



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
GEOLOGIA AMBIENTAL, HIDROGEOLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS

TESE DE DOUTORADO

HIDROQUÍMICA DA MICROBACIA RIO SÃO PAULO, BAHIA

ANTONIO BOMFIM DA SILVA RAMOS JUNIOR

SALVADOR

2017

HIDROQUÍMICA DA MICROBACIA RIO SÃO PAULO, BAHIA

Antonio Bomfim da Silva Ramos Junior

Orientador : Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Geologia, Área de Concentração: Geologia Ambiental, Hidrologia e Recursos Hídricos.

SALVADOR

2017

Ramos Junior, Antonio Bomfim da Silva
Hidroquímica da microbacia do Rio São Paulo, Bahia / Antonio
Bomfim da Silva Ramos Junior. -- Salvador, 2017.
84 f. : il


Orientador: Manoel Jerônimo Moreira Cruz.
Tese (Doutorado - Geologia Ambiental, Hidrogeologia e
Recursos Hídricos) -- Universidade Federal da Bahia,
Universidade Federal de Salvador, 2017.

1. Hidroquímica. 2. Metais-traço. 3. Matriz salina. 4.
Variabilidade físico-química. 5. Rio São Paulo. I. Moreira Cruz,
Manoel Jerônimo. II. Título.


ANTONIO BOMFIM DA SILVA RAMOS JUNIOR
**“HIDROQUÍMICA DA MICROBACIA DO RIO SÃO PAULO,
BAHIA”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do Grau de Doutor em Geologia na área de concentração em Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos, em 13/07/2017.

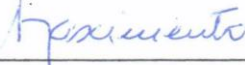
TESE APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA:



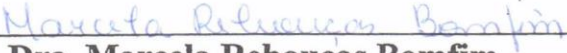
Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz
Orientador – UFBA



Dr. Manuel Vitor Portugal Gonçalves
Examinador Externo – SEC BA



Dr. Sérgio Augusto de Moraes Nascimento
Examinador Interno – UFBA



Dra. Marcela Rebouças Bomfim
Examinadora Externa – UFRB



Dra. Karina Santos Garcia
Examinadora Externa – UFBA

Salvador – BA
2017

*Dedico este trabalho com carinho aos meus pais,
irmãos e a minha eterna parceira Luciane
Cristina Burgos que foi meu maior alicerce,
estando todos os momentos ao meu lado, amo
vocês.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço esse trabalho aos meus pais e toda a minha família pelo apoio e incentivo;

A minha eterna parceira, Luciane Cristina Burgos, pela paciência, carinho e dedicação, além de ser meu porto seguro, estando ao meu lado em todos os momentos. E toda a sua família;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz, pela totalidade dos conhecimentos, ensinamentos e amizade.

Aos amigos e irmãos; Rodrigo Alves (Divino), Manoel Vítor (Zoovítor) e Flávio Batista (Zé do caixão), por todos os conselhos, dicas, orientações e amizade;

As amigas mais que especiais; Mônica Cunha, Amanda Silva, Valdinea Vinhas (Nea), Jackeline Lopes e Fabiane Santos, por toda amizade e contribuições para o desenvolvimento desta tese.

Ao técnico e amigo; Elinaldo Sales, por toda a ajuda concedida, sobretudo em campo.

A POSPETRO/NEA, em especial; Naná, Joil Celino, Karina Garcia, Sara, Jorge e Gisele, sempre presentes e eficientes nas horas em que precisei.

Aos membros da banca.

Aos colegas do curso de Pós Graduação, em especial Roberto Gomes e Narayna Flores.

A todos os colegas do Grupo Geoquímica das Interfaces.

E a CAPES pelo financiamento da pesquisa.

RESUMO

A bacia hidrográfica do rio São Paulo, a exemplo de tantas outras, está inserida na problemática de degradação ambiental. Apesar de ostentar importância ambiental e social, a microbacia é submetida a agressões constantes, principalmente, por estar circundada por inúmeras atividades industriais e margeada por diversos municípios e pequenos povoados, o que tem provocado diversos impactos negativos. Composta pelo rio São Paulinho, a represa Coréia e o estuário do rio São Paulo, localiza-se no município de Candeias, no Recôncavo baiano, porção Norte-Nordeste da BTS, e dista cerca de 46,1 km de Salvador. As atividades antropogênicas lançam diversos poluentes nessa região, entre os quais se destacam os metais-traços, que são contaminantes ambientais estáveis e persistentes, uma vez que não podem ser degradados ou destruídos. Sendo a sua determinação quantitativa em amostras de águas salobras/salinas de grande importância prática, pois fornece dados relevantes tanto para o estudo de processos naturais quanto de contaminações ao meio ambiente. Porém, as baixas concentrações e a complexidade da matriz salina requerem a utilização de técnicas analíticas sensíveis e uma etapa preliminar de extração e pré-concentração. Além do mais, as avaliações referentes à área de estudo, já desenvolvidas, são inconsistentes e não permitem realizar uma caracterização hidroquímica e ambiental, eficiente da microbacia. Mediante ao exposto, questiona-se o estabelecimento e a aplicabilidade de uma técnica que elimine a matriz salina, promoverá resultados de metais-traço mais confiáveis e possibilitará realizar uma avaliação ambiental eficaz e coerente ou se a microbacia, realmente, não apresenta concentrações significativas de metais-traços na fração dissolvida; e se as flutuações físico-químicas garantem a resiliência da microbacia quanto à contaminação hídrica por metais-traços na fração dissolvida, não comprometendo a BTS. Objetivando compreender o comportamento hidroquímico, por meio de parâmetros ambientais e metais-traço utilizando-se de uma metodologia específica para remoção de matriz salina e determinação por ICP-MS. E intrinsecamente, verificar a influência da força hidrodinâmica na variabilidade sazonal desse comportamento. Foram realizadas quatro campanhas amostrais com mensuração de parâmetros físico-químicos, de forma estratificada, em 15 pontos, ao longo da microbacia, durante um ano, para atender os objetivos. Quanto aos desafios referentes à determinação de metais em matriz complexa, a técnica de extração e pré-concentração com utilização de resina quelante, foi considerada bastante eficiente, pois eliminou o efeito da matriz e contribuiu diretamente para ressaltar as concentrações dos metais avaliados. Pode-se concluir também que o comportamento sazonal da salinidade foi significativamente diferente entre os períodos climatológicos, e o comportamento longitudinal e vertical da distribuição da salinidade reflete a constante penetração da maré no estuário, atenuada pela descarga fluvial em momentos de maiores precipitações. Todos os metais investigados foram quantificados e diferiram significativamente entre os períodos sazonais, tendo sua disponibilidade tendenciada pelos processos hidrodinâmicos e climatológicos. Além do mais, o comportamento multivariado dos parâmetros ambientais e metais-traço permitiu caracterizar os processos hidroquímicos que elucidam o déficit de qualidade da microbacia e as contribuições de cada setor nesse processo. Desta forma, podemos afirmar que as atividades antrópicas conferem à microbacia um acentuado grau de comprometimento ambiental, atenuado pelos processos naturais. E apesar de mostrar-se resiliente, a microbacia contribui para a contaminação da BTS.

Palavras-chave: Contaminação; Hidrodinâmica ; Metais-traço; Matriz salina

ABSTRACT

The watershed of the São Paulo river, like many others, is inserted in the problematic of environmental degradation. Despite its environmental and social importance, the microbasin is subject to constant aggression, mainly because it is surrounded by numerous industrial activities and bordered by several municipalities and small towns, which has caused several negative impacts. Comprising the São Paulinho River, the Korea Dam and the São Paulo River Estuary, it is located in the municipality of Candeias, in the Bahia Recôncavo, North-Northeast portion of the BTS, about 46.1 km from Salvador. Anthropogenic activities release several pollutants in this region, which can highlight trace metals, which are stable and persistent environmental contaminants since they can't be degraded or destroyed. Its quantitative determination in brackish / saline water samples is of great practical importance, since it provides relevant data both for the study of natural processes and for contamination of the environment. However, the low concentrations and the complexity of the salt matrix require the use of sensitive analytical techniques and a preliminary extraction and preconcentration step. Moreover, the evaluations of the study area, already carried out, are inconsistent, and do not allow an efficient characterization of the microbasin. In this way, it is questioned the establishment and the applicability of a technique that eliminates the saline matrix will promote more reliable results of trace metals, and will allow an effective and coherent environmental evaluation or indeed the microbasin does not present significant concentrations of traces metals in the dissolved fraction; And if the physico-chemical fluctuations guarantee the resilience of the microbasin for contamination by traces metals in the dissolved fraction, without compromising the BTS. Aiming to understand the hydrochemical behavior, through environmental parameters and trace metals using a specific methodology for saline matrix removal and determination by ICP-MS. And intrinsically, to verify the influence of hydrodynamic forcing on the seasonal variability of this behavior. Four sampling campaigns were carried out to measure the physico-chemical parameters, in a stratified manner, at 15 points, along the microbasin, during one year to meet the objectives. As for the challenges regarding the determination of metals in complex matrix, the technique of extraction and preconcentration with the use of chelating resin was considered very efficient, since it eliminated the effect of the matrix and contributes directly to highlight the concentrations of the evaluated metals. We can also conclude that the seasonal behavior of the salinity was significantly different between the climatological periods, and the longitudinal and vertical behavior of the salinity distribution reflects the constant penetration of the tide in the estuary, attenuated by the fluvial discharge in moments of greater precipitation. All the metals investigated were quantified and differed significantly between the seasonal periods, and their availability tended by the hydrodynamic and climatological processes. Moreover, the multivariate behavior of the environmental and trace metal parameters allowed us to characterize the hydrochemical processes that elucidate the microbasin quality deficit and the contributions of each sector in this process. In this way, we can affirm that the anthropogenic processes give to the microbasin a marked degree of environmental compromise, attenuated by the natural processes. In spite of being resilient, the microbasin has a contribution to the contamination of the BTS.

Keywords: Contamination; Hydrodynamics; Traces Metals; Saline matrix

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização e situação da microbacia do rio São Paulo, com disposição dos pontos amostrais.....	23
Figura 2 - Precipitação média mensal em mm, no período de 2008 a 2015.....	26
Figura 3 - Ajuste de solução para pH 6,0.....	30
Figura 4 - Montagem do experimento com a utilização do bloco manifold.....	31
Figura 5 Capacidade analítica de alguns métodos.....	41
Figura 6 - Esquema do processo de extração no ponto nuvem.....	42
Figura 7 - Grupos funcionais; resinas fracamente ácida.....	46
Figura 8 - Mudança na estrutura da resina Chelex com o aumento do pH.....	47
Figura 9 - Estratificação vertical de salinidade entre os dez pontos amostrais nas quatro campanhas, pelo método proposto por Officer.....	50
Figura 10 - Distribuição longitudinal de salinidade (A, B, C, D) ao longo do estuário, de forma estratificada, nas quatro campanhas amostrais.....	51
Figura 11 - Conjunto de Box-plots representando a variabilidade físico-química do estuário do rio São Paulo-BA.....	53
Figura 12 - HCA: Dendograma sazonal, correspondente aos diferentes setores da microbacia, definidos por similaridade entre os pontos amostrais.....	60
Figura 13 - PCA: Gráfico dos <i>loadings</i> e dos <i>scores</i> , para <i>biplot</i> da PC 1 X PC 2, no período de estiagem.....	63
Figura 14 - PCA: Gráfico dos <i>loadings</i> e dos <i>scores</i> , para <i>biplot</i> da PC 1 X PC 3, no período de estiagem.....	63
Figura 15 - PCA: Gráfico dos <i>loadings</i> e dos <i>scores</i> , para <i>biplot</i> da PC 1 X PC 2, no período chuvoso.....	64
Figura 16 - PCA: Gráfico dos <i>loadings</i> e dos <i>scores</i> , para <i>biplot</i> da PC 1 X PC 3, no período chuvoso.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da água do mar sintética, conforme ASTM D1141-90.....	29
Tabela 2 - Avaliação das recuperações dos metais nas soluções dopadas, nas etapas de teste, com valores médios obtidos de n=16, em mg/L.....	33
Tabela 3 - Quantidade total de alcalinos e alcalinos terrosos terroso de íons metálicos em soluções pré-concentradas.....	48
Tabela 4 - Análise das Componentes Principais, dos parâmetros temperatura, pH, potencial de oxi-redução, condutividade elétrica, turbidez, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, salinidade e densidade nas quatro campanhas amostrais, de forma estratificada no estuário do rio São Paulo-BA, com destaque em negrito para as altas correlações existentes, o autovalor de cada fator, e a variância explicada e acumulada.....	55
Tabela 5 - Sumário estatístico dos parâmetros; Temperatura, potencial Hidrogeniônico, Potencial de Oxi-Redução, Turbidez, Oxigênio Dissolvido, Salinidade, Chumbo, Zinco, Cromo, Cobre, Alumínio, Níquel, Cádmio e Nitrato, com valores mínimos, máximos, medianos, médios, coeficiente de variação e normalidade, nos dois períodos sazonais. Além de teste de comparação, e valores de referência de qualidade do CONAMA 357/05, classe 2.....	56
Tabela 6 - Análise multivariada dos parâmetros analisados com disposição dos autovetores, autovalores, variância total e variância acumulada, em cada PC, nos diferentes períodos sazonais.....	61

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	13
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	17
1.2 HIPÓTESES.....	19
1.3 JUSTIFICATIVA.....	20
1.4 OBJETIVOS.....	21
1.4.1 Objetivo geral	21
1.4.2 Objetivos específicos	21
CAPÍTULO 2 - LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS FISIAGRÁFICOS	22
2.1 ÁREA DE ESTUDO.....	22
2.2 ASPECTOS GEOLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS.....	24
2.3 VEGETAÇÃO.....	24
2.4 SOLOS.....	25
2.5 ASPECTOS CLIMATOLÓGICOS.....	26
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL: APLICABILIDADE DE RESINA QUELANTE NA ANÁLISE DE METAIS-TRAÇO EM MATRIZ SALINA	28
3.1.1 Reagentes e Soluções	28
3.1.2 Processos de purificação das soluções-tampão e da resina	30
3.1.3 Montagem do sistema experimental	31
3.1.4 Aplicabilidade do experimento	32
3.2 AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DA VARIABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA DO ESTUÁRIO.....	35
3.3 AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO SAZONAL DE PARÂMETROS AMBIENTAIS E METAIS-TRAÇO NA MICROBACIA DO RIO SÃO PAULO, BAHIA.....	37

CAPÍTULO 4 - DESAFIOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS-TRAÇO EM MATRIZ SALINA.....	39
CAPÍTULO 5 – INFLUÊNCIA DA MARÉ NA CLASSIFICAÇÃO E NA VARIABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE UM ESTUÁRIO TROPICAL.....	49
5.1 CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO.....	49
5.1.1 Quanto à estratificação vertical de salinidade.....	49
5.1.2 Quanto ao tipo geomorfológico.....	50
5.1.3 <i>Quanto aos processos físicos dominantes</i>	51
5.2 VARIABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA.....	52
CAPÍTULO 6 - COMPORTAMENTO SAZONAL DE PARÂMETROS AMBIENTAIS E METAIS-TRAÇO NA MICROBACIA DO RIO SÃO PAULO, BAHIA.....	56
6.1 CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E QUALIDADE AMBIENTAL.....	56
6.2 COMPORTAMENTO MULTIVARIADO.....	60
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES.....	66
REFERÊNCIAS.....	69
APÊNDICES.....	80

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A água é o componente mais importante para a sobrevivência da vida no planeta. É o bem natural mais valioso de qualquer nação. A água cobre cerca de 70% da superfície da terra e as propriedades desse líquido e de seu vapor controlam as condições climáticas, tornando possível a vida na terra. A vida, todas as atividades do homem, a sua saúde e bem estar, como também o desenvolvimento e o progresso das regiões dependem dos recursos hídricos (TUNDISI, 2003).

A industrialização, segundo Tarley e Arruda (2003), é uma das maiores dispersoras de elementos tóxicos, fato que, aliada ao rápido crescimento populacional e a algumas atividades agrícolas, aumentou o nível de poluição em diversos ambientes naturais (SANTOYO et al., 2000), acarretando profundas transformações no meio ambiente. Por sua vez, as diversas emissões de sólidos, líquidos e de substâncias de variada natureza, oriundas de indústrias químicas, petroquímicas e/ou siderúrgicas, têm colocado tais atividades no cenário das grandes discussões ambientais mundiais. Bruno (2005) destaca, ainda, a liberação de elementos químicos através de partículas ou de vapores, resultantes, não somente da combustão de carvão, petróleo e gás natural, mas, também, da produção de cimento e de atividades metalúrgicas.

Os reservatórios naturais vêm sendo depositários de uma variedade de subprodutos, provenientes da atividade antrópica. A presença de elementos potencialmente tóxicos é responsável por efeitos adversos sobre o ambiente, com repercussão na economia e na saúde pública. A introdução de metais nos sistemas aquáticos ocorre naturalmente através de processos geoquímicos, no intemperismo e, a contribuição atribuída à atividade humana é um reflexo de sua ampla utilização pela indústria (YABE et al., 1998).

