

Contaminação por Cr, Cu, Pb e Fe nos sedimentos do riacho Capivara-Imperatriz, MA, Brasil

Os sedimentos em virtude de sua capacidade de reter e acumular metais podem refletir a qualidade da água e registrar os efeitos das emissões antrópicas. Este estudo teve por objetivo determinar a concentração de Fe (II), Cu (II), Cr (VI) e Pb (II) nas frações geoquímicas dos sedimentos do Riacho Capivara, na cidade de Imperatriz/MA por intermédio de extração sequencial afim de avaliar a biodisponibilidade, os mecanismos de distribuição dessas espécies metálicas e obter informação sobre a influência da urbanização no processo de degradação desse corpo hídrico. Os sedimentos foram coletados em dois pontos de amostragem. As diferentes formas químicas em que os metais podem estar associados aos sedimentos foi realizado por extração sequencial de acordo com a metodologia proposta por 'European Communities Bureau of Reference' (BCR) que consiste em submeter a amostra em quatro etapas sequenciais (trocaáveis, fase óxidos de Fe e Mn, fase matéria orgânica, residual). A concentração das espécies metálicas foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), com corretor de fundo com lâmpada de deutério. Os estudos de fracionamento indicaram que as espécies metálicas Cu, Cr e Fe no ponto dentro do perímetro urbano foram encontradas na fração disponível ou lábeis. Já o Pb foi encontrado na fração residual, em ambos pontos amostrais e o Fe no ponto fora do perímetro urbano indicando baixa disponibilidade no corpo hídrico. Os resultados obtidos permitiram concluir que os sedimentos do Riacho Capivara sofrem interferências do meio urbano. A sequência de disponibilidade dos metais estudados foi Cu > Cr > Pb > Fe no ponto fora do perímetro urbano e Cu > Fe > Cr > Pb no ponto dentro do perímetro urbano. A variação observada para Índice Geoquímico e Fator de Risco Ambiental provavelmente refletem a complexidade do quadro de deterioração desses corpos hídricos, marcada pela descarga intermitente de resíduos sanitários e pelo assoreamento e erosão do solo observada ao longo do percurso investigado.

Palavras-chave: Fração Geoquímica; Extração Sequencial; Urbanização.

Contamination by Cr, Cu, Pb and Fe in the sediments of Capivara-Imperatriz, MA, Water Resource, Brazil

Sediments due their ability to retain and accumulate metals can reflect water quality and registre the effects of anthropogenic emissions. The study aimed to determine the concentration of Fe (II), Cu (II), Cr (VI), and Pb (II) in the geochemical fractions of the Riacho Capivara sediments, in the city of Imperatriz/MA through sequential extraction in order to evaluate the availability, the distribution mechanisms of the metallic species in the sediments and obtain information about the influence of urbanization in the degradation process of this water body. The sediments were collected at two sampling points. The different chemical forms in which metals can be associated with sediments were carried out by sequential extraction according to the methodology proposed by 'European Communities Bureau of Reference' (BCR) which consists of submitting the sample in four sequential steps (exchangeable, oxide phase the Fe and Mn, organic matter and residual phase). The concentration of the metal species was determined by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), with a background corrector with a deuterium lamp. The fractionation studies indicated that the metallic species Cu, Cr and Fe at the point within the urban perimeter were found in the available or labile or labile fraction. Pb was found in residual fraction both at sample points and Fe at the point and Fe at the point outside the urban perimeter indicating low availability in the water body. The results obtained allowed to conclude that the sediments of the Riacho Capivara suffer interference from the urban environment. The sequence of availability of the studies metals was Cu > Cr > Pb > Fe at the point outside the urban perimeter and Cu > Fe > Cr > Pb at the point the urban perimeter. The variation for Geochemical Index and Environmental Risk Factor probably reflect the complexity of the deterioration pictures of these water bodies, marked by the intermitente discharge of sanitary waste and by the silting and erosion of the soil observed along the investigates path.

Keywords: Geochemical fractions; Sequential extraction; Urbanization.

Topic: **Química Agrícola e Ambiental**

Received: **10/03/2020**

Approved: **22/04/2020**

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Gleison Pereira Costa 

Instituto Federal do Maranhão, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9016441250520032>
<http://orcid.org/0000-0002-0621-4961>
gleisoncosta@ifma.edu.br

Bruno Lucio Meneses Nascimento 

Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6356823714550238>
<http://orcid.org/0000-0002-7196-6502>
brunoimpma@hotmail.com

Rafael de Oliveira Araújo 

Universidade Estadual do Maranhão, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8312149224629692>
<http://orcid.org/0000-0003-2346-7407>
rafa1593@yahoo.com.br

Luís Carlos Araújo dos Santos 

Universidade Estadual do Maranhão, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5358639682324334>
<http://orcid.org/0000-0001-5713-0269>
luizcarlos.cem2013@gmail.com

Jorge Diniz de Oliveira 

Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5362473302100013>
<http://orcid.org/0000-0001-9421-0524>
izinid@hotmail.com



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2020.003.0009

Referencing this:

COSTA, G. P.; NASCIMENTO, B. L. M.; ARAÚJO, R. O.; SANTOS, L. C. A.; OLIVEIRA, J. D.. Contaminação por Cr, Cu, Pb e Fe nos sedimentos do riacho Capivara-Imperatriz, MA, Brasil. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.11, n.3, p.94-104, 2020. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2020.003.0009>

