialmente Cd, Zn e Pb, nas comunidades da macrofauna bentônica no estuário do rio Subaé. O efeito desses contaminantes pode atingir uma espécie chave do ambiente, danificando a função destes ecossistemas e levando a perda de habitat (e.g. MOREIRA e colaboradores, 2006).

Os metais fazem parte do grupo de elementos classificados como contaminantes conservativos (i.e. persistem por um longo tempo no ambiente) visto que não sofrem degradação natural no meio em que se encontram. Esses contaminantes podem afetar seriamente os sistemas biológicos uma vez que, mesmo em baixas concentrações no meio, os efeitos podem potencialmente atingir os organismos devido à bioacumulação. Os metais podem ser classificados segundo suas características químicas e biológicas. Propriedades como densidade, número atômico, número de elétrons na última camada e ponto de fusão são utilizadas para categorizar metais sob a ótica química. Já as divisões baseadas nas características biológicas dependem da importância do metal para os organismos. Sob o ponto de vista biológico os metais podem ser classificados como essenciais e não-essenciais (FÖRSTENER, e WITTMANN, 1979). Metais essenciais são aqueles que os organismos necessitam para o seu desenvolvimento e desempenho das

funções metabólicas. Os metais essenciais (e.g metais da família 1A e 2A, Na, Mg, K, Ca, Mn, Co, Cu, Zn e Mo) são utilizados pelos organismos com melhor eficiência quando em concentrações intermediárias (i.e. ponto ótimo de concentração), de forma que em concentrações muito baixas não possibilita o pleno desenvolvimentos dos organismos (e.g. o crescimento de ratos de laboratório é melhorado com a adição de Cr em suas dietas como mostrado em Schroeder, 1963). No entanto, em concentrações elevadas esses metais podem se tornar tóxicos para os diversos organismos (e.g os efeitos causados pelo excesso cobre em peixes como mostradas em Straus and Tucker 1993; Gómez e colaboradores, 1998; Villar e colaboradores, 2000 e Park e Heo, 2008 ou mesmo os efeitos causados pelo cobre no macrobentos mostrados em Stark, 1998). Já os metais ditos não-essenciais (e.g. Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg e Pb) não são necessários para os organismos e são tóxicos mesmo em baixas concentrações. Essa classificação biológica de metais essenciais e não-essenciais pode variar a depender dos organismos estudados, tendo em vista que um metal pode ser essencial para uma espécie e não-essencial para outra.

Numa adequada avaliação da qualidade de ecossistemas, quanto aos danos provocados por contaminação, devem-se utilizar linhas de múltiplas evidências (CHAPMAN, 2007). Isto é, no caso de contaminação por metais, devem-se determinar estes metais nos compartimentos abióticos (sedimento e água), como também nos compartimentos bióticos. Se forem detectadas concentrações elevadas de metais no compartimento abiótico, a determinação de metais nos organismos torna-se importante, pois eles representam medidas integrativas dos metais biodisponíveis no ambiente. A identificação de poluição e seus reais efeitos só são obtidos a partir de estudos multidisciplinares.

Um dos ambientes mais sujeitos à contaminação por metais é a zona costeira, mais especificamente os estuários. Os Impactos ecológicos em estuários são causados principalmente pelo rápido crescimento populacional e desenvolvimento desordenado da maioria das regiões costeiras (KENNISH, 2002), as quais concentram mais de 70% das grandes cidades do mundo. Corpos estuarinos são de fundamental importância para o desenvolvimento da vida marinha, uma vez que oferecem proteção para a reprodução e o crescimento de muitas espécies.

Segundo Perillo, 1995:

“Estuário é um corpo de água costeiro semifechado, estendendo-se até o limite efetivo da influência da maré. Dentro dele a água do mar é diluída significativamente com a água fluvial proveniente da drenagem continental, podendo sustentar espécies biológicas eurihalinas durante uma parte ou por todo o seu ciclo de vida.”

Sedimentos estuarinos correspondem a um dos importantes reservatórios para os elementos transportados através da coluna d'água dos rios, tanto na fração diluída quanto particulada. Por essa razão esses sedimentos tornam-se um importante compartimento para avaliar as influências das atividades antrópicas no meio ambiente. Metais traço em sedimentos estuarinos têm origem tanto natural quanto antrópica. Os metais de origem natural são resultados de processos erosivos das rochas e minerais presentes na bacia de drenagem, já os metais de origem antrópica são resultados de atividades humanas no meio ambiente. A distribuição e permanência desses metais são influenciadas pela textura do sedimento, composição mineralógica, estado de oxidação-redução, processos de adsorção e desorção e por transportes físicos (FÖRSTENER e WITTMANN, 1979). Os metais traço nos sedimentos estuarinos podem ocorrer em diversas frações geoquímicas a depender da natureza da fonte, transporte, processo de formação e ambiente deposicional. Em sedimentos não impactados os metais estão preferencialmente associados aos alumino-silicatos, formando compostos estáveis e resistentes ao ataque ácido. Já em sedimentos contaminados os metais estão geralmente ligados à fase mais lábil, associados aos óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica, sulfetos, hidróxidos e carbonatos (RAURET, 1998). Metais de origem antrópica se associam as fases geoquímicas do sedimento por precipitação, trocas iônicas e reações de adsorção (ALLEN, 1993). Sabe-se que a concentração total de um metal no sedimento não é completamente disponível para a biota uma vez que os organismos só conseguem ingerir e acumular dentro de seu corpo apenas uma fração desse metal (i.e. inferior a 100% do que se encontra no ambiente).

Alguns métodos têm sido propostos para avaliar a biodisponibilidade dos metais traço nos sedimentos. Em muitos trabalhos as extrações seqüenciais são usadas para avaliar a especiação e, conseqüente, mobilidade dessas espécies químicas no sedimento (e.g. TESSIER, 1979; QUEVAUVILLER, 1998; URE e DAVISON, 2002). No entanto, essas ferramentas não são 100% eficientes para determinar a fração biodisponível dos metais. Existem vários problemas metodológicos associados a isso e estão amplamente discutidos na literatura. Por exemplo, a não especificidade de cada etapa da extração, além disso, sob o ponto de vista biológico existe uma grande variação nas taxas de assimilação e acúmulo dos metais nos tecidos biológicos dos organismos. Também é preciso mencionar que a biodisponibilidade é altamente dependente do organismo, e pode variar entre espécies ou até mesmo dentro da mesma espécie, em diferentes estágios de vida (PEAKALL e BURGER, 2003).

Interpretações multidisciplinares são necessárias para avaliar as frações de metais biodisponíveis e termos um melhor entendimento dos problemas causados por esses contaminantes. A tentativa de integrar procedimentos químicos a dados de distribuição

biológica (macrofauna bentônica) é mais uma busca para solucionar problemas relacionados à contaminação por metais e desvendar as frações desses metais realmente biodisponíveis. No entanto, a correlação entre as análises químicas e a estrutura da comunidade biológica é extremamente difícil, haja vista a complexidade físico-química, biológica e a variabilidade natural destes sistemas, além disso, é importante ressaltar o grande número de fatores que contribuem e interagem com a resposta da biota aos agentes estressores (*e.g.* ADAM, 2005). Além dessas dificuldades a contribuição de fatores indiretos (i.e. fatores que não estão entre as variáveis estudadas) pode mascarar ou influenciar os resultados. Como por exemplo, os efeitos de compostos orgânicos nessas comunidades.

Comunidades bentônicas são de fundamental importância para os ecossistemas uma vez que agem na ciclagem dos nutrientes (i.e. nitrogênio, carbono, fósforo e enxofre), metabolismo de poluentes e contribuem com a produtividade secundária (SNELGROVE, 1998). Além disso, essas comunidades podem ser utilizadas como indicadoras de qualidade ambiental (OLSGARD e GRAY, 1995; LU, 2005).

As comunidades bentônicas de sedimentos inconsolidados estuarinos são influenciadas por diversos fatores, como características do sedimento, maré, correntes, disponibilidade de alimentos, recrutamento, competição, predação e impactos antropogênicos (NYBAKKEN, 1993). Dentre os impactos antropogênicos, os teores de metais traço podem assumir efeitos duradouros nos sistemas biológicos (JOSEFSON e colaboradores, 2008).

Em estudos de avaliação ambiental a análise das comunidades bentônicas é extremamente importante para relatar as mudanças ambientais ao longo do tempo, haja vista que muitas espécies bentônicas são sedentárias e apresentam grande longevidade (ROGERS e GREENAWAY 2005).

Sendo assim, para um estudo mais detalhado da influência dos metais nas comunidades bentônicas e desta forma para meio ambiente, é de fundamental importância a utilização de uma ferramenta que diferencie os níveis de disponibilidade dos metais em sedimento para os diversos compartimentos ecológicos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como finalidade avaliar a eficiência de métodos de extração para estimar a biodisponibilidade de metais traço em sedimentos estuarinos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a – Realizar extrações parciais de metais traço utilizando as seguintes soluções extratoras: EDTA 0,05 mol.l⁻¹ e HCl 1,0 mol.l⁻¹ em diferentes tempos.

b – Avaliar as relações entre as extrações químicas e dados de estrutura das comunidades bentônicas (fauna completa, poliquetas, guildas e dados transformados).

ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Todos os Santos (BTS), de grande importância socioeconômica e cultural, é a segunda maior baía do Brasil (LESSA, 2001) e engloba uma gama complexa de ecossistemas que incluem recifes de corais, manguezais, praias e estuários. A BTS é classificada como um sistema estuarino típico, com morfologia condicionada por movimentos tectônicos em uma área delimitada pelas falhas geológicas de Salvador e de Maragogipe (HATJE e ANDRADE, 2009). Assim como a maioria dos sistemas estuarinos, a BTS também vem sofrendo com a crescente urbanização em suas margens. As atividades antrópicas promovem diversos tipos de impactos no meio ambiente, como resultados desses impactos a contaminação é uma de suas principais conseqüências. O esgotamento sanitário é uma das principais fontes de contaminação de toda área da BTS, vários municípios ainda não dispõem de esgotamento sanitário, como é o caso de Nazaré, Salinas da Margarida, Saubara, São Gonçalo e São Sebastião do Passé (CRA, 2008). Outra importante fonte de contaminação é a atividade industrial. A BTS abriga dois grandes complexos industriais, CIA (Centro Industrial de Aratu) e o CIS (Centro Industrial do Subaé). Esses complexos possuem indústrias dos setores químico, petroquímico, automobilístico, metalúrgico, mecânico, farmacêutico e alimentício que utilizam matéria prima/produtos ricos em metais como Fe, Zn, Hg, Mn e Cu (HATJE e ANDRADE, 2009). Além dos problemas causados pela intensa urbanização (e.g. Região Metropolitana de Salvador-RMS), a contribuição fluvial pode ser o meio mais importante de entrada de metais nesse tipo de ecossistema (FÖRSTENER e WITTMANN, 1979 e LACERDA, 1998), uma vez que os rios servem de meio para transporte de elementos de origem tanto natural quanto antrópica produzidos nas bacias de drenagem.

A BTS recebe aporte fluvial de 94 rios, no entanto, os rios Subaé, Jaguaripe e Paraguaçu são, respectivamente, os grandes responsáveis pelo aporte fluvial na baía (Figura 1).

O estuário do rio Paraguaçu está localizado na porção oeste da BTS e corresponde à sua maior fonte de água doce, apresentando uma área de drenagem de 56,300 km². (CIRANO e LESSA, 2007). O sistema estuarino do Paraguaçu é bastante diferente dos demais uma vez que apresenta na sua zona intermediária, a baía de Iguape. Com a construção, em 1985, da barragem de Pedra do Cavalo localizada a 15 Km da baía de Iguape a drenagem média do rio Paraguaçu diminuiu consideravelmente passando de 90,5 m³.s⁻¹ para 64,3 m³.s⁻¹ (GENZ, 2006). Poucos estudos sobre contaminação por metais foram feitos nessa região (e.g MESTRINHO, 1998; ROSA, 2004; SILVA, 2006). Barros e colaboradores (2008) apresentam correlações pouco significativas entre dados

de metais em sedimentos e estrutura das comunidades macro-bentônicas no estuário do Paraguaçu, sugerindo baixa interferência antrópica na região.

O rio Jaguaripe está localizado na região sudoeste da BTS e corresponde a segunda maior bacia de drenagem desse complexo estuarino, com uma área de 2.200 km² e uma vazão média de 28 m³.s⁻¹ (CIRANO e LESSA, 2007). A produção científica sobre contaminação por metais no estuário do rio Jaguaripe ainda é menor que a do Paraguaçu, no entanto, um panorama sobre essa situação pode ser vista em Hatje e colaboradores, (2009).

O rio Subaé corresponde a terceira maior bacia de drenagem da BTS, com uma área de 600 km² e uma vazão média de 9 m³.s⁻¹ (CIRANO e LESSA, 2007). Apesar da pequena vazão média, a sua importância para o sistema BTS é elevada uma vez que constitui a principal fonte de material em suspensão para a BTS (CRA, 2004) e fonte importante de metais traço associados a uma antiga indústria de Pb (REIS, 1975, HATJE e colaboradores, 2006; QUEIROZ, 1992; CARVALHO e colaboradores, 1984; 1985; 1989; 2003; CRA, 2004). Dentre as regiões da BTS, a região norte é a que apresenta o maior número de dados e relatórios de circulação restrita (HATJE e ANDRADE, 2009).

MATERIAIS E MÉTODOS

AMOSTRAGEM

Quinze amostras de sedimento foram coletadas nos estuários dos rios Subaé, Paraguaçu e Jaguaripe (Figura 1).

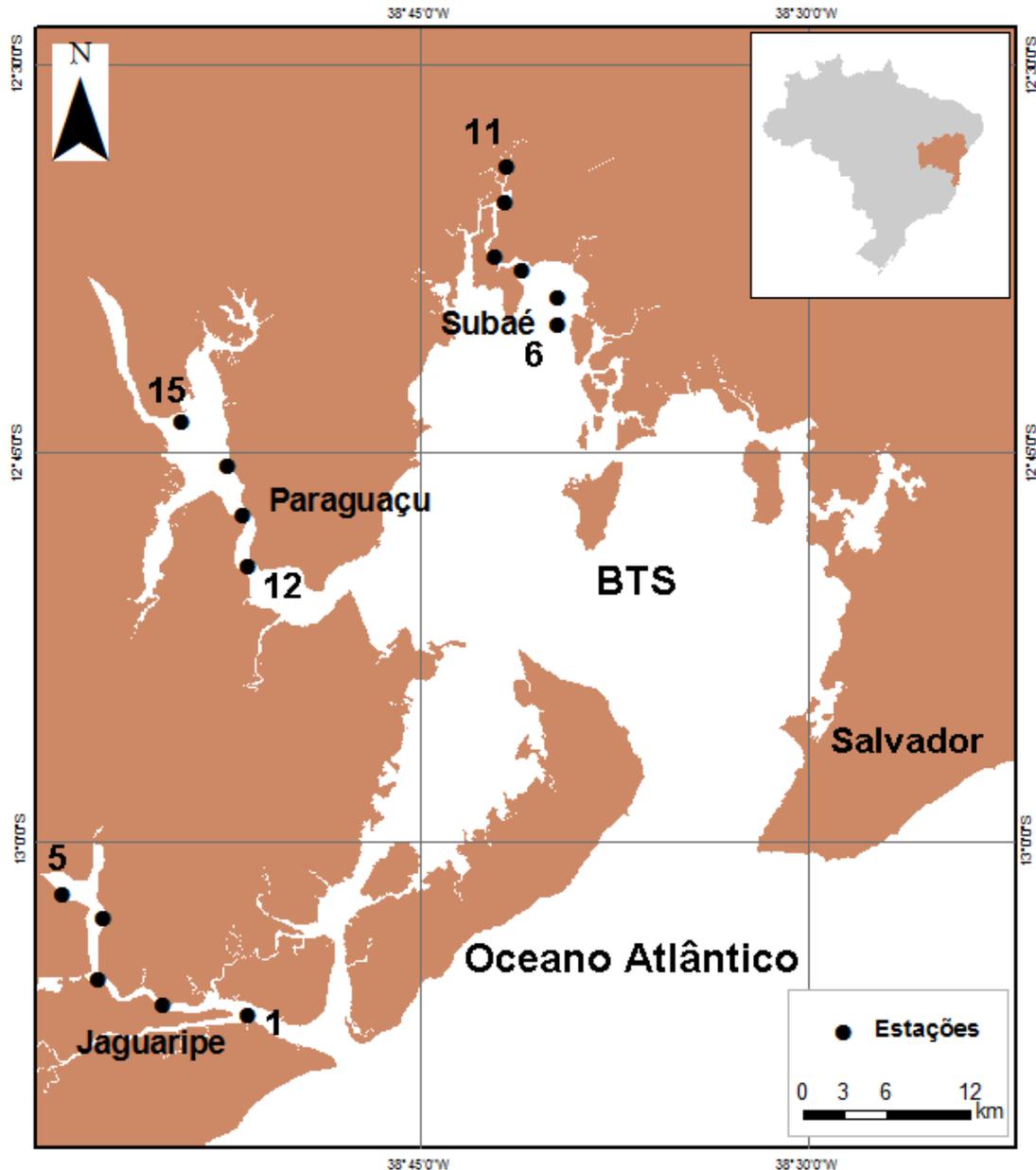


Figura 1. Estações de coleta nos principais tributários (rio Jaguaripe, Paraguaçu e Subaé) da Baía de Todos os Santos, BA, nordeste brasileiro.