Os metais são contaminantes ambientais estáveis e persistentes uma vez que não podem ser degradados ou destruídos. Entre os elementos químicos conhecidos 53 são designados como metais, e destes apenas 17 são biodisponíveis e importantes para o ecossistema (CARRANZA ÁLVAREZ et al., 2008).

Sendo que a determinação quantitativa de metais em amostras de águas salobras/salinas é de grande importância prática, pois fornece dados relevantes tanto para o estudo de processos naturais como de contaminações ao meio ambiente (SOUZA, 2006).

E na coluna d'água os teores de metais dissolvidos tendem a variar por várias ordens de magnitude ao longo do tempo e dos diferentes pontos de amostragem, o que se deve ao grande

número de variáveis envolvidas na sua dinâmica, tais como variações diárias e sazonais no fluxo d'água, descargas locais de efluentes urbanos e industriais, variações de pH e condições redox, níveis de detergentes, salinidade e temperatura (FÖRSTNER & WITTMANN, 1983). Apesar de tais variações, a determinação das concentrações dos metais dissolvidos na água constitui uma ferramenta útil na avaliação do grau de contaminação de um determinado ecossistema e tem sido utilizada por diferentes pesquisadores em todo o mundo (GARBARINO et al., 1995; HURLEY et al., 1995; MARJANOVIC et al., 1995; WATRAS et al., 1995; SMITH et al., 1996; MASTRINE et al., 1999).

A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma região que abriga diversos tipos de ecossistemas, mas com inúmeras atividades industriais no entorno, como por exemplo, a indústria têxtil, atividades petrolíferas e petroquímicas. Essas atividades acarretam valores econômicos para a sociedade, em contrapartida vem contribuindo para a deterioração do meio ambiente (QUEIROZ & CELINO, 2008). Essa degradação pode, no futuro próximo, vir a causar prejuízos diretos para a biota dessa região e de áreas próximas, atingindo direta ou indiretamente os seres humanos.

As atividades antrópicas lançam diversos poluentes industriais nessa região, os quais podemos destacar a presença de metais-traço, elementos de alta densidade com potenciais riscos ao meio ambiente e muitos deles venenosos a espécie humana (PEKEY et al., 2004). As contaminações por metais-traço nesses ambientes são crônicas e persistem por longos períodos (OTERO et al., 2008).

Conforme Rios-Arana et al. (2004), diversos pesquisadores têm voltado o seu interesse para a quantificação de metais em bacias hidrográficas, associando dados sobre o impacto ambiental e suas complexas relações, buscando identificar possíveis fontes de contaminação. Haja vista que, a distribuição desses constituintes na coluna de água é influenciada por fenômenos físico-químicos como complexação, adsorção, dessorção, precipitação e redissolução (STUMM & MORGAN, 1996), pois dependendo das condições do ambiente podem estar disponíveis e, ainda, serem transportados para outros ambientes (PINTO et al., 2009).

Atualmente, uma das maiores preocupações ambientais está associada ao impacto causado por metais lançados nos recursos hídricos. Estes se destacam pela razão de serem substâncias inorgânicas não biodegradáveis, além de que muitos deles são tóxicos, mesmo em concentrações muito baixas (CIDU & FRAU, 2009). Cukrov et al. (2008) afirmaram que a avaliação da concentração de metais dissolvidos permite uma visão das características gerais de um corpo da água e da bacia de drenagem estudada.

De forma geral os processos que se desenvolvem ao longo das bacias hidrográficas tendem a convergir para os estuários. A presença de atividades humanas leva a esses ecossistemas elevadas concentrações de materiais antrópicos que podem ocasionar danos ambientais (OLIVEIRA & MARINS, 2011).

Localizados na interface continente-oceano, os estuários recebem influência dos ambientes adjacentes através da drenagem continental e variações no nível da maré. Constituinto ambientes bastante complexos e dinâmicos, com amplas variações nos condicionantes físicos e químicos, que por sua vez irão influenciar diretamente nas associações biológicas ali presentes (SOUZA CONCEIÇÃO, 2008; SARMA et al., 2009).

Do ponto de vista físico, a definição de estuário deve admitir certas semelhanças básicas na distribuição da salinidade e da densidade, bem como no modelo de circulação e nos processos de mistura; deve também salientar a importância das fronteiras que controlam a distribuição das propriedades e a movimentação e mistura das águas (PRITCHARD, 1971).

Levados em conta estes aspectos, pode-se definir estuário como uma massa de água costeira semi-fechada, que tem uma ligação livre com o mar aberto e dentro da qual ocorre uma diluição mensurável de água salgada com água doce, proveniente da drenagem terrestre.

A distribuição da salinidade e o regime de correntes predominantes em um sistema estuarino são informações valiosas na busca do entendimento do funcionamento desses sistemas. Padrões e correlações dessas feições têm sido muitas vezes buscados por diversos pesquisadores como forma de sumarizar e permitir comparar os diferentes sistemas estuarinos (FERREIRA, 2013).

E nas últimas décadas, de modo cada vez mais crescente, a humanidade tem despertado para a evidência de que a natureza impõe limites a sua exploração, transformação, bem como à utilização dos recursos naturais. A questão ambiental tem tido um destaque cada vez maior nas discussões sobre alternativas de desenvolvimento. A ciência e os mais avançados recursos científicos de medição e descoberta da natureza evidenciaram o acelerado processo de degradação da qualidade do meio ambiente, antecipando riscos potenciais a médio e longo prazo e demonstrando o nível de degradação já alcançado na economia industrial e, principalmente, nos centros populacionais mais importantes (KENNISH, 2002).

Os metais-traço são a principal preocupação devido à sua natureza não-degradável no meio ambiente ao contrário de poluentes orgânicos. A presença desses íons metálicos só irá elevar ao longo do tempo devido à sua persistência, o que exige que a sua eliminação seja cuidadosamente regulada e monitorada (AGRAWAL, 2010).

Os metais em ambientes aquáticos podem ser de origem natural em decorrência de diversos processos como, por exemplo, o intemperismo do solo e das rochas, erosão e erupções vulcânicas; ou ainda, de origem antrópica, quando presentes em efluentes industriais, em resíduos de atividades de mineração e refino e drenagem agrícola, entre outros (DAVUTLUOGLU et al., 2011).

Tundisi et al. (2008) ressaltaram que o conhecimento da qualidade das águas dos rios e o uso e ocupação de suas bacias hidrográficas é necessária inclusive para traçar estratégias de planejamento e gestão, projetando cenários futuros, como o aumento da demanda de água, mudanças nos mosaicos de paisagem decorrente do desenvolvimento da região e até mesmo as possíveis consequências das mudanças climáticas globais.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

E a bacia hidrográfica do rio São Paulo, a exemplo de tantas outras se encontra inserida nesta problemática de degradação ambiental. Apesar de ostentar importância ambiental e social, a referida bacia é submetida a agressões constantes, principalmente, por estar circundada por inúmeras atividades industriais e margeada por diversos municípios e pequenos povoados, o que tem provocado diversos impactos negativos, com efeitos sobre os componentes ambientais, como as águas.

É fato que uma gama de trabalhos já realizados fazem referência a área citada. Porém, abordados por diferentes aspectos de caracterização geoquímica retratam o grau de comprometimento por metais pesados, estando mais relacionado aos sedimentos e à região estuarina do rio São Paulo. Entretanto, essas avaliações são ineficientes, pois foram realizadas de forma muito pontual, apresentam desenhos experimentais inadequados, desconsideram a variabilidade sazonal e espacial, o que inviabiliza uma caracterização detalhada da microbacia.

A investigação da magnitude da contaminação por metais-traço torna-se ainda mais crítica quando a temática é água, que comparativamente aos sedimentos apresentam um número muito reduzido de avaliações. Provavelmente, pelas dificuldades referentes ao trabalho com essa matriz (baixas concentrações de contaminantes e matriz salina), mas também devido à grande variabilidade sazonal e espacial das concentrações de contaminante na água, havendo a necessidade de uma análise que possibilite avaliar a microbacia a respeito do seu real grau de comprometimento.

Não podemos deixar de mencionar que desde a criação da Refinaria Landulpho Alves (RLAM), na década de 50, derrames e/ou vazamentos de óleo vem deixando um passivo ambiental que se reflete na contaminação e perda da qualidade ambiental na região. Entretanto, anteriormente à década de 90, informações geradas são consideradas inconsistentes e incomparáveis com as informações mais recentes não permitindo retratar com qualidade as condições do meio. Considerando o estuário do rio São Paulo como tributário da BTS, há o estabelecimento da contribuição de contaminantes através da referida microbacia para a porção Norte-Nordeste da BTS, caracterizada com a área mais comprometida.

Devido à importância da microbacia do rio São Paulo para a BTS, podemos abordar alguns trabalhos que relacionam diretamente ou indiretamente o comprometimento das condições ambientais do rio São Paulo e conseqüentemente o comprometimento da BTS. Em 1993, o Centro de Recursos Ambientais (CRA), atualmente Instituto do Meio Ambiente e Recursos

Hídricos (INEMA), relata que o rio São Paulo foi utilizado para drenar resíduos líquidos derivados das atividades industriais do CIA que seriam drenados para o rio Jacareacanga e contaminariam as águas do Joanes, convertendo os contaminantes para a BTS. Tavares (1996) e Machado (1996) apresentaram resultados de um programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da BTS (área de influência do Rio São Paulo) no período de 1994/1995, evidenciando a presença de metais pesados, em sedimentos e na biota comestível, considerando áreas destinadas ao lazer como limpas enquanto que as áreas classificadas como urbanas, industriais e com intenso fluxo de embarcações apresentaram diferentes níveis de comprometimento ambiental. Já o CRA em 2001, evidenciou valores de metais nas águas e nos sedimentos da região do estuário do Rio São Paulo acima da legislação CONAMA 20/86.

Quanto que Bahia (2004) relata que a principal problemática do estuário do Rio São Paulo, são justamente as grandes concentrações de alguns metais pesados em sedimentos de manguezal, além de contribuições de esgotos domésticos, principalmente da cidade de Candeias e descargas industriais.

Carvalho (2007), em estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do rio São Paulo, caracteriza alguns traços de metais, em função dos fatores físico-químicos, quanto que Peixoto (2008) cita que alguns impactos são acometidos a bacia hidrográfica do rio São Paulo levando a sua fragilidade e ressalta a importância em relação à contribuição de contaminantes para a porção nordeste da BTS.

Mas recentemente, Milazzo (2011) estabeleceu a presença de metais em água, sedimento e biota avaliando a biodisponibilidade e a bioconcentração no manguezal do estuário do rio São Paulo. E Ramos Junior (2012) caracterizou altas concentrações de alumínio (Al) ao longo do estuário do rio São Paulo, não sendo possível determinar os outros elementos propostos tais como Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, V, devido às baixas concentrações e as interferências da matriz salina. Requerendo desta forma, a utilização de técnicas analíticas sensíveis e, uma etapa preliminar de extração e pré-concentração.

1.2 HIPÓTESES

A presente pesquisa se baseia nas seguintes hipóteses: O estabelecimento e a aplicabilidade de uma técnica, que elimine a matriz salina promoverá resultados de metais-traço mais confiáveis, e possibilitará realizar uma avaliação ambiental mais eficaz e coerente. Além do mais, sugere-se que as flutuações físico-químicas garantem a resiliência da microbacia quanto à contaminação por metais-traços na fração dissolvida, não comprometendo a BTS.

1.3 JUSTIFICATIVA

A análise de metais está ganhando cada vez mais atenção porque é amplamente reconhecido que oligoelementos fundamentais desempenham um papel no metabolismo dos organismos vivos. O conhecimento das concentrações de metais totais de uma amostra não é suficiente para avaliar seu perigo ambiental porque os metais podem estar presentes em uma variedade de formas.

E a determinação quantitativa de metais em amostras de águas salinas é de grande importância prática, pois fornece dados relevantes tanto para o estudo de processos naturais como de contaminações ao meio ambiente (SOUZA, 2006).

As determinações de metais em matrizes salinas são relevantes, e a presença de metais tóxicos deve ser monitorada, pois constitui um problema da atualidade e de interesse dentro do campo ambiental, sendo que os índices destes metais são controlados pela legislação vigente do país e pela OMS (HERRUZO et. al, 1987).

Além do mais, a determinação de metais nesta matriz é clinicamente importante visto que podem complicar o estado de pacientes crônicos em tratamento de hemodiálise, onde as principais fontes de contaminação são a água e os sais utilizados para preparação destas soluções (SOYLAK, 1993). No qual, pode-se ressaltar que o NaCl constitui a maior porcentagem destas soluções e a maior concentração na composição da água do mar, conforme ASTM-D 1141-90.

Porém, essas determinações, em concentrações muito baixas de metais, requerem técnicas analíticas sensíveis e, uma etapa preliminar de pré-concentração. Devido à grande interferência da matriz salina, geralmente são obtidos baixos níveis de sensibilidade quando não são usadas essas etapas preliminares.

Entretanto, procedimentos de separação e pré-concentração são necessários antes da aplicação destas técnicas analíticas, neste tipo de matriz, a fim de reduzir os possíveis erros, o que torna a determinação de metais em matriz salina um grande desafio.

E em virtude da importância ambiental e socioeconômica da microbacia se faz necessário o desenvolvimento desta pesquisa na região, com a aplicabilidade de todo e qualquer esforço metodológico, a fim de verificar o real grau de comprometimento ambiental da mesma e sua contribuição para a degradação da Baía de Todos os Santos.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo geral

Compreender a hidroquímica da microbacia do Rio São Paulo, buscando qualificar os setores da mesma, além de identificar as potenciais fontes de contaminação, tendo em vista a necessidade da conservação dos recursos hídricos.

1.4.2 Objetivos específicos

a. Desenvolver experimento metodológico e Suprir o desafio de determinar metais-traço em matriz salina, uma vez que as dificuldades na sua quantificação devem-se às baixas concentrações, em contraste com os elevados teores de sais dissolvidos;

b. Verificar a influência das forçantes hidrodinâmicas e climatológicas sobre a variabilidade físico-química do estuário;

c. Compreender o comportamento sazonal de parâmetros ambientais e metais-traço na microbacia do rio São Paulo.

d. Propiciar o modelamento de estratégias de controle da qualidade das águas para a preservação e conservação ambiental, além de possibilitar a proposição medidas mitigatórias adequadas ao saneamento e a sustentabilidade.

CAPÍTULO 2

LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS FISIAGRÁFICOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

A microbacia do rio São Paulo, composta pelo rio São Paulinho, a represa Coréia e o estuário do rio São Paulo, localiza-se no município de Candeias, recôncavo baiano, porção Norte-Nordeste da BTS. O município de Candeias dista cerca de 46,1 km de Salvador. Limita-se com os municípios de São Francisco do Conde a oeste, Simões Filho a sudeste, São Sebastião do Passé ao norte e Salvador ao sul. Além da sede, possui os aglomerados de Passagens dos Teixeiras, Passé e o povoado de Caboto, no litoral (BAHIA, 1994).

De acordo com Bahia (2004), o estuário do rio São Paulo, posicionada em face à ilha de Maré, desagua na BTS, tem sua nascente no município de São Francisco do Conde, na fazenda Cinco Rios e serve de limite físico entre esse município e Candeias.

No mapa de localização e situação apresenta-se a delimitação da microbacia (Figura 1), com delineamento dos 15 pontos amostrais, no qual podemos destacar 3 distintos ambientes: Setor A - zona estuarina (Rio São Paulo), que já foi enfocada em diversos trabalhos anteriores, e possui papel fundamental na subsistência da população, além de importância ecológica; Setor B - a presença de drenagens que cortam a cidade (Rio São Paulinho) e sofrem um aporte de contaminação por conta da falta de saneamento local; e o Setor C - Represa (São Paulo ou Coréia / U-55), que constitui fonte de captação de água pela RLAM (Refinaria Landulpho Alves) e recebe os resíduos resultantes do processo de clarificação das águas, conforme afirma Filho e Rita (2002).