INTRODUÇÃO

O aporte de metais potencialmente tóxicos (MPT) em corpos hídricos pode ocorrer naturalmente por meio de processos geoquímicos e intemperismo do material de origem ou como resultado de atividades antrópicas. Dentre as fontes diretamente relacionadas a essas atividades podemos citar: efluentes industriais e domésticos e a carga difusa urbana e agrícola (AHMAD, 2018; SILVA, 2018; XIA, 2017)

Os sedimentos lacustres, límnicos e fluviais desempenham um papel relevante nos estudos de impacto ambiental em ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade de incorporar e acumular metais potencialmente tóxicos, mas também por sua capacidade em atuar como transportadores e fonte de contaminação de metais potencialmente tóxicos uma vez que podem liberar esses contaminantes, além de fornecerem habitat para muitos organismos aquáticos.

A incorporação desses metais potencialmente tóxicos pode ocorrer através de processos de adsorção e complexação, apresentando grande capacidade de acumulação aqueles sedimentos de granulometria fina e com teor elevado de matéria orgânica (CAMPOS et al., 2015). De acordo com Kaushik et al. (2009), o acúmulo de metais potencialmente tóxicos em sedimentos é um processo importante para a redução da concentração de metais na coluna de água, enquanto sedimento de fundo pode se tornar uma fonte de contaminação secundária de metais na coluna de água por meio de sua remobilização, ressuspensão e da liberação de metais na água intersticial em sedimentos.

Sendo assim, o sedimento é um compartimento ativo, e não só acumula material oriundo da coluna d'água, mas também reprocessa esse material podendo torná-lo novamente disponível em solução (MARIANI et al., 2011). Desta forma os sedimentos refletem a atuação dos parâmetros ambientais por um longo período de tempo, constituindo assim um registro da dinâmica do local.

Como os metais potencialmente tóxicos não são degradáveis, sedimentos contaminados por estes podem afetar diretamente organismos bentônicos influenciando negativamente a cadeia alimentar por meio de processos de bioacumulação e biomagnificação, podendo ter um impacto negativo na saúde humana (CHRISTOPHORIDIS et al., 2009). Por causa de sua capacidade de reter metais potencialmente tóxicos, os sedimentos podem refletir a qualidade da água e registrar efeito de emissões antrópicas. Desta forma o presente trabalho teve por objetivo utilizar o Índice Geoacumulação (I_{geo}) e taxa de risco ambiental (RAC) como critério de avaliação ambiental do Riacho Capivara, afluente do rio Tocantins, em relação à contaminação por metais potencialmente tóxicos.

METODOLOGIA

Localização da área

O estudo foi realizado no Riacho Capivara, um tributário às margens direitas do rio Tocantins. O Capivara está situado no meio Norte da cidade a maior parte do seu desenho fica localizado dentro do perímetro urbano da cidade de Imperatriz, MA, e possui aproximadamente 6,923 km de comprimento. A área total da microbacia do rio Capivara corresponde a 21,1 km². Em quase todo seu percurso recebe despejo

de efluentes domésticos sem tratamento. Além disso, existem locais que as suas margens estão completamente ocupadas pela malha urbana. A cidade de Imperatriz fica situada no Oeste maranhense (mesorregião nº 2). Situa-se entre os paralelos 5. 52639 de altitude e os meridianos 47.48972 de longitude possuindo altitude de 80 m. Pertence à microrregião nº 38 e está situada a margem direita do rio Tocantins, onde o sertão e a mata pré-amazônica se encontram, fazendo parte da Amazônia Legal.

Coleta e preparação das amostras de sedimentos

As amostras de sedimentos foram coletadas em 2 pontos localizados no trecho do perímetro urbano correspondente ao médio e baixo curso. O ponto 1, localiza-se em uma das áreas fora do perímetro urbano do município de Imperatriz situado nas proximidades da Vila Ipiranga, latitude 05°29.291' S e a longitude 47°29'230'' W Gr, foram realizadas oito amostragens. As vegetações predominantes nas margens direita e esquerda são gramíneas e capins, e uma plantação de bananas em suas margens. O ponto 2, localiza-se em uma das áreas dentro do perímetro urbano do município de Imperatriz situado no bairro Nova Imperatriz na avenida Newton Belo, latitude 05° 30' 419'' S e a longitude 47° 27' 002'' W Gr. Verifica-se uma pequena vegetação de pequeno e médio porte, também composta por gramíneas; em geral se encontram entulhos e resíduos sólidos domésticos. Os pontos estão representados na Figura 1. As amostras foram coletadas em triplicata.