Para esse trabalho contou-se com o apoio de uma embarcação e com a participação de mergulhadores utilizando equipamentos de mergulho autônomo. Na coleta, um tubo de

PVC, previamente descontaminado, de 5 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento foi arrastado na superfície (entre 1 e 5 cm) por aproximadamente 2 m coletando apenas a camada superficial de sedimento óxido. O sedimento coletado foi levado à embarcação onde foi acondicionado em recipientes plásticos, previamente descontaminados, e mantidos congelados até serem tratados em laboratório. Valores de pH e Eh foram medidos, no local, numa fração separada do sedimento, imediatamente após a coleta. Junto a esse trabalho também foram medidos parâmetros de qualidade de água (i.e. clorofila, Eh, oxigênio dissolvido, pH, temperatura e turbidez) em todas as estações utilizando uma sonda multi-parâmetros previamente calibrada.

As estações de coleta dos sedimentos para análise da estrutura das comunidades bentônica foram as mesmas das amostras para análise química (Figura 1). Essas amostras também foram coletadas por mergulhadores utilizando equipamentos de mergulho autônomo. Em cada estação, os sedimentos foram coletados em dois sítios que se distavam em aproximadamente 20 m. Em cada sítio, foram coletadas quatro amostras em tubos de PVC (10 cm de diâmetro por 10 cm de comprimento). As amostras de sedimento contendo a macrofauna foram transportadas para terra e peneiradas em malha de 0,5 mm de diâmetro. Para conservar a estrutura corporal dos organismos, as amostras foram fixadas com etanol 70% v/v e mantidas congeladas em Freezer até uma posterior triagem no laboratório de Ecologia Bentônica coordenado pelo professor Francisco Barros, o qual foi responsável pela coleta, preservação, triagem e identificação das amostras. No laboratório, os animais foram contados e identificados ao menor nível taxonômico possível, que normalmente alcançou o nível de família. Para alguns casos, quando não se foi possível a identificação, utilizou-se o critério de morfotipagem. Todo procedimento de coleta e tratamento laboratorial pode ser encontrado em Hatje e colaboradores (2006) e Barros e colaboradores (2008).

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Pré-tratamento

No laboratório, as amostras para análise química foram conservadas congeladas até o momento do início do pré-tratamento. As amostras foram divididas em duas frações, uma fração foi peneirada (fração fina) e a outra foi mantida como coletada (denominada de fração total). Para a peneiragem do sedimento foram utilizadas malhas de nylon de 63 μm , colheres e recipientes plásticos descontaminados e água deionizada. Após a peneiragem, a solução (água-sedimento) foi decantada e o sobrenadante foi retirado utilizando uma bomba de vácuo. Tanto a fração fina, quanto a total foram congeladas e levadas ao liofilizador para serem secas. Após a secagem as amostras foram moídas em

moinhos de bolas para aumentar a razão superfície/volume e assegurar a homogeneização das amostras. Após a moagem, as amostras foram armazenadas em recipientes plásticos e mantidas em dessecador.

Extração de metais

As extrações dos metais foram realizadas nas frações fina e total utilizando agitador orbital, sob temperatura ambiente (25 ± 5 °C). Quinze mililitros da solução extratora foi adicionado em tubos de PTFE contendo aproximadamente 250 mg do sedimento. Após a adição da solução extratora, as amostras foram agitadas em mesa agitadora a aproximadamente 200 rpm de rotação em tempos variados a depender da solução extratora.

Os agentes extratores foram:

- Solução de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ em pH 7,00 com o período de agitação de 1 h. O pH foi ajustado para $7,00 \pm 0,05$ com a adição de NaOH e quando preciso adição de ácido nítrico;
- Ácido Clorídrico (HCl) 1 mol.l^{-1} em períodos de agitação:
 - 0,5 horas
 - 4 horas
 - 12 horas

Após a agitação, como descrito anteriormente, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2500 rpm, com a finalidade de separar a fração sólida da líquida. O sobrenadante foi recolhido para análises dos metais traço. Todas as análises foram realizadas em triplicata, juntamente a brancos e amostras de material de referência certificada PACS 2 e MESS 3 (NRC-CNR, Ontário, Canadá). Tanto o PACS 2 quanto o MESS 3 são sedimentos de origem marinha, no entanto o nível de contaminação do PACS 2 para alguns metais é superior ao MESS 3.

Os metais foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) conforme a configuração apresentada na Tabela 1.

A espectrometria de emissão óptica corresponde a uma técnica de determinação elementar relativa em que se faz necessário o uso de uma curva analítica, essa curva deve estar adequada à faixa de concentração dos metais a serem determinados. Para a confecção da curva analítica, soluções padrão de metais $1,000 \text{ mg.g}^{-1}$ de concentração foram utilizadas. A curva foi traçada utilizando 15 pontos que abrangeram uma ampla faixa de concentrações (0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 3; 4; 8; 12; 16; 20 e 32 ppm) a fim de determinar as diferentes concentrações dos metais, as quais eram bastante variáveis.

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP oes) é utilizada para determinar elementos químicos através de medidas das linhas espectrais emitidas por esses elementos após uma excitação energética pelo plasma de argônio. Os elementos presentes na amostra são expostos às elevadas temperaturas o que causam atomização, seguida de uma excitação eletrônica. Com o retorno dos elétrons à suas camadas de origem um espectro luminoso é emitido o que proporciona a identificação e quantificação dos elementos. Nessa técnica analítica de determinação são utilizados: bomba peristáltica para a sucção da amostra; nebulizador para transformação da amostra líquida em aerossol; bobina de radio frequência para estabilização do plasma; tocha de quartzo para a geração do plasma; fluxos de gás argônio para transporte da amostra, alimentação do plasma e resfriamento da tocha de quartzo e por último sistema óptico para separação e de detecção dos diferentes comprimentos de onda.

Tabela 1. Parâmetros do ICP OES.

Rádio frequência do gerador (MHz)	40
Potência (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Pressão do gás de nebulização (psi)	200
Câmara de nebulização	Ciclônica - simples passo
Nebulizador	Seaspray
Linhas espectrais (nm)	As 188.980; Ba 455.403; Cd 226.502; Co 228.615; Cr 267.716; Cu 324.754; Fe 259.940; Mn 257.610; Ni 231.604; Pb 220.353; V 311.070; Zn 213.857

Limites de detecção e quantificação

Para o cálculo dos limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) foram realizados dez brancos de cada solução extratora (EDTA e HCl 12 h). Foram calculados a média, desvios padrões e desvios padrões relativos (RSD) das intensidades do sinal de cada metal extraídos com cada solução. O sinal equivalente de fundo (BEC) foi calculado para cada metal em estudo. O BEC corresponde à razão entre a média das intensidades do sinal e o coeficiente angular da curva de calibração. O cálculo dos LD e LQ foram realizados de acordo as equações 1 e 2.

$$LD=3.BEC.RSD/100.....Equação 1$$

$$LQ=10.BEC.RSD/100.....Equação 2$$

ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Médias, desvios padrões e desvios padrões relativos (RSD) foram calculados para os dados de concentrações de metais. Gráficos de concentração de metais nas amostras de trabalho foram traçados para a fração fina e total com o objetivo de identificar padrões de comportamento. Os dados de concentração de metais foram transformados usando $\log(x+1)$ para reduzir os valores à uma única ordem de grandeza, com isso evita-se a interferência dos maiores valores no procedimento estatístico. Em seguida, foram feitas ordenações do tipo PCA para os dados geoquímicos. Posteriormente, foram realizadas correlações de Spearman entre matrizes de distância biológicas (Similaridade) e as matrizes de distância geoquímicas (Distância Euclidiana) através da rotina RELATE do programa PRIMER-5 (CLARKE e AINSWORTH, 1993) e da rotina BIO-ENV (*Biological and Environmental Matching*) do programa PRIMER-6 (CLARKE & WARWINCK, 2001). Essas rotinas fornecem os coeficientes de correlações e os índices de probabilidade aleatória, já a rotina BIO-ENV fornece além desses coeficientes, as variáveis ou grupo de variáveis que melhor influenciam essas correlações. Os procedimentos estatísticos foram feitos utilizando valores completos de composição da macrofauna (fauna bruta), valores unicamente de espécies de poliquetas e valores das guildas alimentares dos poliquetas, este último proposto por Magalhães (2008). Também foram realizados procedimentos estatísticos com as transformações raiz quadrada e raiz quarta da fauna completa, espécies de poliquetas e guildas alimentares de poliquetas.

EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

- Agitador de frascos com movimento orbital da marca Nova Ética modelo 109/1TCM com ajuste digital de rotação e tempo;
- Balança Analítica marca Sartorius, modelo BP1105 com precisão de 0,1 mg;
- Centrífuga Eppendorf modelo 5804;

- Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) Varian VISTA PRO, Mulgrave, Australia, com tocha na posição axial;
- Frascos de centrifuga PTEF de 50 ml;
- Liofilizador da Thermo Scientific modelo MicroModuly 1,5 L acoplado à uma bomba de pressão a vácuo da Thermo Scientific do modelo VLP 200;
- Moinho de bolas modelo 8000M (Spex Sample Prep, USA) com vials e esferas de carbeto de tungstênio os quais não causam contaminação das amostras (SANTOS, 2008);
- Medidor de pH e Eh de campo Thermo Orion Modelo 630;
- Sonda Multi-parâmetros Hydrolab;
- Sistema de purificação de água Simplicity Millipore;
- Sistema de Purificação de água Osmose Reversa Milliipore.

REAGENTES

- Ácido Acético (HOAc) Glacial J. Baher, 99,9 % de pureza, densidade de 1,05 g.ml⁻¹, molaridade de 60,05 g.mol⁻¹;
- Ácido Clorídrico (HCl) Merck P.A., 37% de pureza, densidade de 1,19 g.ml⁻¹, molaridade de 36,46 g.mol⁻¹;
- Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) Merck, 99,0 % à 101,0 % de pureza, molaridade 372,24 g.mol⁻¹;
- Ácido Nítrico (HNO₃) Merck P.A., 65% de pureza, densidade de 1,40 g.ml⁻¹, molaridade de 63,01 g.mol⁻¹;
- Água ultra-pura com resistividade 18 Ω obtida em um sistema de purificação MILL-Q;
- Detergente Extran Neutro, Merck MA02, de densidade 1,07 g.ml⁻¹;
- Padrões de metais Quemis (High Purity), concentração de 1,000 mg.g⁻¹.

DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS DE CAMPO E DE LABORATÓRIO

Todo material de campo e de laboratório que entraram em contato com as amostras e/ou reagentes, seja direta ou indiretamente, foram previamente descontaminados seguindo as etapas:

- Os materiais foram lavados utilizando água destilada e detergente neutro atentando para não deixar resquícios de sujeira ou mesmo marcações antigas;

- O material foi submerso numa solução de detergente Extran Merck 2 % por um período de pelo menos 24 horas;
- Após o banho, o material foi enxaguado com água destilada atentando para a completa remoção do detergente;
- O material foi submerso em um banho de ácido nítrico 10 % por um período de pelo menos 24 horas.
- Todo material foi enxaguado com água MILL-Q pelo menos 3 vezes;
- Os materiais foram secos em compartimentos fechados, livres de poeira e contaminação, em seguida foram armazenados sempre recobertos em filmes plásticos e/ou sacos plásticos e mantidos fechados até o momento de uso;

O contato manual com os materiais durante todas as etapas de amostragem, coleta e determinação foi evitado através do uso de luvas de látex.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo das estações de amostragem, o Eh variou entre 142 a 390 mv, indicando que os sedimentos superficiais são de natureza oxidada. O pH medido nos sedimentos variou entre 6,05 a 8,09 (Figura 2).

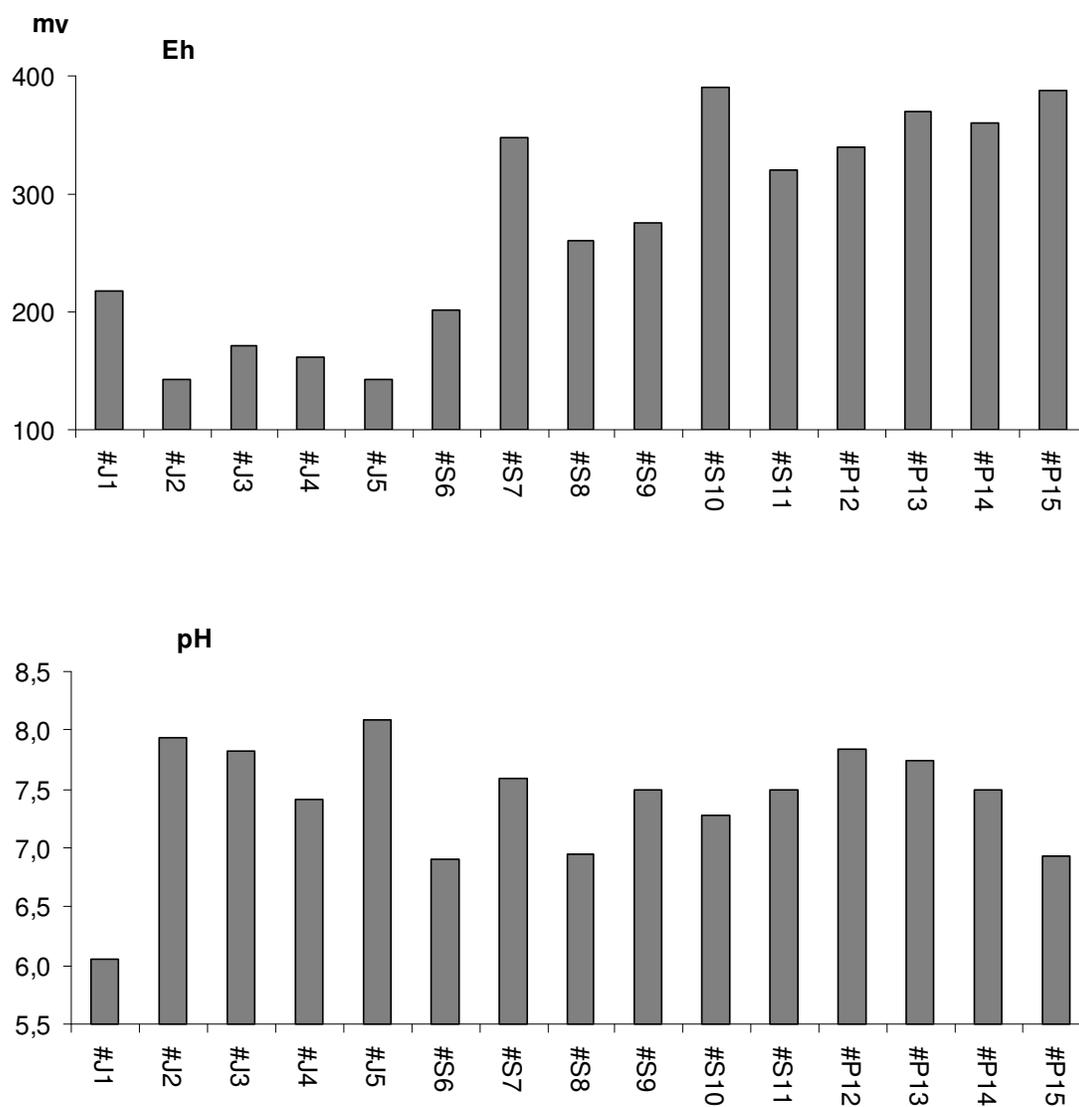


Figura 2. Eh e pH em sedimentos superficiais ao longo de 15 estações dos estuários do rio Jaguaripe, Subaé e Paraguaçu, BTS.

Em termos granulométricos, os sedimentos foram predominantemente compostos por areia, apresentando grande concentração de lama apenas em algumas estações no rio Subaé (#S6 e #S8) e no rio Paraguaçu (#P13), como mostrado na Figura 3.

