



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

Luana da Silva Ribeiro

**MONITORAMENTO AMBIENTAL E AVALIAÇÃO DOS PERFIS
ADSORTIVOS DE SEDIMENTOS FLUVIAIS DO LITORAL NORTE DA
BAHIA**

**SALVADOR-BA
Setembro de 2022**



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

Luana da Silva Ribeiro

**MONITORAMENTO AMBIENTAL E AVALIAÇÃO DOS PERFIS
ADSORTIVOS DE SEDIMENTOS FLUVIAIS DO LITORAL NORTE DA
BAHIA**

Dissertação apresentada à Universidade do Estado da Bahia, como parte das exigências para a obtenção do título de *Magister Scientiae* pelo Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

Orientador: Dr. Madson de Godoi Pereira

**SALVADOR-BA
Setembro de 2022**

FICHA CATALOGRÁFICA
Biblioteca Professor **Edivaldo Machado Boaventura - UNEB – Campus I**
Bibliotecária: Célia Maria da Costa – CRB5/918

R484m

Ribeiro, Luana da Silva

Monitoramento ambiental e avaliação dos perfis adsortivos de sedimentos fluviais do Litoral Norte / Luana da Silva Ribeiro. – Salvador, 2022.

90 f. : il.

Orientador: Madson de Godoi Pereira.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada – PGQA. Campus I. 2022.

Contém referências.

1. Sedimentos fluviais - Bahia. 2. Sedimentologia. 3. Sedimentos fluviais – Jacuípe, Rio (BA). 4. Sedimentos fluviais – Pojuca, Rio (BA). 5. Sedimentos fluviais Sedimentos fluviais – Barroso, Rio (BA). 6. Estuários. 7. Metais. I. Pereira, Madson de Godoi. II. Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências da Vida. Campus I. III. Título.

CDD: 551.354

*Dedico o presente trabalho a Deus, a minha família e a todos os professores que
contribuíram para a minha formação.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, presença e bondade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da UNEB (PGQA), por possibilitar e apoiar a realização do presente estudo.

Ao prof. Dr. Madson de Godoi Pereira, pela dedicação e incentivo durante a realização deste trabalho, além da oportunidade de uma orientação repleta de ensinamentos, humanidade e generosidade.

À profa. Dra. Lourdes Cardoso de Souza Neta, pelo fundamental apoio na realização das coletas e pelo auxílio dedicado em etapas realizadas em laboratório.

Ao prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall, do Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pela realização das análises térmicas.

Aos técnicos do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) da Universidade Federal do Espírito Santo, pelas análises por microscopia eletrônica de Varredura.

À Polícia Federal (Salvador-BA), em especial à perita criminal Rosa Pastor, pelas análises por espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho.

Aos professores do curso de Licenciatura de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da UNEB, por terem contribuído com a minha formação acadêmica e pessoal.

Aos meus pais, Maria Aparecida da Silva Ribeiro e João Ribeiro Filho, e à minha irmã, Rebeca da Silva Ribeiro, por todo o apoio, amor e paciência durante toda a minha vida.

Aos colegas e funcionários da UNEB, em especial à técnica Antônia Soares Oliveira, que me apoiaram durante todo o período de mestrado.

A Gabriel Ferreira Barros de Sousa, pela amizade e prestatividade.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho.

“Quando falamos de «meio ambiente», fazemos referência também a uma particular relação: a relação entre a natureza e a sociedade que a habita. Isto impede-nos de considerar a natureza como algo separado de nós ou como uma mera moldura da nossa vida. Estamos incluídos nela, somos parte dela e compenetramo-nos”.

Papa Francisco, Laudato si

RESUMO

Sedimentos estuarinos dos Rios Barroso, Jacuípe e Pojuca (Litoral Norte da Bahia) foram monitorados quanto às concentrações biodisponíveis (extração com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco, bem como caracterizados quanto à granulometria, morfologia, comportamento térmico e presença de grupos funcionais. Adicionalmente, testes adsortivos, visando a obtenção de isotermas de adsorção, foram realizados. Cinco campanhas de amostragem foram realizadas de 09/2021 a 07/2022 em quatro pontos de coleta, resultando em 20 amostras compostas de sedimentos. Todas estas amostras tiveram quase que a totalidade de suas partículas na fração areia (2,0 mm a 0,02 mm), ao passo que a microscopia eletrônica de varredura revelou baixa porosidade, bem como heterogeneidade de tamanho e forma dos grânulos. A análise térmica indicou que os sedimentos possuíam baixo teor de material volátil, com perdas de massa de até aproximadamente 10%. Por sua vez, as análises por espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho reforçaram a predominância muito acentuada de partículas minerais nos sedimentos, visto que nenhuma banda característica de grupos funcionais orgânicos foi detectada, corroborando os dados de análise térmica. Esses resultados de caracterização sugeriram que os sedimentos avaliados possuíam baixa capacidade adsortiva. Em nenhuma das 20 amostras de sedimento avaliadas, foram encontradas concentrações biodisponíveis de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, que superassem os níveis máximos negligenciáveis (NMN), em mg kg^{-1} : 1,1 (Cd), 36 (Cu), 35 (Ni), 132 (Pb) e 145 (Zn). Para o manganês, não há um valor estabelecido de NMN, mas as concentrações biodisponíveis desse elemento foram inferiores às reportadas em outros trabalhos de monitoramento. Isto indicou condições ambientalmente seguras para os sedimentos, o que pode estar associado às baixas capacidades adsortivas apontadas nas etapas de caracterização. Os experimentos com as isotermas de adsorção corroboraram a expectativa de baixas capacidades adsortivas, desde que adsorções menores que 5% foram obtidas para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

Palavras chave: Sedimentos, metais, biodisponibilidade, estuários.

ABSTRACT

This dissertation evaluated sediments from the mouth regions of three rivers (Barroso, Jacuípe, and Pojuca Rivers) on the Northern Coast of Bahia. Hydrochloric acid 0.1 mol L⁻¹ solution extracted bioavailable concentrations of cadmium, lead, copper, manganese, nickel, and zinc. Moreover, this work performed granulometric, thermal, morphological, and infrared analyses of the sampled sediments, which were also submitted to adsorptive tests to achieve adsorption isotherms. Five sampling campaigns were carried out from September 2021 to July 2022, collected at four different points, resulting in 20 composite samples of sediments. These samples had almost all their particles in the sand fraction (2.0 mm to 0.02 mm). At the same time, the scanning electron microscopy revealed low porosity, as well as heterogeneity in the size and shape of the granules. The thermal analysis indicated that the sediments had a low content of volatile material, with mass losses of up to approximately 10%. Furthermore, infrared analyses highlighted accentuated predominance of mineral particles since no distinctive band of organic functional groups was detected, corroborating the thermal analysis data. These characterization results suggested that the evaluated sediments had low adsorptive capacity. From the 20 sediment samples, bioavailable concentrations of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn were lower than the maximum negligible levels (MNL) in mg kg⁻¹: 1.1 (Cd), 36 (Cu), 35 (Ni), 132 (Pb) and 145 (Zn). There is no established value of MNL for manganese, but the bioavailable concentrations of this element were lower than those reported in other monitoring works. These results indicated environmentally safe conditions for the sediments, which may be associated with the small adsorptive capacities identified in the characterization steps. The experiments with adsorption isotherms corroborated the expectation of low adsorption capacities since Cu²⁺, Ni²⁺, and Zn²⁺ had adsorption smaller than 5%.

Keywords: Sediments, metals, bioavailability, estuaries.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Visão geral (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta do Rio Pojuca (Mangue e Foz).....	33
Figura 2. Visão ampliada (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta (seta amarela) do Rio Pojuca Manguezal.....	33
Figura 3. Visão ampliada (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta (seta amarela) do Rio Pojuca Foz.....	34
Figura 4. Visão geral (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta do Rio Jacuípe Foz.....	34
Figura 5. Visão ampliada (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta (seta amarela) do Rio Jacuípe Foz.....	35
Figura 6. Visão geral (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta do Rio Barroso Foz.....	35
Figura 7. Visão ampliada (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta (seta amarela) do Rio Barroso Foz.....	36
Figura 8. Foto do ponto de coleta do Rio Pojuca Manguezal (Foto tirada em 25/09/2021).....	36
Figura 9. Foto do ponto de coleta do Rio Pojuca Foz (Foto tirada em 25/09/2021).....	37
Figura 10. Foto do ponto de coleta do Rio Jacuípe Foz (Foto tirada em 25/09/2021).....	37

Figura 11. Foto do ponto de coleta do Rio Barroso Foz (Foto tirada em 25/09/2021).....	38
Figura 12. Aspecto visual comum a todas as amostras de sedimento.....	45
Figura 13. Espectro de infravermelho de sedimentos do 1° ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) (Coleta de 25/09/2021).....	46
Figura 14. Espectro de infravermelho de sedimentos do 2° ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) (Coleta de 25/09/2021).....	46
Figura 15. Espectro de infravermelho de sedimentos do 3° ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) (Coleta de 25/09/2021).....	47
Figura 16. Espectro de infravermelho de sedimentos do 4° ponto de coleta (Rio Barroso Foz) (Coleta de 25/09/2021).....	47
Figura 17. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 1° ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) com 100X de magnificação.....	49
Figura 18. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 1° ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) com 500X de magnificação.....	49
Figura 19. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 1° ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) com 4000X de magnificação.....	50
Figura 20. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 2° ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) com 100X de magnificação.....	50

Figura 21. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 2º ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) com 500X de magnificação.....	51
Figura 22. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 2º ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) com 4000X de magnificação.....	51
Figura 23. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 3º ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) com 100X de magnificação.....	52
Figura 24. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 3º ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) com 500X de magnificação.....	52
Figura 25. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 3º ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) com 4000X de magnificação.....	53
Figura 26. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz) com 100X de magnificação.....	53
Figura 27. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz) com 500X de magnificação.....	54
Figura 28. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz) com 4000X de magnificação.....	54
Figura 29. Representação gráfica da análise térmica de sedimentos do 1º ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) (Coleta de 25/09/2021).....	57
Figura 30. Representação gráfica da análise térmica de sedimentos do 2º ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) (Coleta de 25/09/2021).....	58

Figura 31. Representação gráfica da análise térmica de sedimentos do 3º ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) (Coleta de 25/09/2021).....59

Figura 32. Representação gráfica da análise térmica de sedimentos do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz) (Coleta de 25/09/2021).....60

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Pontos de amostragem dos sedimentos de estuários do Litoral Norte com suas respectivas coordenadas geográficas e altitude.....32
- Tabela 2.** Comprimentos de onda para as quantificações de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por F AAS.....41
- Tabela 3.** Valores de pH de amostras de água dos Rios Pojuca, Jacuípe e Barroso nos mesmos pontos de coleta dos sedimentos.....61
- Tabela 4.** Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Pojuca Manguezal. Valores expressos como média \pm desvio padrão (N=2)63
- Tabela 5.** Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Pojuca Manguezal. Valores expressos como intervalo de confiança (nível de confiança de 95%) (N=2).....63
- Tabela 6.** Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Pojuca Foz. Valores expressos como média \pm desvio padrão (N=2).....64
- Tabela 7.** Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Pojuca Foz. Valores expressos como intervalo de confiança (nível de confiança de 95%) (N=2).....64
- Tabela 8.** Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Jacuípe Foz. Valores expressos como média \pm desvio padrão (N=2).....64

Tabela 9. Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Jacuípe Foz. Valores expressos como intervalo de confiança (nível de confiança de 95%) (N=2).....	65
Tabela 10. Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Barroso Foz. Valores expressos como média \pm desvio padrão (N=2).....	65
Tabela 11. Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Barroso Foz. Valores expressos como intervalos de confiança (nível de confiança de 95%) (N=2).....	65
Tabela 12. Concentração dos metais extraídos de sedimentos por extratores considerados brandos, segundo estudos realizados no Brasil e no mundo.....	76
Tabela 13. Valores de pH das soluções utilizadas para obter isoterma de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}	82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1.1. GERAIS	17
2.1.2. ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1. O Litoral Norte da Costa dos Coqueiros e os estuários dos rios Jacuípe, Pojuca e Barroso	18
3.2. Os sedimentos como compartimento ambiental ativo	20
3.3. Metais: essencialidade e toxicidade	24
4. PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1. Coleta das amostras de sedimentos	30
4.2. Coleta das amostras de águas fluviais	38
4.3. Preparo das amostras de sedimentos	39
4.3.1. Caracterização das amostras de sedimentos	39
4.3.2. Extração e quantificação de metais biodisponíveis	40
4.3.3. Construção das isotermas de adsorção	42
4.4. Descarte dos resíduos gerados nesta dissertação	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1. Caracterização dos sedimentos	43
5.2. Análise das amostras de água	61
5.3. Extração de metais biodisponíveis dos sedimentos fluviais	62
5.4. Isotermas de adsorção	79
6. CONCLUSÕES	83
7. REFERÊNCIAS	84

1. INTRODUÇÃO

Os estuários são ecossistemas que possuem propriedades químicas e biológicas únicas, devido à mistura de água doce com a água oceânica, o que lhes confere o *status* de criadouros de grande parcela da vida marinha (LESSA, 2018; MANAHAN, 2017). Os ambientes estuarinos são relevantes para o fornecimento de bens e serviços essenciais à humanidade e incluem uma diversidade de habitats com estrutura e dinâmica próprias, as quais vêm sendo alteradas nas últimas décadas pelas intervenções antrópicas (LANA; BERNARDINO, 2018).

A manutenção da qualidade ambiental dos estuários do litoral norte da Bahia é particularmente preocupante, visto que esses estuários encontram-se na região metropolitana de Salvador, que abriga mais de três milhões de habitantes, além de um parque industrial diversificado e de uma atividade turística bastante desenvolvida (PEREIRA et al., 2012). Dentre as numerosas regiões estuarinas do litoral norte baiano, três delas merecem destaque, notadamente devido ao grande fluxo de banhistas entre os meses de setembro e março. Essas regiões estuarinas são as do Rio Jacuípe e do Rio Pojuca, ambas no município de Camaçari-BA, e a do Rio Barroso, no município de Mata de São João-BA. As fozes dos rios Jacuípe, Pojuca e Barroso estão localizadas, respectivamente, nas localidades com os seguintes nomes: Barra do Jacuípe, Barra do Rio Pojuca, na praia de Itacimirim, e praia de Imbassaí.

O Rio Jacuípe tem 141 km de extensão, cujas nascente e foz estão localizadas, respectivamente, nos municípios de Conceição de Jacuípe-BA e Camaçari-BA. Este último município é o quarto mais populoso da Bahia, além de abrigar o maior complexo industrial do hemisfério sul (Polo industrial de Camaçari), que conta com mais de 90 empresas químicas, petroquímicas e de outros ramos, como indústrias metalúrgicas, de pneus, celulose, têxtil e outras. Além da vocação industrial, Camaçari também possui 42 km de belas praias, cujos atrativos naturais, culturais e infraestrutura turística promovem a visita da região durante todo o ano (BAHIA, 2015; COFIC, 2022). Também nesse município se localiza a praia de Itacimirim, sendo a última acessada pela Estrada do Coco. Ela é formada por uma faixa estreita de areia e é contemplada pela praia da Espera e da Barra. Nesta última, ocorre o encontro do Rio Pojuca com o Oceano Atlântico, cujas águas ficam mais escuras e deixam a paisagem mais atrativa para muitos turistas (OLIVEIRA, 2016).

A praia de Imbassaí, juntamente com a Praia do Forte e a Costa do Sauípe, representa um dos destinos turísticos mais procurados do município de Mata de São João-BA, que conta com uma grande rede de empreendimentos hoteleiros, os quais contribuem para induzir o fluxo de turistas nacionais e estrangeiros. Além da relevante atividade turística nos seus 28 km de costa litorânea, Mata de São João conta com a produção de petróleo em seu interior, que contém a maior empresa independente de produção de petróleo em terra firme do Brasil (Petrorecôncavo) (BAHIA, 2015).

Como muitos estuários de litorais tropicais e subtropicais, os estuários dos rios Jacuípe, Pojuca e Barroso apresentam manguezais na faixa de transição entre o ambiente marinho e o terrestre. Sendo ecossistemas detentores de uma rica biodiversidade, os manguezais são fontes de alimento e renda para as populações locais, através de atividades extrativistas, como a coleta de moluscos e crustáceos. Entretanto, a pressão gerada pelas ações humanas pode comprometer a integridade desses habitats, os quais ainda possuem um papel fundamental na melhoria da qualidade hídrica (NUNES; MATOS, 2017; PEREIRA et al., 2012).

Considerando a importância socioambiental e econômica dos estuários, bem como a pressão exercida pelas atividades antrópicas nesses ecossistemas, faz-se necessário o monitoramento constante desses corpos aquáticos, o que pode ser feito através da avaliação dos sedimentos fluviais (PEREIRA et al., 2012). Estes compartimentos ambientais apresentam-se na superfície terrestre como camadas de partículas soltas, formadas mediante processos de intemperismo e erosão das rochas e solos. Por possuírem a capacidade de acumular e redispôr espécies químicas, mediante alterações ambientais, os sedimentos acabam registrando, de forma mais duradoura e representativa, os efeitos da contaminação nos corpos aquáticos (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006; PRESS et al., 2006).

Dentre os contaminantes comumente presentes nos sedimentos, estão os elementos metálicos tóxicos, como cádmio e chumbo, e aqueles classificados como essenciais, incluindo-se, nessa categoria, cobre, manganês, níquel e zinco. A depender da concentração, bem como da forma de interação desses elementos com a matriz dos sedimentos, informações ambientais relevantes podem ser obtidas sobre os riscos ecotoxicológicos para os organismos estuarinos e o estado de conservação dos estuários (ARAÚJO et al., 2017; BRITO et al., 2020).

Apesar de muitos elementos metálicos serem considerados essenciais, como é o caso do cobre, manganês, níquel e zinco, os mesmos podem se tornar tóxicos se suas concentrações, nos organismos, ultrapassarem determinados limites. Nesse sentido, a atividade industrial acentuada no entorno das regiões estuarinas avaliadas nesta dissertação inspira preocupações quanto à sua capacidade de propiciar a transição das concentrações desses elementos, de um nível dito como ambientalmente seguro, para níveis tóxicos. Por outro lado, alguns elementos metálicos não exibem qualquer tipo de função biológica, independentemente da espécie de vida considerada ou dos níveis de concentração considerados. Entre tais elementos, incluem-se o cádmio e o chumbo. Sendo assim, torna-se imperativa a necessidade de compreender como os elementos metálicos interagem com as partículas sedimentares, visto que a natureza e a intensidade dessas interações ditarão, em última análise, a biodisponibilidade desses elementos (ARAÚJO et al., 2017; MORAIS; COSTA; PEREIRA, 2012; PEREIRA et al., 2012; WIJAYA, 2019).

Portanto, considerando a relevância do tema e a reduzida quantidade de estudos, no Estado da Bahia, dedicados à investigação das interações entre íons metálicos e sedimentos fluviais, este trabalho visou contribuir para a ampliação do conhecimento local sobre a distribuição e possíveis formas de interação de elementos metálicos tóxicos (cádmio e chumbo) e potencialmente tóxicos (cobre, manganês, níquel e zinco) em relação a sedimentos dos estuários dos rios Jacuípe, Pojuca e Barroso.

2. OBJETIVOS

2.1.1. GERAIS

- Monitorar a qualidade hídrica dos estuários dos rios Jacuípe, Pojuca e Barroso (Litoral Norte da Bahia), em relação à concentração de espécies metálicas de interesse nutricional e/ou toxicológico, mediante a avaliação de amostras de sedimentos desses rios.
- Elucidar os mecanismos de adsorção das espécies metálicas com a matriz sedimentos dos referidos estuários.

2.1.2. ESPECÍFICOS

- Coletar sedimentos dos estuários dos rios Barroso, Jacuípe e Pojuca, localizados no litoral norte da Bahia;
- Submeter as amostras de sedimentos a: i) análises por espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho com Transformada de Fourier; ii) análise térmica e iii) análises por microscopia eletrônica de varredura;
- Realizar estudos de adsorção para investigar as formas e intensidades das interações dos íons metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , com as partículas dos sedimentos;
- Relacionar as propriedades físico-químicas dos sedimentos obtidos através das diferentes técnicas de caracterização com os resultados referentes ao estudo das interações entre as partículas de sedimentos e as diferentes espécies metálicas;
- Quantificar os teores trocáveis de cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco nas amostras de sedimentos obtidas ao longo de cinco amostragens, realizadas entre setembro de 2021 e julho de 2022.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. O Litoral Norte da Costa dos Coqueiros e os estuários dos rios Jacuípe, Pojuca e Barroso

A Costa dos Coqueiros é uma das 13 zonas turísticas do Estado da Bahia e conta com a presença de oito municípios, distribuídos em uma área de 6.108 km². O litoral da Costa dos Coqueiros, também conhecido como Litoral Norte, possui aproximadamente 200 km de extensão, iniciando no limite das cidades de Salvador e Lauro de Freitas e terminando na divisa entre Bahia e Sergipe. Devido à beleza de suas praias, a região atrai visitantes de diversas localidades do Brasil e do mundo, fazendo da atividade turística uma das principais fontes de renda para a população local (BAHIA, 2015).

Além das praias, a Costa dos Coqueiros apresenta uma vasta quantidade de rios, os quais possuem uma grande importância ambiental e turística para a região. Essa espessa rede de drenagem se encontra subdividida em três Regiões de Planejamento e Gestão de Águas (RPGAs), sendo que 64 cursos d'água se encontram na RPGA do Recôncavo Norte, 20 na RPGA do Rio Itapicurú e 3 rios se encontram na RPGA do Rio Real. Alguns desses rios cortam a região costeira, formando estuários de diferentes dimensões, como os dos rios Jacuípe, Pojuca e Barroso, que foram o foco desta dissertação (BAHIA, 2015).

O estuário do Rio Barroso localiza-se no município de Mata de São João, a partir do encontro do referido rio com o Oceano Atlântico. As águas da bacia do Rio Barroso são utilizadas essencialmente para o consumo doméstico, abastecimento público, esportes náuticos e outras formas de lazer e dessedentação de animais. O comprometimento da qualidade das águas dessa bacia decorre das atividades urbanas (descarte incorreto de resíduos sólidos e esgoto doméstico), agropecuárias (uso de agrotóxicos e desmatamento) e industriais (despejo de efluentes líquidos) (MATA DE SÃO JOÃO, 2015).

Já o estuário do Rio Jacuípe situa-se em Barra de Jacuípe, localidade pertencente ao município de Camaçari. Esse rio nasce no município de Conceição do Jacuípe e percorre cerca de 140 km até desembocar no Oceano Atlântico. Dentre os principais usos da água da bacia do Rio Jacuípe, estão o abastecimento doméstico,

industrial e público, esportes náuticos e outras atividades de recreação, pesca artesanal, dessedentação de animais e irrigação. Os principais impactos às águas dessa bacia decorrem de atividades industriais (lançamento de efluentes e contaminação de águas subterrâneas), de mineração (extração de areia e caulim), agropecuárias (uso de agrotóxicos e desmatamento) e urbanas (descarte inadequado de resíduos sólidos, lançamento de esgotos domésticos e desmatamento) (MATA DE SÃO JOÃO, 2015).

Por fim, o estuário do Rio Pojuca se localiza entre os municípios de Camaçari e Mata de São João e, conforme o decreto nº 8.553/2003, integra a Área de Proteção Ambiental Litoral Norte. O Rio Pojuca tem sua nascente na Serra do Mombaça, município de Santa Bárbara e percorre cerca de 200 km até desembocar no Oceano Atlântico, entre a Vila de Praia do Forte e Itacimirim. Suas águas são utilizadas principalmente para o consumo doméstico e industrial, irrigação, dessedentação de animais, atividades turísticas, pesca e como corpo receptor de efluentes. No alto curso do rio, destacam-se, como atividades impactantes, a exploração de petróleo, o despejo de efluentes industriais, domésticos e resíduos sólidos, a silvicultura e a agropecuária. Ao longo da bacia, a atividade petrolífera ganha evidência pela sua capacidade de poluir o lençol freático, enquanto que próximo à foz, os impactos podem ser advindos de atividades relacionadas ao turismo, ao urbanismo, bem como às atividades industriais, agropecuárias e de silvicultura (BAHIA, 2005).