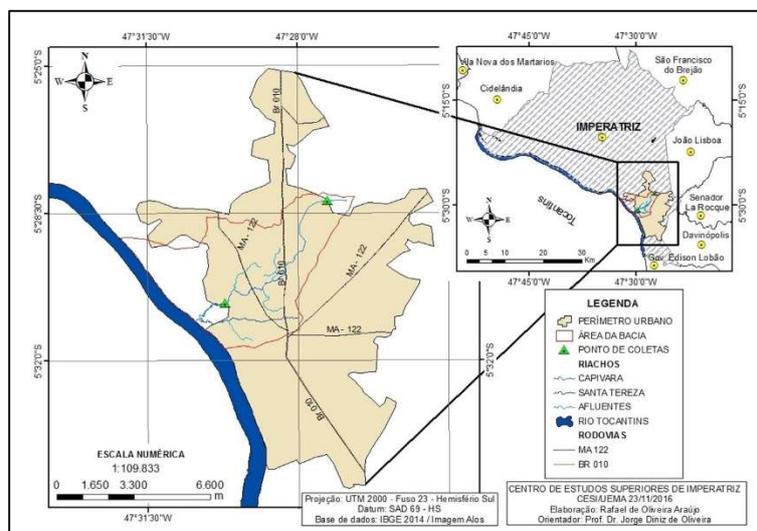


Figura 1: Mapa da localização da área de estudo e pontos de amostragem.

Determinação de metais por intermédio de extração sequencial

Para a determinação do Cr, Cu, Pb e Fe foi utilizado a metodologia proposta por “European Communities Bureau of Reference” (BCR) (PUEYO et al., 2001) com algumas modificações, nas suas fases, em relação ao tempo de agitação e na sua última e a solução extratora utilizada foi uma mistura de HNO₃ e HClO₄ (3:1 v/v). A fim de se estimar a distribuição dos MPT nas diversas fases que compõem os sedimentos, as mostras foram submetidas à extração sequencial como mostra o fluxograma na Figura 2. Durante os processos de extração, foi realizado um controle branco das soluções extratoras.

Os experimentos foram iniciados com 1,0 ± 0,001 g dos sedimentos seco, utilizando uma mesa

agitadora horizontal para homogeneização da amostra e a solução extratora à temperatura ambiente, após cessar a agitação a suspensão foi mantida em repouso por um tempo suficiente para separar as duas fases. A transferência do sobrenadante foi feita com o auxílio de uma seringa plástica hipodérmica de 20 mL, com uma adaptação de uma ponta de teflon. O conteúdo da seringa foi filtrado, com auxílio de uma bomba de vácuo, em filtros de membrana com porosidade 0,45 μm . O filtrado foi transferido para um frasco de polietileno com cerca de 50 mg de EDTA, para prevenir a precipitação do ferro durante a estocagem. O frasco foi estocado sob refrigeração (4^o C) até o momento da análise.

Após as separações, os resíduos parciais foram lavados com água deionizada livre de O₂ a fim de reduzir o efeito do tampão das etapas anteriores; foram secos em estufa a 60 \pm 5° C por 12 horas, pesados e encaminhados para as etapas seguintes. As sequências de lavagem e transferência do sobrenadante foram feitas da mesma forma para todas as fases. A determinação das espécies metálicas no sobrenadante foi analisado por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), AA 240 VARIAN, com corretor de fundo e lâmpada de deutério.

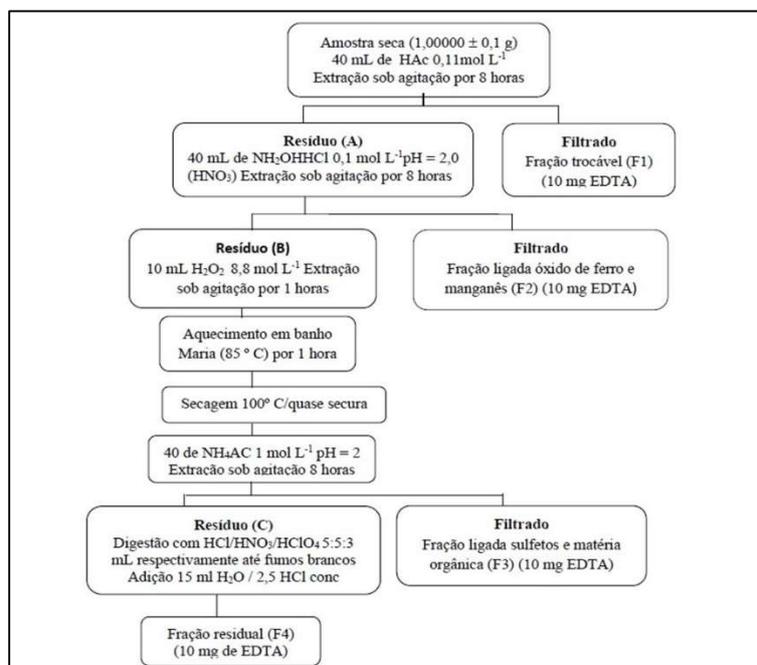


Figura 2: Fluxograma das etapas de extração sequencial das frações dos sedimentos.

RESULTADOS

Na tabela 1 estão representadas as concentrações em cada fração geoquímica e a somatória da extração sequencial. As frações encontram-se assim distribuídas: F1 apresenta o metal na fração trocável, onde este é fracamente retido na superfície dos sedimentos nas profundidades pesquisadas; F2 o teor de metais ligados à fração óxidos de manganês e de ferro, estes são instáveis sob condições redutora; F3 aos sulfetos e matéria orgânica; F4 refração residual ou inerte. A tabela 2 apresenta a análise de variância para a concentração total de metais nos respectivos pontos amostrais. As concentrações totais de Fe, Pb Cu e Cr foi obtida de cada etapa da extração sequencial juntamente com a soma das quatro frações (F₁+ F₂ + F₃ +F₄).