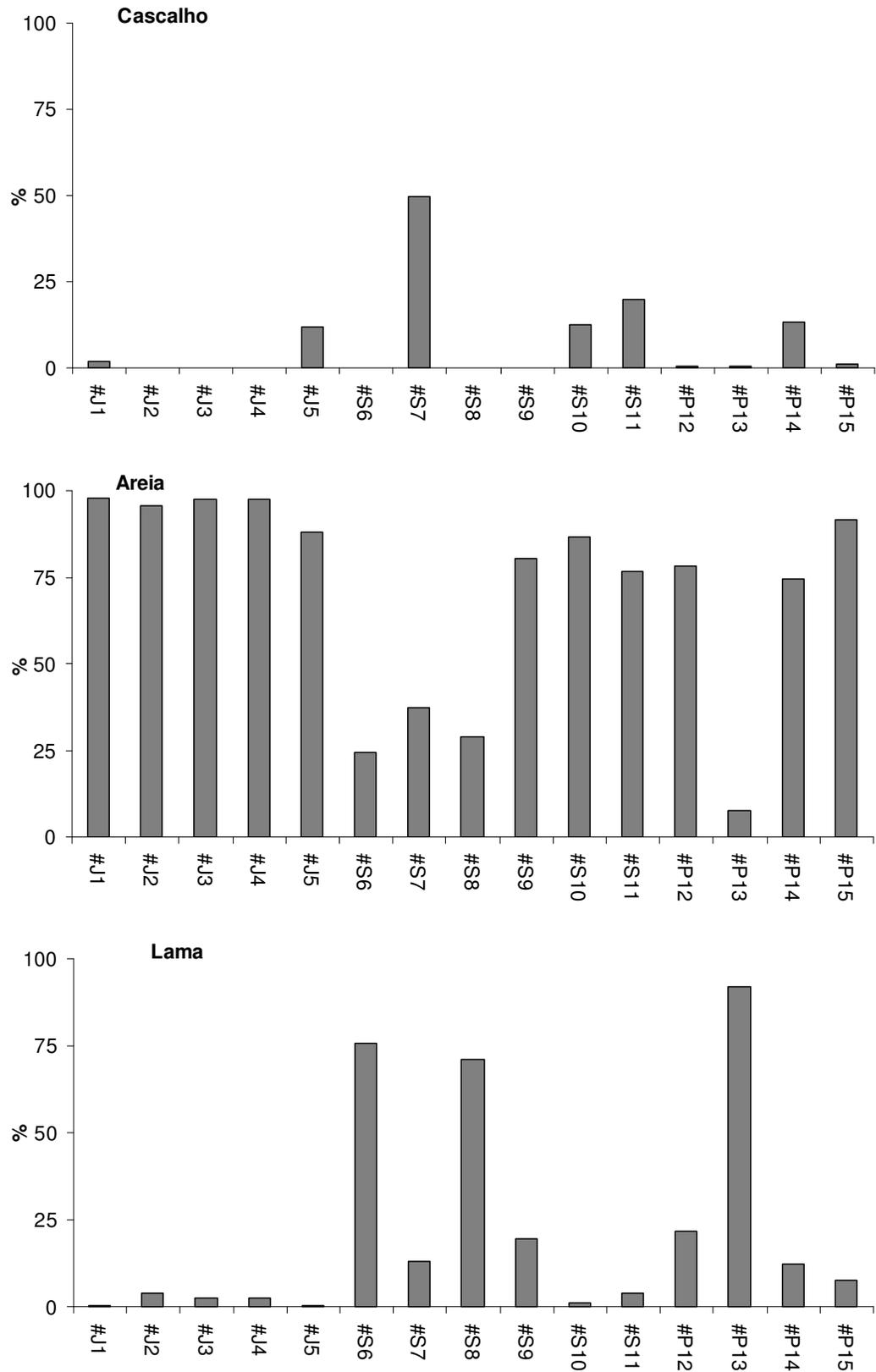


Figura 3. Porcentagem das frações granulométricas dos sedimentos ao longo de 15 estações dos estuários do rio Jaguaripe, Subaé e Paraguaçu, BTS.

EXTRAÇÕES PARCIAIS DE METAIS

Extrações parciais, com ácidos diluídos, são comumente utilizadas para obtenção da fração de metais lábeis ou fracamente associadas a matriz sedimentar e, portanto, mais tóxicas. Extrações com ácido clorídrico a frio, por exemplo, têm um impacto limitado nas frações mais fortemente ligadas aos metais e, conseqüentemente, são comumente utilizadas para identificar contaminação ecologicamente significativa (LUOMA e BRYAN, 1981). Propriedades redutoras do ácido clorídrico ajudam a liberar metais associados aos óxidos de Fe e Mn (e.g. KERSTEN e FORSTNER, 1991). Esta propriedade do HCl também é eficiente na decomposição de sulfetos amorfos (HALL, 1997) e matéria orgânica lábil. A concentração intermediária de HCl 1,0 M, agindo por 1 h na razão de 1:50 sedimento:ácido, tem sido recomendada em guias de qualidade de sedimentos (e.g. ANZECC, 2000). Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é um agente quelante orgânico que tem sido utilizado para avaliar a biodisponibilidade de metais em sedimentos (AGEMIAN e CHAU, 1976; WEIMIN e colaboradores, 1992). O agente complexante EDTA remove os metais ligados aos carbonatos e às frações de óxidos e hidróxidos (DI PALM e MECOZZI, 2007). Em alguns casos, o EDTA é mais eficiente em solubilizar a fração biodisponível de certos metais dos sedimentos, comparado a extrações com HCl (e.g. Zn em MCCREADY e colaboradores, 2003).

Os valores de concentrações de metais obtidos nas réplicas das amostras, independente da condição de preparo, apresentaram desvios padrões relativos (RSD) inferiores a 5 % certificando a reprodutibilidade dos procedimentos de preparo utilizados. Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para as extrações com HCl e com EDTA são apresentados nas Tabela 3 e Tabela 4. De um modo geral, as extrações com EDTA apresentaram LD e LQ menores que a extração com HCl.

As concentrações obtidas com as extrações empregando EDTA e HCl 1 M, em tempos de 0,5 h, 4 h e 12 h, para o material de referência certificado (MRC) é mostrada na Tabela 2. Valores de recuperação variaram de 0,6 % (Cr) a 73,4% (Pb e Zn). Os baixos valores de recuperação para a extração em agitador orbital com a solução de HCl não foram surpresas, visto que utilizou-se uma solução ácida diluída em temperatura ambiente. Mesmo não existindo valores certificados para extração com HCl, essa é amplamente utilizada na determinação da biodisponibilidade de metais. Townsend e colaboradores (2006) utilizaram HCl 1 M, por 4 h, na determinação de metais em PACS 2 e encontraram valores semelhantes aos do presente trabalho, como pode ser observado na Tabela 2. Algumas variações entre os resultados (i.e. As, Cu e Zn) pode ser devido a procedimentos e equipamentos diferentes, como por exemplo, o emprego de diferente razão massa/solução extratora ou mesmo rotação do agitador utilizado.

Tabela 2. Concentrações de metais em PACS 2 (n=3) obtidas com HCl 1 M e EDTA 0,05 M em agitador orbital.

	<u>HCl 0,5 h</u>		<u>HCl 4 h</u>		<u>HCl 12 h</u>		<u>EDTA</u>		<u>CERTIFICADOS</u>	<u>TOWNSEND</u> <u>HCl 4h</u>
	Obtido (mg kg ⁻¹)	Recuperação* (%)	(mg kg ⁻¹)	Recuperação* (%)						
As	8,71 ±0,46	33,3	9,93±0,03	37,9	11,04±0,91	42,1	2,41±0,35	9,2	26,2	55
Ba	95,3 ±1,85	-	174 ± 5,08	-	221 ± 2,7	-	18,4 ± 2,28	-	-	-
Cd	1,61±0,01	76,4	1,74±0,01	82,5	1,85±0,02	87,8	0,71±0,10	33,5	2,11	89
Co	1,73 ± 0,09	15	2,85 ± 0,17	24,8	3,85 ± 0,28	33,5	0,23 ± 0,03	2,0	11,5 ± 0,3	24
Cr	7,75 ± 0,12	8,54	12,0 ± 0,39	13,2	15,6 ± 0,50	17,2	0,53 ± 0,11	0,6	90,7 ± 4,6	13
Cu	124 ± 0,48	40	162 ± 8,03	52,3	174 ± 7,39	56,1	38,0 ± 8,11	12,3	310 ± 12	69
Fe	6218 ± 196	15,2	7757 ± 97,8	19	9183 ± 57,9	22,5	2100 ± 280	5,1	40900 ± 600	20
Mn	35,7 ± 3,08	8,11	57,6 ± 3,57	13,1	83,7 ± 1,77	19	4,53 ± 0,63	1,0	440 ± 19	12
Ni	5,05 ± 0,18	12,8	7,90 ± 0,17	20	11,0 ± 0,29	27,8	1,52 ± 0,20	3,8	39,5 ± 2,3	23
Pb	123 ± 3,20	67,2	130 ± 3,10	71	135 ± 4,8	73,4	76,5 ± 10,4	41,8	183 ± 8	77
V	30,31±0,39	22,8	34,1±0,98	25,7	38,0±0,47	28,6	11,1±1,89	8,3	133	28
Zn	222 ± 6,49	60,1	254 ± 5,52	69,8	267 ± 5,65	73,4	58,0 ± 7,04	15,9	364 ± 23	80

*Porcentagem em relação aos valores de referência certificada. Não há valor certificado para o Ba

Tabela 3. Limites de Detecção e Quantificação em mg L⁻¹ para As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em 1 mol L⁻¹ HCl 12 h.

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
LD (mg.L ⁻¹)	0,0469	0,0010	0,0010	0,0035	0,0027	0,0074	0,0223	0,0007	0,0038	0,0117	0,0023	0,0363
LQ (mg.L ⁻¹)	0,1565	0,0034	0,0035	0,0118	0,0090	0,0245	0,0742	0,0023	0,0128	0,0389	0,0076	0,1211

Tabela 4. Limites de Detecção e Quantificação em mg L⁻¹ para As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em 0,05 mol L⁻¹ EDTA.

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
LD (mg.L ⁻¹)	0,0352	0,0035	0,0006	0,0027	0,0024	0,0024	0,0154	0,0003	0,0126	0,0054	0,0014	0,0069
LQ (mg.L ⁻¹)	0,1174	0,0116	0,0020	0,0089	0,0081	0,0080	0,0513	0,0010	0,0419	0,0181	0,0047	0,0231

A ordem de extração dos metais com HCl e com EDTA, é um indicativo da força de ligação dos metais com a matriz sedimentar. Não houve grande variação na ordem de extração dos elementos entre as soluções (Tabela 5), mostrando uma semelhança entre o potencial/caráter extrator de ambas as soluções quando aplicadas em sedimentos óxidos. Essa semelhança deve-se principalmente, a capacidade comum das soluções em complexar os metais.

Tabela 5. Ordem preferencial de extração dos metais com HCl 1 M e com EDTA 0,05 M.

HCl 0,5 h	Mn < Cr < Ni < Co < Fe < V < As < Cu < Zn < Pb < Cd
HCl 4 h	Mn < Cr < Fe < Ni < Co < V < As < Cu < Zn < Pb < Cd
HCl 12h	Cr < Mn < Fe < Ni < V < Co < As < Cu < Pb < Zn < Cd
EDTA	Cr < Mn < Co < Ni < Fe < V < As < Cu < Zn < Cd < Pb

Para este estudo, nas amostras coletadas na BTS, os metais foram determinados em duas frações do sedimento, fina (< 63 μm) e total (sem peneirar). Foi observado que a concentração dos metais é superior na fração fina do sedimento se comparada aos resultados obtidos para a fração total. Isso se deve ao efeito granulométrico (FÖRSTENER e WITTMANN, 1979), uma vez que os metais tendem a se acumularem nos sedimentos de menor granulométrica. Este padrão pode ser evidenciado para o As e Cu (Figura 4). No entanto, para o Co (Figura 5), a concentração foi maior na fração total do sedimento.

Não houve diferenças significativas entre as extrações HCl 0,5 h e 12 h na fração fina quanto a extração de Co (Figura 5). O Co associado à fração fina do sedimento foi extraído mais rapidamente do que na fração total, apresentando elevada concentração já na primeira 0,5 h de extração com HCl, indicando que no sedimento fino este metal está associado a fase lábil do sedimento. Por outro lado, na fração total a eficiência da extração aumentou substancialmente com tempo de agitação indicando que nessa fração (sedimentos de granulometria maior, como areia), parte deste metal, está mais fortemente ligada à matriz mineral do sedimento, provavelmente de origem natural. Além disso, para o Co associado ao sedimento de maior granulométrica o EDTA foi superior à recuperação das extrações HCl 0,5 e 4 horas. Isto sugere que o Co associa-se de diferentes maneiras e ou tem fontes distintas no sedimento fino e no total.

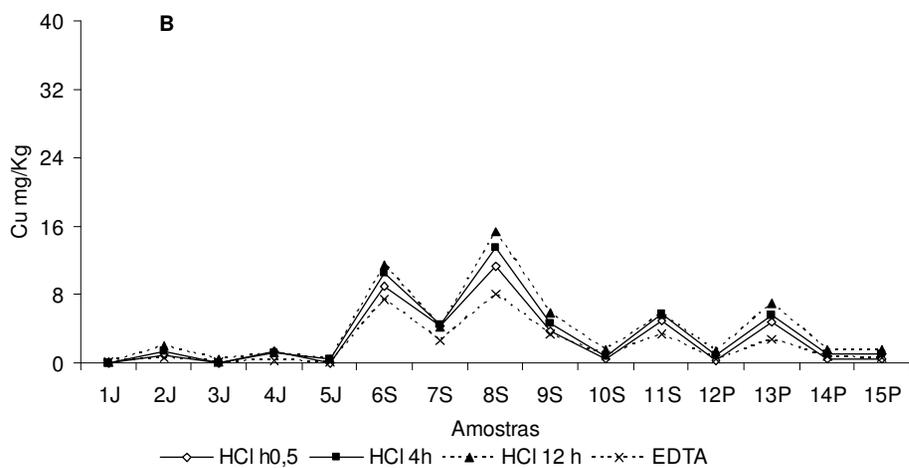
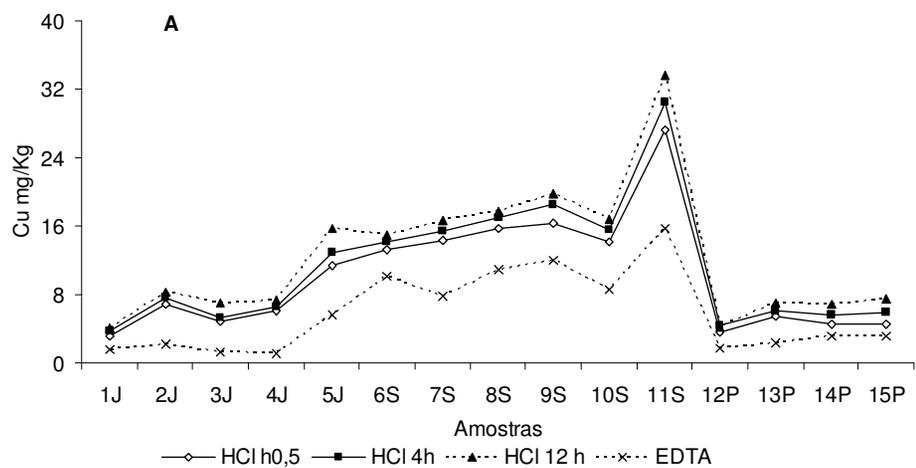
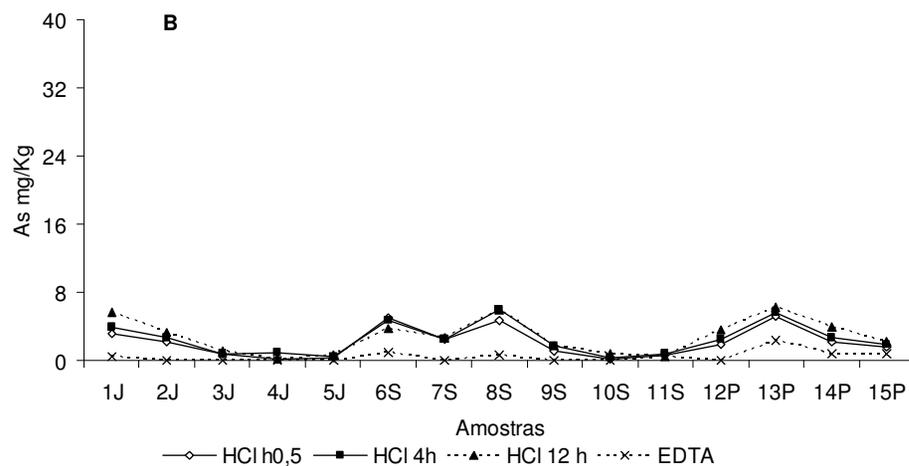
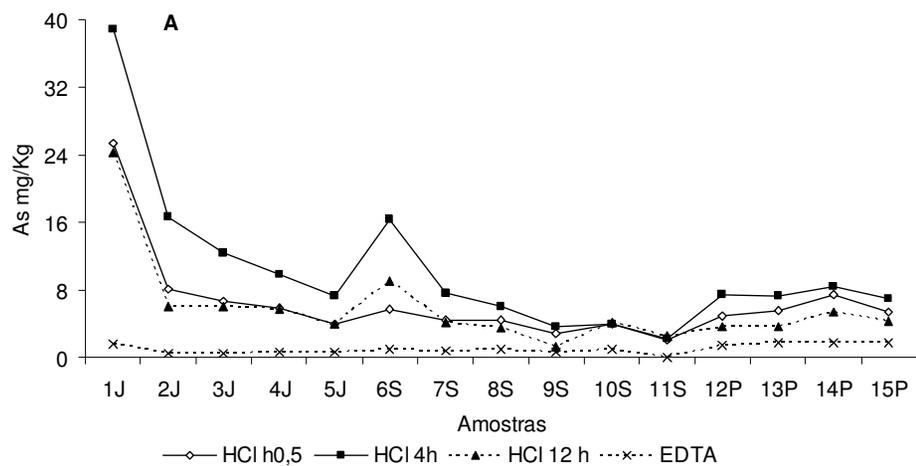


Figura 4. Concentração média (n=3) de As e Cu nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (A) e na fração total (B) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.