Os impactos supracitados sobre os ecossistemas aquáticos da região estudada tornam-se ainda mais preocupantes devido ao aumento do contingente populacional ao longo da zona costeira (JUNIOR, 2021). Considerando os Censos Demográficos publicados pelo IBGE, nos anos de 1991, 2000 e 2010, em aproximadamente 20 anos, a população de Mata de São João cresceu cerca de 31%, com uma taxa de 1,45% ao ano. Em contrapartida, a população de Camaçari aumentou 114% no mesmo período, com uma taxa de crescimento de 4,08% ao ano. Esse resultado reflete dois movimentos populacionais diferentes, estando um deles atrelado ao avanço imobiliário em direção ao Litoral Norte, o que se justifica pela proximidade com a capital e com a maior oferta de trabalho e serviços. O segundo movimento está relacionado com o aumento do fluxo de pessoas durante o verão, fins de semana e feriados, as quais recorrem às praias locais nestes períodos, muitas delas com

segunda residência ocupada de forma ocasional (BAHIA, 2015; MATA DE SÃO JOÃO, 2015).

Ademais, a diversidade de atrativos turísticos da Costa dos Coqueiros costuma atrair uma série de visitantes nacionais e estrangeiros. Esse avanço na atividade turística pôde ser ampliado a partir da década de 1990 com a criação do Programa de Desenvolvimento Turístico da Bahia (PODETUR-Bahia) e a criação da Linha Verde (rodovia BA-099). Em 2014, de acordo com uma pesquisa realizada pela Secretaria de Turismo da Bahia, constatou-se que a região recebeu 1.349.655 viagens, registrando um crescimento de 2,1% em relação ao ano de 2011 (BAHIA, 2015).

Além dos impactos ambientais gerados pelo crescimento populacional e pela intensa atividade turística, os municípios de Camaçari e Mata de São João também sofrem os efeitos das atividades econômicas exercidas em seu interior. Em Camaçari, o Polo Industrial iniciou as suas operações na década de 1970 e, hoje, possui mais de 90 empresas químicas, petroquímicas e de outros ramos, sendo considerado o maior complexo industrial integrado do Hemisfério Sul. Já em Mata de São João, a atividade petrolífera ganha destaque, chegando este município a produzir, em 2013, entre 1000 e 2000 barris de petróleo por dia e abrigando a sede da maior empresa de produção de petróleo em terra firme do Brasil – a Petrorecôncavo (BAHIA, 2015; COFIC, 2022).

Nesse sentido, o aumento do contingente populacional e das atividades antrópicas exercidas na Costa dos Coqueiros leva à geração de diversos tipos de degradação ambiental, tornando imprescindível o estudo dos ecossistemas da região e os seus substratos associados (JUNIOR, 2021). Dentre esses ecossistemas de extrema vulnerabilidade, estão os estuários dos rios Jacuípe, Pojuca e Barroso, cujas características foram explicitadas anteriormente.

3.2. Os sedimentos como compartimento ambiental ativo

Os sedimentos podem ser definidos como camadas de matéria relativamente finas encontradas nos leitos de riachos, rios, reservatórios, lagos, estuários, baías e oceanos (MANAHAN, 2017). Essas partículas são formadas na superfície terrestre à medida que as rochas e os solos sofrem intemperismo e erosão. Por sua vez, o

intemperismo consiste nos processos de natureza física, química ou biológica, que alteram as rochas em fragmentos de diversos tamanhos. Então, a erosão mobiliza as partículas produzidas pelo intemperismo, uma vez que consiste no conjunto de processos que desagregam e transportam o solo e as rochas morro abaixo ou a jusante, para locais onde são depositados como camadas de sedimentos (PRESS et al., 2006).

Os produtos finais do intemperismo e da erosão são classificados ou como sedimentos clásticos ou como sedimentos químicos e bioquímicos. Os sedimentos clásticos são acumulações de partículas clásticas, as quais são produzidas a partir de fragmentos de rochas preexistentes, através do intemperismo físico, ou podem ser neoformados, como é o caso dos argilominerais, produzidos pelo intemperismo químico. Eles podem ser categorizados de acordo com o tamanho dos grãos em grosso, médio e fino. O sedimento grosso, que é o cascalho, consiste em partículas com mais de 2 mm de diâmetro e inclui os seixos, calhaus e matacões. Os sedimentos de tamanho médio são as areias, cujo diâmetro varia de 0,062 a 2 mm, e os de tamanho fino são o silte e a argila, cujas partículas são menores que 0,062 mm. Já os sedimentos químicos e bioquímicos têm origem a partir de íons ou moléculas dissolvidas em solução durante o intemperismo químico. Através de reações químicas ou bioquímicas, essas espécies são precipitadas do meio aquoso e as partículas formadas se depositam no leito dos oceanos. Esses sedimentos são classificados de acordo com a sua composição química, sendo divididos em sedimentos carbonáticos, evaporíticos, silicosos, fosfáticos, ferruginosos e em partículas orgânicas (PRESS et al., 2006).

Na avaliação do nível de contaminação dos corpos aquáticos, os sedimentos são compartimentos ambientais de grande relevância, pois, além de serem capazes de acumular elementos-traço (nutrientes e poluentes), também são reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, uma vez que podem liberar as espécies químicas adsorvidas ou precipitadas novamente no meio. Tais espécies são disponibilizadas para a coluna d'água mediante alterações ambientais e físico-químicas, como, por exemplo, reações de oxi-redução, mudança de pH e processos de ressuspensão de origem humana (navegação e dragagem), física (correnteza) e biológica (ação de organismos que habitam nos sedimentos) (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006).

Devido à sua capacidade de acumular e redistribuir espécies, os sedimentos registram, em caráter mais permanente, os efeitos da contaminação em ecossistemas aquáticos. Nesse sentido, a análise dos sedimentos é capaz de indicar o grau de contaminação a que a água e muitos organismos aquáticos estão sujeitos, uma vez que muitos deles passam grande parte de seu ciclo de vida em contato com os sedimentos ou habitando neles, como os moluscos, crustáceos, insetos e uma variedade de vermes. Logo, através desses organismos, as espécies contaminantes são transferidas pela cadeia alimentar, podendo chegar, inclusive, ao ser humano (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006; MANAHAN, 2017).

Além disso, uma vez que podem atuar como reservatórios de espécies poluentes, os sedimentos e as rochas sedimentares resultam em um registro histórico de contaminação por várias substâncias (BAIRD; CANN, 2011). Sendo assim, visto que se depositam gradualmente ao longo dos anos, para que se conheça o histórico de um sedimento, faz-se necessário a análise de suas várias camadas, as quais vão indicar não só como, mas quando ocorreu a contaminação do corpo aquático, bem como eventos naturais e antrópicos ocorridos naquela região (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Dependendo da localidade, a composição dos sedimentos muda, podendo ir do predomínio de matéria mineral a quantidades expressivas de matéria orgânica (MANAHAN, 2017). A matéria inorgânica, incluindo os minerais consistem em uma parte importante dos sedimentos, uma vez que podem fornecer informações sobre a intensidade dos processos da bacia de drenagem, como as condições de erosão e o modo de transporte das partículas sedimentares, bem como as condições físico-químicas do ambiente de sedimentação (MBENGUE, 2004).

Dentre os minerais, que constituem os sedimentos, os silicatos se destacam pela sua diversidade e abundância. A unidade fundamental, o ânion silicato (SiO_4^{4-}) consiste em um átomo de silício, circundado por quatro átomos de oxigênio que ocupam os vértices de um tetraedro regular. As diferentes formas através das quais os tetraedros de SiO_4^{4-} são compartilhados dão origem a uma diversidade de configurações estruturais, formando os nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos inossilicatos, filossilicatos e tectossilicatos (KLEIN; DUTROW, 2012; LEMES; FILHO; PIRES, 2003).

O silicato de composição mais simples é o quartzo, sendo encontrado, principalmente, nas frações silte e areia dos sedimentos. Por ser classificado como um tectossilicato, todos os oxigênios do tetraedro de sílica são compartilhados pelos tetraedros adjacentes, resultando em um retículo tridimensional de composição unitária SiO_2 . Esse arranjo estrutural faz com que o quartzo apresente uma alta resistência física (dureza 7 na escala Mohrs) e baixa atividade química, o que dificulta a sua fragmentação em partículas de menor dimensão (KLEIN; DUTROW, 2012; LEMES; FILHO; PIRES, 2003; SACHDEV, 2013).

Entretanto, a troca de espécies iônicas contaminantes ou nutrientes do sedimento com a coluna d'água aumenta na fração granulométrica mais fina, ou seja, na fração argila. Isso acontece, não só pela existência de uma maior área superficial nessa fração, mas, também, pela ocorrência de diferentes grupos de argilominerais, os quais consistem em silicatos hidratados de alumínio e, às vezes, de ferro e magnésio e quantidades menores de outros elementos químicos, como Ca, Na, K, Cr, Mn e Li. Por serem de pequena dimensão, os argilominerais são capazes de sorver quantidades consideráveis de íons na superfície de suas partículas, as quais são formadas pela superposição de planos aniônicos que, ao se empilharem, originam cavidades, onde os cátions podem se alojar (LEMES; FILHO; PIRES, 2003; SACHDEV, 2013).

Além dos materiais inorgânicos, a matéria orgânica sedimentar também pode ser um importante meio de avaliação do nível de contaminação ambiental. Ela consiste em uma mistura complexa de substâncias oriundas de diferentes fontes, sejam elas naturais ou antrópicas. Sendo assim, pode chegar aos estuários através das descargas fluviais e das correntes de maré, na forma de produtos da decomposição de organismos vivos, excretas de animais, drenagem continental, precipitação atmosférica e despejo de resíduos industriais e municipais. Ademais, pode ser originada no próprio estuário como, por exemplo, através da produção primária (RESENDE, 2015).

Nos sedimentos, a reatividade da matéria orgânica se deve ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, especialmente as hidroxilas fenólicas e os ácidos carboxílicos. Tais grupos são os principais responsáveis pela troca iônica e pela formação de complexos com os cátions metálicos. Nesse sentido, a matéria orgânica pode ser utilizada como indicadora do grau de poluição a que diferentes

ambientes estão sujeitos, devido a sua elevada capacidade de trocar cátions, grande área específica e por ser capaz de complexar íons de espécies metálicas (TAVARES, 2008).

Essa capacidade, que os sedimentos possuem, de trocar cátions pode ser expressa por um valor numérico, denominado de capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC é definida como a quantidade de cátions adsorvidos (em centimol ou milimol de carga) por massa de material seco, geralmente 100 g ou 1000 g. Enquanto a CTC encontrada para minerais argilosos varia entre 1 a 150 centimol de carga kg^{-1} , os valores para a matéria orgânica podem chegar 400 centimol de carga kg^{-1} . Isso acontece por causa da presença de grupos químicos, notadamente os oxigenados, capazes de ligar e trocar cátions, como é o caso dos grupos carboxílicos (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Outra importante consideração, no que diz respeito aos contaminantes em sedimentos, é a sua biodisponibilidade, a qual pode ser definida como o grau em que uma substância pode ser absorvida por um organismo. Um contaminante ligado ao sedimento pode ser liberado na água e atravessar a membrana biológica do organismo, ou então a substância pode ser transferida diretamente do sedimento ao organismo através da sua membrana, sem ter a água como um meio intermediário. A substância potencialmente tóxica pode então migrar dentro do organismo ao seu receptor bioquímico, exercendo um efeito tóxico. Além disso, esse processo pode eventualmente ocorrer quando um organismo ingere o sedimento contendo a substância nociva, a qual pode atravessar a parede do seu intestino (MANAHAN, 2017).

3.3. Metais: essencialidade e toxicidade

Dentre as espécies contaminantes, que podem se apresentar nos sedimentos, os metais são considerados de grande relevância, uma vez que não são biodegradáveis e podem se bioacumular nos organismos. Nesse sentido, embora os metais sejam naturalmente onipresentes nos ecossistemas aquáticos, por meio do intemperismo de minerais e rochas, eles estão sendo cada vez mais disseminados como resultado de atividades antrópicas, como o lançamento de efluentes industriais,

lixiviação do solo de áreas agrícolas, mineração, dentre outras. As formas como os metais interagem com a matriz sedimentar incluem processos de adsorção, precipitação, complexação e assimilação biológica. No meio aquático, o processo de adsorção é o que predomina, seja com os óxidos de ferro e manganês, com os argilominerais ou com a matéria orgânica (SOUZA et al., 2015).

Entre os elementos metálicos, que constituem fonte de preocupação ambiental, podem ser citados quatro desses elementos, a saber: zinco, cobre, manganês e níquel. Esses elementos são essenciais e, portanto, a manutenção de níveis adequados dos mesmos nos sedimentos é importante do ponto de vista da manutenção da vida aquática estuarina. Sendo assim, para que esses elementos sejam essenciais aos organismos, eles devem estar dentro de níveis considerados seguros (ARAÚJO et al., 2017). Neste íterim, a atividade industrial acentuada da região objetivo deste trabalho inspira preocupações quanto à sua capacidade de propiciar a passagem das concentrações de cobre, manganês, níquel e zinco, de um nível dito como ambientalmente seguro, para níveis tóxicos.

Dos elementos supracitados, o cobre é pertencente ao grupo 11 da tabela periódica e possui a configuração eletrônica $[Ar] 3d^{10} 4s^1$. Pode ser encontrado nos estados de oxidação +1, +2 e +3. O cobre é o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre e possui um importante papel biológico, sendo encontrado em enzimas do grupo das oxidases, nos transportadores de oxigênio em invertebrados e no sistema de fotossíntese (LEE, 1999).

As principais fontes de exposição ao cobre à população são os alimentos, bebidas e água potável. Distúrbios gastrintestinais são os efeitos adversos mais relatados pelo excesso de ingestão de cobre, sendo apresentados quando a sua concentração na água potável excede 3 mg L^{-1} . Náuseas, dor abdominal e vômito são sintomas associados à ingestão de soluções de sulfato de cobre ou bebidas estocadas em recipientes que contêm o metal, além de que a ingestão de quantidades excessivas de sais de cobre pode levar à necrose hepática e à morte (KLASSEN; WATKINS III, 2012).

Já o manganês é um elemento que está localizado no grupo 7 da tabela periódica, possuindo a configuração eletrônica $[Ar] 3d^5 4s^2$ e tendo os estados de oxidação +2, +3, +4 e +7 como os mais comuns na formação de compostos. O

manganês é o 12º elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo extraído em grandes quantidades e encontrando emprego, principalmente, na indústria do aço (LEE, 1999; MOREIRA, 2013). Entretanto, o manganês não é apenas importante para aplicações industriais, mas, também, para o crescimento de plantas e para a manutenção da saúde humana, atuando no metabolismo de proteínas, carboidratos e lipídios, na formação de ossos e tecidos, bem como na função reprodutiva. Em níveis elevados, o manganês pode provocar efeitos tóxicos em diferentes regiões do corpo, sendo os efeitos sobre o sistema nervoso central os mais preocupantes (MOREIRA, 2013).

O níquel pertence ao grupo 10 da tabela periódica e possui a configuração eletrônica [Ar] 3d⁸ 4s². Esse metal pode ser encontrado em estados de oxidação que variam de +1 a +4, mas a sua química, em ambientes aquosos, é dominada pelo Ni²⁺. Na crosta terrestre, o níquel ocupa o 22º lugar entre os elementos mais abundantes, sendo os minérios do grupo dos sulfetos a sua principal fonte de obtenção e tendo a maior parte de sua produção destinada à fabricação de ligas ferrosas e não-ferrosas (LEE, 1999).

Uma vez que o níquel é moderadamente abundante, a população em geral está exposta a baixos teores desse metal na água, no ar, nos alimentos e na fumaça do cigarro. O efeito adverso mais comum da exposição ao níquel em excesso é a dermatite de contato, a qual pode ser resultante da exposição a esse metal no ar, em soluções líquidas e pelo contato prolongado com a pele através de objetos contendo o metal. Além disso, o níquel também é considerado um carcinógeno do sistema respiratório em trabalhadores de refino do metal, sendo que a exposição ocupacional pode ocorrer tanto por inalação quanto por contato dérmico (KLASSEN; WATKINS III, 2012).

Por sua vez, o zinco está presente no grupo 12 da tabela periódica, tem o estado de oxidação igual a +2 e possui a seguinte configuração eletrônica: [Ar] 3d¹⁰ 4s². O zinco é o 24º elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo produzido em grande escala para utilização, principalmente, na proteção contra a corrosão, em processos de fundição e na fabricação de ligas metálicas (LEE, 1999).

O zinco desempenha um papel fundamental na fisiologia humana, atuando principalmente como cofator de enzimas. Sendo assim, do ponto de vista da sua

importância biológica, este elemento apresenta funções no sistema imunológico, no desenvolvimento reprodutivo, na manutenção da integridade da pele, na formação de tecidos e no metabolismo energético. Dessa maneira, quando consumido em quantidades adequadas, o zinco reduz a incidência de câncer, doenças autoimunes e distúrbios neurológicos, além de atuar na maturação hepática da vitamina A e na fertilidade e reprodução em humanos (KACHINSKI; VIDIGAL; ÁVILA, 2020)

Entretanto, quando em excesso, o zinco pode exercer efeitos tóxicos, dentre os quais se destacam a indução à deficiência de cobre, uma vez que a metalotioneína induzida pelo excesso de zinco se liga avidamente ao cobre e, com a renovação dos enterócitos, o cobre retorna ao quimo intestinal. Além disso, doença gastrointestinal aguda pode ocorrer após o consumo de alimentos e bebidas com altas concentrações de zinco. Na indústria, a inalação de óxido de zinco por trabalhadores durante os processos de galvanização, soldagem e fundição do latão podem levar a uma doença semelhante à gripe, denominada doença do fumo metálico. Em contraste, a exposição a vapores de cloreto de zinco, tanto em processos industriais quanto em bombas para o controle de multidões, pode causar uma pneumonia destrutiva e potencialmente letal (SANDSTREAD, 2015).

Apesar do cobre, manganês, níquel e zinco serem também elementos essenciais e a sua toxicidade estar associada a excederem determinadas concentrações limites, existem metais dispersos no meio ambiente, que não possuem nenhum efeito benéfico aos seres humanos, a exemplo do cádmio e chumbo. Dessa maneira, distúrbios neurotóxicos e carcinogênicos estão entre os efeitos adversos à saúde humana, que esses dois elementos metálicos podem provocar, ainda que em baixas concentrações (MORAIS; COSTA; PEREIRA, 2012).

O chumbo é um elemento representativo, que pertence ao grupo 14 da tabela periódica e possui os estados de oxidação +2 e +4. A configuração eletrônica dos seus átomos, no estado fundamental, é: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ (LEE, 1999). O íon estável de chumbo, em solução aquosa, consiste na espécie Pb^{2+} , ao passo que o sulfeto de chumbo (PbS) é a base do minério altamente insolúvel denominado galena, do qual praticamente todo o chumbo é extraído (BAIRD; CANN, 2011).

O chumbo é utilizado para diversas finalidades, como na fabricação de baterias, placas, tubulações, soldas, tintas e pigmentos (LEE, 1999). Devido a sua larga

utilização, o ser humano tem disponibilizado, para o meio ambiente, quantidades expressivas desse elemento, trazendo consequências para si próprio e para todo o ecossistema (MORAIS; COSTA; PEREIRA, 2012). Nesse sentido, uma das principais fontes de exposição a esse contaminante acaba sendo através da alimentação, uma vez que os organismos aquáticos captam e acumulam o chumbo existente na água e no sedimento, enquanto que os vegetais captam o metal através de suas raízes e por meio da deposição de material particulado (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

A exposição ao chumbo pode causar efeitos críticos ao sistema nervoso em desenvolvimento, devido à rápida taxa de crescimento e metabolismo das crianças (MORAIS; COSTA; PEREIRA, 2012). Além disso, efeitos hematológicos, cardiovasculares e renais são os mais amplamente observados em indivíduos expostos ao chumbo, considerando que os seus efeitos tóxicos podem afetar todo o organismo, como resultado de sua vasta distribuição. Para mulheres grávidas, a exposição ao chumbo deve ser evitada para que não haja má formação do feto (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

Na história, o chumbo está associado como um dos motivos do declínio do Império Romano, devido ao contato com o metal por pessoas de elevada hierarquia e que comandavam o império. Através de bebidas contaminadas, esses indivíduos foram acometidos por enfermidades neurodegenerativas, o que prejudicou a gestão militar, econômica e administrativa (SANTOS, 2012). Hoje, sabe-se que o chumbo se deposita facilmente no cérebro, podendo ocasionar diminuição da função cognitiva e da memória. Ademais, existe a correlação da exposição de pessoas ao chumbo e o surgimento transtornos mentais graves como a esquizofrenia (JUREMA, 2009).

Já o cádmio é um elemento que pertence ao grupo 12 da tabela periódica, possuindo a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2$. Assim como os demais elementos do grupo 12, o cádmio forma íons no estado de oxidação +2 (LEE, 1999). O cádmio ocorre naturalmente com zinco e chumbo em minérios de sulfeto, sendo extraído dessas fontes e utilizado para proteger o aço da corrosão, na confecção de barras de controle para reatores nucleares, em baterias Ni/Cd, em painéis solares e na composição de pigmentos e tintas (LEE, 1999; NORDBERG; NOGAWA; NORDBERG, 2015).

Para a população não fumante e não exposta à contaminação ocupacional, a principal via de exposição ao cádmio é através da ingestão de água e alimentos. A água consiste numa importante fonte de contaminação, tanto pelo seu consumo natural, quanto pela sua utilização no preparo de alimentos e na fabricação de bebidas (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). Frutos do mar, como moluscos e crustáceos, também podem ser fontes de contaminação devido ao cádmio (MORAIS; COSTA; PEREIRA, 2012). Além disso, muitas plantas podem acumular o elemento prontamente do solo, o qual pode ser contaminado através de diversas fontes, incluindo os detritos de emissões industriais, utilização de fertilizantes fosfatados, queima de combustíveis fósseis e lixo urbano, enchentes e irrigações do solo com água contendo cádmio. Os animais podem, ainda, ingerir pastagens e água contaminadas, sendo uma fonte adicional de exposição ao cádmio pelos seres humanos através do seu consumo (KLASSEN; WATKINS III, 2012; OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

A exposição ao cádmio gera muitos efeitos adversos ao organismo humano, dentre os quais podem-se destacar os danos renais e ósseos. Dessa maneira, a exposição excessiva a esse elemento através do ar ou de alimentos pode levar a disfunção tubular renal, a qual pode progredir a danos glomerulares, deteriorando a função renal e a saúde do indivíduo. Distúrbios no metabolismo do cálcio, osteoporose e osteomalácia também são problemas que podem ser causados através da exposição ao cádmio por meio de alimentos e outras fontes. Uma doença que apresenta essas características é denominada itai-itai, que ocorreu na década de 1950, no Japão, devido à irrigação de arrozais com as águas contaminadas por cádmio do Rio Jinzu. A doença foi identificada através da observação de fraturas espontâneas dos ossos, especialmente em mulheres idosas (NORDBERG; NOGAWA; NORDBERG, 2015; OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Coleta das amostras de sedimentos

Amostras superficiais de sedimento (profundidade de 10 cm) foram coletadas com auxílio de pás de polipropileno nos estuários dos Rios Jacuípe, Pojuca e Barroso (Litoral Norte da Bahia), sendo que, no Rio Pojuca, dois pontos de amostragem foram considerados, um deles localizado próximo a um manguezal e o outro à foz. As coletas eram realizadas sempre nos horários de maré baixa. As coletas foram realizadas durante cinco campanhas de amostragem, resultando em um total de 20 amostras de sedimentos (quatro amostras por coleta). Essas amostragens foram feitas nos dias 25/09/2021, 04/12/2021, 08/03/2022, 28/05/2022 e 09/07/2022 (Fluxograma 1).