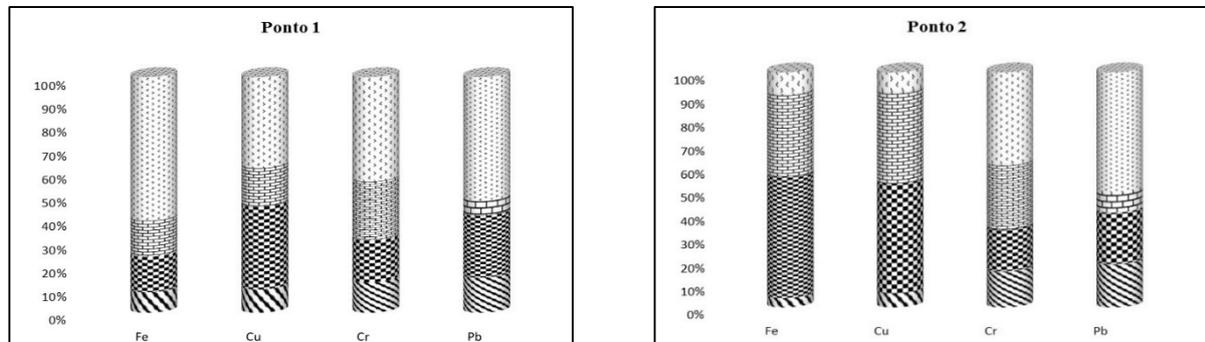
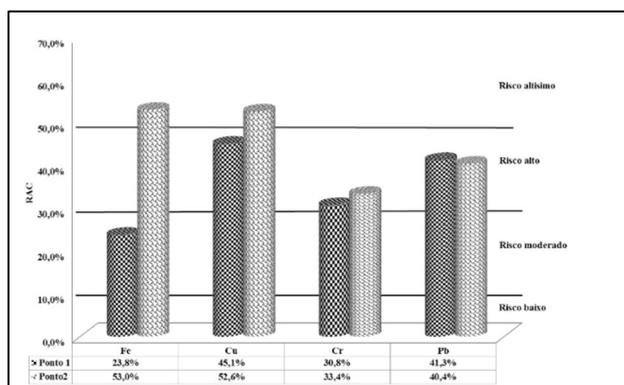
Tabela 1: Concentração média das frações geoquímica (mg kg^{-1}) de Fe (II), Pb (II), Cu (II) e Cr (IV) nos sedimentos do Riacho Capivara.

P.A	Fração	Fe	Cu	Cr	Pb
P1	1	419,34	2,34	23,3	1,64
	2	728,07	8,35	31,65	2,91
	3	738,72	3,87	44,53	0,68
	4	2936,71	9,14	79,23	5,8
	Total (Soma F-1 a F4)	4822,84	23,70	178,71	11,03
P2	1	292,48	4,72	24,38	3,18
	2	3721,64	38,38	28,21	3,78
	3	2538,75	31,77	43,11	1,46
	4	672,29	7,02	61,96	8,8
	Total (Soma F-1 a F4)	7225,16	81,90	157,66	17,22

Tabela 2: Concentração total de metais (mg kg^{-1}) para Fe (II), Cu (II), Cr (VI) e Pb (II) nos sedimentos do Riacho Capivara.

Metais	Ponto 1	Ponto 2
Fe	4822,8 B	7225,2 A
Cu	23,7B	81,9 A
Cr	178,7 A	157,7 B
Pb	11,0 B	17,2 A

As médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Trukey ao nível de 5 % de probabilidade. A Figura 3 representa as percentagens de cada fração geoquímica para as espécies metálicas investigadas. Assim, esse percentual dos metais extraídos foi calculado entre a concentração dos elementos em cada fração e a soma das concentrações em todas as frações. A Figura 4 mostra o risco ambiental por metais nos sedimentos em seus respectivos pontos amostrais.

**Figura 3:** Distribuição percentual de Fe, Cu, Cr e Pb nas frações de sedimentos do riacho Capivara em seus dois pontos de coleta. F1: Fração Trocável; F2: Fração ligada a óxido de ferro e manganês; F3: Fração ligada a sulfeto e matéria orgânica e F4: Fração residual.**Figura 4:** Fator de Risco Ambiental (RAC) para Fe, Cu, Cr e Pb nos sedimentos do Riacho Capivara.

Ponto 1

Ponto 2

DISCUSSÃO

O teor de Cr, Cu, Pb e Fe das frações consideradas lábeis ou não inerte, nas três primeiras frações, é fracamente ligado aos sedimentos, portanto, considerado instável e reativo. Sendo assim estas frações são um indicador da quantidade de metais disponíveis para o ciclo biológico do ambiente aquático. Os resultados mostram que a contribuição da fração de maior interesse ambiental, mais lábil (F1-Fração trocável) não foi expressiva para a maioria das espécies metálicas investigadas, esse mesmo comportamento foi observado para o Cu, Pb e Cr por Pereira et al. (2007).