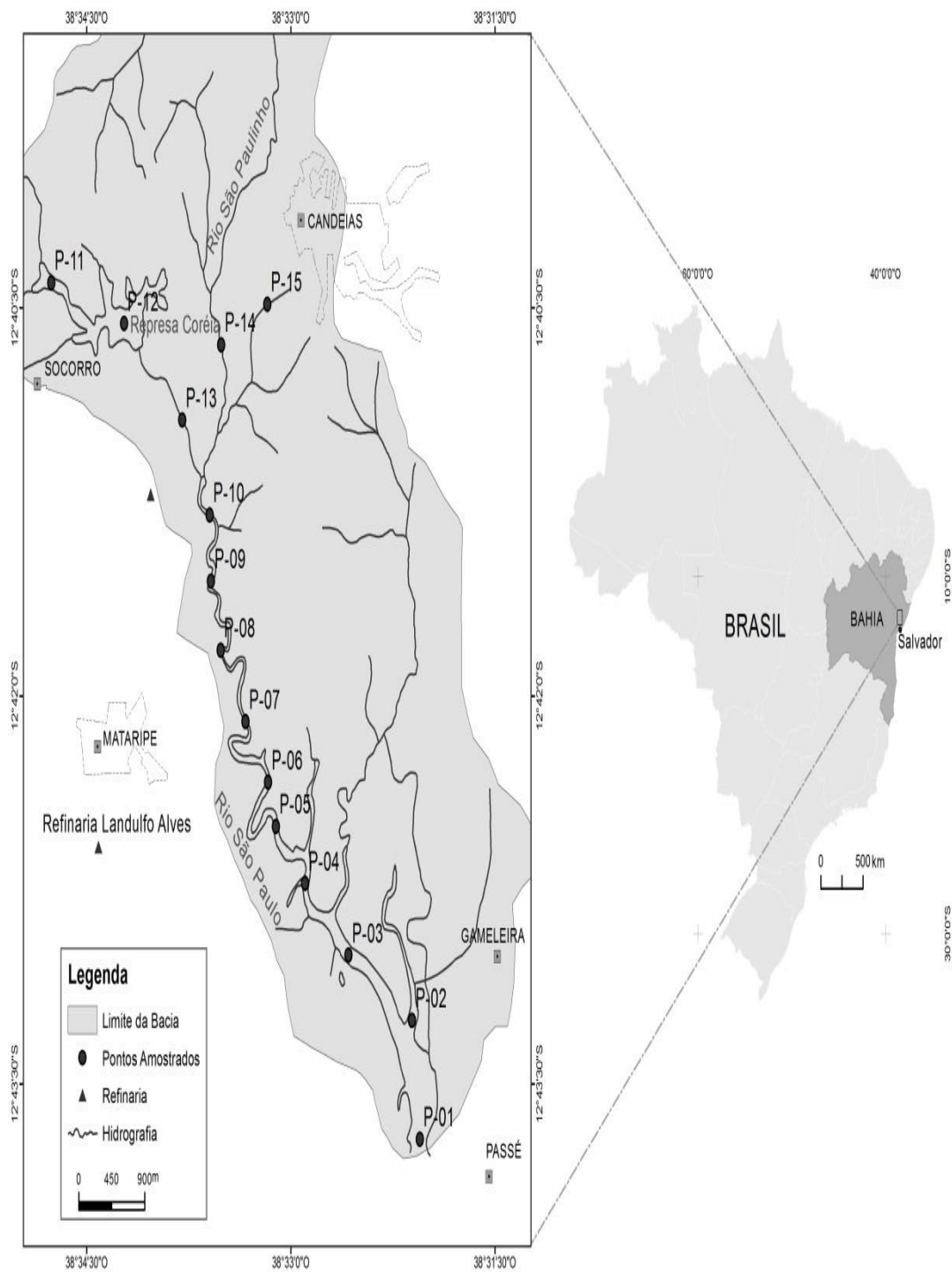


Figura 01. Mapa de localização e situação da microbacia do rio São Paulo, com disposição dos pontos amostrais, adaptado de IBGE/SEI (2008).

2.2 ASPECTOS GEOLÓGICOS E HIDROLÓGICOS

Em termos geológicos, os domínios líticos onde está município de Candeias integra a bacia sedimentar intracratônica do Recôncavo Baiano, de idade cretácea. Os litotipos sedimentares são predominantemente arenosos e argilosos, que foram depositados em um sistema tipo grabren delimitado por grandes falhas (BAHIA, 1994).

O relevo de colina suavemente ondulado é, em geral, o resultado da erosão diferencial sobre os folhelhos e arenitos das Formações Candeias e Itaparica. Na região litorânea, observam-se extensas superfícies planas derivadas da acumulação de sedimentos argilo-siltosos, ricos em matéria orgânica depositados em regime marinho ou flúvio-marinho, definindo os pântanos e manguezais atuais (BAHIA, 1994).

As características essenciais da rede de drenagem do Recôncavo refletem os condicionantes geológicos e geomorfológicos da bacia, mais do que os índices pluviométricos da área. A microbacia hidrográfica do rio São Paulo limita-se ao norte com a bacia do rio Joanes, ao Sul com a BTS, ao leste com as bacias dos rios Bonessu, Petecada e Jacarenga, e a oeste com as bacias dos rios Paramirim e Mataripe. Apresenta uma área de drenagem de 37 km², vazão média de 0,3 m³s⁻¹, com extensão total de 17 km, sendo que 9 km do seu curso médio são margeados por manchas de manguezais (BAHIA, 2000).

2.3 VEGETAÇÃO

As espécies vegetais que ocorrem na região refletem uma influência combinada de fatores climáticos, relevo, solos e litologia; entretanto, podem ser agrupadas em duas grandes zonas, a costeira e a de tabuleiro, dentro das quais se destacam dois tipos: as savanas, em geral associadas aos tabuleiros, e a formação pioneira. São representadas, na faixa costeira, principalmente relacionadas a área de influência marinha e/ou flúvio-marinha, ou ainda, em menor expressão, relacionadas a área de influência fluvial, frequentemente inundada por sedimentação aluvial (BAHIA, 1994).

No interior dos municípios de Candeias, Madre de Deus e São Francisco do Conde podem ser encontrados resquícios de uma mata (floresta tropical de encosta), que deu lugar a atividades antrópicas bem acentuadas em toda a região, registrada pela constante presença de pastagens, culturas cíclicas e permanentes (BAHIA, 1994).

A formação pioneira é pedologicamente instável, em função do constante rejuvenescimento do solo por processos de sedimentação aluvial e marítimo. Foi subdividida em áreas de constante influência marinha, formando as restingas, cordões litorâneos e dunas, e áreas de influência flúvio-marinha, formando as restingas, regiões de manguezais na desembocadura dos rios, sob constante influência das marés, geralmente desenvolvendo uma vegetação arbórea exclusiva de ambiente salobro (BAHIA, 1994).

Alguns trabalhos desenvolvidos na região norte da BTS (QUEIROZ, 1992; VEIGA, 2003; BAHIA, 2004) caracterizam a flora da área em questão com presença típica das espécies *Laguncularia racemosa* R. Gaeth (mangue branco), associada à *Avicennia schaueriana* (mangue siriúba) e *Rhizophora mangle* L (mangue vermelho). Na região do rio São Paulo predomina o tipo de vegetação formada por arbustos, gramíneas e principalmente na região estuarina a vegetação típica de manguezal. Pode ainda ser encontrado o *Pinus sp*, implantado pela Petrobrás no processo de reflorestamento (BAHIA, 2004 apud SANTANA, 2011).

2.4 SOLOS

Os solos são muito variados, tanto em espessura como em desenvolvimento, e demonstram uma dependência direta das feições litológicas e morfológicas. E na região há uma predominância de solos podzólicos vermelhos, e dos denominados solos indiscriminados de manguezal, estes são solos saturados com argilas de atividade alta e exibem intensa capacidade de retenção de metais (BAHIA, 2004 apud CARVALHO, 2007).

Conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, os solos do tipo podzólico vermelho-amarelo álico são formados por minerais, não hidromórficos, saturados em alumínio. Já os de tipo solos de manguezal possuem elevados teores de sais, alta concentração de matéria orgânica e compostos de enxofre. Devido às constantes inundações a que se encontram submetidos, são geralmente inviáveis para o aproveitamento agrícola. Ocorrem no litoral, nas proximidades das desembocaduras de rios, com influência direta das marés. São áreas que correspondem às zonas de manguezal, e são vulgarmente denominados de forma inadequada como indiscriminados de mangue, mas possuem características próprias que os distinguem dos demais (EMBRAPA, 1998; BAHIA, 2004 apud CARVALHO, 2007).

2.5 ASPECTOS CLIMATOLÓGICOS

Segundo Bahia (1994), o clima da região é considerado úmido, com temperatura média anual na ordem de 25,3 °C, máximas atingem 28,3 °C e mínimas chegam a 22,8 °C, determinando a constância do verde, bem como a existência de florestas com árvores de médio porte, geralmente densas. Carvalho (2007) relata que a região caracteriza-se pela constante umidade, sem estação seca bem definida, com precipitação anual superior a 1800 mm, com os maiores índices registrados no período que compreende os meses de abril a julho.

Lessa et al. (2009) descreve para a região da BTS ciclos sazonais climatológicos das temperaturas média, máxima e mínima, onde as temperaturas máximas atingem valores mais altos, nos meses de janeiro, fevereiro e março, ao redor de 30 °C e estão associadas à maior quantidade de radiação solar incidente durante o verão no Hemisfério Sul. As temperaturas mínimas climatológicas ocorrem nos meses de julho, agosto e setembro, entre 21 °C e 22 °C, associadas à menor quantidade de radiação incidente e à entrada de frentes frias provenientes do Sul. Já a umidade relativa climatológica atinge seu máximo em maio (83 %), coincidindo com o máximo de precipitação.

Em análise de dados pluviométricos (Figura 02) extraídos do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), compreendidos no período de 2008 a 2015 (Estação pluviométrica Embasa/Candeias), é possível afirmar que os meses de abril e maio apresentam as maiores médias de precipitação (>200 mm) e os meses de dezembro janeiro possuem as menores médias de precipitação (<53.5 mm).

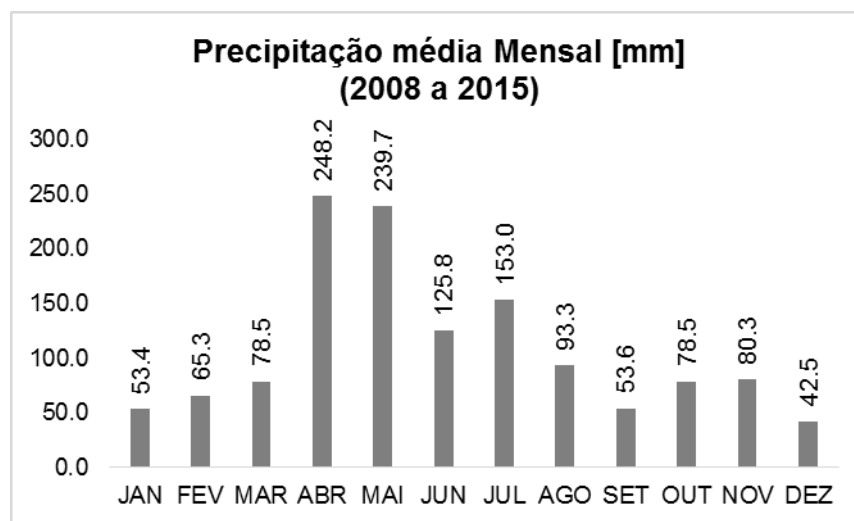


Figura 02- Precipitação média mensal em mm, no período de 2008 a 2015.

Desta forma, podemos caracterizar os meses de abril a junho como o período de maiores índices pluviométricos (chuvoso), dezembro e janeiro, como o período de menores índices pluviométricos (estiagem).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL: APLICABILIDADE DE RESINA QUELANTE NA ANÁLISE DE METAIS-TRAÇO EM MATRIZ SALINA

Com a finalidade de suprir os desafios estabelecidos na determinação de metais em matriz salina, após ampla revisão bibliográfica, adotou-se o método proposto por Zhu et al. (2005) que fundamenta-se no uso de suportes sólidos modificados por agentes complexantes, com aplicações em processos em coluna.

Desta forma, o desenvolvimento experimental dessa metodologia foi adaptado e aperfeiçoado buscando como premissas principais a simplicidade metodológica, a sensibilidade e a seletividade, constituindo uma importante ferramenta na determinação de metais em matrizes complexas.

3.1.1 Reagentes e Soluções

O experimento foi iniciado e montado no laboratório do Plasma (IGEO-UFBA), compreendendo o período de 2013 a 2016, englobando diversas etapas de desenvolvimento, buscando o aprimoramento metodológico. E a fim de garantir o controle da contaminação e a eficiência do método; todos os reagentes utilizados possuíam alto grau de pureza (P.A.); todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida de um sistema Mili-Q (Millipore).

Inicialmente foi preparada água do mar sintética, conforme ASTM D1141-90 (Tabela 01), que possibilitou o desenvolvimento e o controle do experimento, além do mais, utilizou-se da mesma para elaboração dos padrões e obtenção das curvas analíticas.

Tabela 01- Composição química da água do mar sintética, conforme ASTM D1141-90.

Composto	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,2
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003
Ba (NO ₃) ₂	0,0000994
Mn (NO ₂) ₂	0,0000340
Cu (NO ₃) ₂	0,0000308
Zn (NO ₃) ₂	0,0000066
AgNO ₃	0,00000049

Para preparação da água do mar sintética foram pesados, em balança analítica, os compostos descritos na tabela 01, exceto os nitratos de cobre e zinco, que constituíam objetos dessa pesquisa. Essas massas foram dissolvidas em água ultrapura, e a solução resultante transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL, devidamente avolumado e agitado.

Os ácidos clorídrico (HCl) e nítrico (HNO₃), ambos da marca Merck®, foram purificados mediante bidistilação e suas concentrações finais determinadas por processo titrimétrico, utilizando biftalato de potássio (C₈H₅KO₄) como padrão primário. Posteriormente, por diluição, foram preparadas as soluções de HCl 5 mol/L e de HNO₃ 2 mol/L, para o desenvolvimento da metodologia.

A resina utilizada, Chelex-100, é formada por um co-polímero de estireno e divinilbenzeno aos quais se encontram ligados íons iminodiacetato, os quais quelam íons metálicos polivalentes. E sua seletividade para íons bivalentes em relação aos íons monovalentes é aproximadamente 5000 para 1, mesmo em soluções com elevadas concentrações de sais (BIO-RAD LABORATORIES, 2000). Porém, essa seletividade vai depender do pH do meio. Havendo a necessidade de estabelecer uma faixa ideal para aplicabilidade da resina.

Contudo, no presente trabalho, adotou-se a mesma faixa estabelecida por Zhu, et al. (2005) que utilizou ajuste para pH 6 (Figura 03), e apresentou ótimas recuperações dos metais analisados.



Figura 03- Ajuste de solução para pH 6,0.

As soluções-tampão de acetato de amônio foram preparadas a 0,3 mol/L e a 1,0 mol/L, pesando, respectivamente, 23,1240 g e 77,0800 g do reagente da marca Merck®, dissolvidos em água ultrapura, e transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 1000 mL, devidamente avolumados e agitados. As soluções finais foram acondicionadas em garrafas de polipropileno, previamente descontaminadas e ambientadas.

3.1.2 Processos de purificação das soluções-tampão e da resina

Nesta etapa, visando assegurar possíveis problemas de contaminação, as soluções-tampão receberam 1,0 g da resina e foram agitadas por uma hora, em agitador magnético, e posteriormente ficaram em repouso. Após 24h, as soluções foram filtradas em membranas de 0,45 μm , utilizando um sistema de filtração acoplado à bomba de vácuo, e ajustadas a pH 6 por adição de ácido acético glacial.

Já a resina, antes de ser empacotada na coluna, seguiu o processo de purificação descrito por Sawatari et al. (1995) e adotado por Zhu et al. (2005), onde por 5 dias a mesma ficou imersa em HCl a 5 mol/L, com troca diária do HCl. Completado esse período, a resina foi lavada com água ultrapura, seguida de lavagem com 10 mL de HNO_3 a 2 mol/L e novamente com água ultrapura. Após esse procedimento, a resina foi armazenada em solução-tampão de acetato de amônio 1,0 mol/L (pH=6), estando pronta para ser utilizada.

Cabe ressaltar que a confecção da água do mar, das soluções-padrão, e a bidistilação dos ácidos, ocorreram durante todo o experimento, de acordo a necessidade de sua utilização, assim como o processo de purificação da resina.

3.1.3 Montagem do sistema experimental

O sistema de separação, descrito por Zhu et al. (2005), foi adaptado e montado com 6 colunas de polímero inerte (Plastibrand®, EUA), acopladas a um bloco manifold, ligado a uma bomba de vácuo, o que permitiu o controle do fluxo das soluções que percolaram as colunas. Em cada coluna foi inserido um filtro de lã de vidro (previamente descontaminado) e 0,4 g da resina Chelex® 100 (Bio-Rad Laboratories, EUA).

Entretanto, antes desse procedimento sistêmico, foi preciso contornar alguns problemas e dificuldades que surgiram no processo, adotando a substituição de alguns materiais, quantidade de reagentes e/ou concentração das soluções, determinados por testes práticos, com intuito de garantir a eficiência do método.

O sistema foi inicialmente montado com seringas de 10 mL, mas a conexão com o bloco manifold não foi possível, devido ao diâmetro de encaixe, sendo substituídas por seringas de 50 mL que se ajustaram melhor (Figura 04 A e B). O aumento do volume interno da coluna, também permitiu um melhor empacotamento da resina.