Em cada ponto de amostragem, cujas coordenadas geográficas e altitudes encontram-se na Tabela 1, foram coletadas de 6 a 7 amostras espaçadas, entre si, por aproximadamente meio metro. Posteriormente, essas amostras foram combinadas, de tal forma que, de cada ponto de amostragem, foi obtida uma única amostra composta. As coordenadas geográficas e altitude dos pontos de amostragem descritos na Tabela 1 foram obtidas com o auxílio do aplicativo de celular Handy GPS (versão 38.5). Assim que coletadas, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos e transportadas para o Campus I da Universidade do Estado da Bahia (UNEB), onde foram acondicionadas a 4 °C até o posterior processamento para análise.

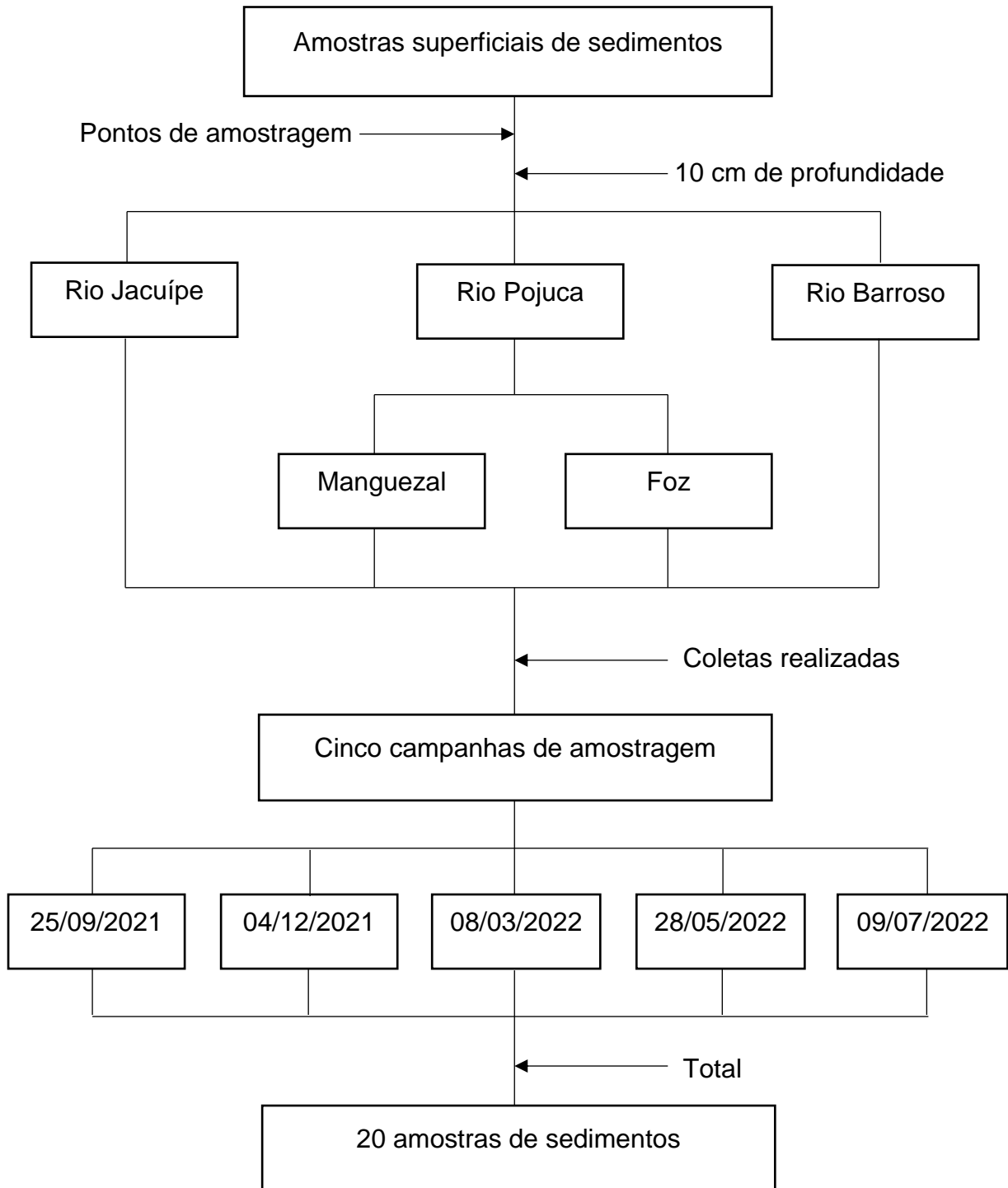
Fluxograma 1. Resumo esquemático da coleta das amostras de sedimentos

Tabela 1. Pontos de amostragem dos sedimentos de estuários do Litoral Norte com suas respectivas coordenadas geográficas e altitude.

Ponto	Local	Coordenadas geográficas	Altitude
1°	Rio Pojuca	38° 1' 57,82" W	14 m
	Manguezal	12° 35' 47,23" S	
2°	Rio Pojuca Foz	38° 1' 57,13" W	0 m
		12° 35' 46,09" S	
3°	Rio Jacuípe Foz	38° 7' 53,65" W	21 m
		12° 42' 23,00" S	
4°	Rio Barroso Foz	37° 57' 35,41" W	30 m
		12° 29' 53,50" S	

As figuras de 1 a 7 referem-se a imagens de satélite (obtidos pelo programa Google Earth, versão Pro, 7.3.4.8642) dos pontos de coleta de sedimentos. As figuras 1, 2 e 3 referem-se aos pontos Rio Pojuca Manguezal e Rio Pojuca Foz, ao passo que as figuras 4 e 5 referem-se ao ponto Rio Jacuípe Foz. Por sua vez, as figuras 6 e 7 estão associadas ao ponto do Rio Barroso Foz.

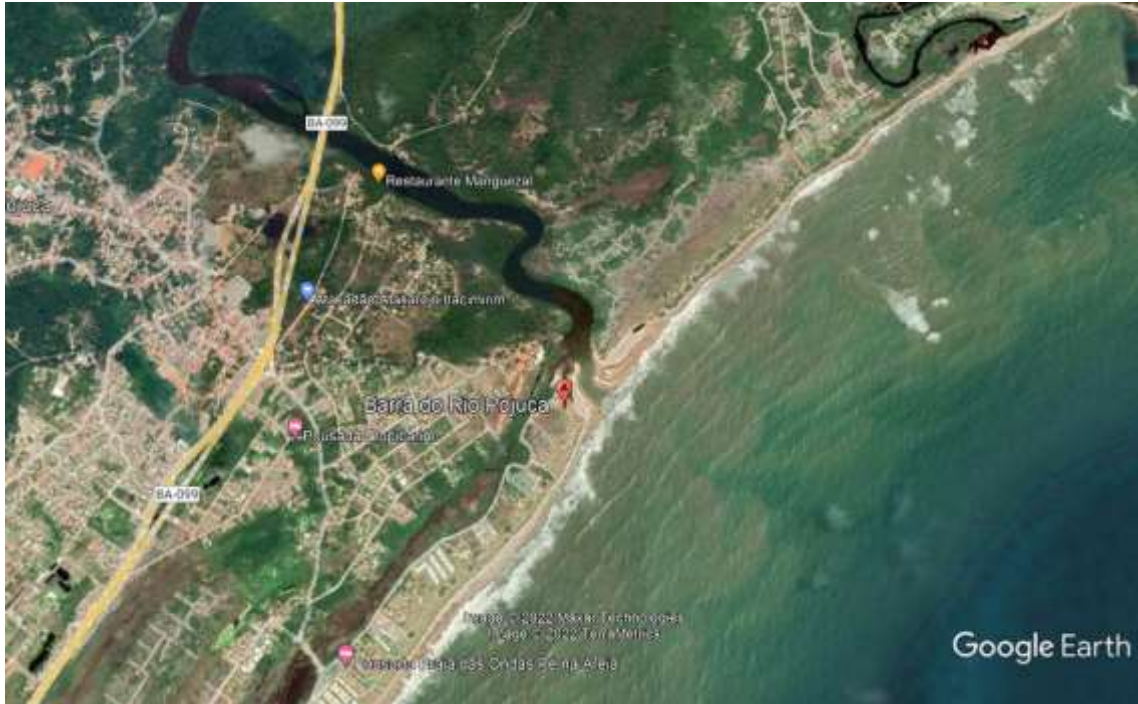


Figura 1. Visão geral (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta do Rio Pojuca (Mangue e Foz).



Figura 2. Visão ampliada (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta (seta amarela) do Rio Pojuca Mangueza.



Figura 3. Visão ampliada (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta (seta amarela) do Rio Pojuca Foz.

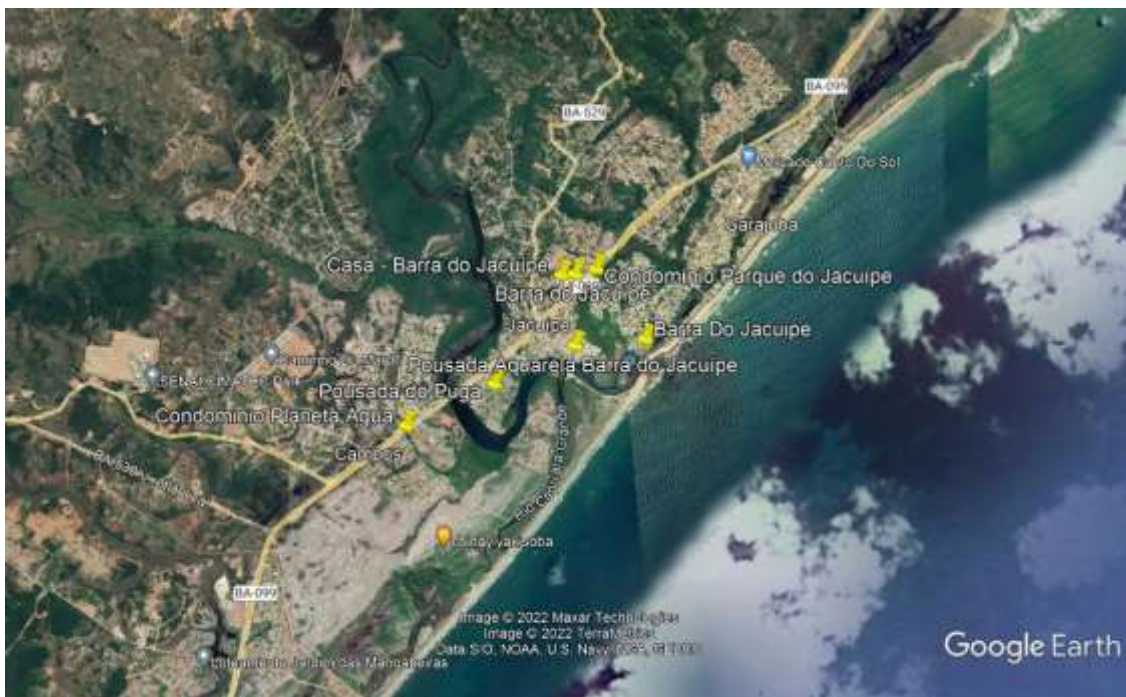


Figura 4. Visão geral (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta do Rio Jacuípe Foz.



Figura 5. Visão ampliada (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta (seta amarela) do Rio Jacupe Foz.

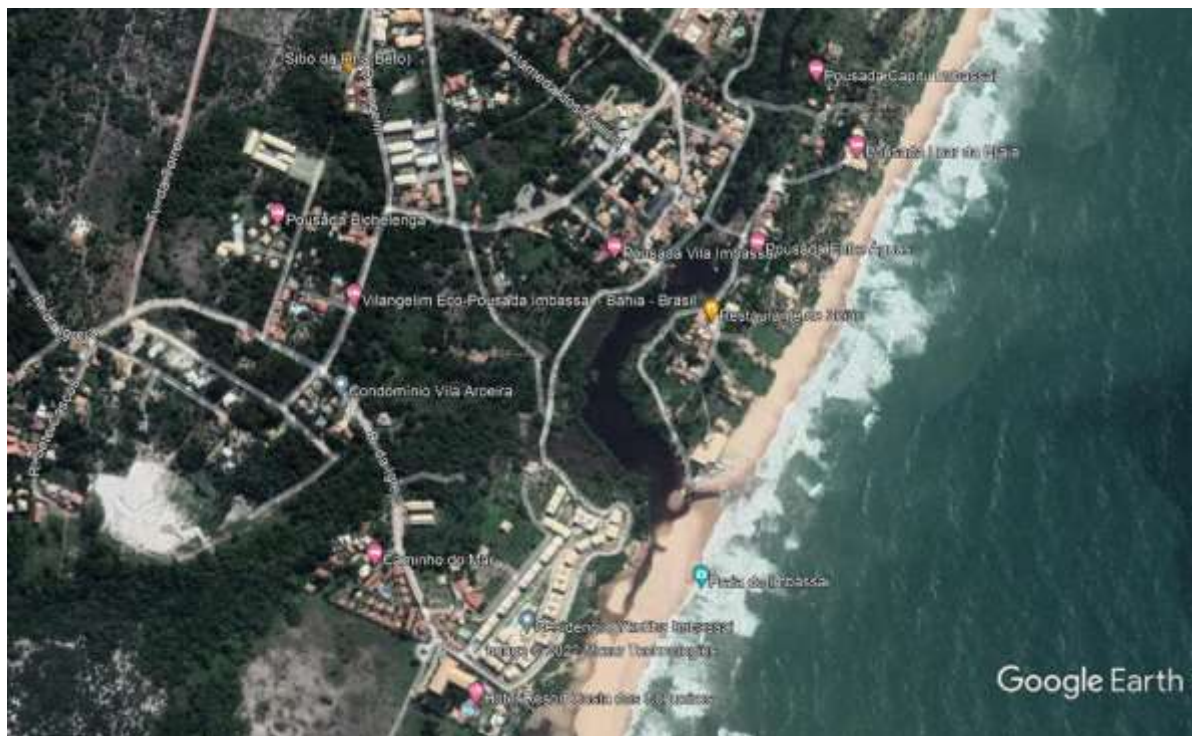


Figura 6. Visão geral (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta do Rio Barroso Foz.

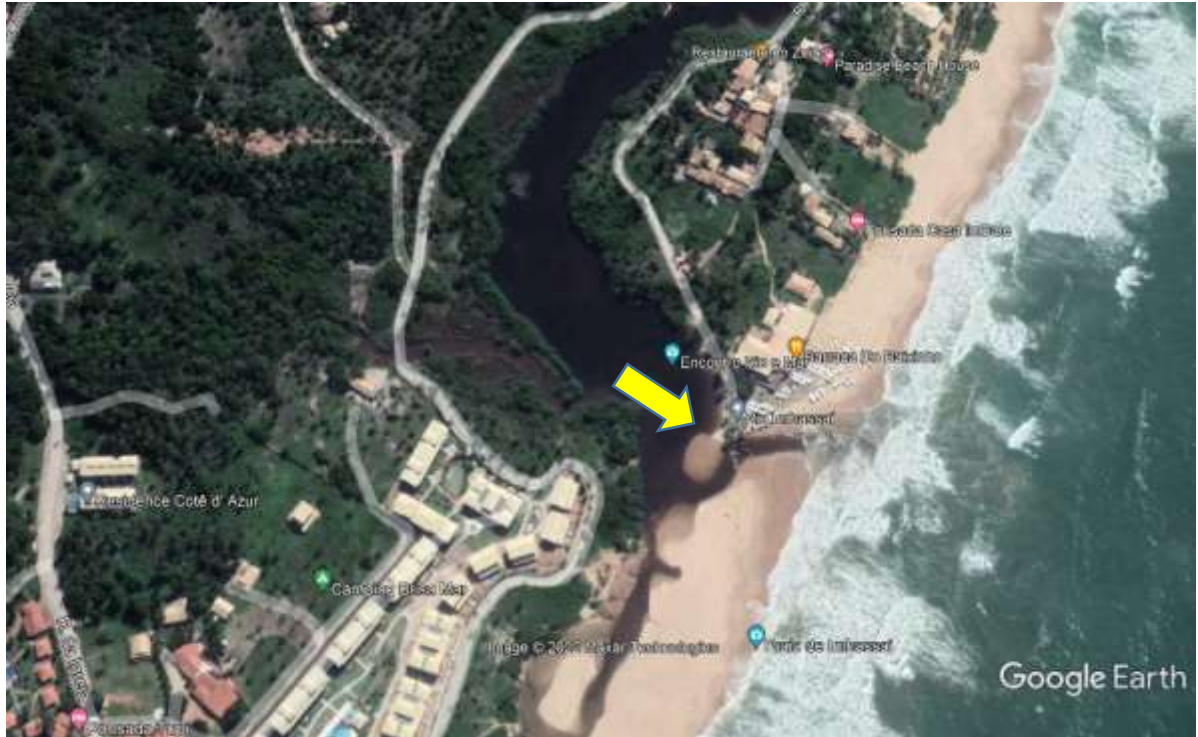


Figura 7. Visão ampliada (data de acesso ao programa Google Earth: 07/08/2022) do ponto de coleta (seta amarela) do Rio Barroso Foz.

As figuras 8, 9, 10 e 11 são fotografias tiradas, na coleta do dia 25/09/2021, dos pontos de coleta 1, 2, 3 e 4, respectivamente.



Figura 8. Foto do ponto de coleta do Rio Pojuca Manguezal

(Foto tirada em 25/09/2021).



Figura 9. Foto do ponto de coleta do Rio Pojuca Foz
(Foto tirada em 25/09/2021).



Figura 10. Foto do ponto de coleta do Rio Jacuípe Foz
(Foto tirada em 25/09/2021)



Figura 11. Foto do ponto de coleta do Rio Barroso Foz (Foto tirada em 25/09/2021)

4.2. Coleta das amostras de águas fluviais

Nos dias 16/07/2022 e 20/08/2022, amostras de água dos Rios Pojuca, Jacuípe e Barroso também foram coletadas, nos mesmos pontos de coleta dos sedimentos, ou seja, nas margens dos rios e em uma profundidade de 10 cm. Estas amostras foram coletadas em frascos de polietileno previamente descontaminados em banho de HNO_3 a 10 % (v/v) e abundantemente enxaguados com água ultrapura (condutividade elétrica de $0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$) obtida de uma unidade de purificação por osmose reversa da marca Gehaka (Brasil), modelo OS10 LX.

No local das amostragens, os frascos de polietileno eram ambientados com a água dos rios. Somente após essa etapa de ambientação, os frascos de polietileno eram preenchidos (aproximadamente 500 mL) com água fluvial para posterior determinação de pH. Essas determinações de pH foram realizadas em laboratório, utilizando um potenciômetro de bancada com eletrodo de vidro combinado e ajuste de temperatura, da marca MS TECNOPON (Brasil), modelo mPA210. Antes das medidas de pH, o potenciômetro era calibrado com tampões em pH $4,00 \pm 0,02$; $7,00 \pm 0,002$ e $10,01 \pm 0,02$, da marca Êxodo Científica (Brasil).

4.3. Preparo das amostras de sedimentos

As amostras de sedimentos foram transferidas dos sacos plásticos para travessas de vidro Pyrex (resistente ao aquecimento) e secas em estufa com circulação e renovação de ar da marca SOLAB (Brasil), modelo SL 102/480, por 72 h a 60 °C. Posteriormente, os sedimentos foram peneirados em malha de 2,0 mm e acondicionadas em recipientes de polietileno, para o subsequente processo de quarteamento, no qual a totalidade das amostras de sedimentos era espalhada em uma superfície, na forma de um círculo, com posterior divisão em quatro partes. Dessas quatro partes, duas eram removidas e as outras duas novamente reunidas com o subsequente espalhamento na forma de um círculo. Este novo círculo era dividido em quatro, sendo duas delas removidas e as outras duas reunidas. Esse procedimento foi repetido até que uma massa de aproximadamente 50 g fosse obtida, a qual foi armazenada em recipientes menores de polietileno.

Todos os frascos de polietileno citados nesta seção foram previamente descontaminados em banho de HNO₃ a 10% (v/v) por 24 h e posteriormente lavados com água ultrapura.

4.3.1. Caracterização das amostras de sedimentos

Devido à semelhança entre as amostras coletadas nas cinco campanhas de amostragem, apenas as amostras coletadas no dia 25/09/2021 foram submetidas à caracterização por microscopia eletrônica de varredura, espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho com transformada de Fourier e análise térmica. Adicionalmente, todas as 20 amostras de sedimentos foram submetidas a peneiramento em malha de 0,045 mm (peneira confeccionada com aço inoxidável), no intuito de verificar, se além de partículas arenosas (diâmetros entre 2,0 e 0,02 mm), as amostras de sedimento também eram constituídas de partículas siltosas (diâmetros entre 0,02 e 0,002 mm) e argilosas (diâmetro < 0,002 mm).

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Campus de Vitória-ES, no laboratório multiusuário LUCCAR (Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins).

Para essas análises, as partículas de sedimentos foram cobertas com uma fina camada de ouro e submetidas à incidência de um feixe de elétrons acelerados a partir de um filamento de tungstênio sob uma diferença de potencial de 20 kV. Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol (Japão), modelo JSM6610LV.

A análise térmica das amostras de sedimentos foi feita na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (Belo Horizonte – MG). O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu (Japão), modelo DTG-60, utilizando cadinho de alumina, atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Para a realização dessas análises, massas de amostra entre 2 e 3 mg foram aquecidas de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por sua vez, as análises por espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas no Laboratório Instrumental GPLAB/SETEC/SR/PF/BA, nas dependências da Polícia Federal (Salvador-BA). Para tanto, empregou-se um espectrofotômetro de absorção molecular na região do infravermelho da marca Perkin Elmer (Estados Unidos da América), modelo Spectrum Two, o qual foi operado na faixa espectral de 4000 a 650 cm^{-1} . As análises foram conduzidas no modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*).

4.3.2. Extração e quantificação de metais biodisponíveis

Para quantificar as concentrações biodisponíveis de cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco, empregou-se um procedimento descrito na literatura (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006), no qual aproximadamente 2 g de cada amostra de sedimento foram transferidos para erlenmeyers de 125 mL. Posteriormente, foram adicionados 50,00 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (preparada a partir de HCl 37%, m/m, da marca Merck – Alemanha), prosseguindo-se com agitação mecânica em um agitador horizontal (marca Quimis, modelo Q225M), por 2 h a 200 rpm. Em seguida, filtrou-se o conteúdo dos erlenmeyers em papel de filtro qualitativo e os filtrados foram armazenados em tubos Falcon a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, até as análises por espectrofotometria de absorção atômica com chama (do Inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry* – F

AAS), as quais foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (Viçosa-MG).

As soluções de HCl aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizadas nas extrações da fração biodisponível de cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco eram padronizadas após o preparo. Para tanto, as soluções de HCl eram tituladas (em triplicata) com solução de NaOH (NEON, Brasil) previamente padronizada com biftalato de potássio.

As análises por F AAS foram realizadas em triplicata e com o uso de branco analítico. O espectrofotômetro utilizado foi da marca Agilent (Austrália), modelo 240 FS, e a chama utilizada foi a de ar-acetileno, sendo a vazão de 10 L min^{-1} para o ar comprimido e 2 L min^{-1} para o acetileno. A faixa de concentração para as curvas de calibração de Cd, Cu e Zn foi de $0,2$ a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que, para Mn, Ni e Pb, a faixa de concentração foi de $0,5$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. Além disso, em todas as análises, utilizou-se uma lâmpada de deutério para a correção da radiação de fundo. A tabela 2 lista os comprimentos de onda selecionados para as quantificações de cada um dos seis analitos.

Tabela 2. Comprimentos de onda para as quantificações de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por F AAS.

Analito	Comprimentos de onda (nm)
Cd	228,8
Cu	324,8
Mn	279,5
Ni	352,5
Pb	217,0
Zn	213,9

Todas as vidrarias e tubos Falcon utilizados nos procedimentos descritos nesta seção e na próxima foram previamente descontaminados em banho de HNO_3 a 10% (v/v) por 24 horas com posterior enxague em água ultrapura, a qual também foi obtida da unidade de purificação por osmose reversa previamente descrita na seção 4.2.