De um modo geral, as espécies metálicas nos dois sedimentos fracionados apresentaram comportamento similar, sendo a fração residual a mais significativa (F4) e a fração trocável (F1) menos expressiva. Verifica-se que todas as espécies metálicas, exceto o Pb, apresentarem menor concentração na fração trocável (F₁) em ambos os pontos amostrais. Percebeu-se que houve diferenças consideráveis nas concentrações das espécies metálicas Fe, Cu, Pb e Cr nos sedimentos do Riacho Capivara entre as fases geoquímicas e entre os pontos amostrados, diferindo estatisticamente ($p < 0,05$), refletindo assim, as diferenças físicas e química dos sedimentos ao longo do percurso amostrado, indicando que a composição sedimentológica dos sedimentos associada as ações antrópicas nesse corpo hídrico exercem influência nos níveis e na distribuição dos metais pesquisados.

É possível observar na Tabela 2, que as concentrações das espécies metálicas diferiram estatisticamente entre si. O maior acúmulo da maioria das espécies metálicas investigadas no ponto 2, evidenciam a influência de efluentes domésticos, lançamento de carga orgânica, erosão solo, disposição inadequada de resíduos sólidos as margens desse corpo hídrico.

Foi observada uma diferença de concentração para os metais Fe, Cu e Pb entre os pontos de aproximadamente 1,50, 3,46 e 1,56 vezes respectivamente. A redução da concentração de Cr (VI) no ponto 2, pode ser atribuído aos fatores como fixação ou mobilização dessa espécie metálica no material particulado em suspensão ou nos sedimentos finos suspensos. Os resultados da concentração total revelaram a seguinte ordem de magnitude: Fe > Cr > Cu > Pb em ambos os pontos amostrados (Tabela 2). Coringa et al. (2016) analisando a extração sequencial dos sedimentos do Rio Bento Gomes, Poconé/MT, Brasil no período chuvoso observaram essa mesma sequência de concentração para o Fe, Cr e Cu. As altas concentrações obtidas para o Fe podem ser explicadas por intermédio da precipitação de óxi-hidróxido de ferro em água.

A Figura 4 os resultados com valores expressos em percentuais extraídos em cada fração para Fe (II), Cu (II), Cr (IV) e Pb (II). De acordo com Jalali et al. (2013) a fração trocável e a fração de maior interesse ambiental, por caracterizar as formas de maior mobilidade dos metais nos sedimentos, por conseguinte, com maior potencial de lixiviação. As espécies metálicas presentes nessa fração se tornam móveis em pHs suficientemente baixos para dissolver carbonatos ($pH < 6,4$) e a pH ligados a potencial de oxidação-redução redutor que facilmente pode ser promovido pela matéria orgânica.

Pode-se verificar que todas as espécies metálicas se distribuíram em todas as frações determinadas nos sedimentos do Riacho Capivara. Avaliando a distribuição porcentual média dos metais nas frações (com

base na contribuição de cada fração na concentração total) (Figura 4). Na fração trocável das amostras de sedimentos do Riacho Capivara, as espécies metálicas Pb e Cr foram aquelas com maior percentagem respectivamente. Nota-se que as espécies metálicas apresentaram ordem de distribuição semelhante nos dois pontos amostrado. Os resultados mostram as seguintes distribuições na fração trocável (F_1): Pb 14, 87% > Cr 13,04 > Cu 9,87% > Fe 8,69% no ponto 1; Pb 18,47% > Cr 15,46% > Cu 5,76% > Fe 4,05% no ponto 2.

Em ambientes óxido, ferro e manganês irão se precipitam como óxido de Fe e Mn e os metais potencialmente no ecossistema aquático podem associar-se estes por meio de mecanismo tais como coprecipitação e adsorção (PORTO et al., 2014). De acordo com Porto et al. (2014), a redução e a solubilização desses óxidos, por sua vez, podem trazer consequências importante para a mobilidade dos metais.

Analisando a fração ligada a óxido de ferro e manganês (F_2 -Fração redutível) nos sedimentos do Riacho Capivara se percebe que as espécies metálicas apresentaram ordem de distribuição diferente nos dois pontos amostrais proporcionando a seguinte distribuição: para o ponto 1 Cu 35, 00 % > Pb 26, 38 % > Cr 17,71% > Fe 15,10%, já para o ponto 2 observou-se a seguinte distribuição Fe 51,51% > Cu 46,87% > Pb 21,95% > Cr 17,89%, nota-se que Cr apresentou percentagem de associação semelhante em ambos pontos de amostragem. No ponto 1 a espécie metálica menos móvel é o ferro, diferentemente do ponto 2 onde o elemento mais móvel foi o Fe. Observa-se que o cromo nos dos pontos apresentou concentrações na mesma magnitude

Na fração redutível (óxido de ferro e manganês) dos sedimentos do Riacho Capivara o elemento de maior percentual de concentração no ponto 1 foi o cobre, no ponto 2 foi o ferro. Cabe ressaltar caso ocorra alteração no potencial redox neste corpo hídrico poderá ocorrer disponibilização dessas espécies metálicas associada em óxido de ferro e manganês para a coluna d'água de vido a dissolução desta fração.