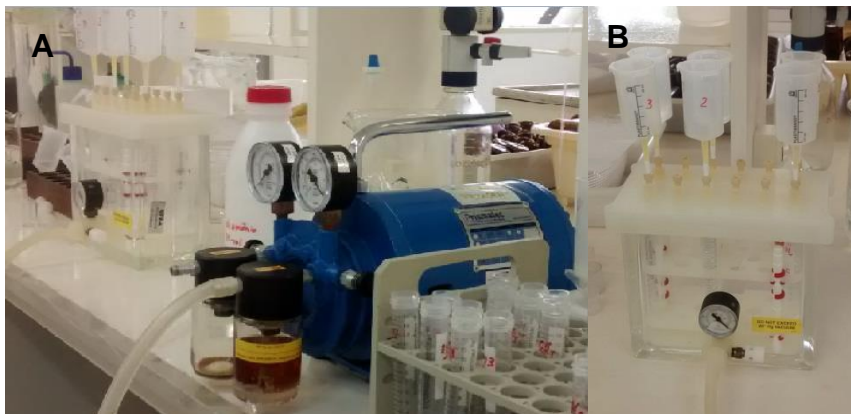


Figura 04- Montagem do experimento com a utilização do bloco manifold.

A principal dificuldade no empacotamento da resina foi sua retenção à coluna, pois não possuíamos o frit de Teflon proposto (filtro utilizado por Zhu et al., 2005). Dessa forma, utilizamos lã de vidro como filtro, aplicando previamente o mesmo processo de purificação já descrito acima. Porém, antes do empacotamento da resina houve uma série de testes para comprovar a eficiência do meio filtrante, com a passagem tanto de água, quanto de acetato de amônio pela coluna, a uma baixa pressão do sistema bloco manifold/ bomba de vácuo, para garantir um fluxo de aproximadamente 2,25 mL/min.

Já na fase de empacotamento da resina houve a pesagem da massa proposta (0,4 g), mantendo a originalidade do método.

3.1.4 Aplicabilidade do experimento

Após a montagem do experimento, se fez necessário à realização de testes práticos para garantir o aprimoramento metodológico e sua reprodutibilidade de forma eficiente. Para tanto, os padrões foram confeccionados com água do mar sintética e dopados com os elementos de interesse Pb, Zn, Cu, Al, Ni, Cd e Cr, em concentração de 2 mg/L.

O procedimento do teste prático seguiu o proposto por Zhu (2005), que consiste na adição sequencial dos seguintes volumes de soluções à coluna:

Fase A - 5 mL de solução-tampão de acetato de amônio a 0,3 mol/L (pH 6, ajustado com ácido acético glacial) para condicionar a resina;

Fase B - 10 mL de amostra salina dopada com os metais e pH ajustado para 6 (utilizando a solução-tampão na concentração de 0,3 mol/L);

Fase C - 5 mL da solução-tampão de acetato de amônio e 5 mL de água ultra pura para extrair a matriz salina (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+});

Fase D - 5 mL de HNO_3 a 2 mol/L e 5 mL de água ultra pura para a eluição dos metais.

As soluções eluídas foram transferidas para balões volumétricos e levadas a volume de 25 mL, utilizando água ultrapura. A análise química dos elementos de interesse foi realizada por Espectrometria de Emissão Ótica acoplada ao Plasma de Argônio Induzido (ICP-OES), utilizando curvas analíticas com padrões de matriz ácida, nas concentrações de 0,5 a 5,0 mg/L.

No primeiro teste (teste 1), efetuado em três colunas, com replicatas, todas as fases foram submetidas à análise química para verificar a contaminação da resina e do acetato por metais e a eficiência da troca iônica (quelação). Na fase A não foram detectados metais, comprovando a eficácia dos tratamentos de purificação da resina e da solução de acetato de amônio a 0,3 mol/L. Entretanto, as demais fases apresentaram metais, desta forma não houve eficiência na separação da matriz salina. Podemos atribuir esse fato a quantidade insuficiente de resina que não garantia a completa retenção dos elementos de interesse.

Já no teste 2, visando melhorar a eficiência da troca iônica, a quantidade de resina foi aumentada de 0,4 para 0,6 g, e o processo de empacotamento foi aperfeiçoado, aumentando a superfície de contato entre a resina e a solução, pela eliminação de bolhas de ar. Os resultados obtidos para as eluições realizadas em quatro colunas, com replicatas, considerando as fases C e D demonstraram a inexistência de metais na fase C e a presença de metais apenas na fase D, porém com uma recuperação que variou de 52,90% a 88,44% (Tabela 02).

Devido ao aumento de resina para 0,6 g e às baixas recuperações encontradas no teste 2, tornou-se necessário o aumento do volume dos eluentes de 5 mL para 10 mL. Estas modificações permitiram uma melhora significativa dos percentuais de recuperação dos metais, no teste 3, que apresentou variações de 85,09% a 100,75%.

Tabela 02- Avaliação das recuperações dos metais nas soluções dopadas, nas etapas de teste, com valores médios obtidos de n=16, em mg/L.

Metais	Esperado	Teste 2		Teste 3	
		Obtido	Recuperação (%)	Obtido	Recuperação (%)
Al	0,8	0,707	88,44 ± 1,37	0,792	99,09 ± 2,38
Cd	0,8	0,423	52,90 ± 0,74	0,757	94,74 ± 1,43
Cr	0,8	0,480	60,11 ± 3,41	0,680	85,09 ± 1,40
Cu	0,8	0,504	63,03 ± 2,71	0,806	100,75 ± 1,33
Pb	0,8	0,476	59,55 ± 1,72	0,782	97,75 ± 2,50
Zn	0,8	0,505	63,14 ± 0,65	0,772	96,54 ± 1,64
Ni	0,8	0,417	52,19 ± 0,97	0,772	96,54 ± 2,20

O aperfeiçoamento da metodologia se tornou possível após diversas etapas experimentais. No qual podemos descrever que o procedimento consiste na adição sequencial dos seguintes volumes de soluções à coluna:

Fase A - 5 mL de solução-tampão de acetato de amônio a 0,3 mol/L (pH 6, ajustado com ácido acético glacial) para condicionar a resina;

Fase B - 10 mL de amostra salina dopada com os metais e pH ajustado para 6 (utilizando a solução-tampão na concentração de 0,3 mol/L);

Fase C - 5 mL da solução-tampão de acetato de amônio e 5 mL de água ultra pura para extrair a matriz salina (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+});

Fase D - 10 mL de HNO_3 a 2 mol/L e 10 mL de água ultra pura para a eluição dos metais.

Desta forma determinamos que a utilização da resina Chelex-100 para separação da matriz salina foi satisfatória, pois apresentou boas recuperações, em porcentagem, para os elementos Pb, Zn, Cu, Al, Ni e Cd, analisadas por ICP-OES, que variaram de 94,74±1,43 a 100,75±1,33, com exceção do Cr com uma recuperação mais baixa de 85,09±1,40.

O método de extração se faz econômico e simples, uma vez que utiliza pequenas quantidades da resina e permite a reutilização da mesma.

Com a eliminação da matriz salina e enriquecimento dos metais na fase D, houve uma redução significativa das possíveis interferências espectrais o que permitiu a quantificação desses elementos em teores mais baixos.

Além do mais, possibilitou que as amostras ambientais fossem submetidas aos procedimentos determinados no experimento, entretanto, as soluções finais foram analisadas por ICP-MS em laboratório certificado (MERIEUX NutriSciences), devido as baixas concentrações esperadas.

3.2 AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DA VARIABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA DO ESTUÁRIO

Foram realizadas quatro campanhas amostrais (CP_01/CP_02/CP_03 e CP_04) com mensuração dos parâmetros físico-químicos de forma estratificada (superfície e fundo) nos dez pontos previamente definidos, georreferenciados com auxílio de GPS (*Global Positioning System*), ao longo da zona estuarina da microbacia do Rio São Paulo-BA (Figura 01), englobando diferentes condições meteorológicas (período chuvoso, período de estiagem e período intermediário) anteriormente caracterizadas. A estimativa do tamanho amostral baseou-se no teste t (STUDENT), calculado a partir de projeto piloto.

O levantamento dos dados ambientais totalizou um ano, sendo a CP_01 realizada em Maio/2014 (chuvoso), a CP_02 realizada em Outubro/2014 (Intermediário), a CP_03 realizada em Janeiro/2015 (estiagem) e a CP_04 realizada em Maio/2015(chuvoso).

A classificação do estuário foi efetuada para cada campanha amostral, com base na estratificação vertical de salinidade, método proposto por Officer (1976), que o enquadra como: altamente estratificado; a salinidade apresenta acentuada estratificação de vertical e a diferença entre as salinidades do fundo e a da superfície é de várias unidades; parcialmente misturado: a estratificação de salinidade é moderada e a diferença entre as salinidades do fundo e da superfície é de poucas unidades e bem misturado; quando não há praticamente diferença entre a salinidade da superfície e do fundo, caracterizando a ausência da haloclina.

Além do mais, buscou-se estabelecer a classificação do estuário quanto ao tipo geomorfológico e quanto aos processos físicos dominantes.

Já os parâmetros físico-químicos; Temperatura (°C), potencial de Hidrogênio (pH), Potencial de Oxi-Redução (ORP), Condutividade (mS/cm), Turbidez (NTU), Oxigênio Dissolvido (mg/L), Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L), Salinidade e Densidade (*ps*) foram mensurados *in situ*, com uso de sonda multiparâmetro (Horiba, U-50), levando em consideração uma mesma condição oceanográfica (maré de quadratura; enchente a preamar). Salienta-se que nos pontos amostrados foram verificadas pontualmente as profundidades, com o auxílio de uma corda graduada.

Todos os dados físico-químicos obtidos nas diferentes campanhas amostrais, foram confrontados e processados eletronicamente em planilhas no Microsoft Excel e submetidos a tratamento estatístico utilizando os aplicativos *BioEstat 5.3* e *Statistica for Windows, versão 7.0*

da *Statsoft Inc*, contemplando principalmente as análises estatísticas descritivas e técnicas exploratórias multivariadas.

Para todos os parâmetros analisados, executou-se o teste de Shapiro-Wilk para avaliar a normalidade das distribuições (PETTERNELLI & MELLO, 2012). Seguidos do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para identificar diferenças significativas entre as campanhas amostrais, ao nível de significância de 5%, além da Análise das Componentes Principais (PCA).

3.3 AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO SAZONAL DE PARÂMETROS AMBIENTAIS E METAIS-TRAÇO NA MICROBACIA DO RIO SÃO PAULO, BAHIA.

Foram realizadas duas campanhas amostrais com mensuração dos parâmetros físico-químicos de forma estratificada (superfície e fundo) nos quinze pontos previamente definidos e georreferenciados com auxílio de GPS (*Global Positioning System*), ao longo da microbacia do Rio São Paulo-BA (Figura 01), englobando diferentes condições meteorológicas (período chuvoso e período de estiagem) anteriormente caracterizadas.

O levantamento dos dados ambientais englobou os meses de Janeiro/2015 (estiagem) e Maio/2015(chuvoso), com mensuração *in situ* dos parâmetros físico-químicos; Temperatura (°C), potencial de Hidrogênio (pH), Potencial de Oxi-Redução (ORP), Condutividade (mS/cm), Turbidez (NTU), Oxigênio Dissolvido (mg/L), Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L), Salinidade e Densidade (*ps*), com auxílio de sonda multiparâmetro (Horiba, U-50), levando em consideração uma mesma condição oceanográfica (maré de quadratura de enchente a preamar). Salienta-se que nos pontos mensurados foram realizadas coletas de água, para análise dos metais; Cádmiio (Cd), Zinco (Zn), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Alumínio (Al) e do composto Nitrato (NO₃-), utilizando-se de uma garrafa de Niskin.

Após coleta em frascos de polipropileno, devidamente descontaminados, as amostras foram acondicionadas a 4 °C, e imediatamente conduzidas ao laboratório, sendo filtradas em membranas de acetato de celulose (0,45 µm). E para determinação dos metais, as amostras foram submetidas ao processo de pré-concentração e extração da matriz salina, conforme método adaptado de Zhu (2005).

Onde, através de uma coluna constituída de uma seringa hipodérmica plástica (50 mL de capacidade), empacotada com 0,6 g da resina Chelex® 100 (Bio-Rad Laboratories, EUA), houve a adição sequencial dos seguintes volumes de soluções à coluna: 5 mL de solução-tampão de acetato de amônio 0,3 mol/L (pH=6 ajustado com ácido acético glacial) para condicionar a resina; 10 mL de amostra salina dopada com pH ajustado para 6, utilizando a solução-tampão na proporção 0,3 mol/L para adsorver os metais da amostra na resina; 5 mL da solução-tampão de acetato de amônio e 5 mL de água ultra pura para extrair a matriz salina (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺); 10 mL de HNO₃ destilado (2 mol/L) e 10 ml de água ultra pura para a eluição dos metais. Posteriormente os eluatos foram recolhidos e submetidos à análise por ICP-MS no Laboratório certificado da Mérieux NutriSciences, Piracicaba-SP.

A determinação do nitrato foi feita, por colorimetria, com kit Nitrover 5® da HACH (método 8039), para faixa de 0 – 30 mg/L de nitrato, utilizando-se 25 mL da amostra pré-filtrada em membrana de 0,45µm. A leitura direta foi realizada por um espectrofotômetro HITACHI, modelo U5100, no comprimento de onda de 500 nm. Este método é validado para amostras de água, efluentes e amostras com alta salinidade. O método foi previamente validado com metodologia do APHA/AWWA/WEF (1998).

Todos os parâmetros ambientais estabelecidos nos diferentes períodos sazonais, foram confrontados e processados eletronicamente em planilhas no Microsoft Excel e submetidos a tratamento estatístico utilizando os aplicativos *BioEstat 5.3* (Ayres et al., 2007) e *Statistica for Windows, versão 7.0 da Statsoft Inc* (2004), contemplando principalmente testes de normalidade, testes de comparações (ANOVA), além das técnicas exploratórias multivariadas.

CAPÍTULO 4

DESAFIOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS-TRAÇO EM MATRIZ SALINA

Os resultados deste capítulo estão baseados em uma ampla revisão bibliográfica, fundamentada na análise e interpretação de livros, artigos, dissertações e teses que abordam à temática.

O desenvolvimento de novos métodos e diferentes técnicas para a determinação de metais tem sido um dos principais objetivos da química analítica atual. Tal busca tem como premissas principais a simplicidade metodológica, a sensibilidade e a seletividade (ESCALEIRA, 2005).

As técnicas analíticas são cada vez mais confiáveis e sensíveis, embora a presença de espécies interferentes possam criar problemas na determinação de metais. Assim, uma separação preliminar é passo necessário, ou o metal tem de ser isolado a partir da sua matriz. Mesmo com o aumento da sensibilidade instrumental, conduzir determinações de metais em meios complexos, tais como água do mar é difícil devido à baixa concentração de metais, o alto teor de sal da matriz e contaminação ou perda de elementos das amostras durante a amostragem, preservação e pré-tratamento (BONIFORTI et al., 1984; ABBASSE et al., 2002).

O estudo de técnicas complementares visa, além da concentração de elementos de interesse, a separação destes dos interferentes da matriz. Apesar do grande avanço nas técnicas existentes, a interferência de matrizes complexas ainda continua sendo um problema na análise química. Diante disso, serão destacados os métodos instrumentais e analíticos, atrelados as principais técnicas utilizadas nessas determinações e suas limitações.

Os métodos gravimétricos e volumétricos de análise, apesar de apresentarem boa exatidão e precisão, não têm sensibilidade adequada para a determinação de analitos em níveis de $\mu\text{g.ml}^{-1}$ e ng.L^{-1} . A utilização de reagentes orgânicos, para a dosagem espectrofotométrica de traços, ampliou a possibilidade destas análises, em diferentes amostras, pela sua economia, confiabilidade e eficiência, porém sua aplicação direta é limitada pela sensibilidade e seletividade dos reagentes disponíveis (SANTOS JUNIOR, 2001).

Segundo o mesmo autor, as técnicas espectrométricas de absorção e emissão, tais como, FAAS, ETAAS, ICP-OES e ICP-MS são bastante usadas no campo de análises de metais traços, pela alta sensibilidade, versatilidade, análise multielementar, robustez e rapidez na análise. Apesar dos níveis de detecção terem diminuído substancialmente, nos equipamentos atuais,

problemas específicos ainda persistem, uma vez que outros constituintes de uma matriz complexa podem interferir na análise, resultando num problema analítico.

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) é um método bastante empregado para determinação de metais, em matrizes diversas, devido a sua simplicidade e custo relativamente baixo. Entretanto, a análise de elementos traços, em matrizes com alto teor salino, é limitada devido a problemas causados pela alta concentração de eletrólitos, dentre os quais destacam-se: entupimento do capilar, o que dificulta a introdução direta dessas soluções no seu sistema de alimentação, alterações no processo de nebulização, como também, espalhamento da radiação, resultando no aumento da radiação de fundo, o que leva a uma baixa sensibilidade e precisão, podendo também ser atribuídos aos outros métodos descritos na figura 05.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) é uma técnica bem estabelecida para determinações monoelementares. Como cada elemento requer programas de tempo/temperatura específicos, com ciclos de aquecimento que podem levar alguns minutos, infere-se que a principal desvantagem da técnica reside no tempo total gasto quando se deseja determinar muitos elementos por amostra (FRESCHI et al., 2000).