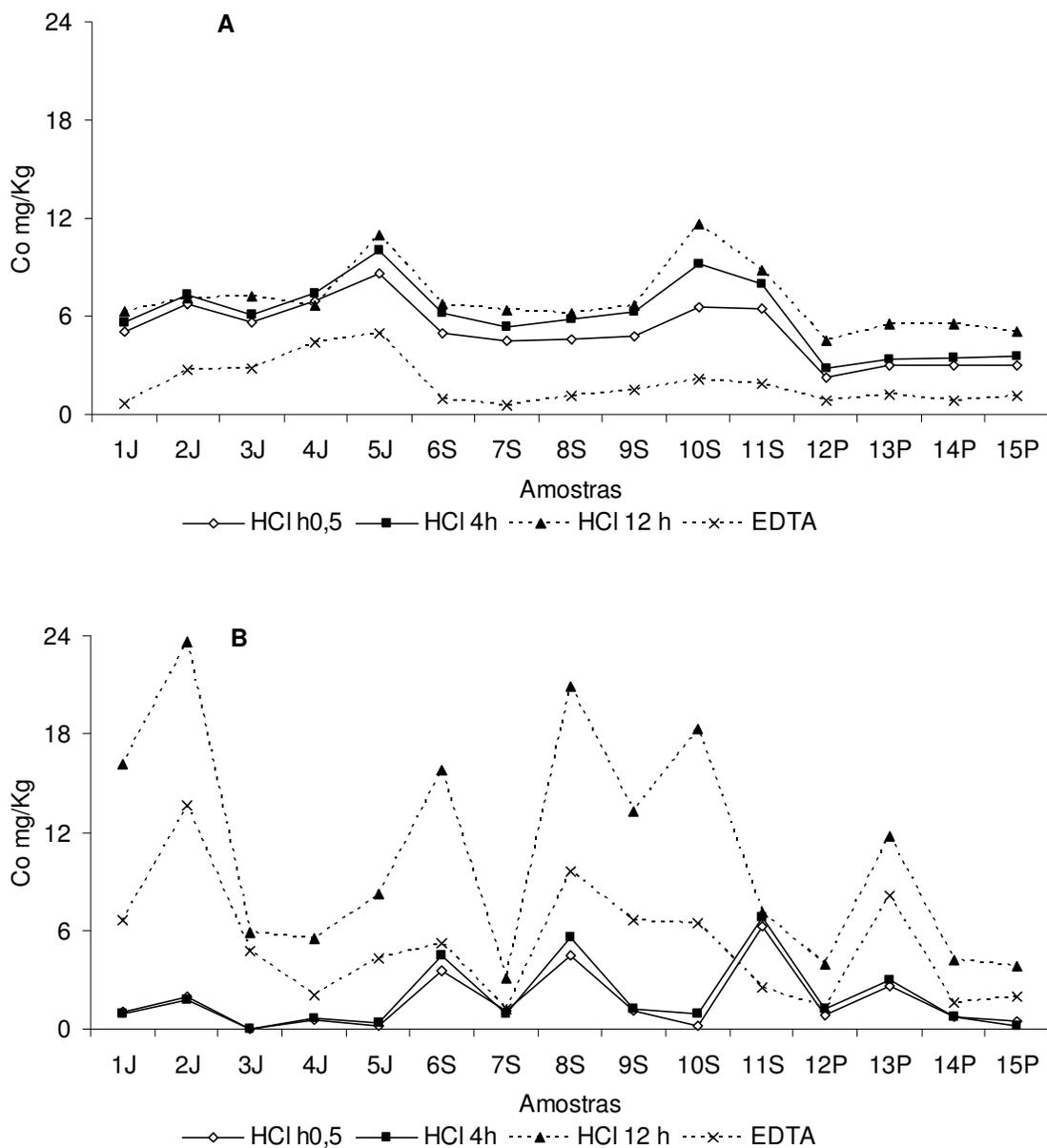


Figura 5. Concentração média (n=3) de Co nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (A) e na fração total (B) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.

A capacidade de extração da solução de HCl 1 mol.l⁻¹ nos três intervalos 0,5, 4 e 12 h estudados mostrou-se superior a solução de EDTA 0,05 mol.l⁻¹ para a grande maioria dos metais analisados, isto é exemplificado para o Cr e para o Ni na Figura 6.

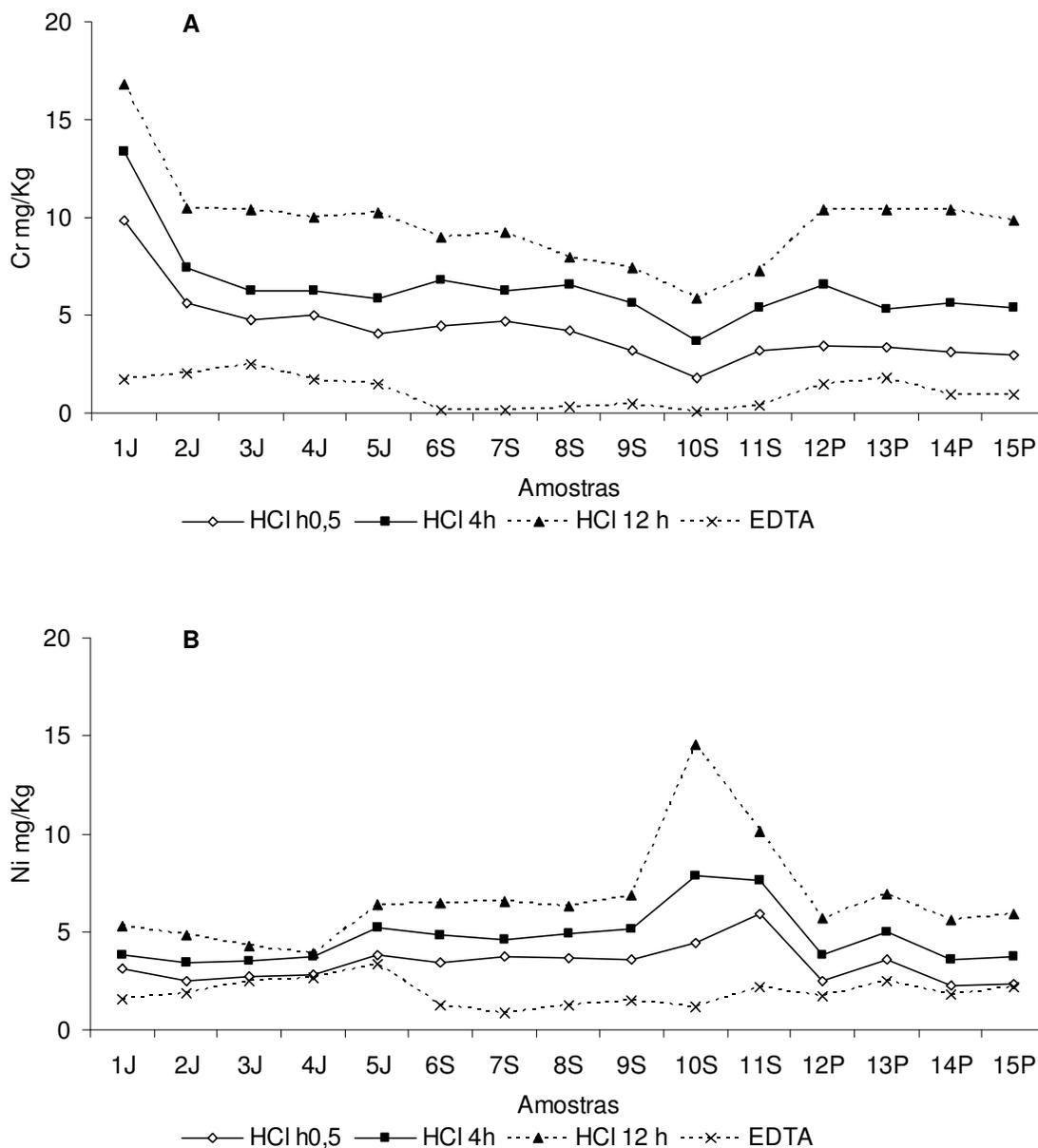


Figura 6. Concentração média (n=3) de Cr (A) e Ni (B) nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 μm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.

No entanto, para o Pb, as eficiências das extrações foram muito semelhantes (Figura 7). Esse padrão observado para o chumbo nos permite inferir que o chumbo está fracamente ligado ao sedimento e, conseqüentemente, mais disponível para os organismos. Além dessa rápida extração do Pb podemos observar que a amostra 11S, se comparada às demais, apresenta elevados teores de chumbo, isso ocorre devido ao enriquecimento desse sedimento com a proximidade à um antiga fábrica de minério de Chumbo, localizada na região de Santo Amaro–BA (HATJE e colaboradores, 2006; HATJE e

ANDRADE, 2009). Além desse notório enriquecimento em Pb, a amostra 11S também apresenta elevados teores de Zn e Cd (Figura 8 e 9) que são os principais constituintes desse minério de Pb.

Na fração total do sedimento a ordem preferencial de extração não foi muito clara, ao passo que em algumas amostras a extração de certos metais com EDTA foi superior à com HCl 0,5 e 4 horas.

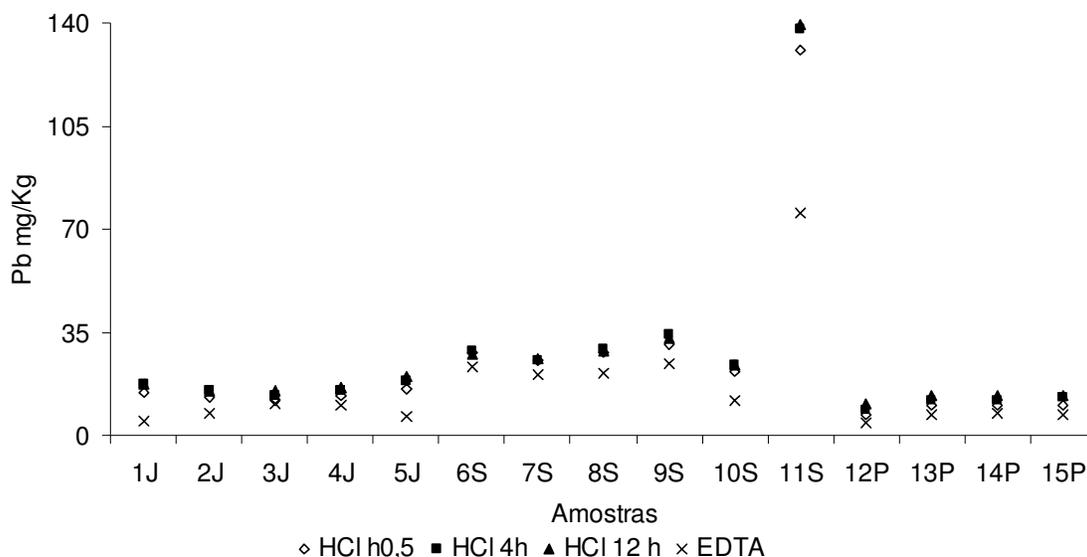


Figura 7. Concentração média (n=3) de Pb nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 µm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.

O Ba na fração fina do sedimento foi gradativamente extraído seguindo a seqüência crescente de extração EDTA < HCl 0,5 h < HCl 4h < HCl 12h (Figura 10). No entanto, a extração com EDTA na fração total do sedimento obtém valores de Ba ligeiramente superiores às extrações HCl 0,5 h e HCl 4h, em algumas das estações, podendo ser resultado de uma maior disponibilidade de Ba complexável na fração total do sedimento (Figura 11). Isto sugere que o Ba associa-se de diferentes maneiras ao sedimento fino e total.

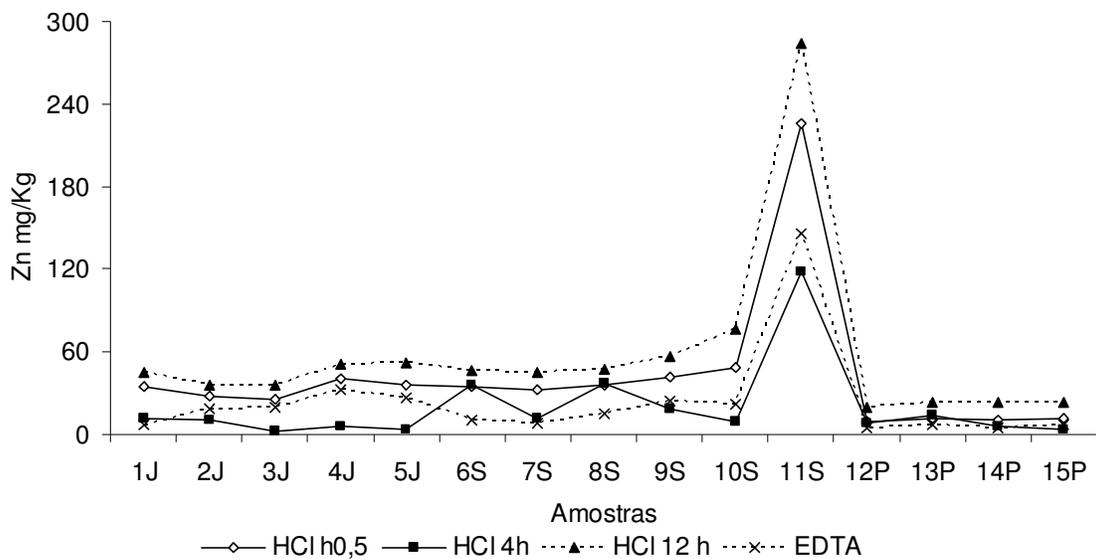


Figura 8. Concentração média (n=3) de Zn nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 μm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.

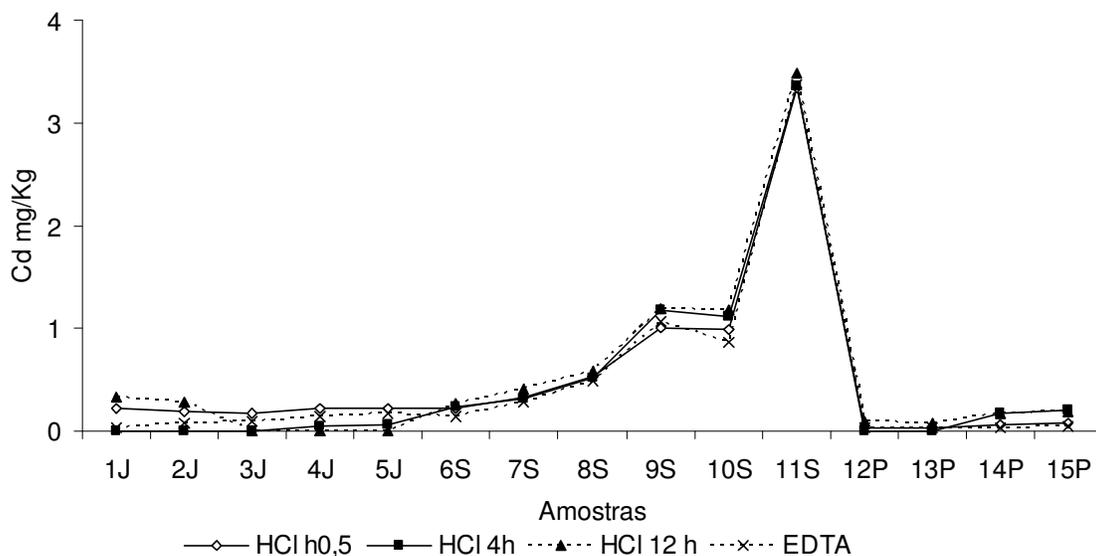


Figura 9. Concentração média (n=3) de Cd nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 μm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.