Com relação a fração ligada sulfeto e material orgânicos (fração oxidável), observa-se uma distribuição heterogênea para esta fração nos pontos amostrados. As espécies metálicas Cu e Cr foram aquelas com maior percentagem de extração nessa fração dos sedimentos no ponto 1, e no ponto 2 foram os elementos Cu e Fe. Verificou-se a seguinte ordem de acumulação Cr 24, 92% > Cu 16,00% > Fe 15,32% > Pb 6,17% no ponto 1; Cu 38,80% > Fe 35,14% > Cr 27,34 > Pb 8,48% no ponto 2. Provavelmente a maior percentagem de associação observada para o ponto 2 em comparação ao ponto 1 esteja relacionada a entrada de matéria orgânica antropogênica nesse ponto de amostragem. Deve-se também levar em conta o efeito da matéria orgânica na mobilização e no transporte de espécies metálicas

As altas percentagem de Cu na fração ligada a sulfeto e matéria orgânica pode ser atribuída devido à forte interação do Cu com a matéria orgânica sólida e dissolvida por adsorção e principalmente por complexação formando húmus-complexos. Soler-Rovira et al. (2010), relatam que a capacidade de ligação do Cu com os ácidos húmicos, o qual é associado notadamente com grupos COOH, frequentemente são mais numerosos em pequenas moléculas. Já No caso do Cr uma provável formação de hidróxidos e posterior coprecipitação propiciam o elevado valor verificado para este metal nos sedimentos do Riacho Capivara.

As espécies metálicas extraídas nas frações residuais (F_4) estão fixados no reticulo cristalino dos silicatos minerais estáveis e resistentes ao intemperismo, e estão indisponíveis no meio (BEVILACQUA et al.

2009). Nos sedimentos estudo, as espécies metálicas estiveram associadas a essa fração no ponto 1 a seguinte sequência Fe 60,89% > Pb,52 58% > Cr 44,33% > Cu 39,00%; no ponto 2 foi Pb 51,10% > Cr > 39,30% > Cu 38,80% > Fe 9,30%. A maior percentagem de associação do ferro na fração residual no ponto 1 e do chumbo no ponto 2, indica que a sua concentração e de origem litogênica, ou seja, não antrópica.

Segundo Coringa et al. (2016), embora fração residual não tenha importância ambiental direta por se tratar de contribuições litogênicas do metal no meio, baixos valores verificados para esta fração podem indicar influência de fontes poluidoras alóctones que se acumulam nos sedimentos de fundo. Sendo assim, exceto o Pb as demais espécies metálicas sofreram influência das fontes poluidoras no perímetro urbano.

Observando as percentagens de distribuição de metais nas frações geoquímicas (Figura 4), exceto o chumbo em ambo os pontos amostrados e o ferro no ponto 1, o Cr, Cu e o Fe no ponto 1 de distribuição dos metais nas frações (Figura 4), exceto o Cr e Cr em ambos pontos amostrado e o ferro no Ponto 2 encontram-se presentes no Riacho Capivara em concentrações significativas nas frações potencialmente disponíveis para a coluna d'água ($F_1 + F_2 + F_3$). Os resultados obtidos para as percentagens das frações geoquímicas permitem dizer que as espécies metálicas apresentaram a seguinte ordem associada às frações biodisponíveis:

Ponto 1 Cu > Cr > Pb > Fe.

Ponto 2 Cu > Fe > Cr > Pb.

Essa distribuição está ocorrendo, muito provavelmente por uma característica da espécie metálica, indicando que a maior parte do Cu presente no sedimento superficial podem ser mais facilmente incorporado pelos organismos (disponível) que ocupam esses pontos amostrais potencializando assim os feitos negativos da contaminação. Para quantificar a intensidade da poluição utilizou-se o Índice de Geoacumulação (I_{geo}), que é determinado pela seguinte fórmula:

$$I_{geo} = \log_2[C_n(1,5B_n)^{-1}]$$

Onde C_n é a concentração medida do metal n na fração fina dos sedimentos (< 63 μ m) e B_n é o valor geoquímico de 'background' desse metal baseado na composição média dos folhelhos; o fator 1,5 da equação é usado para compensar possíveis variações dos dados de 'background' devido a efeitos litogênicos.

De acordo Ghrefat et al. (2006) o I_{geo} consiste de sete graus: 0 ($I_{geo} \leq 0$) praticamente não poluído, 1 ($0 \leq I_{geo} \leq 1$) não poluído a moderadamente poluído 2 ($1 \leq I_{geo} \leq 2$) moderadamente poluído, 3 ($2 \leq I_{geo} \leq 3$) moderado a altamente poluído, 4 ($3 \leq I_{geo} \leq 4$) altamente poluído, 5 ($4 \leq I_{geo} \leq 5$) alto-extremamente poluído e 6 ($I_{geo} > 5$) extremamente poluído. Para calcular do índice obtido neste estudo, utilizou-se a os dados médios das concentrações desses metais presentes na crosta terrestre, de acordo com Turekin et al. (1991). Os índices de geoacumulação (I_{geo}) das espécies metálicas estudadas estão nos sedimentos superficiais dos pontos investigados, se mostram no Quadro 1.

Para o Cu e Cr no ponto 1 mostram-se com um $I_{geo} < 0$. A classificação de Ghrefat et al. (2006) os valores calculados para Cu e Cr no ponto 1 indicam a qualidade dos sedimentos praticamente não poluído sugerindo uma associação com a classe I_{geo} 0. O índice de geoacumulação calculado para Cu e Cr, no ponto 2, tomando como base o ponto 1 mostrou um enriquecimento desses metais ($0 \leq I_{geo} \leq 1$) que o classifica segundo Ghrefat et al. (2006) em uma classe de associação I_{geo} 1 ou seja, poluído-moderadamente poluído no ponto 2.