4.3.3. Construção das isotermas de adsorção

No intuito de estimar as capacidades adsorptivas, bem como elucidar os mecanismos de adsorção dos analitos investigados nos sedimentos, procedeu-se à construção de isotermas para os elementos cádmio, níquel e zinco. Assim como para a extração dos metais trocáveis, todas as vidrarias e tubos Falcon utilizados na construção das isotermas foram previamente descontaminados em HNO₃ 10% (v/v) e enxaguados em água ultrapura. Entretanto, para a construção das isotermas de adsorção de Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺, utilizou-se, apenas, o sedimento da foz do Rio Jacuípe, coletado na primeira campanha de amostragem, no dia 25/09/2021, devido à semelhança entre as amostras coletadas nos quatro pontos de amostragem.

Para a construção da isoterma do cobre, preparou-se uma solução concentrada de íons cúpricos (100 mg L⁻¹) a partir do sal nitrato de cobre II trihidratado P.A. (Cu(NO₃)₂.3H₂O), da marca Dinâmica, grau de pureza mínimo de 98% (m/m). Partindo dessa solução a 100 mg L⁻¹, foram preparados 250,00 mL de soluções diluídas nas concentrações de 1, 4, 7, 10, 13, 16 e 20 mg L⁻¹ (valores de pH entre 5 e 6), as quais foram adicionadas a erlenmeyers contendo aproximadamente 50 mg de sedimento. Logo após o preparo das sete soluções de Cu²⁺, os valores de pH das mesmas foram medidos conforme descrito para as medidas de pH das amostras de água de rio (seção 4.2). O procedimento foi feito em triplicata e com o uso de brancos analíticos. Posteriormente, as misturas foram agitadas mecanicamente por 60 minutos a 200 rpm, filtradas em papel de filtro qualitativo, acidificadas até pH < 2, adicionando-se algumas gotas de HNO₃ 65% (m/m), e armazenadas em tubos Falcon (4 °C) até as análises por F AAS. As condições em que os sobrenadantes foram analisados foram as mesmas já descritas na seção 4.3.2.

O mesmo procedimento utilizado para a construção da isoterma do cobre foi empregado para a obtenção das isotermas de níquel e zinco. Entretanto, para essas duas últimas isotermas, houve a utilização dos seguintes sais (marca Dinâmica) para o preparo da solução a 100 mg L⁻¹ de Ni²⁺ e Zn²⁺, respectivamente: nitrato de níquel hexahidratado P.A. (Ni(NO₃)₂.6H₂O), grau de pureza variando de 98 a 102% (m/m) e nitrato de zinco hexahidratado P.A. (Zn(NO₃)₂.6H₂O) com grau de pureza variando de 96 a 103% (m/m).

4.4. Descarte dos resíduos gerados nesta dissertação

Todos os resíduos líquidos (soluções contendo Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e/ou Zn^{2+}) gerados dos procedimentos de extração da fração biodisponível dos elementos metálicos a partir das amostras de sedimentos, bem como das etapas de obtenção das isotermas de adsorção, foram descartados em bombonas de plástico de 60 L de capacidade, as quais foram previamente disponibilizadas pelo Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Campus I, da Universidade do Estado da Bahia. Os resíduos líquidos acumulados nessas bombonas são periodicamente recolhidos e enviados para a empresa CETREL S/A, empresa especializada no tratamento de efluentes químicos, localizada no município de Camaçari-BA.

Por sua vez, os resíduos sólidos (partículas de sedimentos e papéis de filtro contendo essas partículas), advindos da realização desta dissertação, foram descartados em lixo comum. Este tipo de descarte foi possível, porque não havia concentrações significativas de poluentes nesses resíduos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos sedimentos

Todas as 20 amostras de sedimentos, coletadas ao longo das cinco amostragens, foram peneiradas em malha de 2,0 e 0,045 mm. Pela peneira de 2,0 mm, passou toda a massa de sedimento previamente seca a 60 °C (aproximadamente 2 kg), ficando retidos somente fragmentos maiores de rocha, folhas e pedaços de caules. Por sua vez, as tentativas de peneiramento das amostras de sedimentos, através da malha de 0,045 mm, não resultaram em nenhuma quantidade de massa perceptível.

Os resultados descritos no parágrafo anterior revelam que, em termos práticos, a totalidade das partículas constituintes das amostras de sedimentos encontrou-se na faixa granulométrica arenosa (2,0 mm a 0,02 mm). Segundo GROTZINGER & JORDAN (2013), em sedimentos arenosos, há uma predominância muito elevada do mineral quartzo (SiO_2) e, em menor escala, de minerais pertencentes ao grupo dos

feldspatos. Corroborando esta afirmação, PEREIRA et al. (2017) observaram que sedimentos arenosos (> 98%, m/m) do trecho do Rio São Francisco, entre as cidades de Juazeiro-BA e Petrolina-PE, continham predominância altíssima do mineral quartzo.

Partículas da fração areia tendem a apresentar capacidades adsorptivas restritas devido a áreas superficiais relativamente baixas. Como discutido posteriormente, essa expectativa foi confirmada nos resultados advindos da extração da fração trocável, bem como das isoterms de adsorção.

As análises por microscopia eletrônica de varredura, absorção molecular no infravermelho e análise térmica foram realizadas somente para as amostras de sedimentos coletadas no dia 25/09/2021. Os sedimentos das outras quatro campanhas amostrais (04/12/2021, 08/03/2022, 28/05/2022 e 09/07/2022) não foram submetidos às análises de caracterização, porque a cor e a granulometria mantiveram-se muito constantes em todas as vinte amostras. No que se refere à cor dos sedimentos, destaca-se uma coloração creme sem porções significativas de partículas escuras (Figura 12), muito típica de materiais arenosos com teores negligenciáveis de constituintes orgânicos.



Figura 12. Aspecto visual comum a todas as amostras de sedimento.

As figuras 13, 14, 15 e 16 contêm os espectros advindos das análises por infravermelho das amostras de sedimentos dos pontos de coleta Rio Pojuca Manguezal, Rio Pojuca Foz, Rio Jacuípe Foz e Rio Barroso Foz, respectivamente.



Figura 13. Espectro de infravermelho de sedimentos do 1º ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) (Coleta de 25/09/2021)

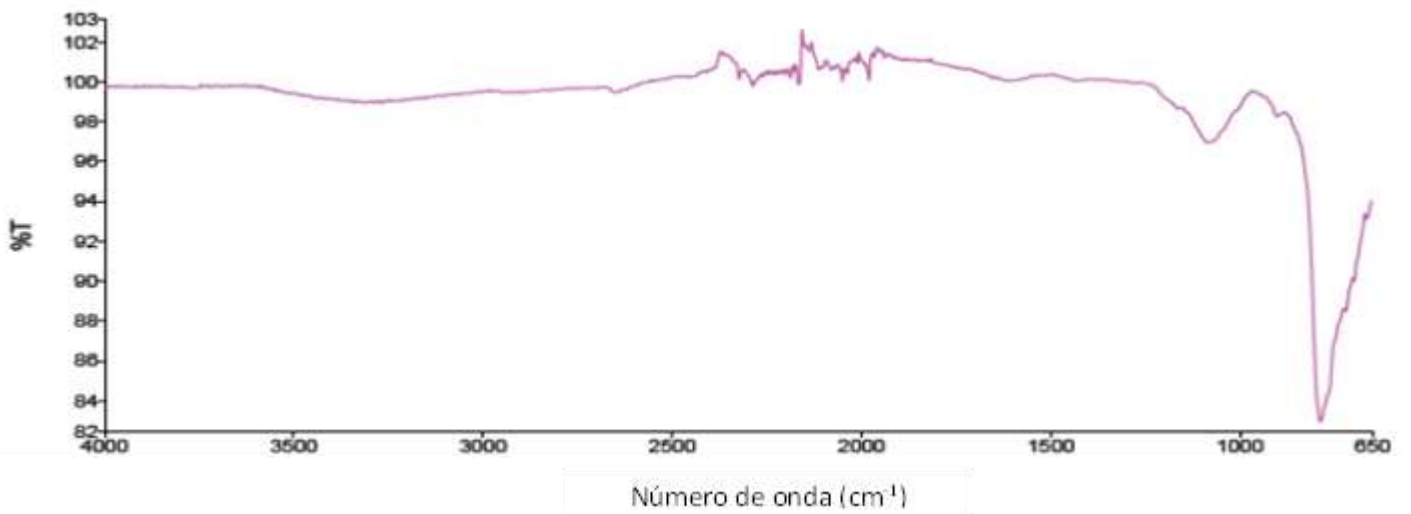


Figura 14. Espectro de infravermelho de sedimentos do 2º ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) (Coleta de 25/09/2021)

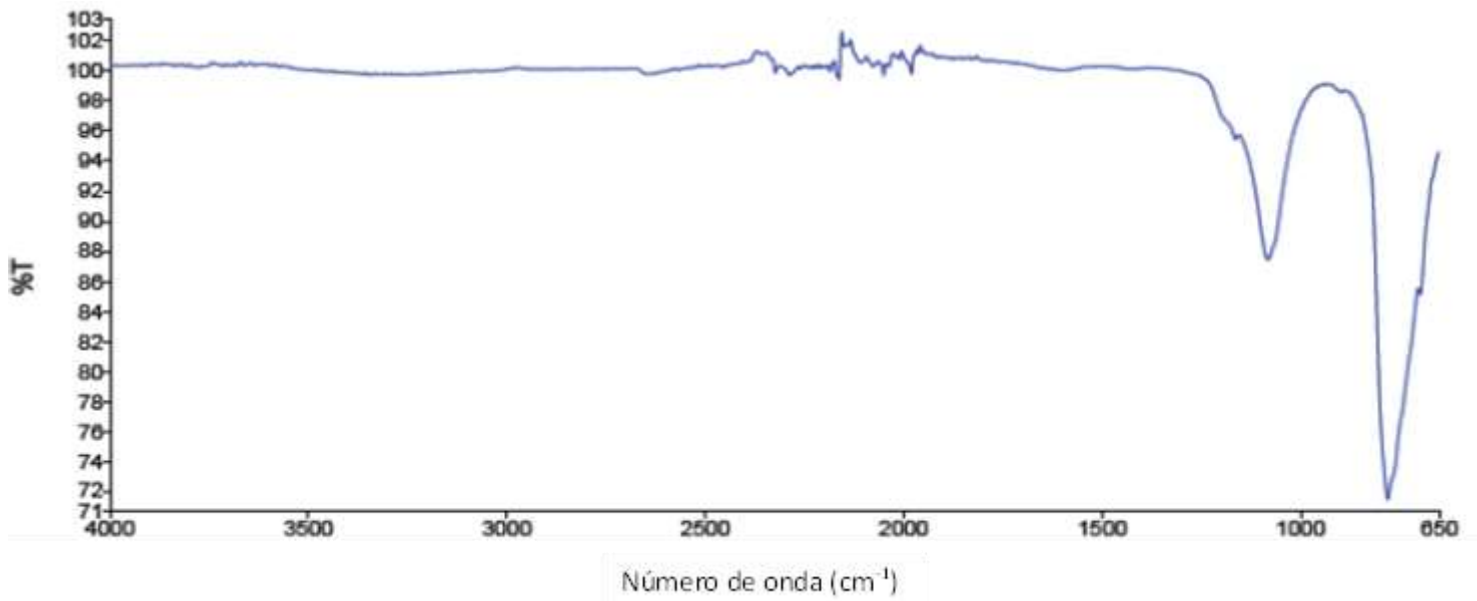


Figura 15. Espectro de infravermelho de sedimentos do 3º ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) (Coleta de 25/09/2021)



Figura 16. Espectro de infravermelho de sedimentos do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz) (Coleta de 25/09/2021)

Conforme indicado nos quatro espectros de infravermelho (Figuras 13-16), há similaridades elevadas entre eles, ressaltando, praticamente, a ausência de bandas, na faixa espectral de 4000 cm^{-1} até aproximadamente 1200 cm^{-1} . Assim, pode-se inferir que todas as amostras de sedimentos analisadas continham teores de compostos orgânicos não detectáveis pelo espectrofotômetro de absorção molecular no infravermelho, que foi utilizado nesta dissertação, corroborando os dados termogravimétricos mostrados posteriormente.

Todas as amostras de sedimentos apresentaram bandas devidas às ligações Si-O-Si (1100 a 1000 cm^{-1}) (ENGEL et al., 2012) com transmitâncias variando entre 86 e 98%. As amostras de sedimento também revelaram uma banda entre 825 e 650 cm^{-1} , cujas transmitâncias variaram de aproximadamente 72% (Rio Jacuípe Foz) a 82% (Rio Pojuca Foz). Bandas no referido intervalo espectral podem ser atribuídas a ligações Si-OH, que, segundo ENGEL et al. (2012), são identificadas entre 900 e 810 cm^{-1} . Esta atribuição está coerente com a ocorrência predominante de minerais silicatados em sedimentos de regiões litorâneas, como os estuários, corroborando mais uma vez os dados TG.

Em um trabalho realizado no Rio Jacuípe (PEREIRA et al., 2012), durante os anos de 2007 e 2008, sedimentos também foram analisados por espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho. Neste caso, os sedimentos analisados foram coletados em um ponto a montante (aproximadamente 2 km de distância) do ponto de coleta que, nesta dissertação, recebeu o nome de Rio Jacuípe Foz. No ponto de coleta reportado por PEREIRA et al. (2012), havia uma densidade muito elevada e preservada de vegetação nativa (manguezal), de tal forma que era visível, nos sedimentos, uma camada marrom escuro característica de concentração alta de matéria orgânica. Ao contrário do espectro de infravermelho obtido da análise dos sedimentos do Rio Jacuípe contidos nesta dissertação (Figura 15), aquele reportado por PEREIRA et al. (2012) revelou grande diversidade de bandas em regiões espectrais características de muitos grupos funcionais orgânicos. Essa comparação evidencia o quão heterogêneos podem ser os sedimentos fluviais, mesmo considerando pontos de coleta próximos.

As figuras de 17 a 28 foram obtidas das análises por microscopia eletrônica de varredura das quatro amostras de sedimentos coletadas no dia 25/09/2021. As figuras 17 a 19 referem-se à amostra de sedimento advinda do 1º ponto de coleta (Rio Pojuca

Manguezal), ao passo que as figuras 20 a 22 aos sedimentos do 2° ponto de coleta (Rio Pojuca Foz). Por sua vez, as figuras 23 a 25 são as micrografias obtidas das análises dos sedimentos coletados no 3° ponto (Rio Jacuípe Foz) e as figuras 26 a 28 são as micrografias dos sedimentos coletados no 4° ponto (Rio Barroso Foz).

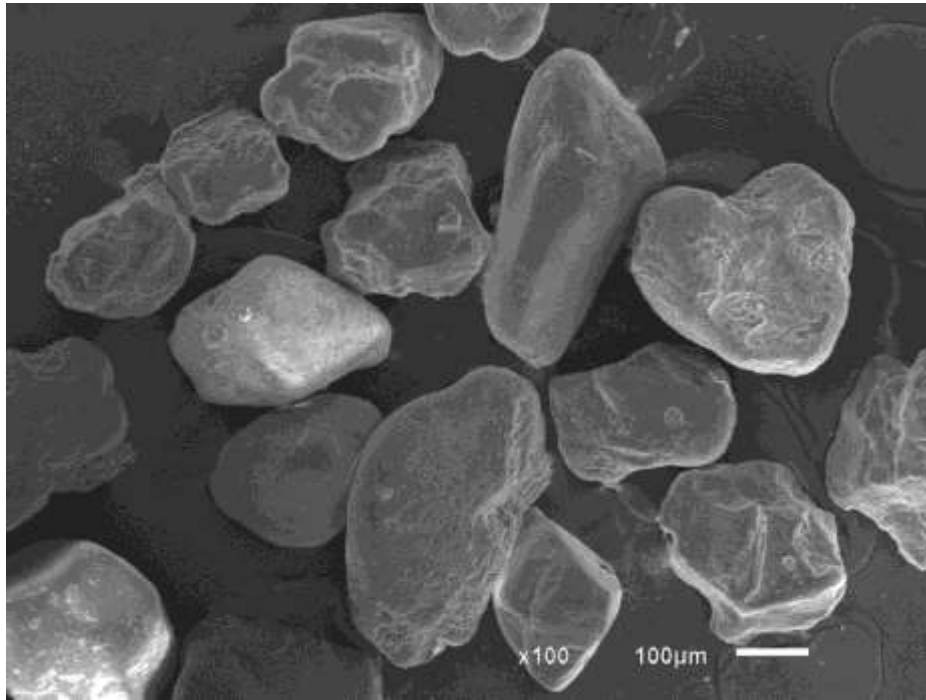


Figura 17. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 1° ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) com 100X de magnificação.

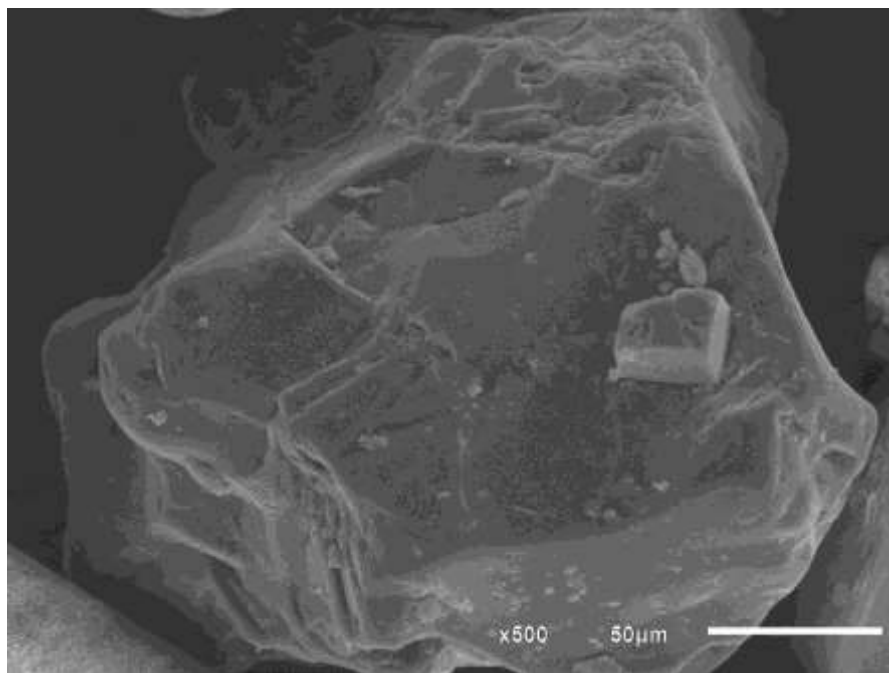


Figura 18. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 1° ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) com 500X de magnificação.

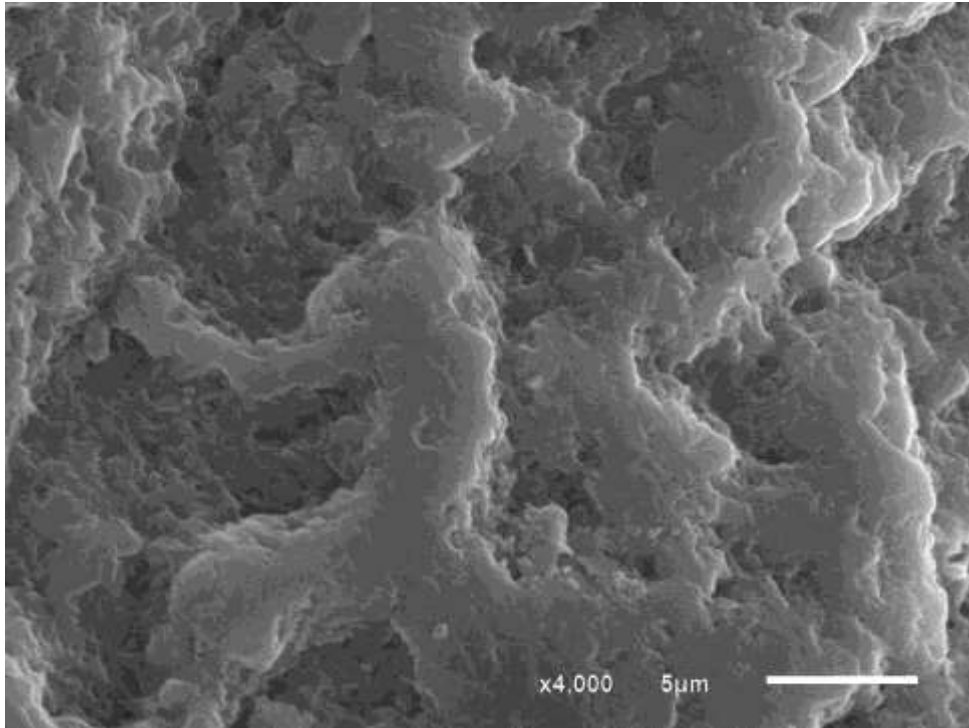


Figura 19. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 1º ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) com 4000X de magnificação.

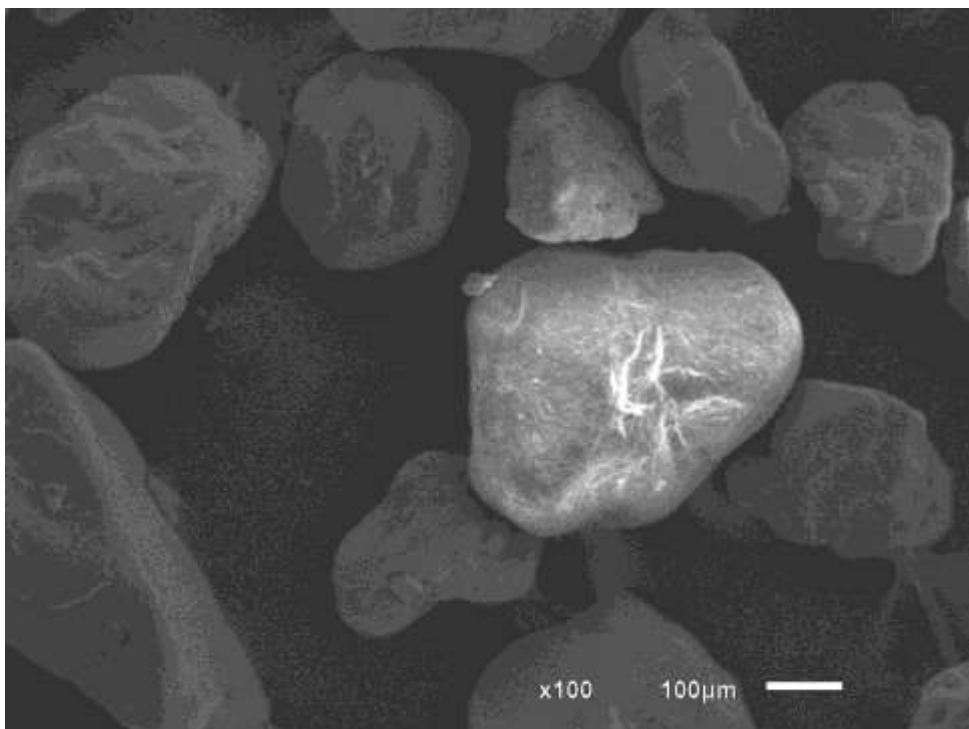


Figura 20. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 2º ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) com 100X de magnificação.

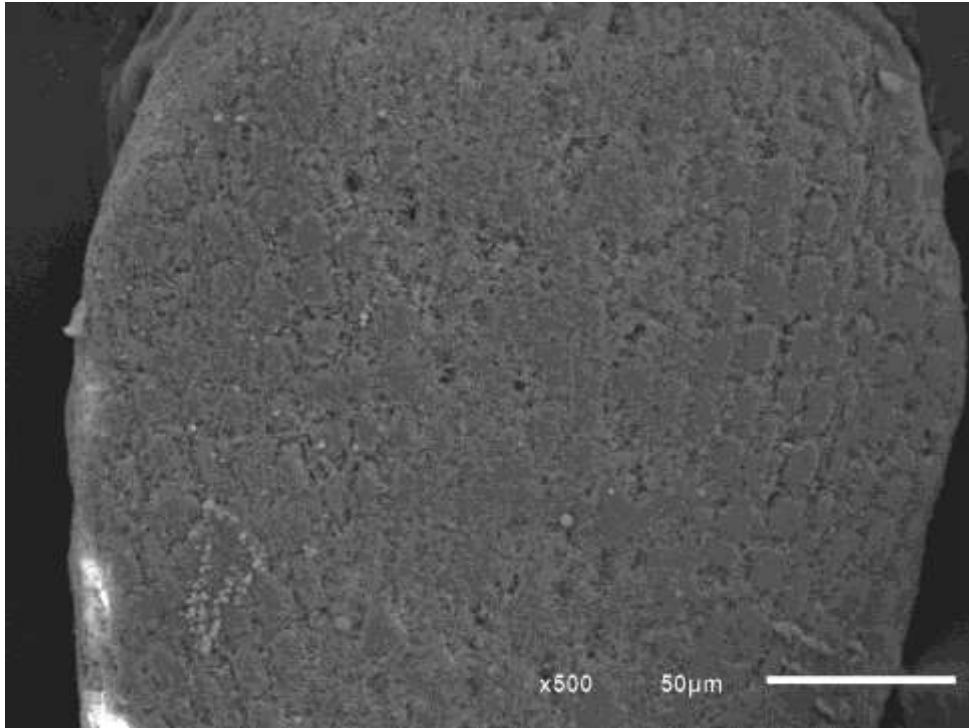


Figura 21. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 2º ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) com 500X de magnificação.