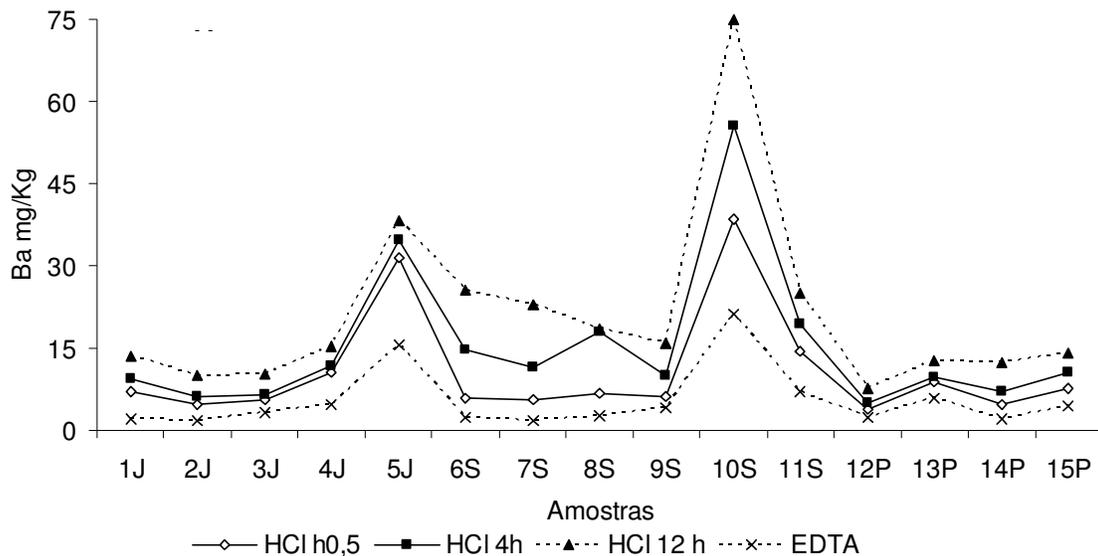


Figura 10. Concentração média (n=3) de Ba nas amostras de sedimentos da BTS para a fração fina (< 63 μm) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.

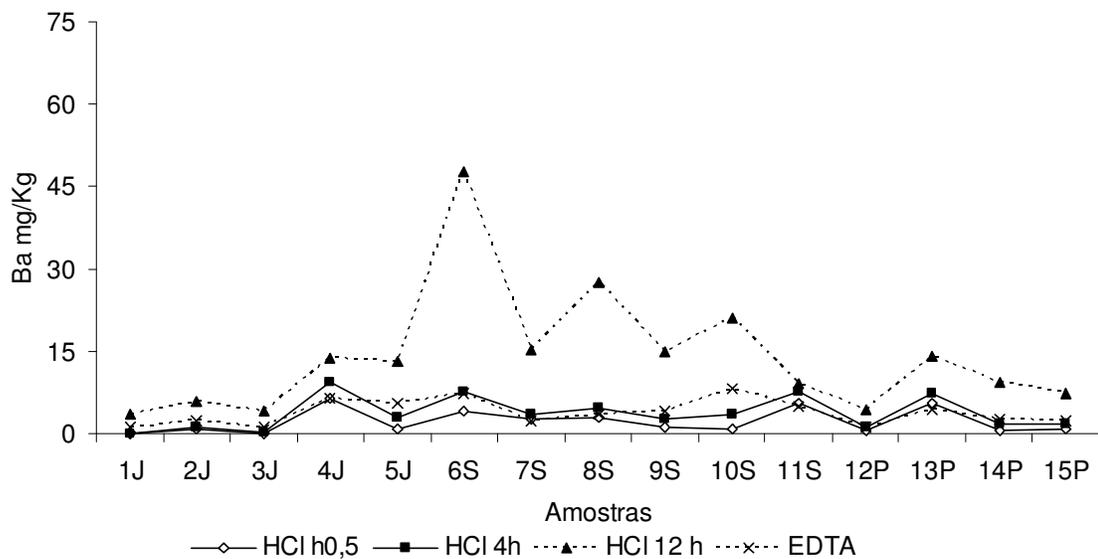


Figura 11. Concentração média (n=3) de Ba nas amostras de sedimentos da BTS para a fração Total (sem peneirar) extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 hora de agitação.

Para a maioria dos elementos estudados na extração com HCl, o aumento no tempo de agitação proporcionou uma melhor extração dos metais tanto nas amostras da BTS como para o MRC. Este foi o caso de Ba, Mn, Cr, Fe e Ni (Figura 12) que apresentaram relativo aumento na eficiência da extração quando se aumentou o tempo de agitação. No entanto, outros metais tais como Pb, V, Cd e Co, não apresentaram variações significativas na extração com o aumento do tempo de agitação (Figura 12). Também foi observada a maior eficiência da extração com HCl em relação ao EDTA.

Nas extrações com HCl, a grande maioria dos metais começaram a estabilizar sua concentração após 4 horas de extração. Sugerindo que 4 h seja o período suficiente para extrair os metais mais lábeis e, portanto, ecologicamente significativos.

A baixa eficiência na extração da maioria dos metais traço pela solução de EDTA pode estar relacionada às grandes concentrações de outros íons (e.g. Fe e Mn) que esgotariam todo EDTA da solução antes de completar a complexação dos metais em interesse. Segundo Kim e colaboradores (2003) íons de ferro podem competir fortemente com outros metais pelos sítios de ligação do EDTA em pH acima de 6. Como o pH da solução de EDTA trabalhada foi 7 o Fe pode estar competindo com os outros metais.

O poder de extração da solução HCl em 12 h, em função do tempo de contato sedimento-agente extrator é superior aos demais procedimentos.

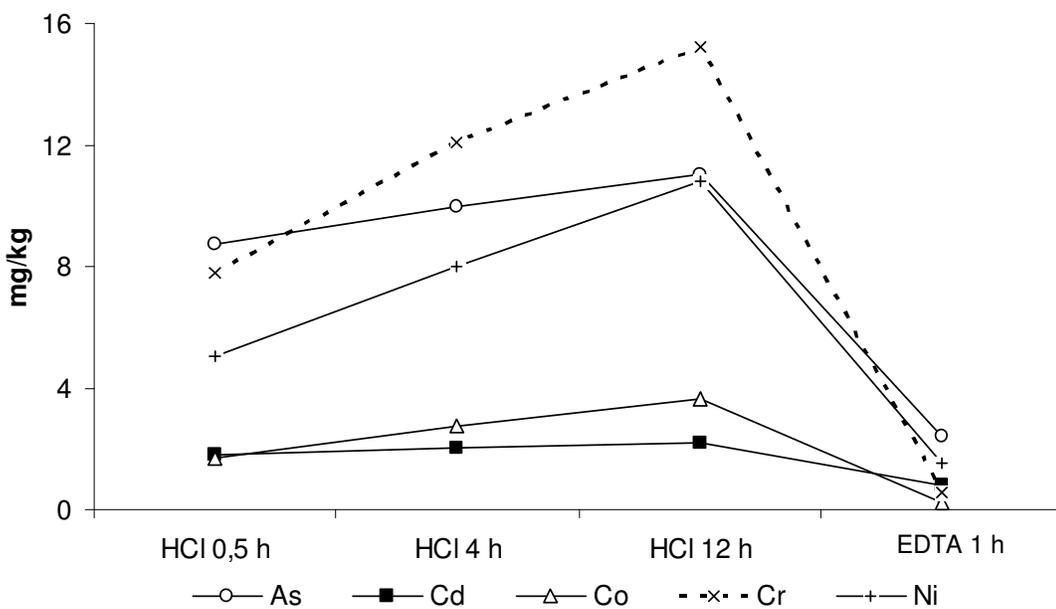
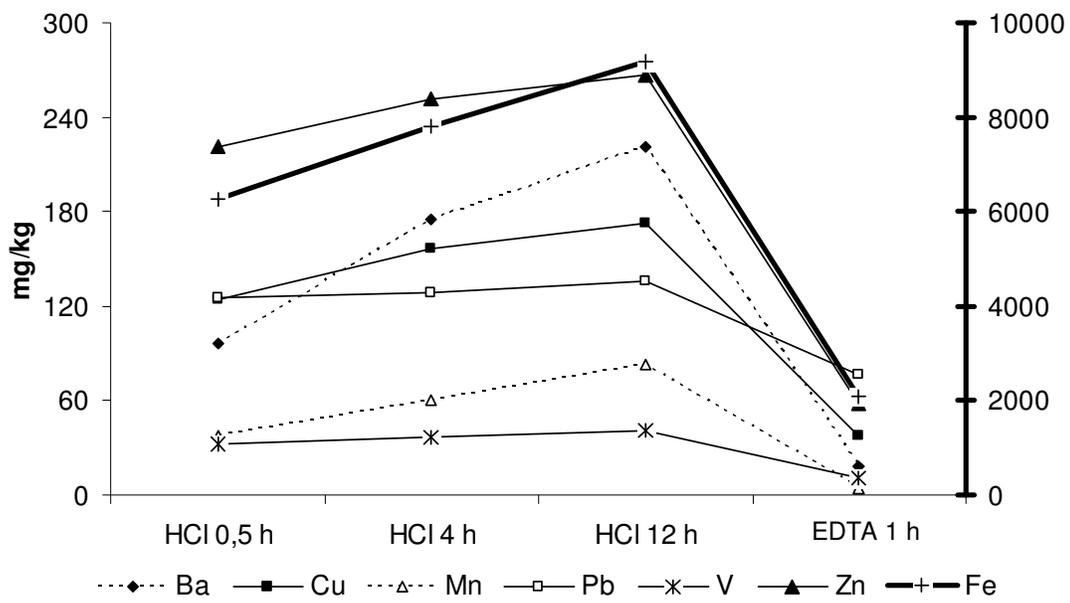


Figura 12. Eficiência de extração em agitador orbital (HCl 1,0 M e EDTA 0,05M) para PACS-2 (Material de Referência Certificado, NRCC, Canadá).

ORDENAÇÕES PELA ANÁLISE DO COMPONENTE PRINCIPAL (PCA)

Os dados de concentrações de metais foram ordenados segundo Análise do Componente Principal (PCA) para possibilitar um melhor entendimento da variabilidade das amostras quanto à distribuição dos metais. Essas ordenações foram feitas nos dados de concentração de metais de todos os procedimentos agrupados e de cada extração individual.

Com a ordenação de todos os procedimentos, foi possível separar as amostras da fração fina dos sedimentos e as amostras que compreendiam a fração total do sedimento (Figura 13). A soma da variabilidade explicada com dois eixos (PCs, Figura 13) foi de 80,5%, mostrando que o lote de dados analisados explica uma grande parte do padrão de separação observado na distribuição das amostras. A separação entre as amostras da fração fina e da fração total é basicamente em função do eixo 1 (PC1, Figura 13) que está negativamente correlacionado aos valores de concentração de Cu, Ni e Pb extraídos com HCl em 0,5, 4 e 12 horas e aos valores de Pb extraído com EDTA. Já para o eixo 2 (PC2, Figura 13), o Cd obtido em todas extrações se correlaciona negativamente.

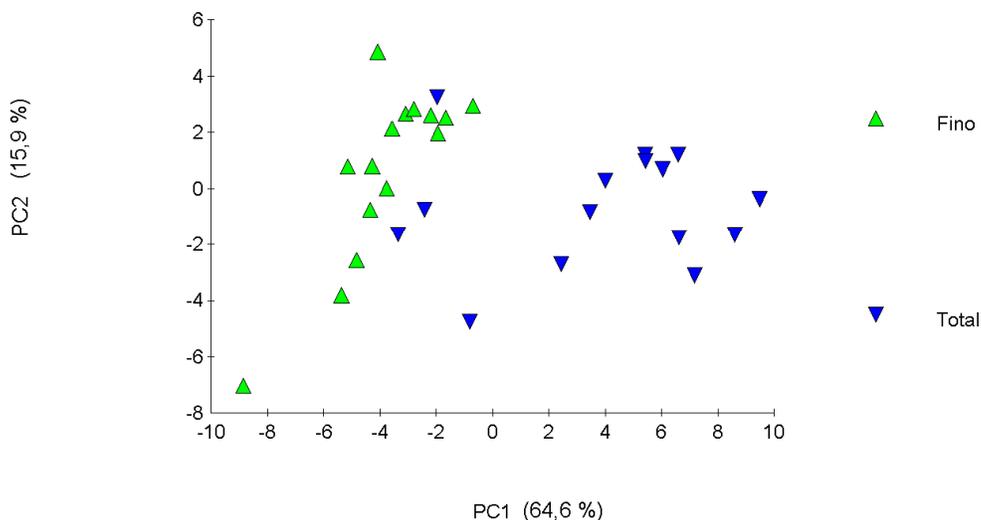


Figura 13. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com HCl 1,0 M (0,5, 4 e 12 horas de agitação) e com EDTA 0,05 M em 1 h na fração fina e total do sedimento da BTS.

As ordenações realizadas com os dados de concentração de metais obtidos nas extrações parciais para a fração fina do sedimento separaram claramente os 3 estuários estudados (Figuras 14, 15 e 16). Entretanto, não foram observados padrões claros de separação entre os estuários quando se usou a fração total do sedimento para as extrações com HCl.

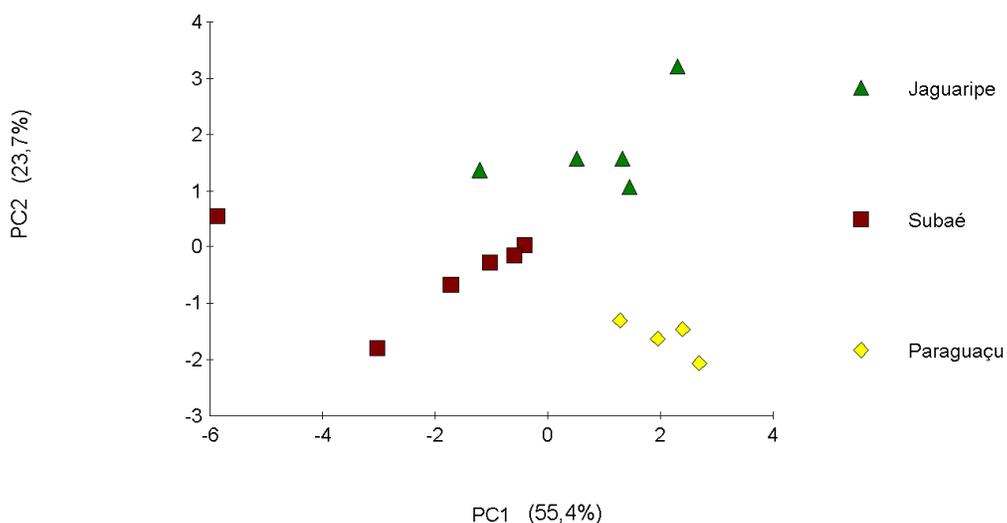


Figura 14. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com HCl 1,0 M 30 min na fração fina do sedimento da BTS.

A soma da variabilidade explicada com os dois primeiros eixos (PCs, Figura 14) do PCA das extrações com HCl 30 min na fração fina foi de 79,1%. Os metais Cu, Ni, Cd, Pb e Zn apresentaram correlações negativas com o PC 1, já os elementos V e Cr se correlacionaram positivamente com o PC 2.

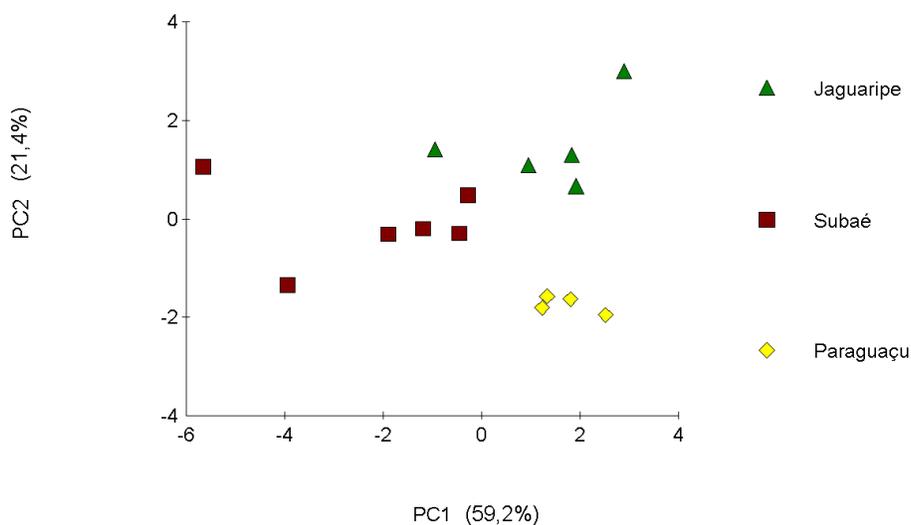


Figura 15. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com HCl 1,0 M 4 h na fração fina do sedimento da BTS.