O ferro também exibiu um considerável enriquecimento deste metal ($3 \leq I_{geo} \leq 4$) no ponto 2. O ferro apresentou as seguintes classificações: de moderadamente à fortemente poluída classe de associação I_{geo} 3 no ponto 1 e forte mente poluído no ponto 2 classe de associação I_{geo} 4. O enriquecimento observado para o Fe, Cu e Cr no ponto 2 pode estar relacionado com a descarga de efluentes doméstico e sanitário e lançamento de cargas orgânicas. Estes elementos estão acumulando na fração fina dos sedimentos superficiais e são indicativos de ação antropogênicas.

O P foi o único metal que não apresentou variação no índice geoquímico ($I_{geo} < 0$), isto é, não apresentou incremento que alterasse a classificação desse corpo hídrico quando comparado com o ponto 1 recebendo a classificação de praticamente não poluído, classe de associação I_{geo} 0. Os cálculos indicaram que apenas o Pb, ainda não sofreram uma expressiva contribuição antropogênica. A utilização do I_{geo} na determinação do grau de poluição em sedimentos do Riacho Capivara, indicam que a camada superficial dos sedimentos se apresentam praticamente não poluída em relação ao Pb. De acordo com o Quadro 1, pode-se observar que o chumbo está presente em seu nível basal quando comparamos com o ponto 1 não tendo uma contribuição antropogênica significativa.

Quadro 1: Distribuição dos valores do Índice de Geoacumulações (I_{geo}) no Riacho Capivara.

Metais	Ponto 1	Classe I_{geo}	Ponto 2	Classe I_{geo}
Fe (II)	2,77	3	3,35	4
Cu (II)	< 0	0	0,28	1
Cr (IV)	< 0	0	0,22	1
Pb (II)	< 0	0	< 0	0

Na determinação da Taxa de Risco Ambiental (RAC) se utilizou o método proposto Ghrefat et al. (2006) que consiste em cinco categorias de risco: < 0 %, nenhum; 1-10 %, baixo; 11-30 % moderado; 30-50 %, alto e > 50 %, altíssimo. Essa taxa é calculada pela fórmula: $RAC (\%) = (F \text{ I e II dos sedimentos} / \sum \text{ frações dos sedimentos}) \times 100$. Na figura 4 estão representados os resultados do fator de risco ambiental (RAC) com valores expressos em percentagem para as espécies metálicas Fe (II), Cu (II), Cr (IV) e Pb (II).

Na figura 4 os resultados indicam de acordo como Critério de Risco (RAC) que a espécie metálica Fe apresentou risco moderado no ponto 1 e no ponto 2 apresentou risco. A espécie metálicas Cu no ponto 1 apresentou risco alto, no entanto, no ponto 2 risco altíssimo. De acordo com o critério RAC o Cr apresentou no ponto 1 risco moderado e no ponto dois ligeiramente alto. A espécie metálica Pb apresentou risco alto em ambos os pontos amostrados.

O comportamento apresentado pelas espécies metálicas investigadas na Figura 4, indicam que alterações nas condições ambientais, como pH, potencial redox e sais dissolvidos podem disponibilizar essas espécies metálicas para a coluna d'água deste corpo hídrico, causando riscos moderado, alto e altíssimo, podendo assim entrar na cadeia alimentar

Embora o I_{geo} obtido para o Pb indique uma não contribuição significativa de ações antropogênicas os valores obtiveram uma classificação de risco alto este resultado deve estar relacionado a alta disponibilidade do Pb nos sedimentos do Riacho Capivara, indicando que essa espécie metálica pode ter origem antrópica e/ou que os sedimentos sofreram alguma ação que deve ter alterado alguma das

propriedade físico-química desse corpo hídrico.

Estudo realizado por Ishikawa et al. (2009) nos sedimentos dos lagos do riacho Cambé, localizado no perímetro urbanos da cidade de Londrina (PR) encontrou uma classifica de risco baixo para o Cr e para o Pb e Cu apresentaram rico baixo e moderado comportamento diferente aos obtido nesse estudo. De acordo com Nascimento et al. (2015) a comparação entre sistemas aquáticos é importante pelo fato de que a concentração de metais em corpos hídricos é fortemente influenciada pela litologia da região, lixiviação natural de sistemas fluviais, tamanho e forma das bacias de drenagem, condições climáticas e prováveis ações antrópicas.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para as concentrações de Cu, Cr e Fe no ponto 2, no estudo de extração sequencial, nos sedimentos do Riacho Capivara se encontram nas frações menos estáveis (F1+ F2+ F3) demonstram que esses metais estão potencialmente disponíveis, podendo ser liberados para a coluna d'água, contaminando o sistema aquático caso ocorram mudanças drásticas nos parâmetros físico-químicos. Já o Fe no ponto 1 e o Pb em ambos os pontos a fração de maior representatividade é a residual, ou seja, ligada os minerais dos sedimentos. A diferencia significativa a das concentrações entre os pontos amostrais indicam que as distribuições geoquímicas dos metais foram influenciadas pelas características físicas e químicas dos sedimentos e pela as ações antrópicas.