E a Espectrometria de Massas com fonte de plasma acoplado por indução (ICP-MS), bem como o (ICP- OES), mesmo apresentando elevada sensibilidade e ampla faixa de linearidade, possuem baixa tolerância à sólidos dissolvidos (<0,5%), tornando o método limitado. Portanto, procedimentos de separação e pré-concentração são imprescindíveis antes da aplicabilidade destes métodos, neste tipo de matriz, a fim de minimizar os possíveis erros.

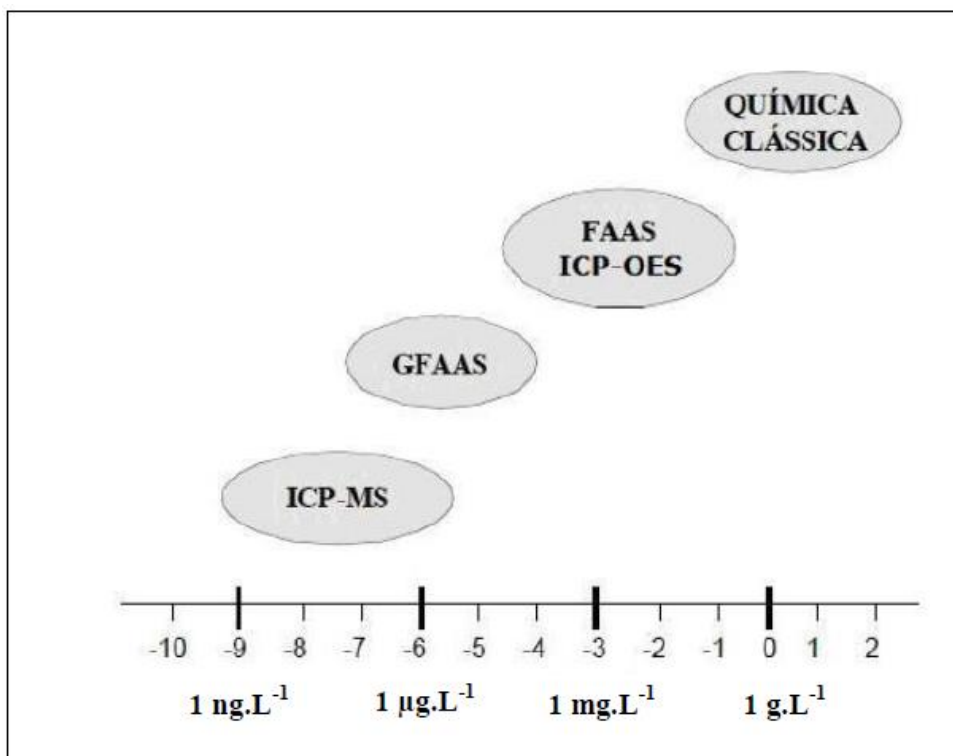


Figura 05- Capacidade analítica de alguns métodos; adaptado (RIBEIRO, 2006).

Diversas técnicas de separação têm sido aplicadas no pré-tratamento de amostras, dentre elas destacam-se a extração líquido-líquido, a coprecipitação e a extração sólido-líquido.

Na extração líquido-líquido, podemos ressaltar a pré-concentração no ponto nuvem que é de grande interesse particularmente para o aumento da capacidade do sinal analítico e a redução dos limites de detecção na química analítica.

A extração no ponto nuvem (NASCENTES et al., 2003) (ou extração em duas fases aquosas) tem origem na propriedade que apresentam os surfactantes não-iônicos polietoxilados nos diagramas de fases temperatura-composição do binário água-surfactante, uma curva de separação em ponto crítico inferior. Em temperaturas situadas acima desta curva, uma solução de surfactante turva-se e separa-se em duas fases isotrópicas.

A fase extremamente concentrada em surfactante, denominada fase rica, encontra-se em equilíbrio com a fase pobre, a qual apresenta baixa concentração de moléculas surfactantes (NASCENTES et al., 2002). De um ponto de vista físico, o aumento da temperatura provoca a desidratação do grupo hidrofílico das moléculas surfactantes, um aumento do número de agregação e uma elevação do tamanho das micelas até que o fenômeno de separação de fases ocorra (MATERNA et al., 2001). Um terceiro corpo dissolvido em água, tal como um composto orgânico simples ou uma macromolécula biológica, pouco solúvel em meio aquoso, se dividirá

preferencialmente em favor da fase rica (Ver figura 06), devido a sua solubilização nos agregados micelares. Este fenômeno pode ser atribuído ao equilíbrio entre as interações hidrofóbicas e eletrostáticas que ocorre entre os analitos e o sistema micelar (MANIASSO, 2001). Estabelece-se assim, um equilíbrio cujas características dependem da natureza e quantidade de surfactantes, da natureza e quantidade de analito e da temperatura.

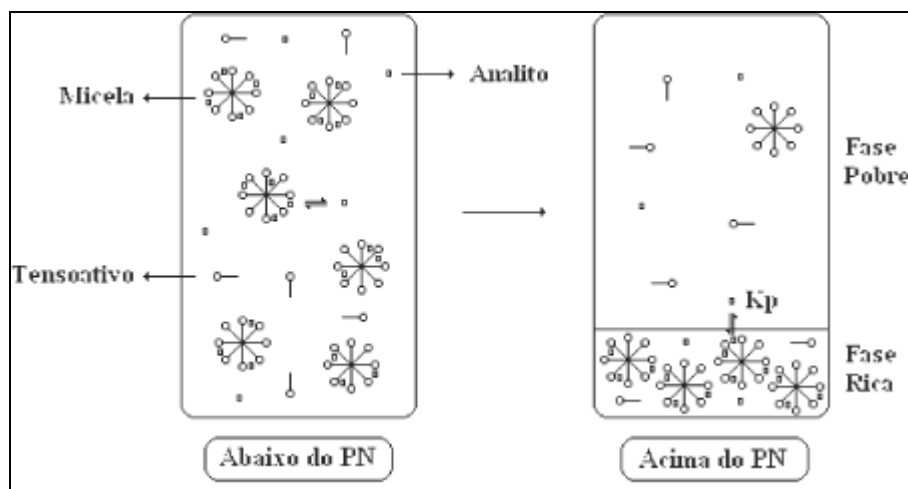


Figura 06- Esquema do processo de extração no ponto nuvem; Adaptado (DUARTE & CANSELIER, 2005).

Watanabe e Tanaka (1978) foram os primeiros a usarem a extração no ponto nuvem de íons metálicos. Eles extraíram e pré-concentraram níquel usando Triton X- 100 e 1-(2-tizolilazo)-2-naftol (TAN) obtendo fatores de pré-concentração acima de 25.

Um estudo da variação do ponto nuvem apresentado pelo surfactante não iônico Triton X-100 na presença de um surfactante iônico (SDS) e de eletrólitos foi realizado por Marszall (1987). Nesse trabalho foi demonstrado que a presença de surfactantes iônicos causa um aumento significativo no ponto nuvem, mas com a adição de eletrólitos ocorre uma grande redução. Esses resultados foram confirmados por Gu e Galera-Gómez (1995) em análises usando Triton X-114 como surfactante não-iônico.

Nascentes e Arruda (2003) propuseram dois métodos para a pré-concentração de cobalto utilizando uma mistura de surfactantes não-iônico e iônico (Triton X-100 e SDS) na presença de cloreto de sódio – NaCl – ou de ácido clorídrico – HCl. Com esse procedimento não houve necessidade do controle de temperatura para a separação das fases.

Diversas vantagens apresentadas pela técnica de extração e préconcentração no ponto nuvem foram descritas por Cordero et al. (1993), tais como:

- Alta capacidade de concentrar uma variedade de analitos;

- Os surfactantes utilizados não são tóxicos;
- A técnica é compatível com outras técnicas;
- As temperaturas de trabalho são baixas;
- O processo é simples, reversível e utiliza um tempo menor no processo de extração, em relação às técnicas existentes.

A coprecipitação é o processo pelo qual substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação. Por exemplo, o precipitado de BaSO_4 , proveniente da mistura de soluções de BaCl_2 e Na_2SO_4 , pode estar contaminada com sulfato de sódio, ainda que este sal seja bastante solúvel em água.

A coprecipitação pode se dar de duas maneiras:

- Por formação de soluções sólidas;
- Por adsorção na superfície;

Na coprecipitação por formação de uma solução sólida, o íon contaminante é capaz de substituir o ânion ou cátion na rede cristalina do precipitado. Normalmente esta substituição ocorre com íons de mesmo tamanho e mesma carga, por exemplo, PbSO_4 e BaSO_4 ou ainda BaSO_4 e BaCrO_4 , mas pode envolver também íons de mesmo tamanho e cargas diferentes, porém com fórmulas químicas semelhantes, tais com BaSO_4 e KMnO_4 (BACCAN et al., 1979).

Conforme o mesmo autor, em um processo de precipitação pode ocorrer a contaminação por formação de solução sólida, a purificação do precipitado resultante, geralmente, não é possível. Um modo de se contornar o problema é colocar a substância contaminante sob outra forma química antes da precipitação. Por exemplo, a coprecipitação de BaCrO_4 no BaSO_4 pode ser evitada se o íon CrO_4^{2-} for reduzido a Cr^{3+} , antes da precipitação.

Já na coprecipitação por adsorção na superfície a impureza é adsorvida na superfície do precipitado e, à medida que as partículas crescem, o íon contaminante fica ocluído. Ao contrário do que acontece no caso anterior, estes íons não formam uma parte do retículo, isto é, eles não substituem cátions nem ânions no precipitado normal. Porém, como resultado desta oclusão, aparecem imperfeições na estrutura cristalina do precipitado.

Em soluções iônicas a adsorção é de origem elétrica. A superfície das partículas adquire uma carga elétrica e atrai os íons de carga oposta presentes na solução. Existem diferenças básicas na adsorção dos diversos tipos de precipitado. Para o caso da adsorção em precipitados cristalinos considere-se o sulfato de bário. Quando o BaSO_4 é precipitado pela adição lenta de íons Ba^{2+} a uma solução de sulfato de sódio, o íon sulfato estará em excesso durante a precipitação, e a primeira camada de adsorção será então de íons sulfato.

Desta maneira, a superfície do cristal adquire uma carga negativa que atrai íons Na^+ da solução e o sulfato de bário fica com uma camada de sulfato de sódio adsorvida sobre ele. Se por outro lado o BaSO_4 estiver imerso numa solução de cloreto de bário, os íons Ba^{2+} adsorvidos primariamente darão à superfície uma carga positiva que atrairá ânions cloreto da solução, de modo que, ao adicionar-se sulfato de sódio a uma solução de cloreto de bário, o precipitado de BaSO_4 estará contaminado com cloreto de bário.

E o tipo de contaminante dependerá da ordem de adição dos reagentes. Quando se adiciona íons Ba^{2+} a uma solução contendo íons SO_4^{2-} , haverá contaminação com sulfato de algum cátion estranho. Analogamente adicionando-se íons SO_4^{2-} a uma solução contendo Ba^{2+} ocorrerá a adsorção de um sal constituído de um ânion estranho e o cátion Ba^{2+} (BACCAN et al., 1979).

Um fator importante a considerar é que a coprecipitação é tanto maior quanto menor a solubilidade do sal contaminante.

Diversos artigos são encontrados na literatura utilizando a coprecipitação. Porém, relacionado a suprir as dificuldades de determinações de metais em matriz salina pode-se destacar o trabalho de Boniforti et al. (1984), que utilizou hidróxido de ferro e hidróxido de magnésio afim de testar as interferências da matriz e verificar as recuperações. E o trabalho de Bayon (2011), que obteve resultados significativos utilizando hidróxido de ferro, havendo a necessidade de um rigoroso controle de temperatura.

No processo de crescimento dos precipitados cristalinos as impurezas inicialmente passam a ser apreendidos no cristal, e por esta razão não podem ser arrastadas por lavagem dos precipitados.

Ainda conforme Baccan (1979), a adsorção de íons sobre precipitados coagulados, como por exemplo, em AgCl , ocorre pelo mesmo mecanismo descrito para precipitado cristalinos. Entretanto a diferença básica está no fato de que nos precipitados coagulados as partículas não crescem além do tamanho de partículas coloidais e, assim sendo, as impurezas adsorvidas podem ser arrastadas por lavagem do precipitado.

A adsorção sobre precipitados gelatinosos pode ser ilustrado considerando-se o óxido de ferro hidratado.

As partículas constituintes destes precipitados são muito pequenas (daí o precipitado possuir uma superfície específica muito grande) e por isso o fenômeno da adsorção adquire uma importância vital na determinação das propriedades e comportamento destas partículas. A quantidade de impurezas adsorvidas é muito grande e não pode ser eliminada por simples lavagem prolongada.

As cargas elétricas destas partículas dependem do pH da solução. O óxido de ferro hidratado está carregado positivamente em pH inferiores a 8,5 e negativamente em pH superiores a 8,5. Desta maneira a natureza das partículas adsorvidas dependerá do pH da solução.

Assim, o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado em pH baixo adsorve fortemente ânions nitrito e sulfato, mas adsorve pouco outros cátions. Acima de pH 10, por outro lado, os cátions são fortemente adsorvidos, mas não os ânions.

Os precipitados gelatinosos devem também ser lavados com eletrólitos para evitar a peptização e ajudar a deslocar as impurezas adsorvidas. Para a lavagem de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ utiliza-se preferencialmente o NH_4NO_3 porque os íons NO_3^- sendo fortemente adsorvidos deslocam com maior facilidade as impurezas adsorvidas e, além disso, são decompostos com facilidade durante o aquecimento do precipitado.

A utilização da extração sólido-líquido ou extração em fase sólida tem sido amplamente difundida nas atividades de pesquisa (LOPES, 1999; MOREIRA, 1999; TEIXEIRA, 2000), e se baseia no uso de suportes sólidos modificados por agentes complexantes, com aplicações em processos em coluna e em batelada. Boa seletividade e sensibilidade frente ao analito de interesse devem ser características do reagente orgânico, assim como sua solubilidade em água.

Segundo Santos Junior (2001), o uso de suportes sólidos para determinações qualitativas e quantitativas cresceu bastante na Química Analítica. Uma das primeiras aplicações utilizando a combinação entre reagente orgânico e suporte sólido foi o uso de papel indicador para determinação do pH em soluções aquosas, suspensões e emulsões.

A separação seletiva e a pré-concentração de traços de metais em soluções aquosas têm sido extensivamente investigadas com um grande número de materiais (MARINA, 1986).

Os trocadores iônicos (INCZEDY, 1966) podem ser considerados os primeiros suportes sólidos utilizados em propósitos analíticos, porém, a pouca seletividade levou ao desenvolvimento das resinas quelantes, constituindo o primeiro grupo de suportes utilizados nessa técnica analítica. Essas resinas contêm sobre sua superfície grupos ionogênicos quelantes ou complexantes capazes de formar quelatos com íons em solução (MARHOL, 1982). Atualmente, os suportes mais utilizados para a imobilização de reagentes orgânicos têm sido as resinas não-iônicas (XADs) e de troca aniônica (Dowex 1X8, Amberlyst A-26, etc.) e outros adsorventes inertes, tais como celulose, sílica-gel, espumas de poliuretano, carvão ativado e alumina.

A imobilização do reagente orgânico pode ocorrer por troca iônica, por adsorção física ou por superposição de ambos os fenômenos. Quando um composto que possui grupos iônicos na

sua molécula entra em contato com uma resina aniônica, a retenção deste composto sobre a resina ocorre por meio de um processo de troca entre os grupos iônicos do composto sobre os grupos funcionais da resina. Se um composto não possui grupos iônicos na sua molécula, ele pode ser retido sobre uma resina por adsorção física, nas resinas não-iônicas (MARINA, 1986).

Independente do mecanismo de obtenção da fase sólida deve-se preservar as propriedades quelantes do reagente uma vez que o mesmo reagirá com vários metais formando complexos entre o reagente orgânico imobilizado e o íon metálico em solução. O uso de resinas modificadas apresenta uma série de vantagens (MARINA, 1986; MOREIRA, 1999) facilidade de se variar o reagente orgânico impregnado na resina, re-utilização da resina impregnada, boa estabilidade, grande capacidade para íons metálicos e flexibilidade de condições de trabalho.

Baseado neste fato, faz-se importante uma breve discussão sobre a aplicabilidade e as potencialidades da troca iônica com resina quelante, sobretudo com a resina Chelex-100, que vem sendo amplamente difundida ao longo do mundo e representa uma potencial solução para as dificuldades na determinação de metais em matriz salina.