A soma da variabilidade explicada com os dois eixos (PCs, Figura 15) do PCA das extrações com HCl 4 h na fração fina foi de 80,7%. Os metais Cu, Ni, Cd, Pb e Zn se correlacionaram negativamente com o PC 1, já os metais V, Cr e Co apresentaram correlações positivas com o PC 2.

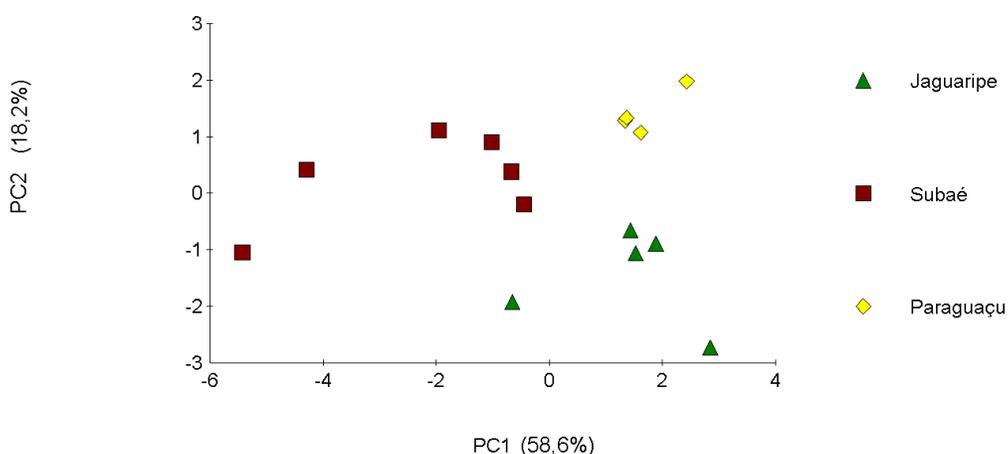


Figura 16. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com HCl 1,0 M 12 h na fração fina do sedimento da BTS.

A soma da variabilidade explicada com os dois eixos (PCs, Figura 16) do PCA das extrações com HCl 12 h na fração fina foi de 76,8%. Assim como nas demais extrações com HCl na fração fina do sedimento, os metais Cu, Cd, Ni, Pb e Zn apresentaram correlações negativas com o PC 1 indicando um aumento de suas concentrações no sentido do rio Subaé.

Os padrões obtidos com HCl, independente do tempo, foram praticamente os mesmos para os dados dos sedimentos finos, ou seja, o tempo de extração não parece ter alterado os resultados de maneira significativa para a separação das amostras analisadas. De uma maneira geral as variáveis mais fortemente associadas ao eixo 1 dos PCAs são de origem antrópica ao passo que as variáveis associadas ao eixo 2 são de origem natural, ou seja constituem a matriz sedimentar.

Os PCAs das extrações com EDTA separaram os 3 estuários tanto na fração fina quanto na fração total do sedimento (Figura 17 e 18).

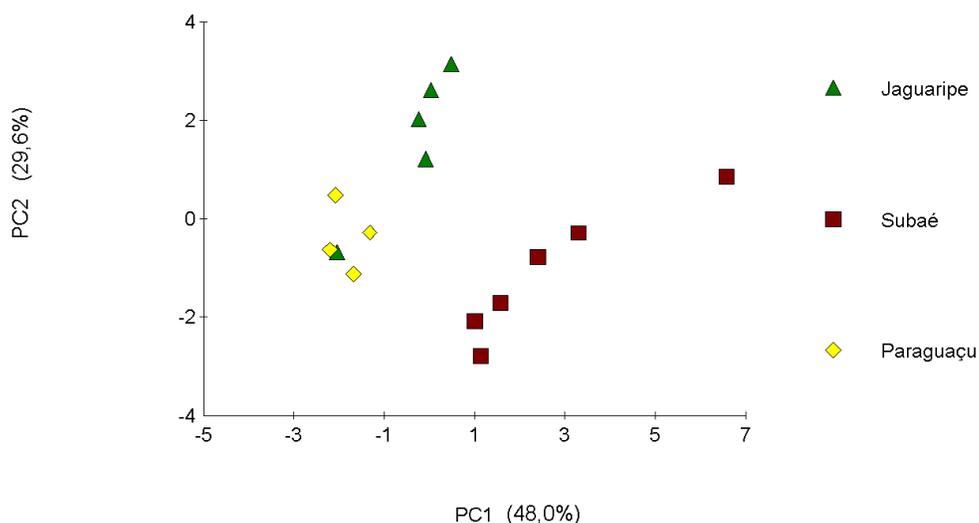


Figura 17. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com EDTA na fração fina do sedimento da BTS.

A soma da variabilidade explicada com os dois eixos (PCs, Figura 17) do PCA das extrações com EDTA na fração fina foi de 77,6%. Diferentemente das extrações com HCl, os metais Cd e Pb apresentaram correlações positivas com o PC 1, no entanto o aumento desses metais continuam no sentido do rio Subaé, já os metais Co e Ni se correlacionaram positivamente com o PC 2.

O estuário do rio Subaé se separa dos demais estuários em função, principalmente, do eixo 1 que corresponde ao gradiente das variáveis de origem antrópica. Já a separação entre os estuários do rio Paraguaçu e Jaguaripe é em função, principalmente, do eixo 2 que se correlaciona melhor às variáveis de origem natural.

Se comparado às extrações com HCl na fração total o PCA da extração com EDTA na fração total do sedimento conseguiu separar melhor os 3 estuários (Figura 18).

A soma da variabilidade explicada com os dois eixos (PCs, Figura 18) do PCA das extrações com EDTA na fração total foi de 73,9%. Os metais Cu, Ni, Pb e Zn se correlacionaram negativamente com o PC1, já o Cr apresentou correlação positiva com o PC 2 e o Cd correlação negativa com esse eixo. Para a extração com EDTA na fração total do sedimento, os padrões de separação das amostras em função dos eixos foram diferentes, no entanto a separação dos estuários continua em função das variáveis antrópicas, no caso do rio Subaé e em função das variáveis naturais para os rios Jaguaripe e Paraguaçu.

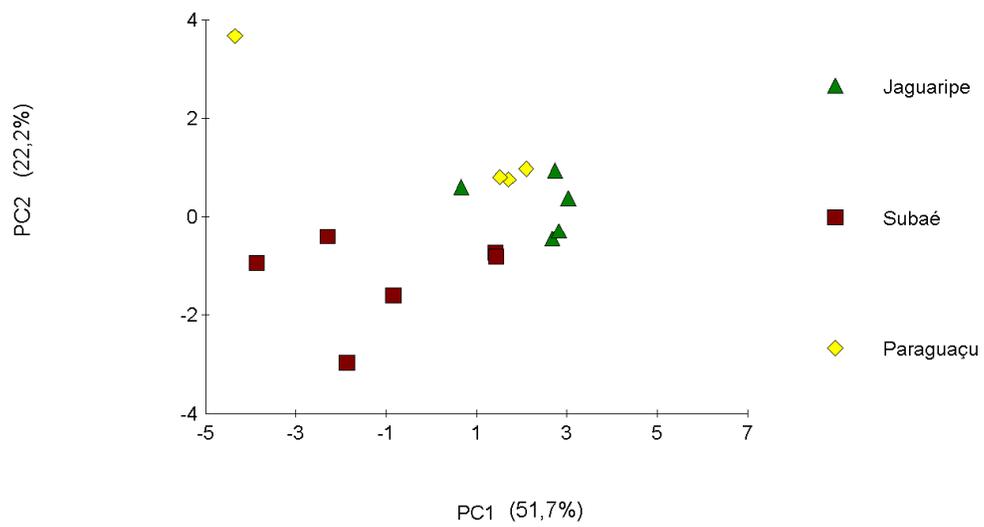


Figura 18. Análise de componentes principais das concentrações de metais traço extraídos com EDTA na fração total do sedimento da BTS.

RELAÇÕES ENTRE EXTRAÇÕES E COMUNIDADES BENTÔNICAS

Comparação pela rotina RELATE (PRIMER 5)

Foram feitas correlações entre os dados da macrofauna bentônica e os dados das extrações de metais utilizando a rotina *RELATE* do programa PRIMER 5. As correlações obtidas foram fracas, porém algumas foram significativas (Tabela 6). Foi observado que dentre os agrupamentos biológicos (i.e Fauna bruta; Poliquetas sp e Guildas alimentares dos Poliquetas) utilizados, a fauna bruta e a mesma transformada pela raiz quarta foram as que melhores se correlacionaram com os dados de extrações de metais (Tabela 6; Figura 19). Dentre os procedimentos de extrações, os que melhores se correlacionaram aos dados biológicos foram a extração com EDTA e a extração com HCl (0,5h e 12h) ambas na fração total de sedimentos (Figura 19), além disso essas correlações apresentaram baixas probabilidades de correlações aleatórias ($p < 5\%$). Adicionalmente, pode-se observar melhores correlações entre as extrações e os dados biológicos quando se utiliza a fração total do sedimento nos procedimentos de extração de metais (Figura 19), contrariando o padrão de utilização da fração fina dos sedimentos em estudos de avaliação de qualidade ambiental. Isto sugere que a utilização de procedimentos de separação granulométrica pode não refletir a geoquímica e/ou as características do ambiente em que os organismos vivem.

Tabela 6. Resultado da rotina *Relate* entre as matrizes de similaridade biológicas e matrizes de distância euclidiana das concentrações de metais obtidas nas extrações, mostrando os valores da correlação de Spearman (ρ).

	Fauna Bruta	$\sqrt[4]{\text{Fauna bruta}}$	Poliquetas sp	$\sqrt[4]{\text{Poliquetas sp}}$	Poliquetas Guildas
EDTA Fino	0,28*	0,28*	0,06	0,05	0,01
EDTA Total	0,34*	0,34*	0,06	0,05	0,01
HCL 0,5 h Fino	0,18	0,23*	0,02	0,01	-0,14
HCL 0,5 h Total	0,36*	0,35*	0,21*	0,22*	0,24*
HCL 4 h Fino	0,18	0,22*	-0,01	-0,03	-0,14
HCL4 h Total	0,24*	0,24*	0,15	0,15	0,17
HCL 12 h Fino	0,12	0,16	-0,05	-0,06	-0,19
HCL 12 h Total	0,33*	0,32*	0,16	0,16	0,17

*Probabilidade de correlação aleatória (p) < 5%.

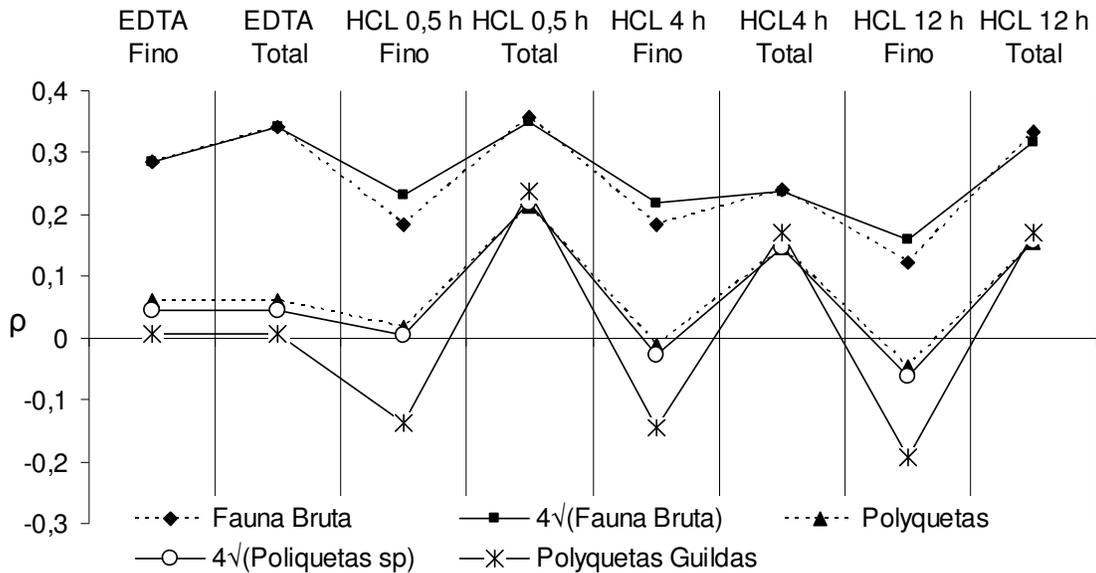


Figura 19. Correlação de Spearman (ρ) entre extrações de metais e macrofauna bentônica.

Comparação pela rotina BIO-ENV (PRIMER V6)

Diversos trabalhos envolvendo matrizes biológicas utilizam transformações matemáticas (e.g. $2\sqrt{}$, $4\sqrt{}$, $\log v$) para reduzir os dados à uma única ordem de grandeza. Essas transformações possibilitam a interpretação conjunta de variáveis com diferentes magnitudes, ou seja, impedem que a diferença na magnitude dos valores de um lote de dados mascare a variabilidade dos valores. As transformações utilizadas não alteraram os resultados, indicando robustez e boa confiabilidade deste procedimento.

A rotina BIO-ENV foi utilizada para verificar a composição das variáveis (i.e metais) mais importantes nas correlações entre as matrizes da macrofauna bentônica e as extrações parciais.

Assim como na rotina *Relate*, as melhores correlações ocorreram na fração total do sedimento. As correlações obtidas foram baixas, no entanto, algumas foram significativas (Tabela 7). As maiores correlações (ρ) encontradas foram entre as matrizes da extração HCL 30 min, fração total do sedimento e as matrizes das transformações raiz quadrada ($\rho=0,519$) e raiz quarta ($\rho=0,517$) da fauna bruta (Tabela 7). As extrações com HCL na fração total se correlacionaram com a fauna bruta principalmente, em função das concentrações de Cd. Já na fração fina o Pb foi o elemento mais importante nessas correlações. Desta forma, as extrações com HCL obtém valores de concentrações desses metais que podem ter relação direta ou indireta com as comunidades bentônicas.

Tabela 7. Resultado da rotina *BIO-ENV* entre as matrizes de similaridade biológicas e matrizes de distância euclidiana das concentrações de metais obtidas nas extrações, mostrando os valores da correlação de Spearman (ρ).

	Sedimento	HCl 0,5 h		HCl 4 h		HCl 12 h		EDTA	
		ρ	Elementos**	ρ	Elementos**	ρ	Elementos**	ρ	Elementos**
Fauna Bruta	Finos	0,39	Pb	0,37	Pb	0,38	Pb	0,40*	As, Ni, Pb
	Total	0,49*	Cd	0,47*	Cd	0,47*	Cd	0,48*	Cd, Co, Cu, Zn
$^2\sqrt{\text{(Fauna Bruta)}}$	Finos	0,43*	Pb	0,40	Pb	0,43	Pb	0,46*	As, Ni, Pb
	Total	0,52*	Cd	0,47*	Cd	0,49*	Cd	0,49*	Cd, Co, Cu, Zn
$^4\sqrt{\text{(Fauna Bruta)}}$	Finos	0,45*	Pb	0,41*	Pb	0,44*	Pb	0,49*	As, Ni, Pb
	Total	0,52*	Cd	0,45*	Cd	0,49*	Cd	0,49*	Cd, Co, Cu, Zn
Poliquetas sp	Finos	0,23	Co, Ni, Pb	0,20	Ni, Pb, V	0,20	Co, Pb, V	0,18	Ni
	Total	0,51*	Cd, Zn	0,32	Cd, Zn	0,25	Cd, Ni	0,26	Ba, Cd, Co, Cu, Ni
$^2\sqrt{\text{(Poliquetas sp)}}$	Finos	0,22	Co, Ni, Pb, V	0,19	Ni, Pb, V	0,19	Co, Pb, V	0,18	Ni
	Total	0,51*	Cd, Zn	0,17	Cd, Zn	0,26	Cd, Co, Ni	0,27	Co, Cu
$^4\sqrt{\text{(Poliquetas sp)}}$	Finos	0,21	Co, Ni, Pb	0,18	Ni, Pb, V	0,18	Co, Pb, V	0,18	Ni
	Total	0,50*	Cd, Zn	0,31	Cd, Zn	0,28	Cd, Co, Ni	0,29	Cd, Co, Cu
Poliquetas Guildas	Finos	0,10	Ba, V	0,13	Ba, Ni	0,11	V	0,21	Ni
	Total	0,43*	As, Cd, Zn	0,28	As, V	0,33	As, Cd, Co, Ni	0,32	Ba, Cd, Co, Cu, Ni
$^2\sqrt{\text{Poliquetas Guildas}}$	Finos	0,10	Ba, V	0,13	Ba, Ni	0,09	Ni, V	0,23	Ni
	Total	0,44*	As, Cd, Zn	0,29	As, Cd	0,37	As, Cd, Ni	0,31	Ba, Cd, Co, Cu, Ni
$^4\sqrt{\text{Poliquetas Guildas}}$	Finos	0,08	Ba, Ni	0,12	Ba, Ni	0,07	Ni, V	0,24	Ni
	Total	0,44*	As, Cd, Zn	0,27	As, Ba, Cd, V	0,32	As, Cd, Ni	0,29	Ba, Cd, Co, Cu, Ni

*Probabilidade de correlação aleatória (p) < 5%.