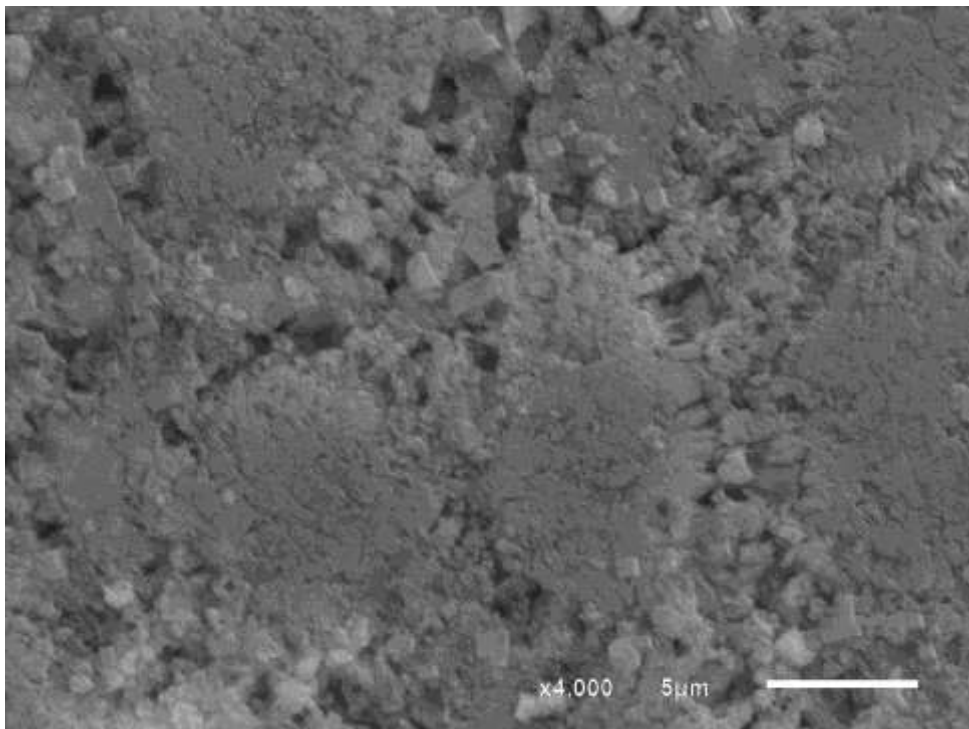


Figura 22. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 2º ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) com 4000X de magnificação.

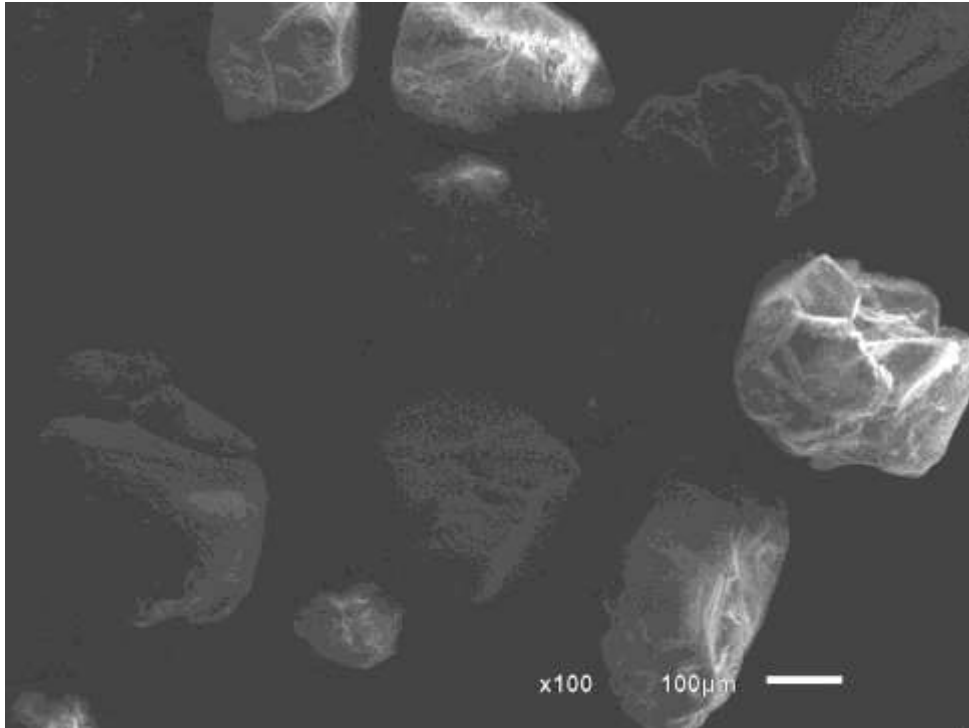


Figura 23. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 3º ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) com 100X de magnificação.

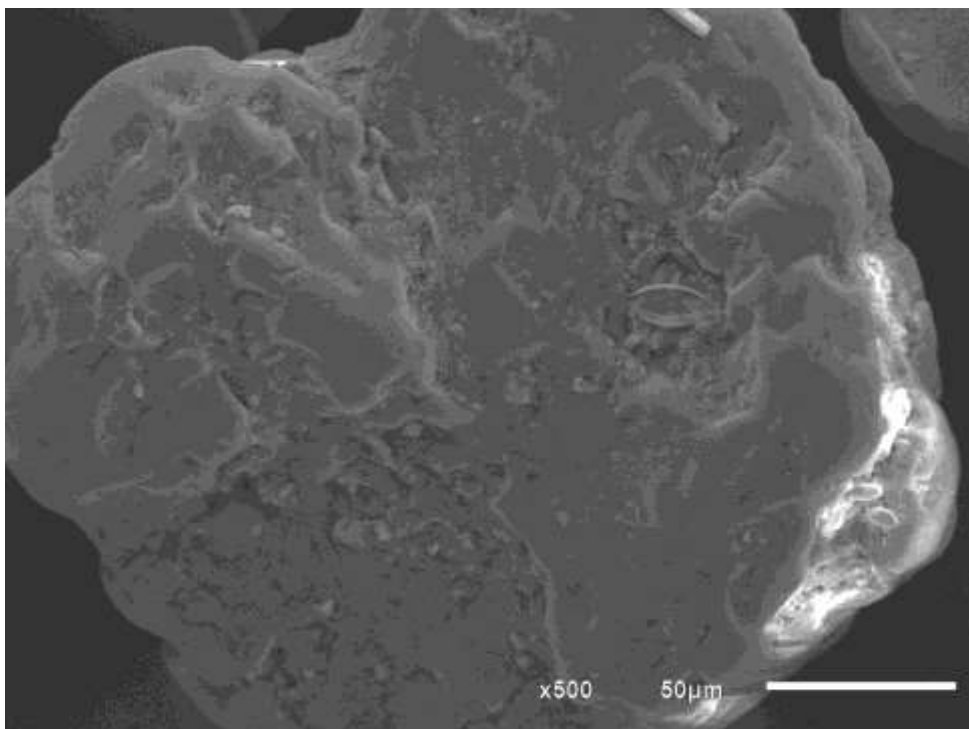


Figura 24. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 3º ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) com 500X de magnificação.

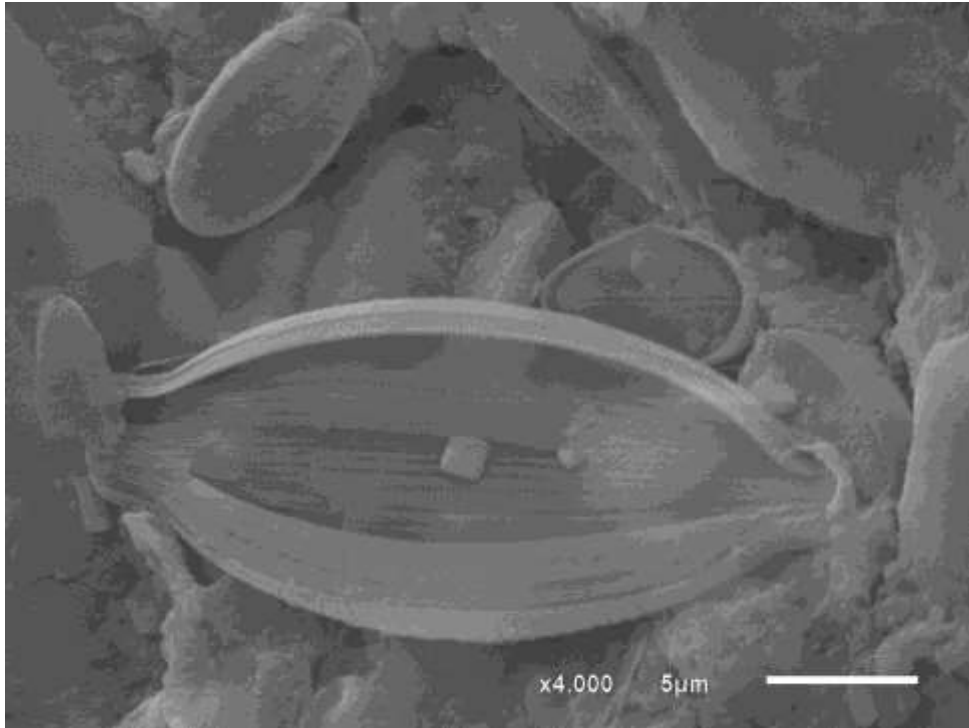


Figura 25. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 3º ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) com 4000X de magnificação.

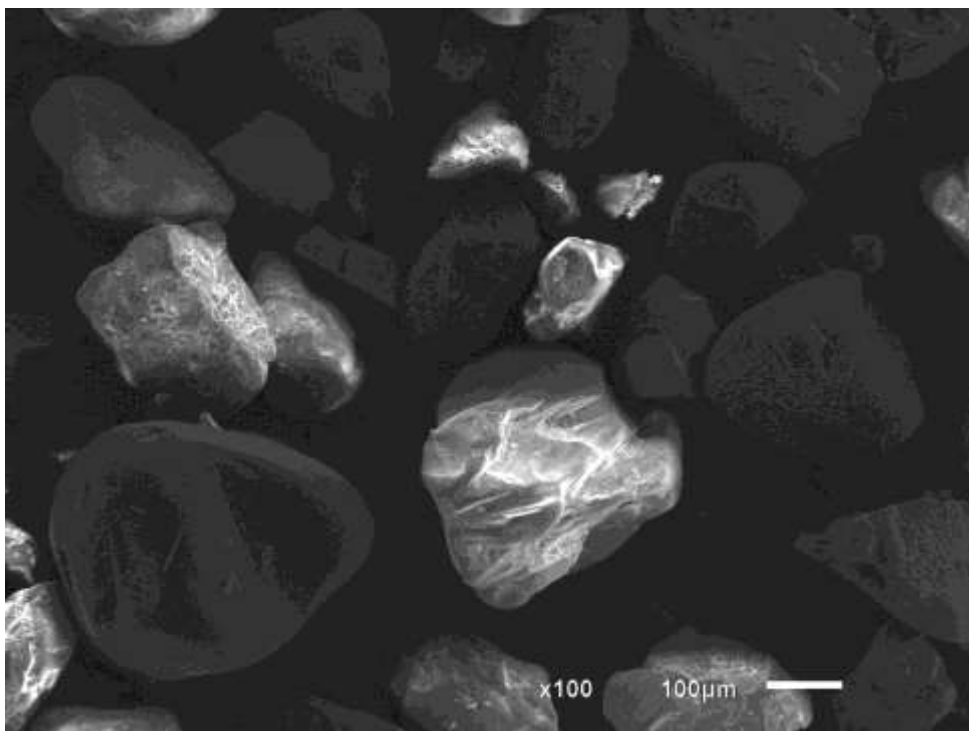


Figura 26. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz) com 100X de magnificação.

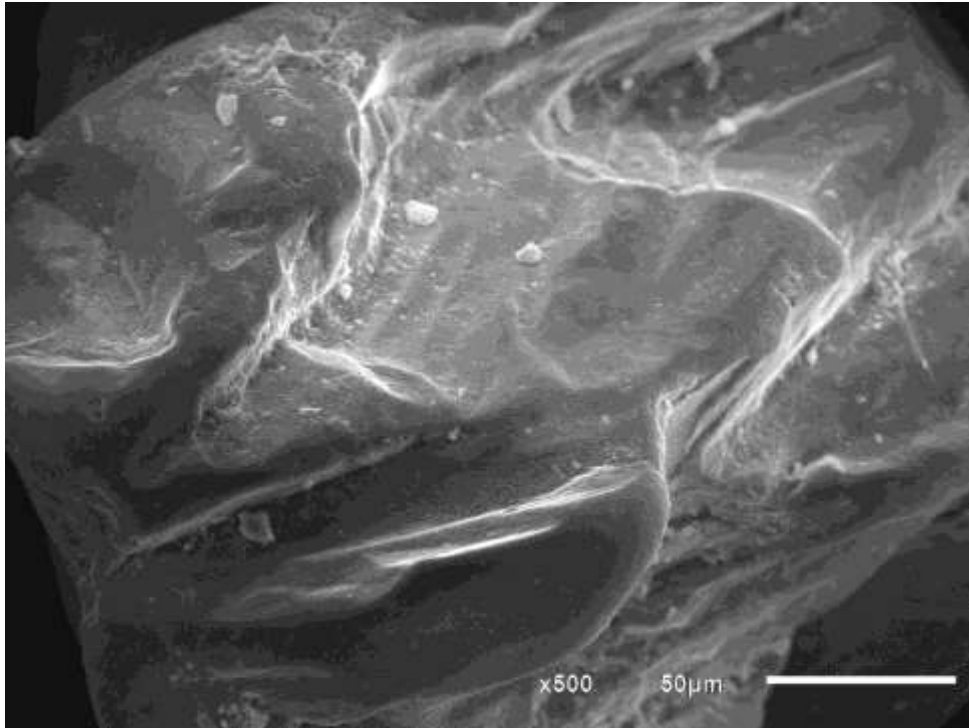


Figura 27. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz) com 500X de magnificação.

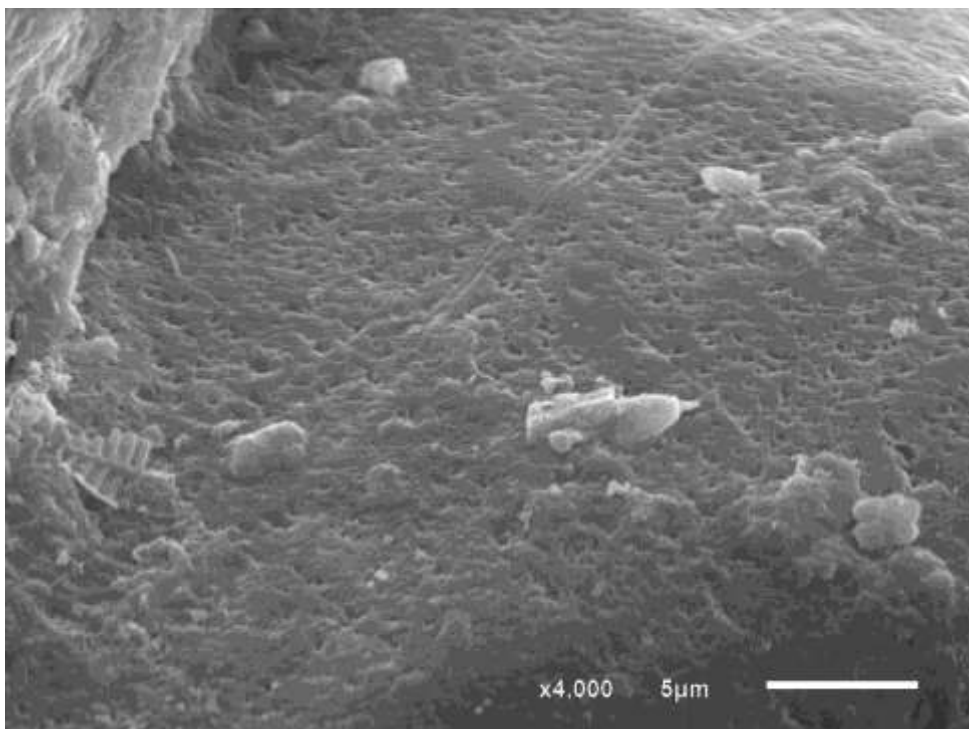


Figura 28. Micrografia de partículas de sedimento (coletado no dia 25/09/2021) do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz) com 4000X de magnificação.

As micrografias apresentadas nas figuras 17, 20, 23 e 26, referentes à magnificação de 100X, mostram heterogeneidade elevada, tanto no tamanho, quanto no formato das partículas de sedimentos. Esta heterogeneidade está coerente com as regiões fluviais de desembocadura. Perto das fozes, a declividade do terreno é baixa e isto diminui a velocidade de fluxo da água (GROTZINGER & JORDAN, 2013), permitindo que haja uma deposição muito representativa (tamanhos e formatos diversos) dos sedimentos trazidos do interior do continente.

Os sedimentos, conforme discutido previamente, são os produtos primários obtidos do intemperismo físico, químico e/ou biológico das estruturas inicialmente coesas das rochas. Entre os minerais, que são os constituintes das rochas, os silicatados são muito comuns. Esses minerais são classificados como polímeros inorgânicos, cuja unidade monomérica compreende os tetraedros de silício e oxigênio (SiO_4^{4-}), que podem compartilhar de zero a quatro átomos de oxigênio com os tetraedros adjacentes (PASTORE, 2002).

De acordo com o grau de compartilhamento dos tetraedros adjacentes em relação aos seus átomos de oxigênio, os minerais silicatados são classificados em: nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos (com três ou seis tetraedros por estrutura cíclica), inossilicatos, filossilicatos e tectossilicatos. Assim, nos nesossilicatos, não há compartilhamento entre os átomos de oxigênio, ao passo que, nos sorossilicatos, um dos quatro átomos de oxigênio é compartilhado. Nos ciclossilicatos, cada tetraedro compartilha dois átomos de oxigênio, enquanto que, nos inossilicatos, por tetraedro, de dois a três átomos de oxigênio são compartilhados. Por sua vez, os filossilicatos e os tectossilicatos compartilham, respectivamente, três e quatro átomos de oxigênio por tetraedro (GROTZINGER & JORDAN, 2013).

Para desfazer a ligação Si-O, são necessárias quantidades substanciais de energia (Rampelotto, 2012), evidenciando que, quanto maior for o grau de compartilhamento entre os átomos de oxigênio de tetraedros de silicato adjacentes, maior será a estabilidade química dos minerais silicatados. Assim, os tectossilicatos, dos quais fazem parte o quartzo (SiO_2) e o feldspato (composição química muito variável, incluindo a albita - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), são minerais silicatados muito estáveis, não sofrendo decomposição química (GROTZINGER & JORDAN, 2013). Dessa forma, como já discutido, os leitos fluviais de regiões próximas ao litoral (região de foz) são enriquecidos com o mineral quartzo e, em menor extensão, com os minerais

classificados como feldspatos. Como os tectossilicatos passam, apenas, por desgastes físicos, esses minerais tendem a se depositar em grânulos muito diversos em tamanho e forma.

Algumas estruturas semelhantes a poros podem ser vistas nas figuras 21 (magnificação de 500X) e 22 (magnificação de 4000X). Nas demais micrografias, há uma escassez de poros e isto corrobora o cenário de partículas dotadas de capacidades adsorptivas baixas.

A figura 25 (sedimento da foz do Rio Jacuípe, magnificação de 4000X) sugere uma estrutura biológica de algum animal aquático ou de vegetal. Como consta na Revisão de Literatura, a presença de resíduos desse tipo é compatível com a natureza bastante complexa e heterogênea dos sedimentos.

As figuras 29, 30, 31 e 32 referem-se aos resultados da análise térmica das amostras de sedimentos coletadas no 1º (Rio Pojuca Manguezal), 2º (Rio Pojuca Foz), 3º (Rio Jacuípe Foz) e 4º (Rio Barroso Foz) pontos, respectivamente.

A representação gráfica presente na figura 29 evidencia uma queda de massa (aproximadamente 6,5%, m/m) a partir de aproximadamente 200 °C até 600 °C, indicando a perda de compostos voláteis ou termicamente instáveis, que podem incluir matéria orgânica e alguns carbonatos. Nas análises térmicas dos sedimentos, a temperatura foi até 600 °C, porque esta temperatura é, geralmente, a adotada para decomposição da matéria orgânica (KRUG & ROCHA, 2016).

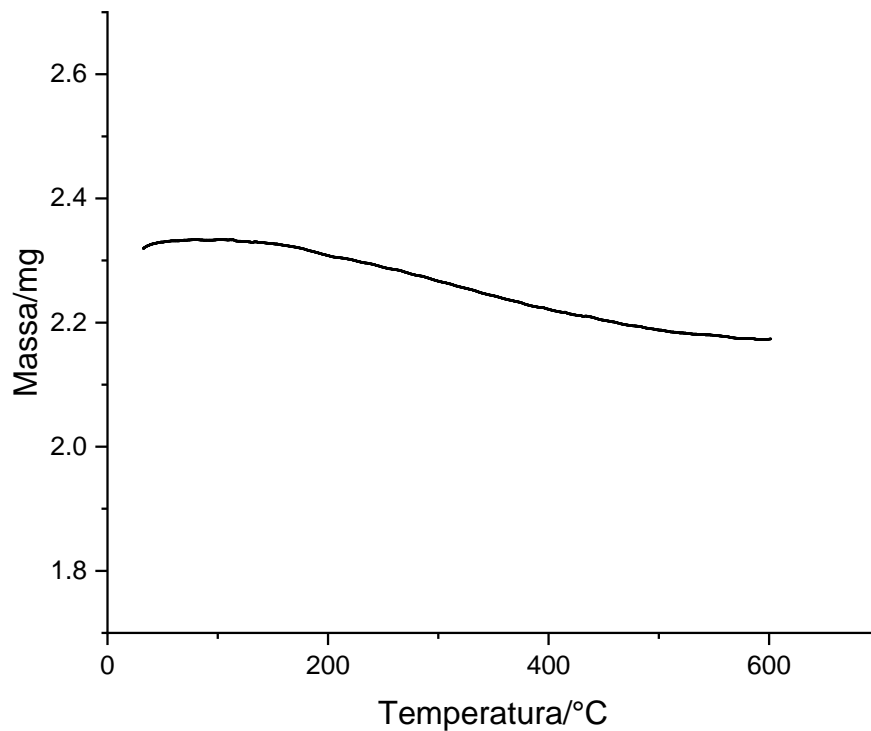


Figura 29. Representação gráfica da análise térmica de sedimentos do 1° ponto de coleta (Rio Pojuca Manguezal) (Coleta de 25/09/2021)

Deve-se notar que, desde a temperatura inicial da análise (aproximadamente 35 °C) até próximo de 60 °C, houve um aumento discreto de massa. Isto sugere a inserção de átomos de oxigênio (considerando que as análises foram feitas em atmosfera de ar sintético) nos compostos presentes nos sedimentos. Posteriormente, com o aumento progressivo da temperatura, procedeu-se a decomposição desses compostos oxidados com a consequente diminuição da massa até atingir o percentual de decréscimo mencionado de 6,5% (m/m). Considerando esta perda pequena de massa de 6,5% (m/m), percebe-se a grande predominância de compostos termicamente estáveis e/ou não voláteis nos sedimentos do ponto Rio Pojuca Manguezal. A figura 30 é a representação gráfica dos resultados da análise térmica dos sedimentos do ponto de coleta Rio Pojuca Foz.