Dentre os suportes utilizados para extração e pré-concentração, Chelex-100 é um dos mais citados (FIGURA & MCDUFFIE, 1980; FERNÁNDEZ, et al., 1997). Utilizado desde 1968, quando Riley e Taylor estudaram seu uso na pré-concentração de metais-traço em água do mar.

A resina é formada por um co-polímero de estireno e divinilbenzeno aos quais se encontram ligados íons iminodiacetato, os quais quelam íons metálicos polivalentes. A resina de troca catiônica é fracamente ácida em virtude dos seus grupos de ácido carboxílico (ver figura 07), possui alta seletividade por íons metálicos e maior força de coesão (BIO-RAD LABORATORIES, 2000).

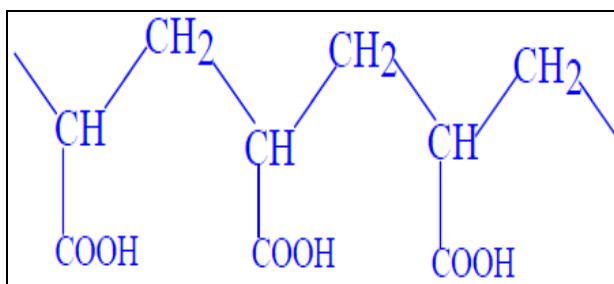


Figura 07- Grupos funcionais; resinas fracamente ácida.

As resinas fracamente ácidas possuem maior afinidade por íons hidrogênio do que as resinas fortemente ácidas. Essa característica permite a regeneração da resina com um dispêndio de ácido muito menor do que para as resinas fortemente ácidas. A completa regeneração da resina

é efetuada com quantidades pouco maiores que as estequiométricas de reagente ácido (VOGEL, 1992). Sendo um fator considerável na escolha da mesma.

Entretanto, o grau de ionização de uma resina fracamente ácida é fortemente afetado pelo pH do meio (Figura 08). Em consequência, a capacidade da resina dependerá em parte do pH da solução.

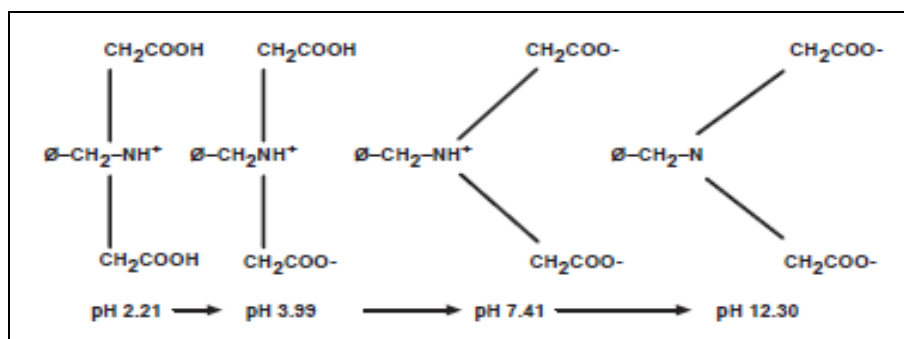


Figura 08- Mudança na estrutura da resina Chelex com o aumento do pH.

A resina Chelex-100 é um material quelante de troca iônica. Sua seletividade para íons bivalentes em relação a íons monovalentes é aproximadamente 5000 para 1, mesmo em soluções com elevadas concentrações de sais (BIO-RAD LABORATORIES, 2000). Mas, conforme discutido anteriormente, essa seletividade vai depender do pH do meio. Havendo a necessidade de estabelecer uma faixa ideal para aplicabilidade da resina.

Diversos autores sugeriram um ajuste de pH para água do mar, onde podemos destacar os esforços de; Kingston et al.(1978); Bruland et al. (1979); Sturgeon, (1980); Boniforti, et al. (1984); Paulson, (1986). Contudo, atualmente o desenvolvimento de metodologia envolvendo Chelex 100, se baseia no trabalho de Zhu et al. (2005) que utiliza ajuste para pH 6, apresentando ótimas recuperações dos metais analisados.

Outro fato importante é que a resina tem demonstrado grandes potencialidades também no estudo da especiação química, uma vez que nem todas as formas do elemento são trocáveis com a resina, o que permite avaliar a concentração das espécies mais e menos lábeis do elemento em estudo (ALLEN & HANSEN, 1996; GUÉGUEN et al., 1999). E como já mencionado, conhecer as formas químicas contribui para uma melhor avaliação ambiental.

Justificando uma ampla utilização no estudo da especiação química de metais como tálio (LIN & NRIAGU, 1999), selênio (FERRI & SANGIORGIO, 1996), cobre, zinco, chumbo e cádmio (CHENG et al., 1994) e alumínio (PESAVENTO & ALBERTI, 2000).

Cabe ressaltar que resina Chelex-100 possui pouca afinidade por metais alcalinos e alcalinos terrosos (Conforme Tabela 3), o que a torna uma ótima ferramenta para o estudo de

metais traços em águas marinhas, pois a eliminação da matriz salina permite o uso de uma variedade de métodos de detecção (GUÉGUEN et al., 1999).

Tabela 3- Quantidade total de alcalinos e alcalinos terrosos de íons metálicos em soluções pré-concentradas; Adaptado (BONIFORTI et al., 1984).

Método de Pré-concentração	Quantidade residual de elemnto (mg)			
	Na	K	Mg	Ca
Chelex-100 ^a	0.0025	0.002	0.01	0.042
APDC/MIBK	2.5	0.14	0.25	0.12
APDC/Freon-113	0.1	0.01	0.01	0.05
Coprecipitação com Mg(II)	0.9	0.10	15	0.12
Coprecipitação com Fe(II)	0.1	0.04	0.003	0.03

Sawatari, et al. (1995) defende que em água do mar os elementos (metais) devem ser pré-concentrados usando resina quelante e determinado por ICP-MS. Isso devido a uma maior sensibilidade e possibilidade de realizar especificação.

Entretanto, suprido os desafios das interferências ocasionadas pela matriz salina, utilizando um método de extração e pré-concentração, as determinações podem ser dirigidas aos diversos métodos instrumentais, já citados, mas definido de acordo com os objetivos do trabalho.

CAPÍTULO 5

INFLUÊNCIA DA MARÉ NA CLASSIFICAÇÃO E NA VARIABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA DE UM ESTUÁRIO TROPICAL

5.1 CRITÉRIOS DE CLASSIFICAÇÃO

5.1.1 Quanto à estratificação vertical de salinidade

O estuário do rio São Paulo, sobre influência direta da maré de quadratura e das condições meteorológicas, apresenta variação pontual e sazonal na classificação da estratificação vertical de salinidade, determinada pelo método de Officer (1976), expresso pela equação 1: $\delta S = S_{fd} - S_{sp}$ (1)

Onde δS = Parâmetro de Estratificação, S_{fd} = Salinidade de Fundo e S_{sp} = Salinidade de superfície.

A análise da Figura 09 demonstra que apenas a CP_01 pode ser classificada como altamente estratificada, em direção a montante, sendo parcialmente misturado à jusante. No qual podemos associar essa estratificação a um grande alcance da intrusão salina e a uma maior descarga fluvial tendenciada por grandes precipitações antecedentes ao momento amostral.

Uncles & Stephens (1996), na avaliação do estuário do rio Tweed, no Reino Unido, também observaram que a ocorrência de condições de estratificação e mistura depende da maré e da vazão fluvial. Contudo, Miranda et al. (2002) afirmaram que variações entre a quadratura e a sizígia podem alterar significativamente a estratificação vertical, de acordo com o critério de salinidade, e em uma escala de tempo maior, as variações sazonais da descarga de água doce também alteram a estratificação vertical e a classificação do estuário.

Desta forma, pode-se inferir que o instante de maré analisado reflete uma condição mínima adequada para compreensão do ambiente, ressaltando que a intrusão salina e o processo de mistura possivelmente seriam mais pronunciados na maré de sizígia, demonstrando a influência da maré frente à classificação e ao comportamento físico-químico do estuário.

A CP_02 demonstrou variação de $\delta S = 0.2$ a $\delta S = 1.9$, o que sugere se classificar como bem misturado. Logo a CP_03 e CP_04, apresentaram-se do tipo bem misturado tendendo a parcialmente misturado, caracterizando a ausência de um haloclina, e evidenciando o efeito da maré sobre a mistura.

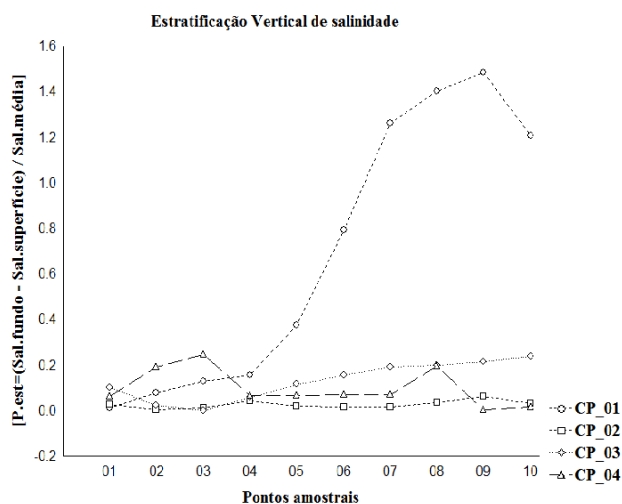


Figura 09. Estratificação vertical de salinidade entre os dez pontos amostrais nas quatro campanhas, pelo método proposto por Officer (1976).

É importante salientar que como a circulação das águas de um estuário depende diretamente das condições hidrodinâmicas predominantes, por exemplo, um estuário parcialmente misturado pode se tornar um estuário bem estratificado ou de cunha salina. Esta seria uma consequência direta da mudança sazonal da descarga fluvial, em uma época de grande precipitação. Além disso, um mesmo estuário pode apresentar dois tipos distintos de estratificação das suas águas simultaneamente (CUNHA, 2004).

5.1.2 Quanto ao tipo geomorfológico

O estuário do rio São Paulo pode ser classificado como um estuário de planície costeira apresentando meandros ao longo de sua extensão e profundidade média de 4 metros, podendo ultrapassar os 7.0 metros na desembocadura. Há presença de vegetação de mangue em toda sua margem, indicando regiões que são periodicamente alagadas durante os períodos de maré alta, e que as águas são de características salobras. Além do mais, o fundo é preenchido com lama e sedimentos finos, tornando-se mais grossos em direção à jusante, corroborando com as descrições relatadas por Fairbridge (1980), Miranda et al. (2002), para esse tipo de estuário.

5.1.3 Quanto aos processos físicos dominantes

O estuário do rio São Paulo é considerado dominado por maré, pois as características tais como geometria em forma de funil, ampla penetração da maré em direção à montante, presença de sedimentos lamosos na planície e nas margens do estuário, além da ocorrência de sinuosidades caracterizadas pelos meandros, em decorrência da baixa energia, assemelham-se as descrições de tipo de energia, componentes morfológicos e fácies sedimentares caracterizadas por Dalrymple et al. (1992).

O comportamento da distribuição longitudinal de salinidade é similar a todos os períodos analisados (Figura 10), onde a salinidade de fundo tende a ser maior que a superficial, mesmo que em poucas unidades, evidenciando uma coluna d'água com distintas densidades. Havendo uma diminuição gradual de salinidade em direção a montante. Esse comportamento reforça o domínio da maré sobre o estuário do Rio São Paulo. Entretanto, apenas a CP_01 apresentou uma maior amplitude entre os valores de salinidade, decorrente de uma maior competência fluvial, decorrente da variação da forçante climatológica.

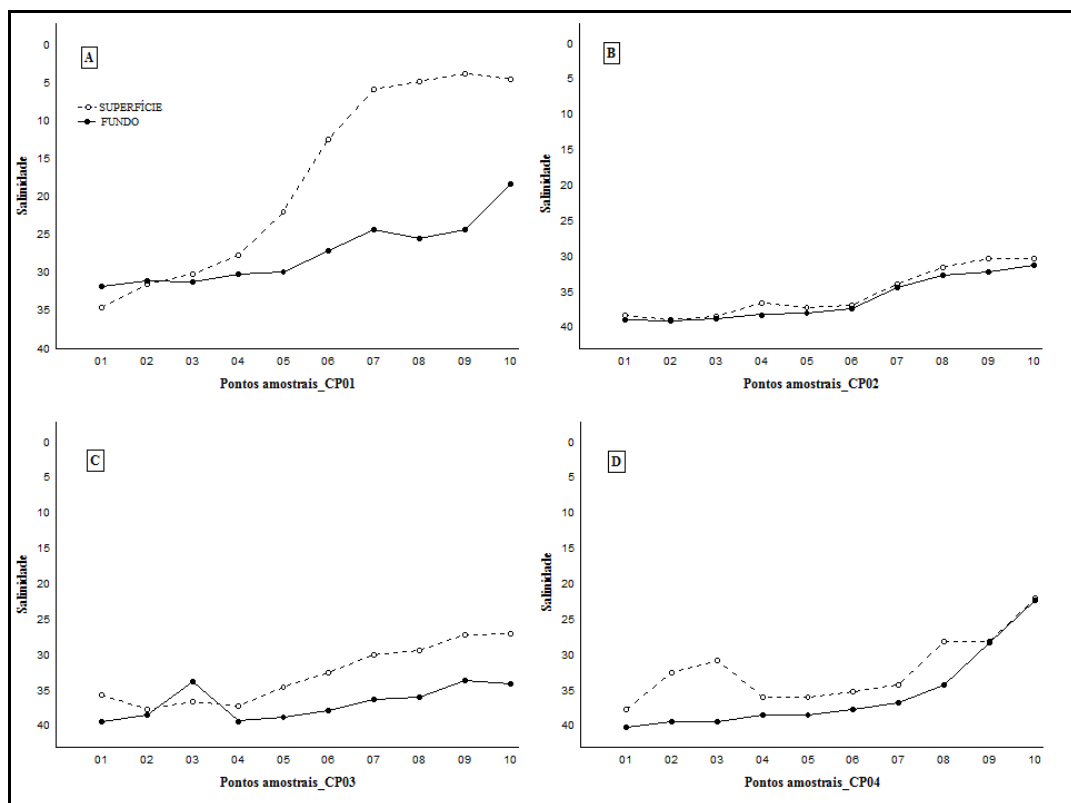


Figura 10. Distribuição longitudinal de salinidade (A, B, C, D) ao longo do estuário, de forma estratificada, nas quatro campanhas amostrais.

Medeiros (2003), ao investigar a influência da maré sobre a intrusão salina no estuário do rio Itajaí-Açu (SC), afirmou que a salinidade pode ser utilizada para observar a penetração salina. E em virtude disso, e da grande influência da maré no domínio do estuário, a salinidade será tratada como parâmetro chave na compreensão da variabilidade físico-química.

Cabe ressaltar que há uma predominância da influência da maré em contraste com a baixa descarga fluvial, caracterizando um constante gradiente de salinidade ao longo de todo estuário.

5.2 VARIABILIDADE FÍSICO-QUÍMICA

A distribuição da salinidade (parâmetro chave) nas diferentes campanhas amostrais (CP_01, CP_02, CP_03 e CP_04), tanto na superfície quanto no fundo, apresentou comportamento não gaussiano ($p < 0,05$). Na avaliação da variabilidade sazonal o teste de Kruskal-Wallis, utilizando as medianas dos valores de salinidade, estabeleceu o valor de $p = 0,0085$, demonstrando que existe diferença muito significativa entre as campanhas amostrais. Foi verificado que as campanhas do período chuvoso (CP_01 e CP_04), diferem das campanhas dos períodos de estiagem (CP_03) e intermediário (CP_02), assumindo $p < 0,05$.