**Elementos mais significativos para as correlações.

As extrações utilizando EDTA obtiveram valores de correlações com a fauna bruta e transformações semelhantes às extrações com HCl, no entanto os elementos mais importantes para essas correlações foram diferentes, na fração fina do sedimento os elementos As, Ni e Pb foram os maiores responsáveis pelas correlações. Para o sedimento total, os elementos mais importantes foram Cd, Co, Cu e Zn.

A grande maioria das correlações Poliquetas vs extrações e Guildas Alimentares dos Poliquetas vs extrações não foram significativas. No entanto, as correlações com a extração HCl 30 min na fração total do sedimento foram significativas (Tabela 7). Os elementos mais importantes para essas correlações foram As, Cd e Zn, mostrando que a extração HCl 30 min na fração total do sedimento fornece valores de concentrações desses metais que se associa à distribuição dos poliquetas.

Essas correlações entre as extrações e as comunidades bentônicas, possivelmente, podem ser respostas diretas e/ou indiretas às concentrações dos metais em função desses elementos estarem em concentrações elevadas e/ou em formas tóxicas para os organismos. Além disso, essas correlações podem ser fruto de variáveis secundárias, isto é, a concentração do metal pode está ligada a outra variável que condiciona a distribuição bentônica.

Trannum e colaboradores (2004) mostraram que a estrutura das comunidades bentônicas não é alterada quando essas comunidades são expostas a elevadas concentrações de Cd, no entanto, a forte relação encontrada entre o Cd extraído com HCl na fração total do sedimento e a macrofauna bentônica sugere que esse elemento apresenta ligação, mesmo que indireta, com as comunidades bentônicas. Uma possível explicação seria que o Cd fortemente ligado à produtividade planctônica (CULLEN e colaboradores, 1999), apresenta teores significativos na matéria orgânica originada do plâncton. Essa matéria orgânica ao alcançar o sedimento integra a dieta alimentar do bentos, assim o Cd poderá se correlacionar com as comunidades bentônicas mesmo que sem ligação direta de causa-efeito.

Como podemos perceber, é extremamente complexa a investigação dos efeitos dos metais na estrutura das comunidades bentônicas, para isso, precisamos além de analisar os compartimentos ambientais, interpretar as respostas ecológicas desses organismos a partir de ensaios ecotoxicológicos.

O uso da fração fina dos sedimentos é uma prática comum em estudos de qualidade ambiental. Devido ao efeito granulométrico, os metais tendem a se acumularem por absorção na fração fina do sedimento (FÖRSTENER e WITTMANN, 1979). A grande maioria dos trabalhos utiliza malha de 63 μm nas separações granulométricas do sedimento, buscando alcançar os maiores teores dos metais ou “*hot spots*” para as áreas em estudo. O uso de procedimento de separação granulométrica é também uma forma

de padronizar amostras dentro de um mesmo estudo ou mesmo entre estudos diferentes (LANGSTON e colaboradores, 1999). No entanto, ao se realizar procedimentos de separações granulométricas mudam-se as características ambientais das amostras e como os organismos bentônicos não vivem unicamente em uma única fração do sedimento a composição do ambiente é afetada. Sendo assim, em estudos que buscam avaliar a biodisponibilidade dos metais em sedimentos é de grande importância utilizar o sedimento tanto na fração fina para obter teores máximos dos metais quanto na fração total para obter os teores significativos para biota.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A concentração total de um metal no sedimento não é completamente disponível para a biota, somente uma fração desse metal será ingerida e acumulada nos organismos. Extrações parciais (e.g. complexantes orgânicos, ácidos fracos e sais) são largamente utilizadas para avaliar a biodisponibilidade de metais no sedimento. No entanto, essas ferramentas não se mostram 100% eficientes para determinar a fração biodisponível dos metais principalmente, em função da não especificidade dos extratores, além disso, sob o ponto de vista biológico existe uma grande variação nas taxas de assimilação e acúmulo dos metais entre os organismos. Devido a esses problemas, a avaliação da biodisponibilidade baseada unicamente no caráter químico dessas extrações tem sido bastante criticada na literatura.

O comportamento das extrações com EDTA e HCl como indicadores da biodisponibilidade de metais em sedimentos estuarinos foi analisado. A interpretação das correlações obtidas entre os dados bióticos e as extrações de metais possibilitou, mesmo que preliminarmente, um melhor entendimento sobre a biodisponibilidade de metais obtida com extrações parciais nos sedimentos estuarinos da BTS. O HCl apresentou melhores recuperações dos metais do que a solução com EDTA, além disso observou-se padrões claros de associação dos metais em ambas as frações do sedimento. O Co se associa mais fortemente a matriz silicatada do sedimento e desta forma apresenta maiores teores na fração total. O Pb está mais fracamente ligado ao sedimento apresentando rápida lixiviação após os primeiros minutos de extração.

As correlações das extrações com a macrofauna bentônica foram baixas, no entanto algumas foram significativas. A extração com HCl 30 minutos na fração total do sedimento aparentemente, fornece dados de metais que influenciam as comunidades de poliquetas. Além disso, o presente estudo constatou que a utilização do sedimento como coletado (i.e. sem sofrer separação granulométrica) reflete melhor o padrão de metais biodisponíveis.

Sugere-se para estudos futuros, um maior detalhamento das variáveis (nutrientes, matéria orgânica, contaminantes orgânicos e relações ecológicas) que podem interferir na distribuição dos organismos, esperando-se distinguir as interferências dos metais nesses organismos. Deve-se também, avaliar outras soluções extratoras, bem como validar as melhores correlações obtidas neste trabalho, com dados de outros estuários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adam, M.S. (2005). Assessing Cause and Effect of Multiple Stressors on Marine Systems. *Marine Pollution Bulletin*, v. 51: 649-657.

Agemian H., Chau A.S.Y. (1976). Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *The Analyst*, 101: 761-767.

Allen H.E. (1993). The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. *The Science of the Total Environment*, (Suppl 1): 23-45.

ANZECC (2000). Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council / Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand: Canberra, ACT, Australia,

Barros, F. Hatje, V. Figueiredo, M. B. Magalhães, W. F. Dórea, H. S. Emídio, E. S. (2008). The structure of the benthic macrofaunal assemblages and sediments characteristics of the Paraguaçu estuarine system, NE, Brazil. *Estuarine. Coastal and Shelf Science*, 78: 753-762.

Carvalho, F. M. Tavares, T. M. Souza, S. P. Linhares, P. (1984). Lead and cadmium concentrations in the hair of fishermen from Subae basin, Brazil. *Environmental Research*, 33: 300-306.

Carvalho, F. M. Silvany-Neto, A. M. Lima, M. E. C. Tavares, T. M. Waldron, H. A. Souza, S. P. Linhares, P. (1985). Lead poisoning among children from Santo Amaro, Bahia, Brazil. *Bulletin of the Pan American Health Organization*, 19: 165- 175.

Carvalho, F. M. Silvany-Neto, A. M. Melo, A. M. C. Chaves, M. E. C. Brandao, A. M. Tavares, T. M. (1989). Cadmium in hair of children living near smelter in Brazil. *The Science of the Total Environment*, 84: 119-128.

Carvalho, F. M. Silvany Neto, A. M. TAVARES, T. M. Costa, A. C. A. Chaves, C. R. Nascimento, L. D. Reis, M. A. (2003). Chumbo no sangue de crianças e passivo

ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. *Pan American Journal of Public Health*, 13, (1).

Chapman, P.M. (2007). Determining when contamination is pollution — weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environ Int*, 33 (4): 492–501.

Cirano, M & Lessa, G.C. (2007). Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos. *Revista Brasileira de Geofísica*, 25: 363-387.

Clarke, K. R. & Warnick, R. M. 2001. *Change in Marine Communities: an Approach to Statistical Analysis and Interpretation*, second ed. PRIMER-E Plymouth.

Clarke, K. R. Ainsworth, M. (1993). A method of linking multivariate community structure to environmental variables. *Marine Ecology Progress Series*, 92: 205-219.

CRA. (2004). Diagnóstico ambiental do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos. CRA, Salvador.

CRA. (2008). Inventário de atividades com potencial de contaminação/poluição e de produtos químicos na Baía de Todos os Santos. Tomo I – Relatório Preliminar. HYDROS Engenharia e Planejamento Ltda. Tomo I. Governo do Estado da Bahia. 269 p.

Cullen, J. T. Lane, T. W. Morel, F. M. M. Sherrell, R. M. (1999). Modulation of cadmium uptake in phytoplankton by seawater CO₂ concentration. *Nature*, 402: 165-167.

Di Palma, L. & Mecozzi, R. (2007). Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. *Journal of hazardous materials*, 147: 768-775.

Fleeger, J. W. Carman, K. R. Nisbet, R. M. (2003). Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *The Science of the Total Environment*, 317: 207–233.

Förstener, U. & Wittmann, G. T. W. (1979). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer- verlag, 486 p.

Genz, F. (2006). Avaliação dos efeitos da Barragem de Pedra do Cavalo sobre a circulação estuarina do Rio Paraguaçu e Baía de Iguape. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal da Bahia, 266 p.

Gómez, S. Villar, C. Bonetto, C. (1998). Zinc toxicity in the fish *Cnesterodon decemmaculatus* in the Parana. River and Rio de la Plata Estuary. *Environment Pollution*, 99: 159-165

Hall, G. E. M. (1997). Determination of trace elements in sediments. Lewis Publisher, Boca Raton.

Harada, M. Akagi, H. Tsuda, T. Kizaki, T. & Ohno, H. (1999). Methylmercury level in umbilical cords from patients with congenital Minamata disease. *The Science of the Total Environment*, 234: 59–62.

Hatje, V. Andrade, J. B. (2009). Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos. Salvador: EDUFBA, 1: 306 p.

Hatje, V. Barros, F. Figueiredo, D.G. Santos, V. L. C. S. Peso-Aguiar, M. C. (2006). Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 52: 982-987.

Hatje, V.; Barros, F.; Lessa, G. C., Riatto, V. B. (em preparacao) Fluxes, fate and geochemistry of trace metals of the main tributaries of the Todos os Santos Bay, BA, Brazil.

Hatje, V. Barros, F. Magalhaes, W. F. Riatto, V. B. Amorim, F. N. Figueiredo, M. B. Spano, S. Cirano, M. (2007). Trace metals and benthic macrofauna distributions in Camamu Bay, Brazil: sediment quality prior oil and gas exploration. *Marine Pollution Bulletin*, 56: 363-370.

Josefson, A.B. Hansen, J.L.S. Asmund, G. Johansen, P. (2008). Threshold response of benthic macrofauna integrity to metal contamination in West Greenland. *Marine Pollution Bulletin*, 56: 1265–1274.

Kennish, M. J. (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental Conservation*, 29: 78-107.

Kersten, M. Forstner, U. (1991). Trace elements speciation in biological systems. In: Trace element Speciation: Analytical Methods and Problems. CRC Press, 350p.

Kim, C. Lee, Y. and Ong, S. K., (2003). Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51: pp. 845-853

Lacerda, L. D. (1998) Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems, ISME Mangrove Ecosystems Occasional, Papers no. 2, International Society for Mangrove Ecosystems, 65p.

Langston, W. J. Burt, G. R. Pope, N. D. (1999). Bioavailability of Metals in Sediments of the Dogger Bank (Central North Sea): A Mesocosm Study. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, 519-540.

Lessa G. C. Dominguez J. M. L. Bittencourt A. C. S. P. Brichta A. (2001). The tides and tidal circulation of Todos os Santos Bay, northeast Brazil: a general characterization. *An. Acad. Bras. Cienc.*, 73(2): 245-261.

Lu, L. (2005). The relationship between soft-bottom macrobenthic communities and environmental variables in Singaporean waters. *Marine Pollution Bulletin*, 51: 1034-1040.

Luoma, S. N. Bryan, G. W. (1981). A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science of the Total Environment*, 17: 165-196.

Magalhães, W. F. (2008). Análise Estrutural e funcional das assembléias de polychaeta do infralitoral dos principais tributários da Baía de Todos os Santos. Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 55 p.

McCready, S. Birch, G. F. Taylor, S. E. (2003). Extraction of heavy metals in Sydney Harbour sediments using 1M HCl and 0,05M EDTA and implications for sediment-quality guidelines. *Australian Journal of Earth Sciences*, 50: 249 -255.

Mestrinho, S. S. P. (1998). Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da Região Estuarina do Rio Paraguaçu – Bahia. Tese de doutorado,

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrologia da Universidade de São Paulo, Brasil.

Moreira, S. Lima, I. Ribeiro, R. Guilhermino, L. (2006). Effects of estuarine sediment contamination on feeding and on key physiological functions of the polychaete *Hediste diversicolor*: laboratory and in situ assays. *Aquat. Toxicol.*, 78: 186-201.

Nybakken, J. W. (1993). *Marine Biology: An ecological approach*. Harper Collins College Publishers. 3a. edição. 462 p.

Olsgard, F. Gray, J.S. (1995). A comprehensive analysis of the effects of offshore oil and gas exploration and production on the benthic communities of the Norwegian continental-shelf. *Marine Ecology-Progress Series* 122: 277-306.

Park, K. e Heo, G. J. (2008). Acute and Subacute Toxicity of Copper Sulfate Pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in the Guppy (*Poecilia reticulata*). *J. Vet. Med. Sci.* 71(3): 333-336.

Peakall, D. Burger, J. (2003). Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 110-121.

Perillo, G. M. E. (1995). *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries. Definitions and Geomorphologic Classifications of Estuaries, Development in Sedimentology* 53.

Queiroz, A. F. S. (1992). *Mangroves de la Baía de Todos os Santos - Salvador-Bahia-Brasil: ses caracteristiques et l'influence anthropique sur as geochemie*. Tese de doutorado, Institut de Geologie de Strasbourg, Franca.

Quevauviller, P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in Analytical Chemistry*, 17 (5): 289-298.

Rauret, G. (1988). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46: 449-455.

Reis, J. O. N. (1975). *Determinação polarográfica de Pb^{2+} and Cd^{2+} em águas do rio Subaé, Santo Amaro, Bahia*. Dissertação para concurso publico de professor, Universidade Federal da Bahia, Brasil. 81p.

Rogers S. I. Greenaway, B. (2005). A UK perspective on the development of marine ecosystem indicators. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 9-19

Rosa, S. M. (2004) Determinação de metais pesados no sedimento e em peixes da dieta alimentar do boto cinza (*Sotalia guianensis*) no rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos-BA. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental da Universidade Federal da Bahia, Brasil.

Santos, W. P. C. Hatje V. Lima, L. N. Trignano, S. V. Barros, F. Castro, J. T. Korn, M. G. A. (2008). Evaluation of sample preparation (grinding and sieving) of bivalves, coffee and cowpea beans for multi-element analysis. *Microchem. J.*, 89: 123-130.

Schroeder, H. A. Vinton, W. H. Jr. Balassa, J. J. (1963). Effect of Chromium, Cadmium and Other Trace Metals on the Growth and Survival of Mice. *The Journal of Nutrition*, 80: 39-47.

Silva, M. B. F. (2006). Avaliação do nível de contaminação nos sedimentos e estrutura das assembléias bentônicas da porção estuarina do rio Paraguaçu, Bahia, Brasil. Instituto de Biologia da Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil. 132p.

Snelgrove, P. V. R. (1998). The biodiversity of macrofaunal organisms in marine sediments. *Biodiversity and Conservation*, 7: 1123-1132.

Stark, J. S. (1998). Effects of Copper on Macrobenthic Assemblages in Soft Sediments: A Laboratory Experimental Study. *Journal Ecotoxicology*, 7: 161-173.