O cálculo de Índice de Geoacumulação visando avaliar a magnitude da contaminação pelos metais investigados revelou expressiva acumulo de Fe, Cu e Cr classificando os sedimentos como moderadamente poluídos para altamente poluídos e ter efeito de uma provável fonte adicional para esse corpo hídrico, esses elementos apresentam risco as vidas aquáticas desse ecossistema. Somente o Pb provavelmente esteja associado ao seu estado natural, ou seja, ligado à suas respectivas fases mineralógicas. Adicionalmente todas as espécies investigadas apresentaram risco para a vida aquática desse ecossistema aquático. A variação observada para I_{geo} e RAC, provavelmente refletem a complexidade do quadro de deterioração, desses corpos hídricos marcada pela vazão do Riacho Capivara pela descarga intermitente de resíduos sanitários e pelo assoreamento e erosão do solo observada ao longo do percurso investigado.

AGRADECIMENTO: à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA).

REFERÊNCIAS

AHMAD, I.; SIDDIQUIA, W. A.; QADIRA, S.; AHMADB, T.. Synthesis and characterization of molecular imprinted nanomaterials for the removal of heavy metals from water. **Journal of Materials Research and Techonology**, Harrisburg, v.5, n.3, p.270-282, 2018.

BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C.. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de

fundo do Rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.1, p.26-33, 2009.

CAMPOS, K. B.; MORTATTI, J.; MORAES, G. M.; OLIVEIRA, H.. Potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo nas bacias dos rios Jundiá e Capivari (SP): avaliação dos critérios sem, AVS. **Geochimica Brasiliensis**, São Paulo, v.29, n.2, p.116-126, 2015.

- CHRISTOPHORIDIS, C.; DEDEPSIDIS, D.; FYTIANOS, K.. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v.168, p.1082-1091, 2009.
- CORINGA, J. E. S.; PEZZA, L.; CORINGA, E. A. O.; WEBER, O. L. S.. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amazonica**, Manaus, v.46, n.2, p.161-174, 2016.
- GHREFAT, H.; YUSUF, N.. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al- Arab Dam, Jordan. **Chemosphere**, New York, n.65, p.2114-2121, 2006.
- ISHIKAWA, D. N.; NOALE, R. Z.; OHE, T. H.; SOUZA, E. B. R.; SCARMÍNIO, I. S.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G.. Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.7, p.1744-1749, 2009.
- JALALI, M.; HEMATI, N.. Chemical fractionation of seven heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in selected paddy soils of Iran. **Paddy and Water Environment**, Kyoto, v.11, p.299-309, 2013.
- KAUSHIK, A.; KANSAL, A.; SANTOS, H.; MEENA; KUMARI, S.; KAUSHIK, C. P.. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v.164, p.265-270, 2009.
- MARIANI C. F.; POMPÊO, M.. Potentially bioavailable metals in sediment from a tropical polymictic environment, Rio Grande Reservoir, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, Jersey City, v.8, p.284-288, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11368-020-02599-y>
- NASCIMENTO, B. L. M.; GOMES, D. R. C. Z.; COSTA, G. P.; ARAÚJO, S. S.; SANTOS, L. C.; OLIVEIRA, J. D.. Comportamento e avaliação de metais potencialmente tóxicos (Cu (II), Cr (III), Pb(II) e Fe(III)) em águas superficiais dos Riachos Capivara e Bacuri Imperatriz/MA, Brasil. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v.20, n.3, p.369-378, 2015.
- PEREIRA, J. C.; SILVA, A. K.; JÚNIOR, H. A. N.; SILVA, E. P.; LENA, J. C.. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traços em sedimentos superficiais. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.5, p.1249-1255, 2007.
- PORTO, L. J. L. S.; ALMEIDA, C. N.; DEZOTTI, M. W. C.; CORRÊA, J. A. M.; FAIAL, K. C. F.; FAILA, K. R. F.. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo dos rios Caceribu e Guaxindiba, afluentes da Baía de Guanabara-Rio de Janeiro, Brasil. **Geochimica Brasiliense**, São Paulo, v.28, n.2, p.171-188, 2014.
- PUEYO, M.; RAURET, G.; LUCK, D.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER P.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU, H.. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701, European Commission BCR information reference material. **J. Environ. Monit.**, Londres, v.3, n.2, p.243-250, 2001.
- SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R.. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus - (AM). **Acta Amazônica**, Manaus, v.37, n.1, p.111-118, 2007.
- SILVA, L. S.; GALINDO, I. C. L.; NASCIMENTO, C. W. A. N.; GOMES, R. P.; FREITAS, L.; OLIVEIRA, I. A.; CAMPOS, M. C. C.; CUNHAS, J. M. C.. Metais pesados em águas utilizadas para consumo humano e irrigação de culturas. **Revista Ambiente e Água**, Taubaté, v.13, n.4, 2018.
- SOLER-ROVIRA, P.; MADEJÓN, E.; MADEJÓN, P.; PLAZA, C.. In situ remediation of metal-contaminated soils with organic amendments: Role of humic acids in copper bioavailability. **Chemosphere**, New York, n.79, p.844-849, 2010.
- TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H.. Distribution of the elements in some major units of Earth's crust. **Society of American Bulletin**, New York, n.72, p.175-192, 1961.
- XIA, Z.. Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxide hydroxide nanowhiskers. **Applied Surface Science**, Jersey City, v.416, p.565-573, 2017.

A CBPC – Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03) detém os direitos materiais desta publicação. Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas sob coordenação da **Sustenere Publishing**, da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.