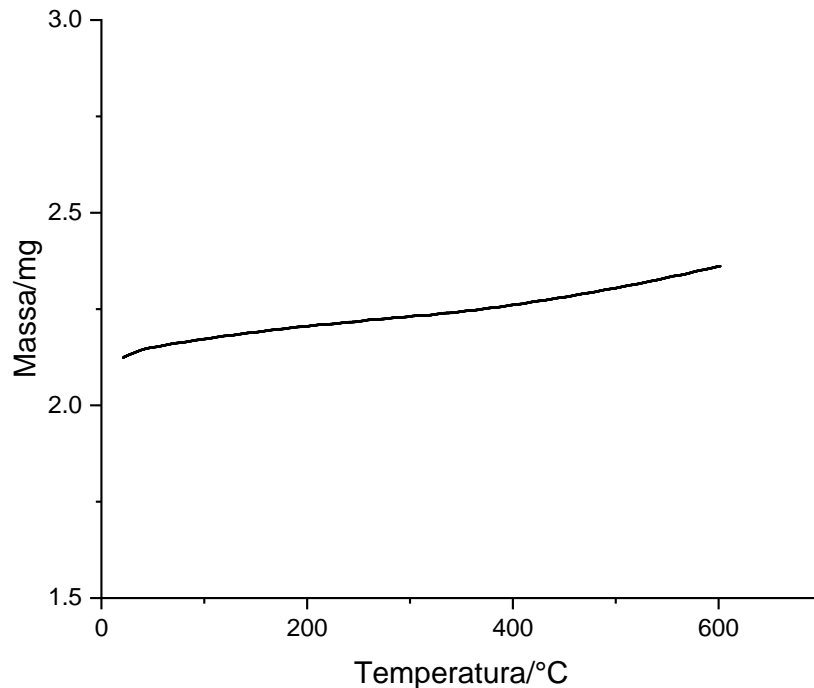


Figura 30. Representação gráfica da análise térmica de sedimentos do 2º ponto de coleta (Rio Pojuca Foz) (Coleta de 25/09/2021)

Ao contrário do que foi observado na figura 29, na figura 30 (ponto de coleta do Rio Pojuca Foz), observou-se o aumento contínuo de massa até a temperatura de 600 °C. Este aumento revela dois aspectos: i) quantidades pequenas de material volátil e/ou termicamente instável e ii) combinação mais efetiva de constituintes químicos inorgânicos com átomos de oxigênio provenientes da atmosfera de ar sintético. Entre esses constituintes inorgânicos, devem ser destacados os cátions de metais alcalinos (K^+ e Na^+) e alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), os quais formam, respectivamente, K_2O , Na_2O , CaO e MgO . A origem mais provável dos cátions supracitados é a água oceânica. Deve-se mencionar que todas as coletas foram realizadas durante a maré baixa, mas a extensão do recuo das marés pode ter variado de um ponto em relação a outro. Assim, na amostra de sedimento do 2º ponto de coleta (Rio Pojuca Foz), é provável que tenha ocorrido maior influência de água oceânica sobre as partículas de sedimentos do que no 1º ponto (Rio Pojuca Manguezal). Esta hipótese é válida, porque o 1º ponto de coleta está mais afastado da região de praia, onde o Rio Pojuca desemboca.

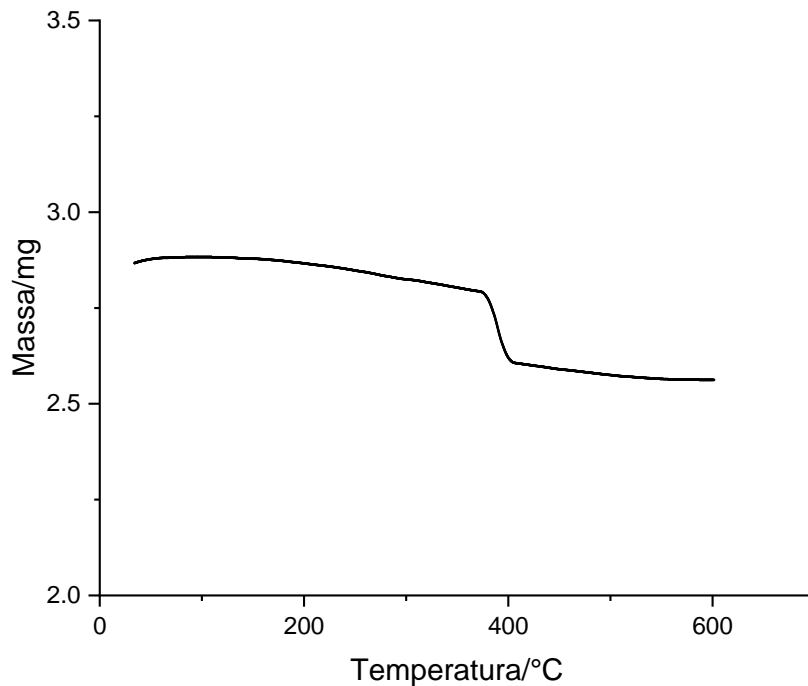


Figura 31. Representação gráfica da análise térmica de sedimentos do 3º ponto de coleta (Rio Jacuípe Foz) (Coleta de 25/09/2021)

Das quatro amostras de sedimento, a proveniente da Foz do Rio Jacuípe (Figura 31) foi a que apresentou maior teor (aproximadamente 10%, m/m) de material volátil e/ou termicamente instável. Essa redução em massa de 10% (m/m) ocorreu de forma mais abrupta por volta de 400 °C. Por sua vez, a amostra de sedimento do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz – Figura 32) exibiu queda de massa de 2,2% (m/m) até aproximadamente 520 °C, com posterior tendência de estabilização.

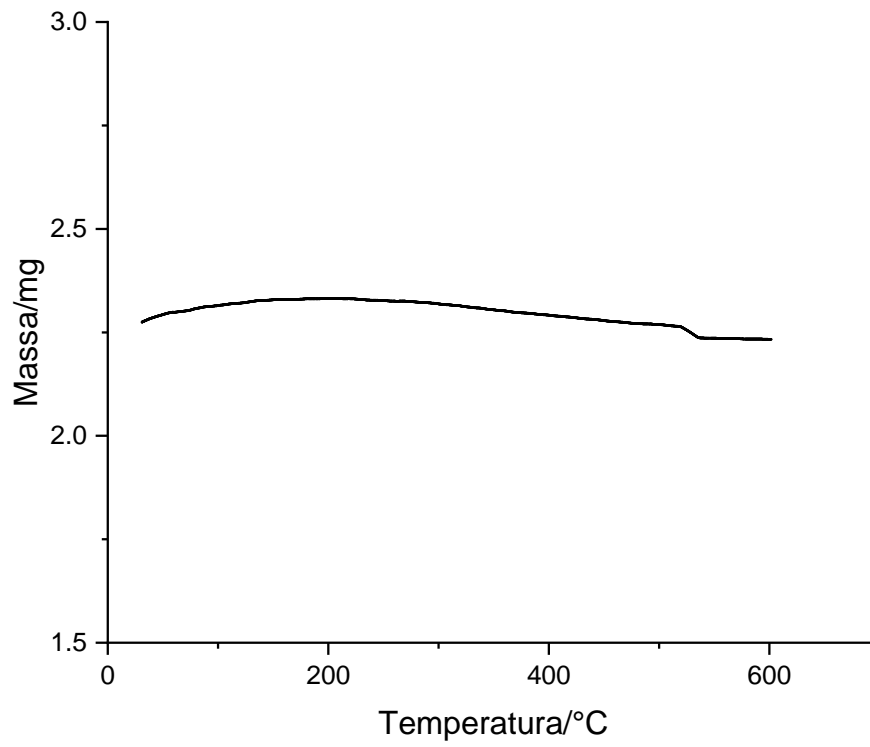


Figura 32. Representação gráfica da análise térmica de sedimentos do 4º ponto de coleta (Rio Barroso Foz) (Coleta de 25/09/2021)

5.2. Análise das amostras de água

Como discutido nas seções 5.3 e 5.4, respectivamente, as concentrações trocáveis dos cátions metálicos nos sedimentos, assim como as capacidades adsorptivas desses sedimentos frente a cátions metálicos, foram baixas. Em consequência dessas observações experimentais, optou-se por quantificar os valores de pH das amostras de água dos rios investigados nesta dissertação, no intuito de encontrar justificativas para esses resultados. Para tanto, duas amostragens de água fluvial foram conduzidas, nos quatro pontos de coleta dos sedimentos, nos dias 16/07/2022 e 20/08/2022. Deve-se ressaltar que as coletas de água fluvial para análise de pH foram realizadas em dias diferentes das coletas de sedimentos, porque não se esperava (com base em expectativas teóricas) que resultados tão baixos de concentração de metais trocáveis e, principalmente, de capacidade adsorptiva fossem obtidos. Assim, a necessidade de quantificar os valores de pH das amostras de água fluvial surgiu posteriormente às coletas dos sedimentos.

A tabela 3 lista os valores de pH de amostras de água dos Rios Pojuca, Jacuípe e Barroso, nos mesmos pontos de coleta dos sedimentos, os quais se encontram dentro da faixa de pH que ocorre naturalmente nos corpos hídricos.

Tabela 3. Valores de pH de amostras de água dos Rios Pojuca, Jacuípe e Barroso nos mesmos pontos de coleta dos sedimentos.

Ponto de Coleta	pH (coleta de 16/07/2022)	pH (coleta de 20/08/2022)
Pojuca Manguezal	7,35	7,18
Pojuca Foz	7,13	7,17
Jacuípe Foz	8,23	8,22
Barroso Foz	6,56	7,23

5.3. Extração de metais biodisponíveis dos sedimentos fluviais

As concentrações biodisponíveis de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, nas amostras de sedimentos dos pontos de coleta Rio Pojuca Manguezal (Tabelas 4 e 5), Rio Pojuca Foz (Tabelas 6 e 7), Rio Jacuípe Foz (Tabelas 8 e 9) e Rio Barroso Foz (Tabelas 10 e 11), foram bem variáveis e relativamente baixas. Para cada ponto de coleta, os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão e como intervalo de confiança (nível de confiança de 95%).

Conforme informado na Parte Experimental, as extrações da fração biodisponível de cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco foram realizadas em triplicata. Contudo, os resultados revelaram, em um número considerável de amostras, discrepâncias muito acentuadas entre uma réplica em relação às outras duas. Isto é um reflexo direto da heterogeneidade das partículas de sedimentos, na granulometria $\leq 2,0$ mm. Deve-se ressaltar que a referida heterogeneidade foi constatada mesmo após todas as amostras terem sido submetidas ao procedimentos de quarteamento. A extensão dessa heterogeneidade foi visualizada pelas micrografias eletrônicas de varredura.

Então, as tabelas abaixo (Tabelas 4 a 11) foram organizadas com cálculos feitos após a desconsideração da réplica discrepante, cuja variação de valor, em relação à média das outras duas réplicas, ficou por volta dos 80 % na maioria das vezes. Mesmo desconsiderando uma das três réplicas, ainda assim, variações substanciais foram observadas para alguns dos resultados. Portanto, nesta dissertação, também se optou por apresentar os resultados na forma de intervalos de confiança, que são definidos como a faixa de valores, ao redor do resultado experimental, em que se espera encontrar (com um nível de confiança – 95% neste caso) o valor verdadeiro, ou a média populacional. A relevância estatística dos intervalos de confiança recai, justamente, em poder atribuir uma alta probabilidade (95% neste caso) de encontrar o valor verdadeiro dentro de uma faixa conhecida de valores.

Uma das formas de minimizar a dispersão entre os resultados consiste em diminuir a granulometria das partículas de sedimento, mediante a trituração das mesmas. Em última análise, quanto menores forem as partículas de sedimento, mais dessas partículas poderiam estar contidas em uma mesma massa de amostra.

Contudo, em trabalhos de natureza ambiental, como é o caso desta dissertação, triturar as partículas de sedimento não é uma opção, visto que esse procedimento comprometeria as interpretações de biodisponibilidade das espécies metálicas investigadas. Esta afirmação se justifica, porque a trituração dos sedimentos aumentaria a área de contato com o extrator HCl 0,1 mol L⁻¹, resultando em disponibilizações muito maiores que as reais para cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco. Portanto, as extrações das frações biodisponíveis de cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco foram realizadas sem etapas de trituração das amostras de sedimentos.

Tabela 4. Concentrações biodisponíveis (mg kg⁻¹) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Pojuca Manguezal. Valores expressos como média ± desvio padrão (N=2).

Data da Coleta	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
25/09/2021	<0,5*	0,38±0,0	6,77±0,07	<2,5	<2,5	2,24±0,00
04/12/2021	<0,5	0,62±0,02	11,64±0,03	<2,5	<2,5	3,413±0,003
08/03/2022	<0,5	1,824±0,035	11,22±0,10	<2,5	<2,5	3,14±0,09
28/05/2022	1,04±0,10	0,77±0,04	11,67±0,34	<2,5	<2,5	6,46±1,17
09/07/2022	<0,5	<0,75	10,580±0,005	<2,5	<2,5	4,83±0,05

*< limite de detecção do método analítico.

Tabela 5. Concentrações biodisponíveis (mg kg⁻¹) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Pojuca Manguezal. Valores expressos como intervalo de confiança (nível de confiança de 95%) (N=2).

Data da Coleta	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
25/09/2021	INC*	0,38±0,00	6,87±0,63	INC	INC	2,24±0,00
04/12/2021	INC	0,62±0,18	11,64±0,27	INC	INC	3,41±0,03
08/03/2022	INC	1,82±0,31	11,22±0,90	INC	INC	3,14±0,81
28/05/2022	1,0±0,9	0,77±0,36	11,67±3,05	INC	INC	6,46±10,51
09/07/2022	INC	INC	10,58±0,04	INC	INC	4,83±0,45

*Intervalo não calculado devido às médias terem sido inferiores aos limites de detecção.

Tabela 6. Concentrações biodisponíveis (mg kg⁻¹) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Pojuca Foz. Valores expressos como média ± desvio padrão (N=2).

Data da Coleta	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
25/09/2021	<0,5*	0,44±0,02	22,79±0,38	<2,5	<2,5	1,28±0,04
04/12/2021	<0,5	2,749±0,001	21,87±0,10	<2,5	<2,5	1,61±0,04
08/03/2022	<0,5	1,62±0,07	21,80±0,18	<2,5	<2,5	1,045±0,054
28/05/2022	0,78±0,05	<0,75	14,70±0,63	<2,5	<2,5	5,06±1,97
09/07/2022	<0,5	<0,75	22,44±0,63	<2,5	<2,5	3,94±0,02

*< limite de detecção do método analítico.

Tabela 7. Concentrações biodisponíveis (mg kg⁻¹) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Pojuca Foz. Valores expressos como intervalo de confiança (nível de confiança de 95%) (N=2).

Data da Coleta	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
25/09/2021	INC*	0,44±0,18	22,79±3,41	INC	INC	1,28±0,36
04/12/2021	INC	2,749±0,009	21,87±0,90	INC	INC	1,61±0,36
08/03/2022	INC	1,62±0,63	21,80±1,62	INC	INC	1,045±0,49
28/05/2022	0,78±0,45	INC	14,70±5,66	INC	INC	5,06±17,69
09/07/2022	INC	INC	22,44±5,66	INC	INC	3,94±0,18

*Intervalo não calculado devido às médias terem sido inferiores aos limites de detecção.

Tabela 8. Concentrações biodisponíveis (mg kg⁻¹) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Jacuípe Foz. Valores expressos como média ± desvio padrão (N=2).

Data da Coleta	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
25/09/2021	<0,5*	0,37±0,02	<LD	<2,5	<2,5	0,95±0,09
04/12/2021	<0,5	0,57±0,02	0,54±0,04	<2,5	<2,5	1,77±0,09
08/03/2022	<0,5	1,60±0,04	1,022±0,001	<2,5	5,94±0,84	2,01±0,07
28/05/2022	<0,5	1,01±0,09	0,94±0,33	<2,5	<2,5	24,97±1,72
09/07/2022	<0,5	<0,75	1,355±0,039	<2,5	<2,5	5,13±0,49

*< limite de detecção do método analítico.

Tabela 9. Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Jacuípe Foz. Valores expressos como intervalo de confiança (nível de confiança de 95%) (N=2).

Data da Coleta	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
25/09/2021	INC*	0,37±0,18	INC	INC	INC	0,95±0,81
04/12/2021	INC	0,57±0,18	0,54±0,36	INC	INC	1,77±0,81
08/03/2022	INC	1,60±0,36	1,022±0,009	INC	5,94±7,54	2,01±0,63
28/05/2022	INC	1,01±0,81	0,94±2,96	INC	INC	24,97±15,45
09/07/2022	INC	INC	1,355±0,35	INC	INC	5,13±4,40

*Intervalo não calculado devido às médias rem sido inferiores aos limites de detecção.

Tabela 10. Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Barroso Foz. Valores expressos como média \pm desvio padrão (N=2).

Data da Coleta	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
25/09/2021	<0,5*	0,695±0,019	0,39±0,28	<2,5	<2,5	2,00±0,30
04/12/2021	<0,5	0,32±0,02	0,09±0,10	<2,5	<2,5	3,66±0,72
08/03/2022	<0,5	1,397±0,035	2,18±0,12	<2,5	<2,5	2,03±0,10
28/05/2022	<0,5	<0,75	1,49±0,09	<2,5	<2,5	5,68±0,37
09/07/2022	<0,5	0,86±0,02	5,93±0,14	<2,5	<2,5	3,72±0,29

*< limite de detecção do método analítico.

Tabela 11. Concentrações biodisponíveis (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimentos do ponto de coleta Rio Barroso Foz. Valores expressos como intervalos de confiança (nível de confiança de 95%) (N=2).

Data da Coleta	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
25/09/2021	INC*	0,695±0,171	0,39±2,51	INC	INC	2,00±2,69
04/12/2021	INC	0,32±0,18	0,09±0,90	INC	INC	3,66±6,46
08/03/2022	INC	1,397±0,31	2,18±1,08	INC	INC	2,03±0,90
28/05/2022	INC	INC	1,49±0,81	INC	INC	5,68±3,32
09/07/2022	INC	0,86±0,18	5,93±1,26	INC	INC	3,72±2,60

*Intervalo não calculado devido às médias terem sido inferiores aos limites de detecção.

Em relação ao cádmio, no ponto de coleta Rio Pojuca Manguezal (Tabela 4), houve quantificação somente na coleta do dia 28/05/2022. Isto indica resultados ambientalmente satisfatórios quanto a esse elemento metálico altamente nocivo a todas as formas de vida. De acordo com COTTA et al. (2006) e CROMMENTUIJN et al. (2000), o nível, acima do qual a presença de cádmio deixa de ser negligenciável, e o nível máximo permissível de cádmio, em sedimentos, valem, respectivamente: 1,1 e 30 mg kg⁻¹. Assim, no ponto de coleta Rio Pojuca Manguezal, o intervalo de confiança encontrado para cádmio (Tabela 5) engloba valores superiores ao nível negligenciável. Porém, os resultados foram muitas vezes inferiores ao nível permissível, indicando uma situação ambiental ainda favorável. No ponto de coleta Rio Pojuca Foz, o elemento cádmio também foi quantificado (Tabela 6) somente na amostragem do dia 28/05/2022, porém, em concentração inferior à encontrada para o ponto Rio Pojuca Manguezal. Avaliando o intervalo de confiança (0,78±0,45, Tabela 7), observa-se que, novamente, o intervalo de confiança estabelecido engloba valores superiores ao nível negligenciável. Contudo, o nível máximo permissível não foi alcançado.

Deve-se ressaltar que o ponto de coleta Rio Pojuca Foz encontra-se à jusante do ponto Rio Pojuca Manguezal (distância aproximada de 20 a 30 metros). Este fato sugere que a quantificação de cádmio, no ponto de coleta Rio Pojuca Foz, tenha sido reflexo de uma mobilização recente de cádmio em eventos ocorridos no próprio dia da amostragem (28/05/2022), ou em algum período próximo a esta data. Para os pontos de coleta Rio Pojuca Foz (Tabela 8) e Rio Barroso Foz (Tabela 10), o elemento cádmio não foi detectado nos sedimentos.

Em um trabalho de monitoramento (PEREIRA et al., 2017) de sedimentos do Rio São Francisco, entre as cidades de Juazeiro-BA e Petrolina-PE, não se detectou cádmio biodisponível em nenhum dos seis pontos de amostragem. É importante mencionar que os sedimentos do trecho mencionado do Rio São Francisco apresentaram características granulométricas (predominância bastante elevada de areia) muito similares às dos sedimentos avaliados nesta dissertação. Outro aspecto importante de menção é que o trecho estudado do Rio São Francisco é altamente impactado por atividades agrícolas. Isto confere semelhanças em relação aos três rios considerados nesta dissertação, que, embora possuam dimensões bem inferiores às do Rio São Francisco, percorrem municípios pequenos e de economia predominantemente agropecuária. Portanto, sugere-se que a presença alarmante de

cádmio, em sedimentos fluviais, ocorre em regiões impactadas por atividades industriais específicas, como é o caso de indústrias de polímeros, ou a intensas pulverizações de áreas agrícolas com alguns tipos de fungicidas (VANLOON & DUFFY, 2005). Tanto as regiões estuarinas avaliadas nesta dissertação, quanto o trecho citado do Rio São Francisco, não se enquadram no referido cenário ambiental.

Conforme discutido, o trabalho de PEREIRA et al. (2017), o qual foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, apresenta semelhanças consideráveis com esta dissertação em termos da composição dos sedimentos avaliados. Portanto, o referido trabalho foi utilizado para o estabelecimento de uma primeira comparação dos resultados. Após essa primeira comparação, os resultados obtidos nesta dissertação serão confrontados com outros trabalhos publicados sobre o monitoramento ambiental de sedimentos fluviais e sistemas costeiros.

Em relação ao cobre, percebe-se que este elemento foi encontrado de forma bem mais recorrente em todos os pontos de coleta avaliados. Assim, nos pontos Rio Pojuca Manguezal (Tabela 4), Rio Pojuca Foz (Tabela 6), Rio Jacuípe Foz (Tabela 8) e Rio Barroso Foz (Tabela 10), o cobre foi quantificado em, pelo menos, nos sedimentos provenientes de três amostragens.

A concentração de cobre, acima da qual a presença desse elemento deixa de ser negligenciável, e a concentração de cobre máxima permissível, em sedimentos, são 36 e 73 mg kg⁻¹, respectivamente (COTTA et al., 2006; CROMMENTUIJN et al., 2000). Considerando essas concentrações, percebe-se que nenhum dos intervalos de confiança estabelecidos a um nível de confiança de 95% (Tabelas 5, 7, 9 e 11) englobou, sequer, o nível máximo negligenciável. Assim, conclui-se que os sedimentos avaliados revelaram condições ambientalmente seguras quanto ao acúmulo de cobre. No ponto de coleta Rio Pojuca Manguezal (Tabela 5), os intervalos de confiança referentes às coletas de 04/12/2021 e 28/05/2022 se sobrepuseram. O termo sobreposição de intervalos de confiança implica na possibilidade de ocorrência de resultados coincidentes, considerando 95% de probabilidade no caso dos resultados aqui discutidos.

Por sua vez, no ponto de coleta Rio Pojuca Foz (Tabela 7), não houve sobreposição entre os intervalos de confiança. No ponto Rio Jacuípe Foz (Tabela 9), houve sobreposição, apenas, entre os intervalos de confiança referentes às amostragens de 25/09/2021 e 04/12/2021, ao passo que o intervalo estabelecido da amostragem do dia 28/05/2022 se sobrepôs a todos os demais intervalos. Por fim, no

ponto de coleta Rio Barroso Foz (Tabela 11), houve sobreposição entre os intervalos de confiança associados às amostragens dos dias 25/09/2021 e 09/07/2022.