Straus D. L. Tucker, C. S. (1993). Acute toxicity of copper sulphate and chelated copper to channel catfish *Ictalurus punctatus*. *Journal of the World Aquaculture Society*, 24: 390-395

Tessier, A. Campbell, P.G.C. Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.

Townsend, T. A. Palmer, A. S. Stark, S. C. Samson, C. Scouller, R. C. Snape, I. (2006). Trace metals characterization of marine sediment reference materials MESS-3 and PACS-2 in dilute HCl extracts. *Mar. Poll. Bull.*, 54: 226-239.

Trannum, H. C. Olsgard, F. Skei, J. M. Indrehus, J. Øvera, S. Eriksen, J. (2004). Effects of copper, cadmium and contaminated harbour sediments on recolonisation of soft-bottom communities. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 310: 87-114.

Ure, A. M. Davison, C. M. (2002). *Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction*. Blackwell Science, London. 2nd ed, 265-300.

Villar, C. A. Gómez S. E. Bentos, C. A. (2000). Lethal concentration of Cu in the neotropical fish *Cnesterodon decemmaculatus* (Pisces, Cyprinodontiformes). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 65: 465-469.

Weimin, Y. Batley, G. E. Ahsanullah, M. (1992). The ability of sediment extractants to measure the bioavailability of metals to three marine invertebrates. *The Science Total Environment*, 125: 67-84.

APÊNDICES

Apêndice 1

Publicação de artigo científico: Speeding up HCl Extractions by Employing Ultrasound Energy to Evaluate Trace Elements Bioavailability in Sediments na revista JBSCS.

Apêndice 2

Trabalho apresentado ao COLACMAR – CUBA (2009) intitulado: Avaliação da Biodisponibilidade de Metais Traço em Sedimentos Estuarinos.

Apêndice 3

Trabalho apresentado ao III Congresso Brasileiro de Oceanografia (CBO) - Fortaleza-Ce, intitulado: Avaliação da Biodisponibilidade de Metais Traço em Sedimentos Estuarinos.

Apêndice 1:

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 20, No. 5, 846-852, 2009.

Printed in Brazil - ©2009 Sociedade Brasileira de Química

0103 - 5053 \$6.00+0.00

Speeding up HCl Extractions by Employing Ultrasound Energy to Evaluate Trace Elements Bioavailability in Sediments

Vanessa Hatje,^{*,a} Leticia M. Costa,^b Maria Graças A. Korn^a and Gabriel Cotrim^a

^a*Departamento de Química Analítica, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador-BA, Brazil*

^b*Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil*

*e-mail: vhatje@ufba.br

A three factors analysis of variance was used to test the significance of the type of vessel, the type of material and the number of replicates in the preparation of sediment samples using an ultrasonic bath. The conventional extraction with HCl 1.0 mol L⁻¹, for 0.5, 4 and 12 h, has been modified, applying an ultrasonic bath, in order to speeding up the sample preparation time. Trace metals were measured by an ICP OES. The best results were obtained using a Teflon[®] vessel with a flat bottom. For all metals but Ni it was demonstrated the feasibility of working in triplicates in the ultrasonic bath, without compromising the efficiency and/or the precision of the extraction. Leaching efficiency enhanced with increasing sonication time from 1 to 50 min. For most elements the ultrasound-assisted leaching could reduce the conventional extraction time from 12 h to 50 min or even less (*i.e.* 6 min for Pb). The precision obtained was comparable to values obtained for the conventional acid extraction. The proposed method is a fast, inexpensive and easy alternative for screening of the potential mobility and bioavailability of metals in sediments.

Keywords: ultrasonic bath, sample preparation, bioavailable metals, sediment

Apêndice 2:

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS ESTUARINOS

Gabriel Cotrim¹, Francisco Barros², Vanessa Hatje^{1*}

¹Laboratório de Oceanografia Química, Inst. de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA) - Campus Ondina Salvador - BA, Brasil. ²Laboratório de Ecologia Bentônica, Inst. de Biologia, Universidade Federal da Bahia (UFBA) - Campus Ondina Salvador - BA, Brasil. *e-mail:vhatje@ufba.br

O presente trabalho avaliou o potencial de lixiviação de várias soluções extratoras (EDTA 0,05 mol L⁻¹ por 1 hora e HCl 1,0 mol L⁻¹ por períodos de 30 min, 4 e 12 horas) visando determinar a biodisponibilidade de metais traço em sedimentos estuarinos. Foram amostradas 15 estações nos principais tributários (Jaguaripe, Subaé e Paraguaçu) da Baía de Todos os Santos, BA, Brasil. Em cada estação, foram coletadas amostras de sedimento para determinação de metais traços e estrutura de comunidade bentônica. Os testes de lixiviação foram realizados na fração fina (< 63 µm) e na fração total do sedimento. Os elementos traço foram determinados por ICP OES. Os dados de metais foram transformados usando log (x+1) e, posteriormente, foram realizadas análises de componentes principais, bem como, foram construídas matrizes utilizando distância Euclidiana. Para os dados da macrofauna bentônica foram construídas matrizes de similaridade Bray-Curtis. As matrizes de dados bióticos e abióticos foram correlacionadas utilizando Spearman. As correlações obtidas foram fracas, porém algumas foram significativas. Foi observado que a fração total do sedimento apresentou melhores correlações com as matrizes biológicas do que a fração fina. Dentre as lixiviações, os resultados obtidos com o EDTA e com HCl (0,5h e 12h) para a fração total de sedimentos apresentaram as maiores correlações com as assembléias bentônicas (p < 0,05). Os resultados indicaram que a fração total do sedimento reflete melhor as condições ambientais determinantes na estrutura das assembléias bentônicas. Para os sedimentos avaliados, não foi observada diferença entre a utilização de EDTA 0,05 mol L⁻¹ e HCl 1,0 mol L⁻¹ para avaliação da biodisponibilidade dos sedimentos, visto a natureza oxidada dos sedimentos.

Apêndice 3:

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS ESTUARINOS

Cotrim¹, G.; Hatje¹, V.

¹Instituto de Química, Dept. de Química Analítica, UFBA, Salvador, BA, vhatje@ufba.br.

RESUMO

Quinze amostras de sedimentos superficiais coletados nos tributários da Baía de Todos os Santos foram utilizadas para testar a aplicabilidade da extração do HCl 1M para determinar a fração biodisponível de metais traço nos sedimentos. A extração com HCl foi realizada a frio, sendo que o período de agitação variou entre 0,5 e 12 horas. A extração foi realizada tanto na fração fina (< 63 µm) quanto na fração total (finos e grosseiros) dos sedimentos. Os metais traço foram determinados por ICP OES. Observou-se que, em geral, com o aumento do tempo de agitação aumenta-se a dissolução dos metais, no entanto a taxa de extração dos metais foi variável. Diferenças entre as extrações de metais nas frações fina e total estão relacionadas à fase geoquímica em que os elementos se encontram. Os resultados preliminares sugerem que a extração de HCl 4h é uma boa ferramenta para estimar a fração de metais biodisponíveis e separar o sinal antrópico dos níveis naturais de metais traço nos sedimentos.

Palavras chave: Baía de Todos os Santos; eficiência de extração; contaminação

INTRODUÇÃO

Metais traço em sedimentos podem ocorrer em diversas frações geoquímicas dependendo da natureza da fonte, transporte, processo de formação e ambiente deposicional. Em sedimentos não impactados, os metais traço estão preferencialmente associados aos aluminossilicatos, formando espécies relativamente insolúveis. Em sedimentos contaminados os metais estão geralmente associados a frações mais lábeis (e.g. óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e carbonatos). A forma lábil possui, potencialmente, grande disponibilidade e mobilidade no ambiente, a qual esta relacionada à transferência de contaminantes dos sedimentos para a biota.

Extrações parciais, com ácidos diluídos, são comumente utilizadas para obtenção da fração de metais lábeis e, portanto, mais tóxicas (HATJE *et al.*, 2006 e 2007). Extrações com ácido clorídrico a frio, por exemplo, tem um impacto limitado nas fases residuais e, conseqüentemente, é comumente utilizado para identificar contaminação ecologicamente significativa (LUOMA e BRYAN, 1981). Propriedades redutoras do ácido clorídrico ajudam a liberar metais de óxidos de Fe e Mn (e.g. KERSTEN e FORSTNER, 1991) que aprisionam grandes quantidades de metais por adsorção. Esta propriedade do HCl também é eficiente na decomposição de sulfuretos amorfos (HALL, 1997) e matéria orgânica lábil. A concentração intermediária de HCl 1,0 M tem sido recomendada em guias de qualidade de sedimentos (ANZECC, 2000). Esse trabalho tem como objetivo avaliar o uso da extração com HCl 1,0 M para identificar a fração biodisponível de metais nos sedimentos, assim como, avaliar qual tempo de extração é mais adequado para separar as concentrações de metais de origem antrópica dos níveis naturais dos sedimentos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Quinze amostras de sedimentos superficiais foram coletadas nos principais tributários da Baía de Todos os Santos, Bahia. Detalhes de coleta e localização de amostras podem ser encontrados em HATJE *et al.*, 2006 e Figueiredo *et al.*, 2007. Os sedimentos foram coletados com um busca fundo Van veen, e os sedimentos da porção central da draga foram retirados com uma colher plástica descontaminada. Os sedimentos foram armazenados em recipientes plásticos e congelados.

Medidas de pH e Eh foram realizadas no campo. No laboratório as amostras foram liofilizadas e separadas para análises químicas e granulométricas. Os sedimentos para análises químicas foram separados em duas porções, uma fração foi peneirada em malha de nylon de 63 µm e a outra fração não sofreu peneiragem. Os sedimentos foram liofilizados e cominuídos em um moinho de bolas. As extrações foram realizadas com HCl 1,0 M (32% m/m). As extrações foram realizadas em um agitador orbital, e as soluções foram, posteriormente, centrifugadas por 10 min a 2500 rpm para separar o sobrenadante. Os experimentos de variação de tempo de extração foram realizados em triplicatas em períodos de 0,5, 4 e 12 horas. Para as extrações foi utilizado aproximadamente 250 mg de sedimento e 15 ml de solução. Os metais foram determinados por ICP OES.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a maioria dos elementos estudados, aumentando o tempo, aumenta-se a eficiência de extração. No entanto, a taxa de extração, embora tenha sido mais rápida para todos os elementos nas primeiras horas, não foi uniforme para todos os elementos estudados. Um exemplo pode ser observado na Fig. 1.

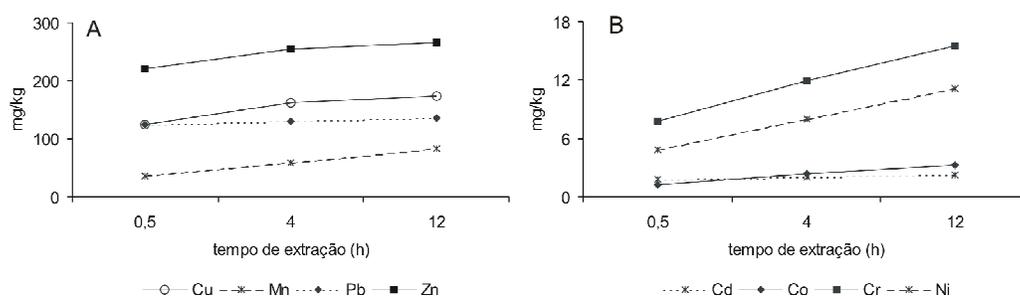


Figura 1: Eficiência de extração de HCl 1,0 M in PACS-2 (Material de Referência Certificado, NRCC, Canada) .

O comportamento dos metais parece estar associado a sua fonte (i.e. natural ou antrópica). Elementos de origem antrópica, em amostras contaminadas, tendem a estar associados as frações mais lábeis dos sedimentos, e estão fracamente adsorvidos nos sedimentos. Conseqüentemente, são rapidamente extraídos, apresentando rápida cinética. Isso pode ser observado no comportamento de Pb na Fig. 2a. Para Pb, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) na sua extração entre os tempos de 0,5, 4 e 12 horas. Elementos associados a frações menos lábeis dos sedimentos, ou associados a matriz mineral (i.e. origem natural), como o Cr, tendem a apresentar uma extração mais lenta, e uma maior variabilidade na eficiência de extração entre 0,5 e 12 horas (Fig. 2b).

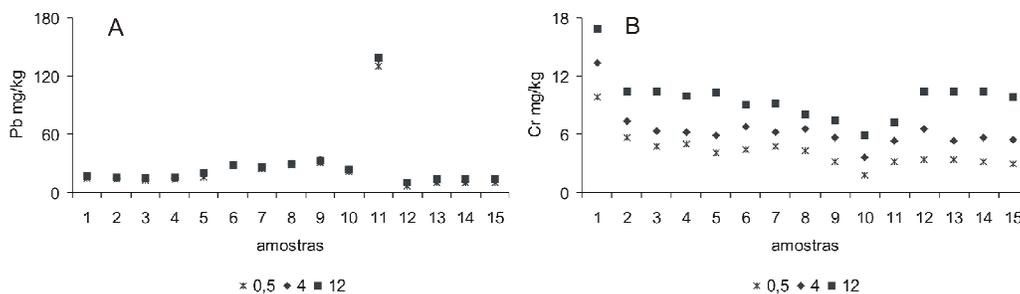


Figura 2: Concentração média (n=3) de Pb (A) e Cr (B), em amostras de sedimentos da BTS (< 63 µm), extraídos com HCl 1,0 M.

Comparando os dados de metais extraídos da fração fina dos sedimentos e do sedimento total (i.e. sem peneiragem), alguns elementos apresentaram um comportamento bem distinto. Cobalto, por exemplo, apresentou uma extração bem mais lenta na fração grosseira do que na fração fina, indicando que nesta fração uma maior parte do Co está moderadamente ligado a matriz mineral.

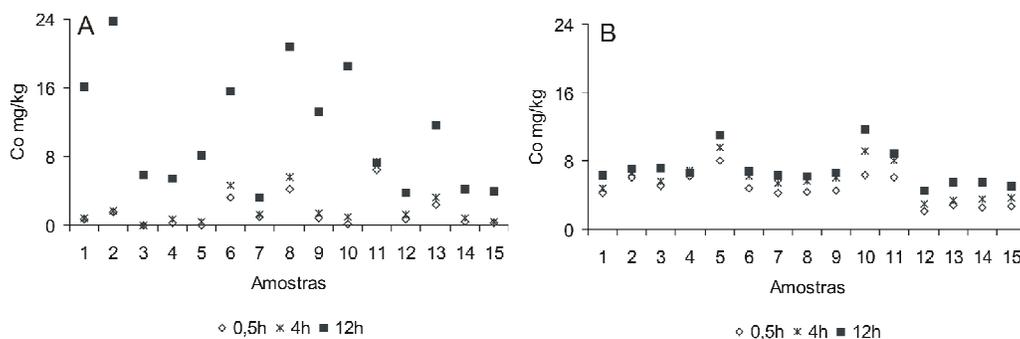


Figura 3: Concentração média (n=3) de Co em amostras de sedimentos da BTS para a fração total-A (fino + grosseiros) e para a fração fina-B (< 63 µm) extraídos com HCl 1,0 M.

CONCLUSÕES

A avaliação de amostras da BTS indicou que os sedimentos se comportam de forma bastante complexa. Fatores como granulometria, matéria orgânica e potencial redox influenciam a extratibilidade de metais por HCl. Os resultados preliminares sugerem que a extração de HCl 4h é uma boa ferramenta para estimar a fração de metais biodisponíveis e separar o sinal antrópico dos níveis naturais de metais traço nos sedimentos.

REFERÊNCIAS

- ANZECC 2000. Australian and New Zealand guidelines for fresh water and marine water quality. Canberra.
- HALL, G.E.M. 1997. Determination of trace elements in sediments. Lewis Publisher, Boca Raton.
- HATJE, V.; BARROS, F.; FIGUEIREDO, D.G.; SANTOS, V.L.C.S; PESO-AGUIAR, M.C. 2006. Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 982-987.
- HATJE et al., 2007. Trace metals and benthic macrofauna distributions in Camamu Bay, Brazil: sediment quality prior oil and gas exploration. *Marine Pollution Bulletin* doi: 10.1016/j.marpolbul.2007.10.029.
- KERSTEN, M.; FORSTNER, U. 1991. Trace elements speciation in biological systems. In: *Trace element Speciation: Analytical Methods and Problems*. CRC Press, 350pp.
- LUOMA, S.N.; BRYAN, G.W. 1981. A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science of the Total Environment*, 17, 165-196.
- FIGUEIREDO, M.B.; BARROS, F.; HATJE, V.; MAGALHAES, W.F. 2007. Distribution and structure of benthic macrofauna in Paraguaçu River Estuary – Brazil in relation to environmental factors. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, submetido.