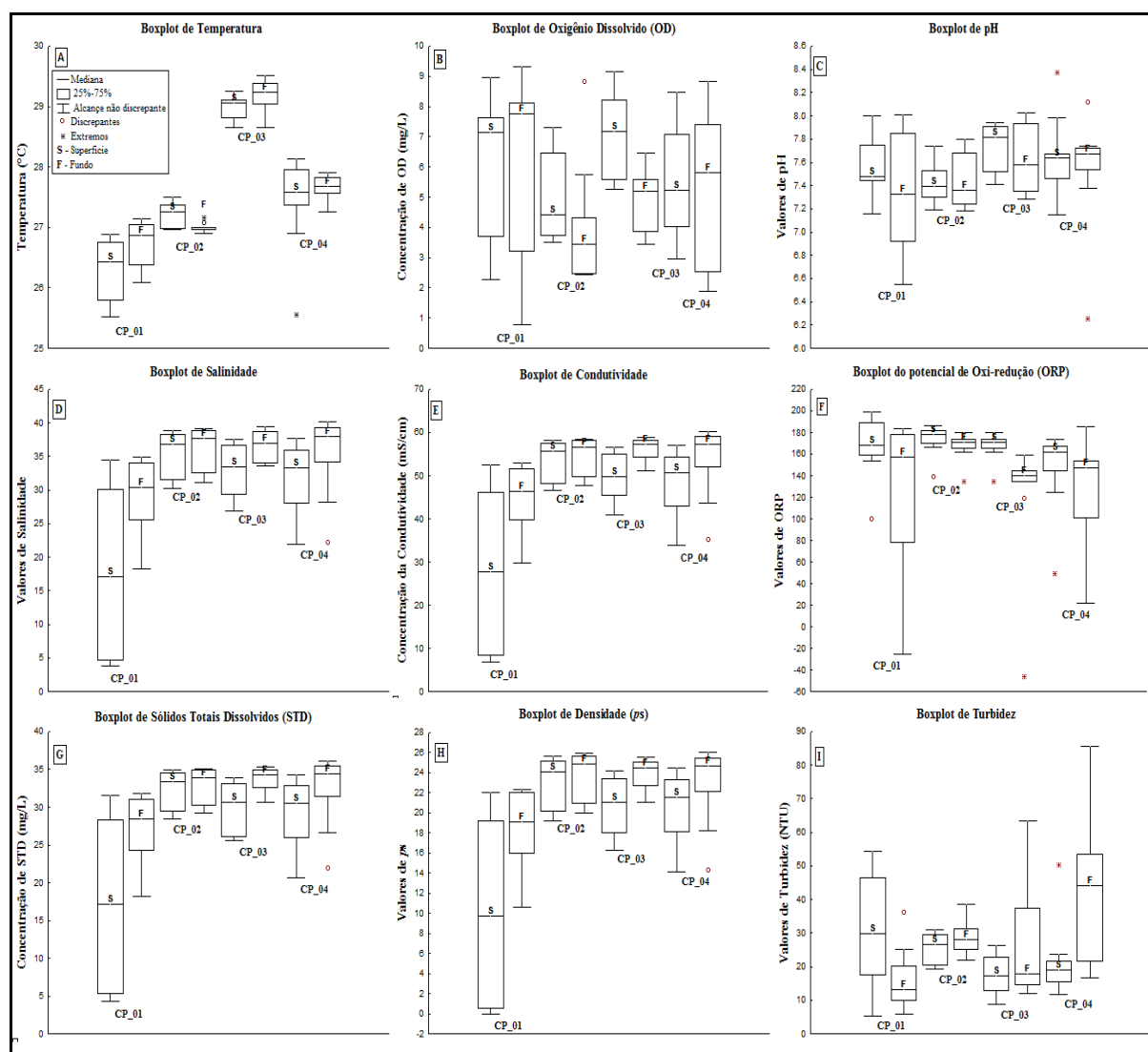


Figura 11. Conjunto de Box-plots representando a variabilidade físico-química do estuário do rio São Paulo-BA.

De acordo com os diagramas apresentados na Figura 11, o estuário apresenta significativas variações sazonais, no qual podemos verificar que a variabilidade físico-química é mais expressiva na CP_01, demonstrando que mesmo com a constante influência da maré sobre a variabilidade de todos os parâmetros analisados, a forte meteorológica também se destaca no comportamento estuarino, principalmente a montante do estuário.

De modo geral, todos os parâmetros tendem a oscilar com a intrusão salina, porém é possível destacar que, a temperatura (Figura 11A) entre as campanhas apresentou baixa amplitude, variando de 25,5°C a 29,5°C sendo os maiores valores registrados na CP_03, atribuído ao período do verão, assemelhando-se aos valores obtidos por Bahia (2004), Carvalho (2007), Milazzo (2011) e Ramos Junior (2012), ao estudarem a mesma área. O oxigênio dissolvido (Figura 11B) variou de 0,8 (equivalendo a 10,70% de saturação de oxigênio) a 9,3 mg/L

(equivalendo a 145,30% de saturação de oxigênio) entre as campanhas, apresentando pontos de anoxia ao longo do estuário. As águas com baixos teores de oxigênio dissolvido indicam presença de sólidos, pois a decomposição da matéria orgânica pelas bactérias aeróbias é acompanhada pelo consumo do oxigênio dissolvido da água (VASCONCELOS & SOUZA, 2011).

O pH (Figura 11C) apresentou pouca variação sazonal, oscilando de 6,3 a 8,4, caracterizando um ambiente com tendência alcalina, refletindo a constante presença da salinidade. Os valores de pH são influenciados pelos ciclos de marés e taxas de fotossíntese e/ou respiração, entretanto a capacidade de neutralização existente no ecossistema aquático devido ao efeito buffer (tampão) impede que ocorram amplas variações do pH, e os valores máximos são obtidos nas áreas de maior influência salina (Macêdo et al., 2000).

O Potencial de Oxi-redução (Figura 11F) oscilou sazonalmente de -44 a 199, sendo os valores negativos registrados nos períodos chuvosos, sobretudo na CP_01, caracterizando um ambiente amplamente oxidante com momentos esporádicos de ambiente redutor, conforme (Santos Junior, 2005). Além da turbidez (Figura 11I) que sazonalmente oscilou de 5,4 a 85,5 (NTU), com uma tendência de decréscimo da montante para jusante, e apenas a CP_01 apresentando mediana na superfície maior que a mediana de fundo.

Por outro lado, deve-se destacar também a salinidade, a densidade (ρ_s), os Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L) e Condutividade Elétrica (Figuras 11D, 11H, 11G, 11E) que apresentaram comportamento semelhantes às diferentes campanhas, refletindo significativamente a intrusão da maré. Portanto, cabe ressaltar que não apenas a salinidade, mas qualquer um desses parâmetros pode servir como parâmetro chave para avaliar a influência da maré no estuário do rio São Paulo, assim como em qualquer outro ambiente com características similares.

Procedeu-se então uma Análise de Componentes Principais (PCA) para determinar quais variáveis estão correlacionadas e potencialmente reduzir as dimensões relacionadas aos dados coletados a um número menor de eixos ortogonais, chamados de Componentes Principais (PC). Assim foi possível quantificar a importância de cada dimensão para descrever a variabilidade do conjunto de dados e interpretá-los de acordo com os objetivos da análise.

Analisando a Tabela 04 pode-se afirmar que os dois fatores iniciais foram considerados qualificados para as análises, sendo responsáveis pela explicação de mais de 70% da variância contida no conjunto dos dados originais. O valor absoluto de cada fator é um indicativo da participação dos parâmetros nos Componentes Principais (PC1 e PC2).

Tabela 04. Análise das Componentes Principais, dos parâmetros temperatura, pH, potencial de oxi-redução, condutividade elétrica, turbidez, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, salinidade e densidade nas quatro campanhas amostrais, de forma estratificada no estuário do rio São Paulo-BA, com destaque em negrito para as altas correlações existentes, o autovalor de cada fator, e a variância explicada e acumulada.

Superfície	Cp_01		Cp_02		Cp_03		Cp_04	
	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2
Tem	-0.95	-0.05	-0.79	-0.52	-0.60	0.71	-0.83	-0.52
pH	-0.89	0.12	-0.90	0.30	-0.98	-0.03	-0.40	0.23
ORP	-0.69	0.50	0.58	-0.17	-0.67	0.61	0.45	-0.72
CE	-1.00	-0.09	-0.98	-0.08	-0.97	-0.13	-0.98	-0.09
Turb	0.87	0.36	0.88	-0.36	0.80	0.13	0.85	-0.04
OD	-0.28	0.89	-0.01	-0.94	-0.57	-0.20	-0.59	0.55
TDS	-0.99	-0.08	-0.98	-0.08	-0.96	-0.19	-0.98	-0.09
Sal	-0.99	-0.09	-0.98	-0.06	-0.98	-0.13	-0.98	-0.09
<i>p s</i>	-0.99	-0.09	-0.98	-0.06	-0.98	-0.15	-0.98	-0.09
Autovalor	6.98	1.21	6.40	1.41	6.51	1.02	5.95	1.17
% de Variância explicada	77.58	13.49	71.09	15.67	72.32	11.39	66.10	13.00
% Cumulativo de variância	77.58	91.07	71.09	86.76	72.32	83.71	66.10	79.11
Fundo	Cp_01		Cp_02		Cp_03		Cp_04	
	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2
Tem	-0.93	0.29	-0.66	0.67	0.61	-0.57	-0.66	0.34
pH	-0.86	-0.06	-0.96	0.18	-0.89	0.29	-0.87	0.32
ORP	-0.90	0.24	0.47	-0.82	-0.60	-0.43	-0.13	-0.80
CE	-0.99	-0.09	-0.94	-0.33	-0.98	-0.12	-0.99	-0.05
Turb	0.08	0.99	0.72	-0.35	-0.19	0.87	-0.28	0.75
OD	-0.59	-0.04	-0.58	-0.05	-0.89	0.17	-0.82	-0.48
TDS	-0.99	-0.05	-0.95	-0.31	-0.98	-0.12	-0.99	-0.05
Sal	-0.99	-0.08	-0.94	-0.33	-0.71	-0.46	-0.99	-0.05
<i>p s</i>	-0.99	-0.12	-0.94	-0.34	-0.98	-0.10	-0.99	-0.05
Autovalor	6.69	1.15	5.97	1.70	5.73	1.63	5.90	1.66
% de Variância explicada	74.31	12.81	66.29	18.90	63.66	18.09	65.61	18.39
% Cumulativo de variância	74.31	87.12	66.29	85.19	63.66	81.75	65.61	84.00

A formação da Componente principal 2 (menor variância explicada), na superfície tem contribuição direta do Oxigênio Dissolvido com 64,65% na CP_01, 62,17% na CP_02 e da temperatura com de 48,76% na CP_03. No fundo a representatividade é dada pela Turbidez com 84,56% na CP_01, 46,05% na PC_03 e 38,53% na CP_04, além do ORP que contribui 39,50% na CP_02 e 38,53% na CP_04. Possibilitando evidenciar que sazonalmente os parâmetros citados possuem comportamentos distintos, observado através das correlações existentes.

Quanto à Componente Principal 1 em todas as campanhas, tanto na superfície quanto no fundo, tem expressiva contribuição dos parâmetros Salinidade, Densidade, Sólidos Totais Dissolvidos e Condutividade Elétrica que estão fortemente correlacionados, corroborando que são indicativos diretos da influência da maré.

CAPÍTULO 6

COMPORTAMENTO SAZONAL DE PARÂMETROS AMBIENTAIS E METAIS-TRAÇO NA MICROBACIA DO RIO SÃO PAULO, BAHIA

6.1 CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E QUALIDADE AMBIENTAL

A aplicação do teste de Shapiro-Wilk (PETTERNELLI & MELLO, 2012), sugeriu que a maioria dos parâmetros hidroquímicos apresentaram distribuição não paramétrica ($p < 0,05$), cujas medianas não diferem significativamente entre os estratos (superfície e fundo), demonstrando haver homogeneidade da coluna d'água, propiciada pelas baixas profundidades, ao longo de toda a bacia, e pelo processo de mistura ocorrente na zona estuarina. Dessa forma, as caracterizações hidroquímicas seguintes, foram determinadas através das análises entre os diferentes períodos sazonais.

As análises dos dados estão sumarizadas na tabela 05. Onde apenas os parâmetros salinidade (SAL), pH, oxigênio dissolvido (OD) e turbidez aceitaram a hipótese nula, para o teste de Mann-Whitney (com $p > 0,05$), corroborando não haver diferenças significativas entre os períodos sazonais.

Tabela 05- Sumário estatístico dos parâmetros; Temperatura, potencial Hidrogeniônico, Potencial de Oxi-Redução, Turbidez, Oxigênio Dissolvido, Salinidade, Chumbo, Zinco, Cromo, Cobre, Alumínio, Níquel, Cádmio e Nitrato, com valores mínimos, máximos, medianos, médios, coeficiente de variação e normalidade, nos dois períodos sazonais. Além de teste de comparação, e valores de referência de qualidade do CONAMA 357/05, classe 2.

Períodos / Parâmetros	Estiagem (Est)						Chuvoso (Chu)						Est X Chu	CONAMA 357/05		
	Min	Max	Mediana	Média	CV %	SW (p)	Min	Max	Mediana	Média	CV %	SW (p)	Mann-Whitney	Doce	Salobro	Salino
TEMP (°C)	27.0	30.6	29.1	28.9	3.0	0.010	25.6	28.2	27.7	27.6	2.210	0.009	< 0.0001	*	*	*
pH	7.2	8.3	7.6	7.6	3.5	0.180	6.3	9.9	7.7	7.8	8.29	0.011	0.3871	6.0 - 9.0	6.5 - 8.5	6.5 - 8.5
ORP	-46.0	176.0	144.5	138.1	27.5	0.006	-72.0	185.0	136.0	114.1	57.83	0.009	0.0319	*	*	*
TURB (NTU)	2.4	63.4	15.4	18.4	74.8	0.009	0.3	85.5	19.0	23.2	89.28	0.010	0.4872	100	*	*
OD (mg/L)	3.4	9.6	6.4	6.4	27.4	0.440	1.9	8.8	6.3	5.7	37.81	0.032	0.2939	5.0	4.0	5.0
SAL	0.0	39.4	33.0	23.2	73.1	0.008	0.01	40.17	29.46	22.51	74.56	0.008	0.6519	<0.5	0.5-30.0	>30
Pb (mg/L)	0.0075	0.0537	0.0172	0.0203	57.6	0.009	0.0005	0.0193	0.0045	0.0052	89.48	0.009	< 0.0001	0.01	0.210	0.21
Zn (mg/L)	0.0079	0.0289	0.0138	0.0143	34.4	0.010	0.0005	0.0415	0.0069	0.0095	101.72	0.009	< 0.0001	0.18	0.12	0.12
Cr (mg/L)	0.0012	0.0052	0.0025	0.0027	34.9	0.009	0.0005	0.006	0.0005	0.0013	111.85	0.007	< 0.0001	0.05	1.1	1.1
Cu (mg/L)	0.0034	0.227	0.0153	0.0404	158.1	0.007	0.0005	0.0326	0.0044	0.007	107.69	0.009	< 0.0001	0.009	0.0078	0.0078
Al (mg/L)	0.0095	0.0544	0.0207	0.0222	43.9	0.013	0.0005	2.54	0.0142	0.2481	258.63	0.005	0.0365	0.1	*	*
Ni (mg/L)	0.0005	0.0035	0.0015	0.0015	53.6	0.020	0.0005	0.0051	0.0005	0.0011	105.95	0.007	0.0056	0.025	0.074	0.074
Cd (mg/L)	0.0005	1.56	0.0037	0.1606	2.7	0.005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.00	< 0.0001	< 0.0001	0.001	0.04	0.04
NO ₃ - (mg/L)	0.0	10.03	4.06	4.37	84.99	0.089	3.17	22.85	9.94	11.88	61.05	0.0532	0.0037	10.0	0.70	0.70

A salinidade definida como a quantidade total de sais inorgânicos dissolvidos contidos na água do mar, quando todos os brometos e iodetos são trocados por uma quantidade equivalente

de óxidos, e toda matéria orgânica oxidada (CHESTER, 1990; SILVA, 2004). No período de estiagem, variou de 0,0 a 39,4, já no período chuvoso, a variação foi de 0,01 a 40,2, com medianas de 33,0 e 29,46, respectivamente.

A Resolução 375/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) dispõe sobre as diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, e classifica as águas do território brasileiro, de acordo com sua salinidade na qual define que águas com salinidade igual ou inferior a 0,5‰ são classificadas como doce, superior a 0,5‰ e inferior a 30‰ são classificadas como águas salobras e superior a 30‰ classificadas como salina.

E os resultados de salinidade expressos na Tabela 05, demonstraram que a microbacia apresenta diferentes classificações, quanto ao tipo de água, de acordo com a resolução citada, onde; a zona estuarina, setor A (pontos 01 a 10) constitui-se de águas salobras à salina, logo a represa Coréia e o rio São Paulinho, setores B (pontos 11 e 12) e C (pontos 13, 14 e 15) constituídos por águas doces. E quanto ao seu uso preponderante, enquadrada nas condições e padrões de qualidade da classe 2.

Os valores de pH, no período de estiagem, oscilaram de 7,2 a 8,3 com valor mediano de 7,6, já no período chuvoso, oscilou de 6,3 a 9,9 com valor mediano de 7,7 (Tabela 05). Predominando condições com tendência alcalina, que pode ser atribuída à constante influência da salinidade, no domínio da maré sobre o estuário e possíveis processos antrópicos aos outros compartimentos da microbacia. Os valores sazonais de pH não diferiram, porém no período chuvoso, no setor B, ocorreu um valor superior ao máximo permitido pela legislação, no qual podemos associar, aos diferentes compostos oriundos dos rejeitos da Estação de Tratamento de Água da RLAM (Refinaria Landulpho Alves) que são descartados na represa Coréia, conforme afirmam Filho e Rita (2002), caracterizando uma importante intervenção antrópica na microbacia.