Nos sedimentos do Rio São Francisco (PEREIRA et al., 2017), as concentrações biodisponíveis médias de cobre variaram de $< 0,5$ a $9,6 \text{ mg kg}^{-1}$, evidenciando uma concordância com os valores de concentrações de cobre encontradas nesta dissertação. Em rios, que não percorrem áreas densamente industrializadas, a introdução de cobre pode acontecer pelo escoamento de drenagens agropecuárias enriquecidas com alguns tipos de fungicidas (VANLOON & DUFFY, 2005; ROSA, 1998).

Em relação ao níquel, não houve detecção em nenhuma das amostras de sedimentos (Tabelas 4, 6, 8 e 10). Quanto ao chumbo, houve quantificação somente no sedimento amostrado no ponto Rio Jacuípe Foz (Tabela 9), no dia 08/03/2022. Contudo, o intervalo de confiança (95% de probabilidade) correspondente não ultrapassou o nível acima do qual (132 mg kg^{-1}) a situação deixa de ser ambientalmente negligenciável (COTTA et al., 2006; CROMMENTUIJN et al., 2000).

Em um trabalho prévio de nosso grupo de pesquisa (PEREIRA et al., 2012), realizou-se o monitoramento ambiental (de 09/2007 a 07/2008) em sedimentos do Rio Jacuípe (um dos três rios avaliados nesta dissertação) e um dos pontos de coleta monitorados localiza-se bem próximo do ponto de coleta desta dissertação denominado de Rio Jacuípe Foz. Nesse ponto de coleta do Rio Jacuípe monitorado em 2007 e 2008, as concentrações biodisponíveis de chumbo (média \pm desvio padrão) variaram de $10,6 \pm 0,3$ a $82,4 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$. Assim como nesta dissertação, as concentrações biodisponíveis de chumbo, que foram quantificadas nos sedimentos na foz do Rio Jacuípe em 2007 e 2008, não ultrapassaram o nível máximo (132 mg kg^{-1}) considerado como negligenciável. Contudo, esse fato revela uma persistência do elemento chumbo nas partículas de sedimento em uma área específica da foz do Rio Jacuípe.

Em termos das fontes antropogênicas de chumbo, destacam-se o setor industrial de fabricação de baterias automotivas, de ligas metálicas, além de o chumbo ter sido adicionado, ao longo da maior parte do século XX, à gasolina como antidetonante, na forma de chumbo tetraetila – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$. O uso de gasolina contendo chumbo é especialmente relevante, quando áreas próximas a rodovias são consideradas e este foi o caso dos pontos de coleta descritos por PEREIRA et al. (2012) e avaliado nesta dissertação (ponto da foz do Rio Jacuípe). Esses pontos de

coleta ficam próximos a uma ponte sobre o Rio Jacuípe sobre a qual passa a rodovia BA-099, conhecida como Linha Verde e Estrada do Coco. Esta rodovia estadual possui 356 km e liga o município de Lauro de Freitas (Região Metropolitana de Salvador) a diversas praias do litoral norte da Bahia. A BA-099 termina na divisa entre os Estados da Bahia e de Sergipe (SILVA et al., 2009).

No trabalho de PEREIRA et al. (2017), a maior parte das amostras de sedimento do Rio São Francisco, entre as cidades de Juazeiro-BA e Petrolina-PE, não apresentou concentrações biodisponíveis detectáveis ($< 2,5 \text{ mg kg}^{-1}$) de níquel. Entre as amostras de sedimentos em que o níquel foi detectado, a concentração máxima foi de $37,7 \pm 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (média \pm desvio padrão) e, portanto, entre o nível máximo negligenciável (35 mg kg^{-1}) e o nível máximo permissível (44 mg kg^{-1}), segundo COTTA et al. (2006) e CROMMENTUIJN et al. (2000).

Em todas as 20 amostras de sedimentos, o elemento zinco foi quantificado, mas, em nenhuma delas, os valores ultrapassaram os níveis máximos permissíveis e nem, sequer, os níveis acima dos quais as concentrações deixam de ser negligenciáveis. Para o zinco, o nível máximo negligenciável e o nível máximo permissível valem, respectivamente, 145 e 620 mg kg^{-1} (COTTA et al., 2006; CROMMENTUIJN et al., 2000).

No ponto de coleta Rio Pojuca Manguezal (Tabela 5), os intervalos de confiança para zinco, estabelecidos a partir dos resultados das amostragens dos dias 04/12/2021 e 08/03/2022, se sobrepuseram, ao passo que o intervalo referente à amostragem do dia 28/05/2022 se sobrepôs a todos os outros intervalos de confiança. Por sua vez, no ponto de coleta Rio Pojuca Foz (Tabela 7), o intervalo de confiança para zinco gerado a partir da amostragem do dia 28/05/2022 se sobrepôs aos demais intervalos de confiança. Os intervalos de confiança para zinco, estabelecidos a partir das amostragens dos dias 25/09/2021, 04/12/2021 e 08/03/2022 se sobrepuseram.

Para os pontos de coleta Rio Jacuípe Foz (Tabela 9) e Rio Barroso Foz (Tabela 11), foram observadas sobreposições entre os intervalos de confiança para zinco associados a todas as amostragens.

Nos sedimentos do trecho do Rio São Francisco, entre Juazeiro-BA e Petrolina-PE, PEREIRA et al. (2017) encontraram as concentrações de zinco variando de $< 0,5$ a $43,4 \pm 2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (média \pm desvio padrão). Assim, as concentrações biodisponíveis de zinco reportadas nesta dissertação foram bem menores.

O elemento manganês foi quantificado em 17 das 20 amostras de sedimentos analisadas nesta dissertação. No ponto Rio Pojuca Manguezal (Tabela 5), os intervalos de confiança associados às amostragens dos dias 04/12/2021, 08/03/2022, 28/05/2022 e 09/07/2022 se sobrepueram. No ponto Rio Pojuca Foz (Tabela 7), sobreposições ocorrem entre os intervalos de confiança referentes às amostragens dos dias 25/09/2021, 04/12/2021, 08/03/2022 e 09/07/2022. Por sua vez, o intervalo de confiança para manganês, gerado pela análise dos sedimentos coletados no dia 28/05/2022, no ponto Rio Jacuípe Foz (Tabela 9), se sobrepôs a todos os outros intervalos de confiança. No ponto de coleta Rio Barroso Foz (Tabela 11), o intervalo de confiança associado aos resultados das amostragens de 25/09/2021 se sobrepôs a todos os outros intervalos de confiança, ao passo que os intervalos de confiança advindos dos resultados das amostragens dos dias 08/03/2022 e 28/05/2022 se sobrepueram.

Ao contrário dos cinco outros analitos (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) considerados nesta dissertação, o manganês não possui valores para os níveis máximos negligenciável e permissível. Portanto, a comparação foi feita com dados da literatura. Nos sedimentos do Rio São Francisco, entre as cidades de Juazeiro-BA e Petrolina-PE (PEREIRA et al., 2017), as concentrações biodisponíveis de manganês variaram de $16,8 \pm 1,5$ a $335,7 \pm 5,2$ mg kg⁻¹. Assim, os resultados apresentados nesta dissertação revelaram-se bem inferiores.

Frente aos resultados listados nas tabelas de 4 a 11, infere-se que, quanto aos teores biodisponíveis de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco, as condições dos sedimentos avaliados estão ambientalmente seguras. Contudo, deve-se considerar que os níveis relativamente baixos não implicam, necessariamente, na ausência de aportes desses elementos ao longo de diferentes trechos dos Rios Barroso, Jacuípe e Pojuca. Esta afirmação é justificada, porque os resultados de caracterização dos sedimentos (item 5.1) evidenciaram condições desfavoráveis quanto à capacidade adsortiva. Portanto, esse desfavorecimento adsortivo pode ocasionar uma distribuição preferencial de Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ na água em relação às partículas de sedimentos. Tal consideração não foi estendida ao manganês, pois, conforme discutido a seguir, este elemento possui tendência de existir na forma de óxidos e hidróxidos de solubilidade bastante baixa. Na discussão dos resultados referentes às isotermas de adsorção (item 5.4), as capacidades adsortivas muito limitadas dos sedimentos avaliados ficam ainda mais evidentes.

De todos os analitos avaliados, o manganês é o que apresenta a distribuição ambiental mais influenciada por fatores geológicos e/ou geoquímicos. No *ranking* de ocorrência natural na crosta terrestre, tem-se a seguinte ordem decrescente: Mn (12^a posição) > Ni (22^a posição) > Zn (24^a posição) > Cu (25^a posição) > Pb (36^a posição) > Cd (65^a posição) (GONÇALVES, 2003). Essa maior distribuição natural do manganês, na crosta terrestre, justifica a maior concentração desse elemento nos sedimentos avaliados. Contudo, nos sedimentos amostrados nos pontos Rio Jacuípe Foz e Rio Barroso Foz, as concentrações biodisponíveis de manganês foram inferiores ou similares àquelas encontradas para o zinco, que se encontra 12 posições abaixo do manganês, na ordem de distribuição natural na crosta terrestre. Isto reflete o quão específicos podem ser os aspectos geológicos de uma determinada região.

Entre os analitos considerados, o manganês é o que possui o maior número possível de estados de oxidação, sendo o +2, +4 e +7 os números de oxidação mais comumente encontrados. Elementos como o manganês são bem susceptíveis a mudanças na forma química em que se encontra nos ambientais naturais, como nos ecossistemas aquáticos. Portanto, é necessário haver a avaliação de como determinada forma química do manganês prevalece em detrimento de outras, levando consideração o potencial (E) e o pH dos ecossistemas aquáticos avaliados. Esse conhecimento sobre a forma química é muito importante para que seja possível prever a extensão da biodisponibilidade de um elemento. Quanto mais positivos (ou menos negativos) forem os potenciais de um ecossistema aquático, mais oxidantes serão as condições desse ecossistema. Por outro lado, ambientes redutores apresentarão valores mais negativos (ou menos positivos) de potencial.

Em ecossistemas aquáticos, a ocorrência de ambientes oxidantes é identificada, por exemplo, em regiões de profundidade pequena, onde a proximidade com as camadas de ar atmosférico promove a oxigenação constante da água. Para que essa oxigenação seja efetiva, torna-se necessário, porém, que haja concentrações baixas de compostos orgânicos biodegradáveis, pois estes compostos, ao serem decompostos por micro-organismos aeróbicos (bactérias e fungos, principalmente) diminuem os teores de O₂ dissolvido. Por outro lado, ambientes redutores são encontrados em ecossistemas aquáticos impactados por esgotos domésticos e/ou alguns tipos de efluentes industriais (de indústrias alimentícias, por exemplo) com cargas orgânicas biodegradáveis elevadas.

A depender de combinações específicas de E X pH em um ecossistema aquático, o elemento manganês pode se encontrar na forma catiônica (Mn^{2+}), aniônica (MnO_4^-), ou de um óxido eletricamente neutro e de baixa solubilidade (MnO_2 , por exemplo), entre outras possibilidades.

O dióxido de manganês (MnO_2) é estável em um faixa de pH ampla, desde que os valores de potencial do meio estejam entre, aproximadamente, 1,8 e 0,8 V. Acima de 1,8 V, observa-se a oxidação da água a gás oxigênio. O cátion Mn^{2+} predomina até bem próximo de pH 7, desde que os valores de E sejam mantidos entre 1,4 V até cerca de -1,2 V. Os domínios de estabilidade de dois óxidos de manganês (Mn_2O_3 e Mn_3O_4) ocorrem em valores de pH, variando de moderadamente ácido a muito alcalino. Porém, a faixa de valores de E, nos quais esses dois óxidos predominam, é de 0,8 V até aproximadamente 0,4 V, para o Mn_2O_3 , e de 0,4 V até aproximadamente 0,0 V, para o Mn_3O_4 (FARIAS, 2014).

Considerando os valores de pH encontrados nas águas dos pontos em que os sedimentos foram coletados (Tabela 3), percebe-se que as regiões avaliadas nesta dissertação apresentaram condições fora do domínio de estabilidade do cátion Mn^{2+} . Adicionalmente à interpretação dos valores de pH das amostras de água dos Rios Pojuca, Jacuípe e Barroso, deve-se avaliar a faixa de valores de E na qual MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e $Mn(OH)_2$ são quimicamente estáveis. Essa faixa de valores de E é muito ampla e engloba as condições redox da maioria dos ecossistemas aquáticos (VANLOON & DUFFY, 2005). Portanto, os valores de pH das amostras de água dos rios (Tabela 3) e as previsões teóricas quanto aos valores de E permitem inferir que parcelas muito significativas do manganês presente nos sedimentos avaliados nesta dissertação encontravam-se na forma de óxidos e hidróxido de manganês.

O extrator da fração biodisponível de metais, que foi empregado nesta dissertação (solução de HCl 0,1 mol L⁻¹), é capaz de dissolver partículas precipitadas de óxidos de manganês anfóteros (OLIVEIRA, 2017), assim como de $Mn(OH)_2$. Quanto aos elementos cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco, espera-se que eles estejam retidos, nos sedimentos, predominantemente por via adsortiva. Frente à ausência de grupamentos químicos orgânicos, que foi revelada pelos espectros de infravermelho (Figuras 13 a 16), infere-se que a adsorção compreende interações eletrostáticas, entre os cátions Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} e as partículas minerais dos sedimentos, que nas condições de pH tipicamente encontradas em águas fluviais, apresentam superfícies negativamente carregadas. (ESSINGTON, 2004).

Frente ao exposto, a extração das frações biodisponíveis de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco foi realizada pelo efeito de deslocamento de massa mediante a migração de íons hidrônio, da solução extratora, para a superfície das partículas minerais dos sedimentos, sobre as quais os cátions dos referidos elementos metálicos encontravam-se eletrostaticamente adsorvidos. A referida migração de íons hidrônio promove o deslocamento dos cátions para a solução de HCl. Por conferir condições mais brandas de extração, as soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ simulam a capacidade que os organismos aquáticos teriam de assimilar (biodisponibilidade) os íons metálicos disponibilizados na interface sedimento-água (ROCHA, 2021). Nesta dissertação, optou-se por realizar um monitoramento da fração biodisponível e os motivos para essa decisão estão explicados a seguir.

Os sedimentos são uma matriz ambiental complexa e, nesse sentido, a avaliação da concentração total dos metais torna-se insuficiente para determinar o verdadeiro impacto na qualidade dos corpos hídricos e avaliar os riscos ambientais reais de bioacumulação e biomagnificação de elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos. Para entender esta afirmação, deve-se compreender que elementos metálicos, em matrizes como os sedimentos, podem estar fracamente adsorvidos por interações eletrostáticas prontamente reversíveis, formando complexos covalentes estáveis com compostos orgânicos, oclusos na estrutura de óxidos e hidróxidos passíveis de solubilização mediante contato com extratores ácidos, pertencentes à estrutura desses óxidos e hidróxidos, bem como oclusos na estrutura da sílica (SiO₂).

Considerando as possibilidades de interação entre elementos metálicos e os sedimentos descritas acima, classifica-se como fração biodisponível aquela correspondente ao conteúdo de elementos metálicos fracamente adsorvidos na superfície de partículas de natureza inorgânica (óxidos diversos, principalmente) ou orgânica, que compreende ampla variedade de compostos. Conforme discutido previamente, se extratores como HCl 0,1 mol L⁻¹ solubilizarem partículas de óxidos alcalinos ou anfóteros, além de hidróxidos, a fração de elementos metálicos oclusas ou pertencentes à estrutura desses compostos também é considerada como biodisponível.

No que se considera fração orgânica dos sedimentos, incluem-se desde biomoléculas (proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos, etc.), ainda com algum grau de reconhecimento estrutural, até moléculas húmicas. Estas últimas englobam

compostos (huminas, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos) com complexidade estrutural elevadíssima e que não apresentam qualquer semelhança química com os precursores orgânicos (ROCHA & ROSA, 2003).

A matéria orgânica pode interagir com a forma catiônica de elementos metálicos por diferentes mecanismos. Assim, é possível a ocorrência de interações puramente eletrostáticas e altamente reversíveis entre grupos funcionais desprotonados e negativos e os cátions metálicos. Adicionalmente, complexos covalentes bastante estáveis podem ser formados entre grupos funcionais orgânicos (grupos carboxila e amino, por exemplo) e os cátions dos elementos metálicos (ESSINGTON, 2004; SPARKS, 2003; ROCHA & ROSA, 2003). No caso das interações adsorptivas com a matéria orgânica, os cátions metálicos podem ser extraídos somente com meios ácidos diluídos ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, por exemplo) à temperatura ambiente, também caracterizando a fração biodisponível. Por outro lado, os elementos metálicos covalentemente ligados à estrutura de complexos são disponibilizados somente após ataque com reagentes oxidantes ($\text{HNO}_3 \text{ } 14 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{HNO}_3 \text{ } 14 \text{ mol L}^{-1} + \text{HCl } 12 \text{ mol L}^{-1}$, ou $\text{HNO}_3 \text{ } 14 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ } 30 \text{ \%}$, m/m) e sob aquecimento. Neste caso, os metais extraídos pertencem à fração pseudo-total, que também inclui os elementos metálicos provenientes da fração biodisponível discutida anteriormente.

Do ponto de vista ambiental, se o objetivo for avaliar os riscos de transferência de elementos metálicos, dos sedimentos para a biota, a fração pseudo-total oferece resultados frequentemente superdimensionados. Contudo, a quantificação da fração pseudo-total é muito útil se o objetivo for estabelecer interpretações mais amplas sobre a interação dos elementos metálicos frente aos diferentes constituintes das matrizes dos sedimentos.

Além do fato de a fração pseudo-total não apresentar uma representação fiel da biodisponibilidade dos elementos metálicos presentes em sedimentos, nesta dissertação, os sedimentos amostrados não apresentaram quantidades significativas de grupos funcionais orgânicos (ver espectros de infravermelho - Figuras 13 a 16). Portanto, inferiu-se a possibilidade de desconsiderar contribuições da fração pseudo-total nas 20 amostras de sedimento investigadas.

Por sua vez, a fração de elementos metálicos classificada como fração total encontra-se aprisionada na estrutura da sílica (cristalina ou amorfa) e não confere

potencial de contaminação da biota, visto que a estrutura da sílica só pode ser destruída mediante o contato com ácido fluorídrico (HF) (KRUG & ROCHA, 2016). Entretanto, em ambientes naturais, condições como essas não são observadas. Portanto, elementos metálicos contidos na estrutura da sílica não são classificados como biodisponíveis. Quando o objetivo de um estudo consiste em avaliar as concentrações totais de elementos metálicos (que não é o caso da presente dissertação) em sedimentos, deve-se realizar procedimentos de decomposição total dessas matrizes ambientais e isto se faz pela adição de misturas oxidantes e de HF, sob aquecimento. Neste caso, disponibiliza-se a fração biodisponível, a fração pseudo-total e aquela correspondente ao conteúdo aprisionado na estrutura da sílica.

Frente ao exposto, nesta dissertação, optou-se por avaliar somente a fração biodisponível dos elementos cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco. Entre as possibilidades de procedimentos visando extrair a fração biodisponível, existem aqueles fundamentados em extração sequencial, como o descrito por TESSIER et al. (1979 apud ROCHA, 2021) e o adotado pela *Community Bureau of Reference*, bem como procedimentos de extração em uma única etapa. Essas estratégias analíticas vêm sendo empregadas para identificar as frações geoquímicas e simular a mobilização dos metais nos sedimentos, bem como destes para a biota. A extração química em uma única etapa é mais simples (o que compreende chances mais reduzidas de ocorrer contaminação das amostras), aliando uma boa concordância entre custo, seletividade, sensibilidade, precisão e exatidão (ROCHA, 2021).

A tabela 12 lista trabalhos sobre as concentrações biodisponíveis de metais em sedimentos fluviais e sistemas costeiros. Conforme consta na tabela 12, além do HCl 0,1 mol L⁻¹, existem outros extratores para a fração biodisponível. As unidades de concentração foram mantidas como originalmente escritas pelos autores citados.

Tabela 12. Concentração dos metais extraídos de sedimentos por extratores considerados brandos, segundo estudos realizados no Brasil e no mundo.

Localização	Metais avaliados	Extrator da fração biodisponível*	Concentrações encontradas (mg kg ⁻¹)	Referência
Estuários dos rios de Taiwan	Cu Mn Ni Pb Zn	MgCl ₂ 1 M	0,51 – 1,75 17,29 – 46,6 0,1 – 1,51 0,05 1,13 – 4,64	FANG; HUANG; CHANG, 2022
Manguezal do Pântano de Mallorquin, Colômbia	Cu Ni Pb Zn	HCl 0,1 N	10,6 – 19,1 8,2 – 14,5 1,68 – 2,0 20,1 – 25,6	CASTRO et al., 2022
Baía de Vavouto, Nova Caledônia	Mn Ni	Na ₂ -EDTA 0,05 M	9,5 – 44,2 0 – 18,1	MERROT et al., 2022
Riacho Bulimba Creek, Austrália	Cd Cu Mn Ni Pb Zn	HNO ₃ 1M	0,002 – 0,670 0,65 – 114,67 4,90 – 274,97 0,57 – 13,83 1,31 – 43,16 3,46 – 320,33	MIRANDA et al., 2021
Rio Paraopeba, Brasil	Cd Cu Mn Ni Pb Zn	HCl 1 N	0,04 – 1,16 3,49 – 18,45 **104,88 - 1880,01 0,35 – 6,97 <0,08 – 3,00 2,54 – 47,80	SOUZA et al., 2021

*A fração trocável pode, também, ser denominada de fração biodisponível. **Concentrações expressas como mg g⁻¹.

Tabela 12: Continuação

Localização	Metais avaliados	Extrator da fração biodisponível*	Concentrações encontradas (mg kg ⁻¹)	Referência
Rio Ganges, Índia	Cd Cu Ni Pb Zn	EDTA	0,07 – 0,37 3,9 – 74,0 7,1 – 84,8 4,1 – 68,9 10,2 – 36,0	JAIWAL; PANDEY, 2020
Plataforma continental do Rio Doce, Brasil	Cu Ni Pb Zn	Ácido acético 0,11 M	0,24 – 2,43 0,54 – 8,62 0,20 – 18,85 0,71 – 2,28	AGUIAR et al., 2020
Áreas estuarinas no litoral sudeste e sul, Brasil	Cu Ni Pb Zn	HCl 0,1 M	<LD – 489,53 0,09 – 17,12 3,99 – 339,27 <LD – 824,81	VALERO et al., 2020
Estuário de Nalón, Espanha	Ni Pb Zn	Ácido acético pH 4,5 ± 0,1	0,50 – 2,04 0,83 – 27,85 6,56 – 16,64	GARCIA-ORDIALES et al., 2019
Área estuarina de Changjiang (Rio Yangtze), China	Cd Cu Ni Pb Zn	Água Milli-Q + MgCl ₂ 1M	0,0006 – 0,1625 0,07 – 1,20 0,015 – 0,858 0,02 – 2,75 0,13 – 2,54	HE et al., 2019
Baía de Guanabara, Brasil	Cu Mn Ni Pb Zn	HCl 1 M	7,2 – 107,1 62,6 – 243,9 2,7 – 18,3 12,9 – 87,5 50,2 – 536,5	CAMPOS et al., 2019
Complexo Estuarino CIP, Brasil	Cd Cu Mn Ni Pb Zn	HCl 6M	0,008-0,283 0,03-16,07 0,200-39,41 0,01-1,26 0,86-51,63 0,04 e 37,01	CRUZ et al., 2019
Bacia de águas pluviais, porto e sítio do rio Rhône, França	Cu Cd Ni Pb Zn	CaCl ₂ 0,01 M	0,021 – 0,263 0,003 – 0,016 0,047 – 0,060 0,003 0,333 – 0,100	COELHO et al., 2018
Sistema costeiro Cananéia-Iguape, Brasil	Cu Pb Zn	Ácido acético 0,11 M	0,71 – 2,45 2,80 – 21,21 1,8 – 63,40	TRAMONTE et al., 2018

*A fração trocável pode, também, ser denominada de fração biodisponível

Em relação ao extrator utilizado nesta dissertação (HCl 0,1 mol L⁻¹), os trabalhos listados na tabela 12 contemplam extratores da fração biodisponível (ou

trocável) mais brandos, bem como extratores quimicamente mais agressivos. Entre os extratores mais brandos, encontram-se as soluções de ácido acético, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, ao passo que, como extratores quimicamente mais agressivos, citam-se as soluções de HCl em concentrações 10 e 60X mais concentradas do que o HCl 0,1 mol L⁻¹ e solução de HNO₃ 5X mais concentrada que a solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. Uma comparação direta entre HCl 0,1 mol L⁻¹ e o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) torna-se proibitiva, visto que os mecanismos de extração desses extratores são diferentes. Enquanto as soluções de HCl promovem a extração dos elementos metálicos por troca iônica, o EDTA promove essa remoção via a formação de complexos solúveis e muito estáveis.

RIBEIRO-FILHO et al. (2001) classificam como fração biodisponível como aquela fração de metais associada aos carbonatos, enquanto que, por fração trocável, RIBEIRO-FILHO et al. (2001) entendem a fração de metais extraídos com soluções de cloreto de magnésio. Embora o trabalho de RIBEIRO-FILHO et al. (2001) tenha sido realizado para solos, uma extrapolação pode ser feita para os sedimentos, visto que ambas as matrizes ambientais apresentam muitas similaridades físicas e químicas. No entanto, VALERO et al. (2020) e CASTRO et al. (2022) consideram que a solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ é capaz de extrair a fração biodisponível de metais a partir de sedimentos. Por sua vez, COTTA et al. (2006), que foram os autores seguidos nesta dissertação no que se refere aos procedimentos de extração de metais em sedimentos, definem que a fração biodisponível de metais é aquela que consegue ser extraída frente a soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹. Frente às diferentes classificações acerca da fração disponível, nesta dissertação, adotou-se a definição de COTTA et al. (2006).

Conforme consta nos trabalhos listados na tabela 12, as concentrações de cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco (extraídos dos sedimentos por extratores quimicamente mais brandos) variaram amplamente, o que se justifica pelas peculiaridades de cada ecossistema aquático avaliado. Assim, as concentrações que se destacam na tabela 12 são: Zn (320,33 mg kg⁻¹), Riacho Bulimba Creek, Austrália; Mn (1880,01 mg kg⁻¹), Rio Paraopeba, Brasil; Pb (339,27 mg kg⁻¹) e Zn (824,81 mg kg⁻¹), Áreas estuarinas no litoral sudeste e sul, Brasil e Zn (536,5 mg kg⁻¹), Baía de Guanabara, Brasil.

Nenhum dos trabalhos citados na tabela 12 se compara, em termos de concentrações alarmantes nos sedimentos fluviais, ao trabalho reportados por COTTA et al. (2006). No referido trabalho, as autoras quantificaram, entre outros elementos metálicos, os elementos considerados nesta dissertação, ou seja, cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco em sedimentos do Rio Betari, dentro da área de um Parque Turístico na cidade de Iporanga-SP. As concentrações biodisponíveis (em mg kg⁻¹) extraídas com HCl 0,1 mol L⁻¹ revelaram-se tão elevadas quanto 5280,57 ± 118,87 (Pb) e 5247,27 ± 451,71 (Zn).

A área avaliada por COTTA et al. (2006) é impactada por atividades de mineração da galena (PbS). Além disto, os sedimentos fluviais analisados apresentaram teores de matéria orgânica tão elevados quanto 6,74% (m/m) e de areia tão baixos quanto 24% (m/m). Estas duas últimas características são opostas às características dos sedimentos coletados nesta dissertação, nos quais a fração areia praticamente totalizaram 100% das partículas e nenhum vestígio de matéria orgânica foi identificado, considerando uma interpretação qualitativa obtida das análises por infravermelho. Esta comparação evidencia o quão importante a presença de silte e argila, bem como de matéria orgânica, pode ser para o acúmulo de espécies metálicas nos sedimentos.

5.4. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção têm como objetivo derivar parâmetros termodinâmicos sobre os processos adsortivos. Uma isoterma de adsorção é obtida, preparando-se diversas soluções (em concentrações crescentes) da espécie química ser adsorvida. Volumes fixos e exatamente conhecidos dessas soluções são colocados em contato com uma massa fixa do adsorvente e, posteriormente, as misturas formadas são mecanicamente agitadas.

A representação gráfica de uma isoterma de adsorção é uma plotagem, na qual o eixo das ordenadas (Y) consiste na quantidade adsorvida de uma espécie química por unidade de massa do adsorvente. Por sua vez, no eixo das abscissas (X), encontram-se as concentrações de equilíbrio (concentração não adsorvida) das espécies químicas.

Mediante o tratamento matemático das isotermas de adsorção (comumente pelo emprego dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich), é possível obter estimativas sobre a variação da energia livre de Gibbs do processo. Adicionalmente, pode-se calcular a capacidade máxima de adsorção (PEREIRA et al., 2018). Mediante essas informações termodinâmicas, é também possível distinguir entre adsorções de natureza física (reversibilidade alta) e adsorções químicas (reversibilidade baixa) (FOO & HAMEED, 2010).

Conforme descrito na parte experimental desta dissertação, os procedimentos para construir as isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} foram realizados. Não se objetivou construir uma isoterma de adsorção para Mn^{2+} , porque esse elemento metálico encontra-se predominantemente como óxidos e hidróxidos precipitados. Entre os cinco cátions restantes (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}), Cu^{2+} e Zn^{2+} foram escolhidos para construir as isotermas de adsorção, porque estes cátions, além de serem de elementos essenciais, foram os encontrados em maiores concentrações nos estudos sobre o monitoramento dos sedimentos. O Ni^{2+} não foi detectado em nenhuma das 20 amostras de sedimento, mas foi considerado nos experimentos de construção das isotermas, porque o níquel é essencial e possui o menor raio iônico hidratado (0,404 nm) dentre os demais cátions de elementos essenciais avaliados - Cu^{2+} (0,419 nm) e Zn^{2+} (0,430 nm) (ESSINGTON, 2004).

O aspecto do raio iônico hidratado tem importância para avaliar os mecanismos de adsorção. Esta afirmação justifica-se, porque raios iônicos hidratados menores promovem uma maior densidade carga e isto favorece os processos adsortivos de natureza física e eletrostática. Assim, caso fosse observada maior adsorção de Ni^{2+} sobre as partículas de sedimentos, em relação ao Cu^{2+} e ao Zn^{2+} , seria possível inferir a predominância de atrações eletrostáticas. Deve-se considerar que a referida comparação entre os cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} é válida, porque são cátions com a mesma carga. A depender dos resultados obtidos para as isotermas de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , as isotermas para Cd^{2+} e Pb^{2+} seriam construídas.

Os resultados advindos dos experimentos com as isotermas de adsorção revelaram capacidades adsortivas muito baixas (praticamente não detectáveis) para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Em todas as soluções dos cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+} , nas concentrações iniciais de 1, 4, 7, 10, 13, 16 e 20 mg L⁻¹, após 60 minutos de agitação (tempo estabelecido em um estudo prévio – PEREIRA et al., 2017), foram observadas

porcentagens de adsorção inferiores a 5%, não sendo possível, portanto, obter os gráficos referentes às isotermas de adsorção. Adsorções baixas podem resultar tanto das características estruturais do adsorvente, quanto das propriedades das soluções contendo as espécies químicas a serem adsorvidas, destacando-se o pH.

A tabela 13 lista os valores de pH das soluções empregadas na construção das isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Esses valores de pH foram os medidos logo após o preparo das soluções e logo antes de colocá-las em contato com a massa (50 mg) dos sedimentos. Não houve correção do pH dessas soluções, pois os valores indicados na tabela 13 encontram-se próximos da faixa de pH em que as águas fluviais se encontram naturalmente, que é de 6,0 a 8,5 (Fritzsos et al., 2009). Assim, optou-se por não interferir na composição das soluções de Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+} mediante a correção do pH com a adição de soluções de NaOH, por exemplo.

Outra justificativa para não ajustar os valores de pH das soluções de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} reside na definição do Ponto de Carga Zero (PCZ). O PCZ corresponde ao pH no qual a superfície de um sólido é eletricamente neutra e soluções com pH acima do PCZ promovem excesso de carga negativa na superfície adsorvente. No caso da sílica (SiO_2), que é o constituinte largamente majoritário nos sedimentos avaliados nesta dissertação, o PCZ foi reportado como sendo $2,8 \pm 0,2$ (CLOAREC et al., 2016) e isto indica que os valores de pH listados na tabela 13 promoveram excesso de cargas negativas nas superfícies dos sedimentos utilizados para a construção das isotermas de adsorção. Em um processo adsorptivo de cátions, superfícies adsorventes com excesso de cargas negativas são desejadas, visto que isto aumentaria as retenções de caráter eletrostático.

Tabela 13. Valores de pH das soluções utilizadas para obter isotermas de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

Concentração das soluções de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (mg L^{-1})	Valores de pH		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
1	5,48	5,52	5,55
4	5,66	5,42	5,23
7	5,89	5,41	5,69
10	5,42	5,55	5,20
13	5,51	5,51	5,23
16	5,29	5,47	5,35
20	5,31	5,47	5,85

Frente ao exposto, infere-se que os valores de pH das soluções utilizadas para a construção das isotermas de adsorção (Tabela 13) foram adequados para promover adsorções, além de estarem consideravelmente próximas das condições de pH naturalmente encontradas em águas fluviais. Portanto, as baixíssimas porcentagens adsorptivas (< 5%) obtidas para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} revelaram limitações estruturais das partículas de sedimentos e essas limitações residem na escassez acentuada de constituintes orgânicos (segundo as interpretações dos espectros de infravermelho e sustentados pelos resultados da análise térmica), visto que a matéria orgânica, além de possuir grupamentos químicos adsorptivos diversos, tende a apresentar áreas superficiais efetivas. Adicionalmente, a predominância ampla de partículas minerais pertencentes à granulometria de 2,0 mm confere área superficial não elevadas o suficiente para que adsorções efetivas ocorressem. As análises por microscopia eletrônica de varredura, as quais evidenciaram porosidade bastante reduzida, também corroboraram a afirmação de partículas com áreas superficiais baixas.

As capacidades de adsorção baixíssimas sugerem que eventuais aumentos nas concentrações de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} na água não seriam atenuados pela retenção nos sedimentos dos quatro pontos de amostragem considerados neste trabalho. Em última análise, esse cenário implicaria em uma maior disponibilidade desses cátions para a fauna e a flora aquáticas e conseqüente favorecimento dos fenômenos ecológicos de bioacumulação e biomagnificação.

6. CONCLUSÕES

Os resultados revelaram, em quatro pontos de coleta, condições ambientalmente seguras quanto às concentrações biodisponíveis dos elementos cádmio, chumbo, cobre, manganês, níquel e zinco em sedimentos.

Esta dissertação contribuiu para ampliar a base de dados sobre a qualidade ambiental de sedimentos das fozes de três rios (Pojuca, Jacuípe e Barroso) do litoral norte da Bahia, com fluxos elevados de turistas, principalmente durante os meses de setembro a março. Pelo fato de esses metais terem sido avaliados em termos da fração biodisponível, este trabalho forneceu subsídios para aprimorar a avaliação de riscos quanto à bioacumulação e biomagnificação dos seis elementos metálicos considerados.

Ao mesmo tempo em que este trabalho avançou no sentido de conhecer mais sobre importantes ecossistemas aquáticos da Bahia, ele revelou a necessidade de aprofundar alguns aspectos ambientais, no âmbito dos rios avaliados. Entre esses aprofundamentos, destaca-se a realização de estudos com testemunhos de sedimentos, nos quais essas matrizes ambientais são coletadas em profundidade e analisadas quanto à composição química e mineralógica. Ainda, as diferentes camadas de profundidade, nos testemunhos, devem ser avaliadas por datação radioquímica para estabelecer uma retrospectiva histórica dos quadros de acúmulo de espécies químicas.

7. REFERÊNCIAS

AGUIAR, V. M. DE C. et al. Bioavailability and ecological risks of trace metals in bottom sediments from Doce river continental shelf before and after the biggest environmental disaster in Brazil: The collapse of the Fundão dam. **Journal of Environmental Management**, v. 272, p. 111086, 2020.

ARAÚJO, A. D. et al. Avaliação geoquímica ambiental do garimpo Areinha: Estudo da concentração e distribuição de metais pesados nos sedimentos e os danos à saúde humana. **Hygeia**, v. 13, n. 26, p. 98-113, 2017.

BAHIA (Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos). **Relatório de monitoramento das águas do estuário do Rio Pojuca**. Salvador, 2005.

BAHIA. **Plano de Desenvolvimento Integrado do Turismo Sustentável – PDITS**. Costa dos Coqueiros. Bahia, 2015. Disponível em: <<http://www.setur.ba.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=27>>. Acesso em: 31 jun. 2022.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Tradução: GRASSI, M. T. et al. – 4. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2011.

BRITO, G. B. et al. Evaluation of the bioavailability of potentially toxic metals in surface sediments collected from a tropical river near an urban area. **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, p. 111215, 2020.

CASTRO, E. et al. Retention and vertical distribution of heavy metals in mangrove sediments of the protected area swamp of Mallorquin, Colombian Caribbean. **Regional Studies in Marine Science**, v. 49, p. 102072, 2022.

COELHO, C. et al. Science of the Total Environment Bioavailability and bioaccumulation of heavy metals of several soils and sediments (from industrialized urban areas) for *Eisenia fetida*. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 1317–1330, 2018.

COMITÊ DE FOMENTO INDUSTRIAL DE CAMAÇARI (Bahia). **O Polo Industrial de Camaçari**. Disponível em: < <https://www.coficpolo.com.br/pagina.php?p=39>>. Acesso em: 31 jun. 2022.

CAMPOS, B. G. DE et al. Integrating multiple lines of evidence of sediment quality in a tropical bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, p. 925–934, 2019.

CLOAREC, J. P. pH driven addressing of silicon nanowires onto Si₃N₄/SiO₂ micro-patterned surfaces. **Nanotechnology**, v. 27, p. 295602, 2016.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O., PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimentos do Rio Betari no Parque Estadual turístico. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

CROMMENTUIJN T. et al. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. **Journal of Environmental Management**, v. 60, p. 121–143, 2000.

CRUZ, A. C. F. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Levels of metals and toxicity in sediments from a Ramsar site influenced by former mining activities. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 171, p. 162–172, 2019.

ENGEL, R. G.; KRIZ, G. S. ; LAMPMAN, G. M.; PAVIA, D. L. **Química Orgânica Experimental**, tradução da terceira edição norte-americana, São Paulo: Cengage Learning, 2012. 1040 p.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. CRC Press: Boca Raton, 2004. 543 p.

FANG, T. H.; HUANG, Z. T.; CHANG, F. W. The geochemical and environmental characteristics of trace metals in surface sediments of the river estuarine mouths around the Taiwan Island and the Taiwan Strait. **Marine Pollution Bulletin**, v. 182, p. 113967, 2022.

FARIAS, E. M. **Adsorção de manganês com a utilização de zeólita Y para tratamento de efluentes provenientes de mineração**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Processos Metalúrgicos) – Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2014.

FOO, K. Y; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2 – 10, 2010.

FRITZSONS, E. et al. A influência das atividades mineradoras na alteração do pH e da alcalinidade em águas fluviais: o exemplo do rio Capivari, região do carste paranaense. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n. 3, 2009.

GONÇALVES, J. C. **Tabela Atômica - Um Estudo Completo da Tabela Periódica**, segunda edição, Editora Atômica: Curitiba, 2003. 265 p.

GARCIA-ORDIALES, E. et al. Science of the Total Environment Assessment of the toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediments of a mining impacted estuary in the north of Spain. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 826–833, 2019.

GROTZINGER, J.; JORDAN, T. **Para entender a Terra**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman Editora Ltda, 2013. 738 p.

HE, Z. et al. Heavy metals of surface sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estuary : Distribution , speciation and environmental risks. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 198, p. 18–28, 2019.

JAISWAL, D.; PANDEY, J. Benthic hypoxia in anthropogenically-impacted rivers provides positive feedback enhancing the level of bioavailable metals at sediment-water interface *. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 113643, 2020.

JUNIOR, M. V. C. A. Mapeamento geoambiental costeiro entre a foz do rio Pojuca e a praia de Imbassaí, mata de São João, Bahia. / Coastal geoenvironmental mapping between the mouth of Pojuca river and Imbassaí beach, mata de São João, Bahia. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 4, p. 38676–39694, 2021.

JUREMA, M. Exposição ao chumbo: consequências neuropsiquiátricas e comportamentais. **Revista Medicina**, Ribeirão Preto, v. 42, n.3, p. 296-300, 2009.

KACHINSKI, W. D.; VIDIGAL, J. C. B.; ÁVILA, F. W. Zinco no solo, na planta e a saúde humana: uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, 2020.

KLASSEN, C. D.; WATKINS III, J. B. **Fundamentos em Toxicologia de Casarett e Doull**. 2 ed. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. (editores). **Métodos de Preparo de Amostras**. São Paulo: EditSBQ, 2016. 572 p.

LANA, P. C.; BERNARDINO, A. F. **Brazilian Estuaries: A Benthic Perspective**. Cham (CH): Springer, p. 1-37, 2018.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. ed. São Paulo: Blucher, 1999.

LEMES, M. J. DE L.; FILHO, P. M. F.; PIRES, M. A. F. influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 13–20, 2003.

LESSA, G. C. et al. Brazilian Estuaries: A Geomorphologic and Oceanographic Perspective. In: LANA, P. C.; BERNARDINO, A. F. **Brazilian Estuaries: A Benthic Perspective**. Cham (CH): Springer, p. 1-37, 2018.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 10th ed. New York: CRC Press, 2017.

MATA DE SÃO JOÃO. Lei Nº 595/2015, de 17 de setembro de 2015. Institui o Plano Municipal de Saneamento Básico, Instrumento da Política Municipal de Saneamento Básico e dá outras providências. **Diário Oficial do Município**, Mata de São João, BA, 08 dez. 2015.

MBENGUE, A. **Distribuição mineralógica dos sedimentos superficiais da Lagoa do Caçó (MA)**. Dissertação (mestrado em Geoquímica Ambiental). – Universidade Federal Fluminense, 2004.

MERROT, P. et al. Bioavailability of chromium, nickel, iron and manganese in relation to their speciation in coastal sediments downstream of ultramafic catchments : A case study in New Caledonia. **Chemosphere**. v. 302, p. 134643, 2022.

MIRANDA, L. S. et al. Science of the Total Environment Physico-chemical properties

of sediments governing the bioavailability of heavy metals in urban waterways. **Science of the Total Environment**, v. 763, p. 142984, 2021.

MORAIS, S.; COSTA, F. G.; PEREIRA, M. L. Heavy metals and human health. In: Oosthuizen, J. (Ed.) **Environmental health** – emerging issues and practice. InTech, p. 227–246, 2012.

MOREIRA, M. DE F. R. **Avaliação da exposição ambiental ao manganês na população residente no entorno de um estaleiro no município de Angra dos Reis, RJ**. 2013. Dissertação (mestrado em ciências na área de saúde pública) – Escola Nacional de Saúde Pública – ENSP, Rio de Janeiro, 2013.

NORDBERG, G. F.; NOGAWA, K.; NORDBERG, M. Cadmium. In: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. (Ed.) **Handbook on the toxicology of metals**, 4ª ed., p. 667-716, 2015.

NUNES, J. M. C.; MATOS, M. R. (Orgs.). **Litoral norte da Bahia: caracterização ambiental, biodiversidade e conservação**. Salvador: EDUFBA, 2017.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos de toxicologia**. 3 ed. São Paulo: Atheneu Editora, 2008.

OLIVEIRA, D. Beleza natural e tranquilidade são atrativos. **Prefeitura Municipal de Camaçari**. Camaçari, 29 ago. 2016. Disponível em: <<https://www.camacari.ba.gov.br/beleza-natural-e-tranquilidade-sao-atrativos-2/>>. Acesso em: 01 set. 2022.

OLIVEIRA, S. B. L. **Obtenção de óxido de manganês eletrolítico a partir do resíduo proveniente do beneficiamento de minério de manganês sílico-carbonatado**. 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Núcleo de Pesquisas e Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

PASTORE, H. O. et al. A estrutura dos silicatos. **Revista Chemkeys**, n. 10, p. 1–10, out. 2002.

PEREIRA, M. D. G. et al. An Interdisciplinary Approach to Evaluate the Mobility and Toxicity of Cadmium in a Soil–Plant System. **Clean Soil Air Water**, v. 46, n. 11, nov. 2018.

PEREIRA, M. D. G. et al. Assessment of Physical-Chemical Characteristics of Water and Sediments from a Brazilian Tropical Estuary: Status and Environmental Implications. **The Scientific World Journal**, v. 2012.

PEREIRA, et al. Heavy metals in an important section of the São Francisco River (Northeast Brazil): Distribution profile, accumulation mechanisms, and risks of dissemination through the food chain. **Journal of Pollution Effects & Control**, v. 5, n. 2, 2017.

PRESS, F.; GROTZINGER, J; SILVER, R.; JORDAN, T. H. **Para entender a Terra**. Tradução: MENEGAT, R. (coord.). 4ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2006.

RAMPELOTTO, P. H. A química da vida como nós não conhecemos. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1619-1627, 2012.

RESENDE, J. S. D. S. **Caracterização de fontes e distribuição de matéria orgânica no sedimento do estuário do capibaribe (Pernambuco, Brasil) através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

RIBEIRO-FILHO, M. R. et al. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 2, 2001, pp. 495-507.

ROCHA, J. C. P. **Distribuição, fracionamento e mobilização de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos superficiais da Bacia do Alto do Rio das Velhas, MG**. 2021. 195 f. Tese (Doutorado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2021.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. São Paulo: UNESP, 2003. 120 p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROSA, A. V. **Agricultura e meio ambiente**. 7 ed. São Paulo: Atual, 1998. 95 p.

SACHDEV, R. D. L. **Avaliação das concentrações de metais e correlações geoquímicas em amostras de sedimentos do Rio São Francisco entre as cidades de Juazeiro-BA e Petrolina-PE**. Dissertação (mestrado). Universidade do Estado da Bahia, 2013.

SANDSTREAD, H. H. Zinc. In: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. (Ed.) **Handbook on the toxicology of metals**, 4ª ed., p. 1369-1385, 2015.

SANTOS, M. C. C. **Transferência de cádmio e chumbo na interface solo-planta**. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em química aplicada. Universidade do Estado da Bahia. Salvador, 2012.

SILVA, S. B. M.; SILVA, B. C. N.; CARVALHO, S. S. Globalização, turismo e residências secundárias: o exemplo de Salvador-Bahia e de sua região de influência. **Observatório de Inovação do Turismo – Revista Acadêmica**, v. 4, n. 3, p. 1 – 15, 2009.

SOUZA, S. et al. Science of the Total Environment Cytogenotoxicity of the water and sediment of the Paraopeba River immediately after the iron ore mining dam disaster (Brumadinho, Minas). **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 145193, 2021.

SOUZA, V. L. B. et al. Biodisponibilidade de Metais-traço em Sedimentos: Uma

Revisão. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 3, n. 1A, p. 1–13, 2015.

SPARKS, D. L. E. **Environmental soil chemistry**. 2 ed. San Diego: Academic Press, 2003. 352 p.

TAVARES, J. M. **Metais nos sedimentos superficiais da plataforma continental entre Itacaré e Olivença, Sul da Bahia, Brasil**. Tese (Doutorado) Universidade Federal da Bahia, 2008.

TRAMONTE, K. M. et al. Geochemical behavior , environmental availability , and reconstruction of historical trends of Cu , Pb , and Zn in sediment cores of the Cananéia-Iguape coastal system , Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 1–9, 2018.

VALERO, A. et al. Science of the Total Environment Potential availability of trace metals in sediments in southeastern and southern Brazilian shipyard areas using the DGT technique and chemical extraction methods. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 136216, 2020.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry: a global perspective**. 2 ed. Oxford: Oxford University Press, 2005. 515 p.

WIJAYA, A. R. et al. Geochemical fractions and modeling adsorption of heavy metals into contaminated river sediments in Japan and Thailand determined by sequential leaching technique using ICP-MS. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, p. 780-799, 2019.