O oxigênio dissolvido apresentou valor mínimo de 3,4 e máximo de 9,6 no período de estiagem, com valor mediano de 6,4, e no período chuvoso, valor mínimo de 1,9, máximo de 8,8, e valor mediano de 6,3. Os valores mínimos estão em desacordo com a resolução CONAMA 357/05 e indicam haver um processo pontual de maior consumo de OD, caracterizando zonas de hipóxia, sobretudo no período de maior índice pluviométrico, embora, sazonalmente não apresentem diferenças significativas.

Esse evento de hipóxia, caracterizado a montante do setor A, é um indicativo de uma maior deterioração da qualidade das águas, que pode estar condicionado às características físicas e aos processos hidrodinâmicos reinantes neste setor, além de sugerir a proximidade com as fontes de

contaminação, que na microbacia do rio São Paulo são generalizadas, com origem industrial e doméstica.

No sistema aquático, o oxigênio tem sua origem em duas fontes principais, a síntese pelos produtores primários e as trocas com a atmosfera, resultam em sua dissolução na superfície. Os quadros graves de hipóxia podem apresentar causas conjuntas com grande concentração de matéria orgânica, nutrientes no fundo e a estratificação da água no mesmo local, sendo alguns tipos de estuários, em função da sua hidrodinâmica, locais propícios para sua ocorrência (DIAZ, 2001), sendo essas condições semelhantes às ocorrentes à montante do setor A.

A turbidez ocorre devido à presença de sólidos em suspensão, que pode ser de origem natural, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) ou antropogênica (despejos domésticos e industriais, microrganismos e erosão) (SPERLING, 1996; SÃO PAULO, 2003). Os resultados medianos da turbidez foram de 15,4 NTU no período seco e 19,0 NTU no período chuvoso (Tabela 05), sendo superiores aos resultados obtidos por Bahia (2002) de 6,3 NTU, Carvalho (2007) de 7,6 NTU e Ramos Junior (2012) de 14,29 ao estudarem a mesma região.

Cabe ressaltar que, as maiores unidades de turbidez, foram também evidenciadas a montante do estuário, e no período chuvoso, no qual podemos atribuir ao aumento dos índices pluviométricos e consequente aumento nas taxas de lixiviação e escoamento para microbacia. A resolução do 357/05 CONAMA não estabelece um valor de referência para turbidez em águas estuarinas, porém, segundo Batalha e Parlatore, (1977) valores acima de 10 NTU podem interferir no processo de fotossíntese, pois dificulta a passagem da luz solar.

A temperatura e o potencial de oxi-redução refutaram a hipótese nula, para o teste de Mann-Whitney (com $p < 0,05$), demonstrando haver diferenças significativas entre os períodos sazonais, porém não possuem valores de referência para a legislação aplicada (Tabela 05). Entretanto, representam parâmetros importantes não só para a caracterização e qualificação das águas superficiais, mas também como um indicador das propriedades da água (DUARTE, 2005; JI, 2008; GONCHARUK et al., 2010).

Todos os metais, quanto ao seu comportamento sazonal, apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$). No período de estiagem, as concentrações, em ordem decrescente, foram: $Cd > Cu > Al > Pb > Zn > Cr > Ni$, quanto que no período chuvoso, as concentrações, em ordem decrescente, foram: $Al > Zn > Cu > Pb$. Cabe ressaltar que os elementos Cr, Ni e Cd apresentaram ao longo da microbacia, concentrações abaixo do Limite de Detecção do Método (LDM= 0,001), no período chuvoso.

Esse comportamento sazonal, deve-se as características pontuais dos setores da microbacia, atrelado aos diversos processos que controlam a disponibilidade de metais na fração dissolvida, sobretudo às variações imposta pela dinâmica da maré e as perturbações da forçante pluviométrica.

Dos metais analisados, apenas Cd, Cu, Pb e Al apresentaram concentrações acima do limite estabelecido pela Resolução 357/05 do CONAMA.

No período de estiagem, os metais Cd e Cu ultrapassam a legislação, na foz do estuário, sugerindo a presença de fontes pontuais de contaminação, sobretudo industrial, ou uma maior disponibilidade destes, pelos processos químicos resultantes da ação da maré sobre o setor A. No período chuvoso, as maiores concentrações de Cu foram determinadas a montante do setor A, diferindo do período de estiagem, havendo indícios de perturbações ao ambiente por modificações de ordem física e química, impostas pela forçante climatológica.

E o Pb apresentou concentração disforme à legislação, apenas no setor C, uma área bastante urbanizada e desprovida de saneamento básico. Ao longo da microbacia, as concentrações foram semelhantes, sendo sugestivo à generalização das fontes de contaminação.

Referente ao Al, a resolução 357/05, classe 2, define limite apenas para água doce, sendo o setor B responsável pelas baixas condições dos padrões de qualidade da microbacia, no qual podemos inferir que os rejeitos da ETA-RLAN, contribuem para a introdução de Al na microbacia, uma vez que, são utilizados coagulantes metálicos a base de Al no processos de tratamento das águas, que são captadas e reintroduzidas na represa Coréia .

O Al não é encontrado como um metal livre devido à sua reatividade. Possui somente um estado de oxidação (+3); desta forma, seu transporte e sua distribuição no meio ambiente dependem da constituição química e das características do local específico (AZEVEDO e CHASIN, 2003). E na microbacia do rio São Paulo, as concentrações de Al foram amplamente difundidas, ao longo dos períodos analisados.

Os demais metais, Cr, Zn e Ni, quando determinados, apresentaram dispersão uniforme das concentrações, ao longo da microbacia. Entretanto, cabe destacar que os metais Cr e Ni apresentam elevadas toxicidades e são provenientes de fontes antropogênicas, de caráter industrial, sobretudo do derramamento de óleo cru (AZEVEDO e CHASIN, 2003; PEREIRA, 2004). Permitindo indicar a RLAM como potencial fonte de contaminação antropogênica à microbacia.

Por fim, as concentrações de NO_3^- diferiram significativamente, entre os períodos sazonais, e apesar do setor C apresentar as maiores concentrações, toda a microbacia está em desacordo aos

limites referenciados pela legislação vigente (Tabela 05). Essa contaminação foi potencializada no período chuvoso, e possibilitou indicar as potenciais fontes desse contaminante que reduzem os padrões de qualidade da microbacia do rio São Paulo.

Segundo Ogera (1995) o nitrato é a principal forma de nitrogênio encontrada na água, valores superiores a 5,0 mg/L demonstram condições sanitárias inadequadas, pois a principal fonte do nitrato são os dejetos humanos. Medeiros (2007), ao estudar a região estuarina do rio Capibaribe-PE, caracterizou um comportamento similar, e faz associação a falta de saneamento nas áreas urbanas localizadas na bacia hidrográfica.

6.2 COMPORTAMENTO MULTIVARIADO

As técnicas exploratórias multivariadas contemplaram análises de agrupamento hierárquico (HCA) e análise das componentes principais (PCA).

A Análise de Agrupamento compara os dados de uma amostra com as demais de todo o conjunto de dados e os agrupa por relações de similaridades (MCKENNA, 2003).

A matriz de dados composta pelos parâmetros (Tem, pH, ORP, Turb, OD, Sal, Pb, Zn, Cu, Cr, Al, Ni e NO_3^-) foi padronizada com transformação para escala Z (média zero e desvio padrão 1: $Z = (X-\mu)/\sigma$) e os dendogramas dos pontos obtidos da Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), corroboraram as caracterizações hidroquímicas descritas (Figura 12. A e B).

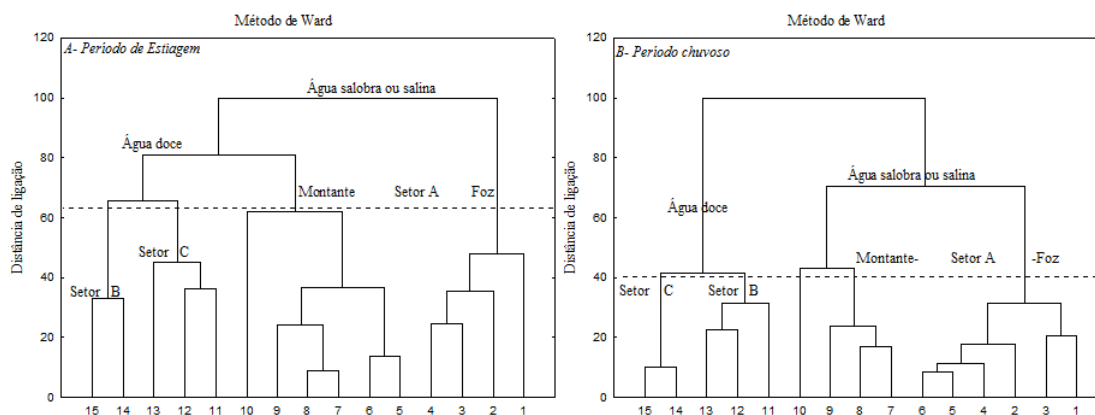


Figura 12. A e B- HCA: Dendograma sazonal, correspondente aos diferentes setores da microbacia, definidos por similaridade entre os pontos amostrais.

A aplicação do HCA permitiu separar de forma análoga, os diferentes tipos de águas, e seus respectivos setores de contribuição ao processo de degradação da microbacia, nos dois períodos sazonais.

Para balizar as interpretações hidroquímicas, estabelecidas nas associações dos parâmetros de qualidade da microbacia, a matriz dos dados foi submetida à Análise das Componentes

Principais (PCA) que segundo Pardo et al. (2004) permite a visualização e redução de dados contidos em tabelas de grandes dimensões, cruzando certo número de indivíduos com as variáveis quantitativas que os caracterizam com maior facilidade de interpretação.

Inicialmente, foram calculados os autovetores e autovalores da matriz de correlação, que conforme Hongyu (2015) estimam a importância das Componentes Principais (PC) em ordem decrescente e designam a variância explicada por cada uma das PCs. Na escolha do número de PCs foi adotado o critério de Kaiser (1958), onde o número de PCs é igual ao número de autovalores maiores que 01. Portanto, foram encontrados 4 PCs com variância acumulada de 77,02%, no período de estiagem e 3 PCs com variância acumulada de 81,13%, no período chuvoso (Tabela 06).

Tabela 06 – Análise multivariada dos parâmetros analisados com disposição dos autovetores, autovalores, variância total e variância acumulada, em cada PC, nos diferentes períodos sazonais. [*valores não definidos].

Parâmetros	Estiagem				Chuvoso		
	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 1	PC 2	PC 3
TEMP (°C)	-0.11	0.70	-0.06	0.10	-0.79	0.48	0.06
pH	-0.77	0.22	0.30	-0.01	-0.80	-0.24	0.08
ORP	-0.13	0.06	0.65	0.64	0.21	0.76	0.17
TURB (NTU)	-0.36	-0.05	-0.68	-0.20	0.64	0.56	0.18
OD (mg/L)	-0.24	-0.20	0.69	-0.37	-0.62	-0.14	0.62
SAL	-0.42	0.50	-0.62	0.23	0.40	0.73	0.48
Pb (mg/L)	0.03	-0.74	0.24	0.37	0.84	-0.34	0.40
Zn (mg/L)	-0.26	-0.66	-0.42	-0.25	0.88	-0.39	0.17
Cr (mg/L)	-0.57	-0.60	0.03	0.32	*	*	*
Cu (mg/L)	-0.94	0.07	-0.13	0.09	0.65	0.29	-0.47
Al (mg/L)	-0.47	-0.28	0.21	-0.69	0.81	-0.35	-0.01
Ni (mg/L)	-0.88	-0.06	0.08	0.11	*	*	*
Cd (mg/L)	-0.87	0.02	-0.10	0.13	*	*	*
NO3-	0.31	-0.62	-0.55	0.32	0.01	0.19	-0.87
Autovalor	4.12	2.64	2.45	1.57	4.83	2.24	1.85
Variância Total	29.40	18.88	17.52	11.22	43.89	20.39	16.84
Var Acumulada(%)	29.40	48.28	65.80	77.02	43.89	64.28	81.13

Esta análise permitiu definir as associações existentes entre os parâmetros, com base nas distintas características hidroquímicas, delimitadas pelas quantidades de PCs estabelecidas para cada período sazonal.

No período de estiagem, a análise da PC1 associou os parâmetros pH, Cu, Ni e Cd, com representatividade de 70,59% dos pontos 1, 2 e 3, condicionadas ao setor A, onde as concentrações dos metais citados são mais elevadas, a um pH relativamente alcalino (Figura 13. A e B). Fato discordante aos processos de solubilidade dos metais, que caracterizam um maior processo de adsorção a pH elevado (HATJE, 2001; DUC et al., 2013).

Embora, na análise, o pH não apresente uma expressiva correlação com a salinidade, na foz deste setor, são evidenciados os maiores valores de salinidade, que melhor podem explicar o aumento das concentrações dos metais, sobretudo o Cd, que apresentou a maior concentração entre os demais.

Hatje et al. (2003) ao analisar a distribuição metais traços na fração dissolvida do estuário de Port Jackson (Sydney Harbour), Austrália, obtiveram resultados semelhantes para o comportamento do Cu, Ni e Cd, caracterizando que o gradiente de salinidade, comumente observado nos estuários, é um importante fator de controle para partição de metais traços dissolvidos e particulados.

Os mesmo autores citaram, que é uma característica típica de muitos estuários, a evidência de altas concentrações de Cd dissolvido em condições salina (ELBAS-POULICHET et al., 1996, KRAEPIEL et al., 1997, ZWOLSMAN et al., 1997). E tem sido normalmente explicado em termos da liberação de Cd para fase dissolvida, devido ao aumento da complexação por cloretos a salinidades mais elevadas (COMANS E VAN DIJK, 1988).

Além de relatar, que a estabilidade e solubilidade dos cloro-complexos formados aumentam a mobilização de Cd em estuários e impedem geralmente a ocorrência de processos de reabsorção concorrentes (ELBAZ-POULICHET et al., 1987).

A PC 2 englobou o Cr, Zn e Pb, mas podemos destacar as maiores concentrações de NO_3^- associados aos pontos 14 e 15 que representam 59,47% desse comportamento, e estão espacialmente dispostos no setor C, área bastante urbanizada e desprovida de saneamento, onde os efluentes domésticos são diretamente lançados ao corpo hídrico, contribuindo para a perda da qualidade ambiental da microbacia, caracterizando desta forma, uma das principais fontes de contaminação de NO_3^- (Figura 13. A e B).

O Pb é um metal potencialmente tóxico (Mendes e Oliveira, 2004) e sua maior concentração está atribuída ao mesmo setor, podendo está associada as mesmas fontes de contaminação de NO_3^- .

O Pb ao ser depositado na água, sofre influência do pH, sais dissolvidos e agentes complexantes orgânicos, que definem sua permanência na fase aquosa ou como precipitado. Em águas superficiais, o Pb pode ser encontrado complexado com compostos orgânicos naturais (ácido húmicos) ou antropogênicos. A presença desses agentes na água pode aumentar em até 60 vezes os níveis de compostos de chumbo em solução (PAOLIELLO, 2001) e segundo Cotta et al. (2006) a presença de Pb no meio aquático está ligado a poluição antrópica.

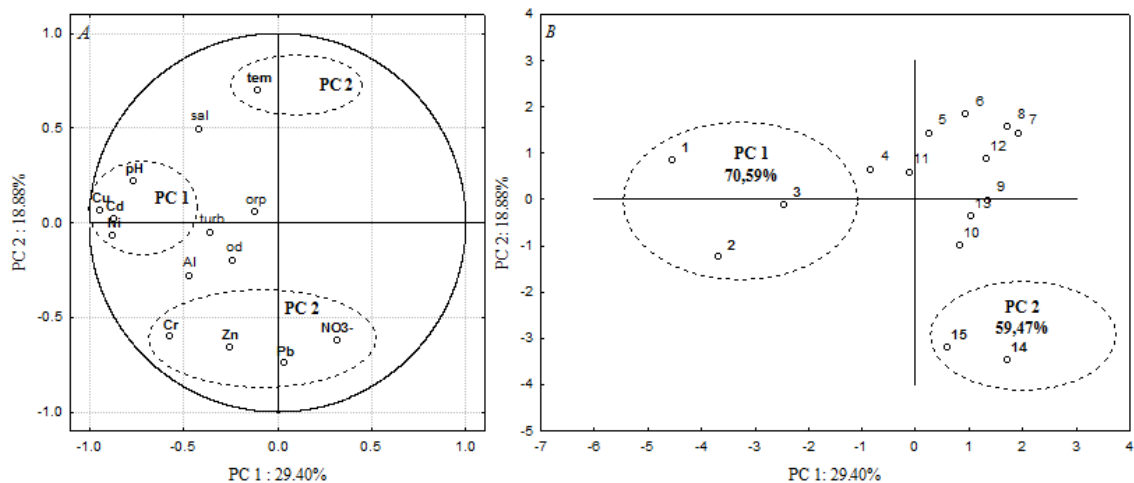


Figura 13. A e B – PCA: Gráfico dos *loadings* e dos *scores*, para *biplot* da PC 1 X PC 2, no período de estiagem.

A análise da PC 3, apresentou uma relação inversa do oxigênio dissolvido e do potencial de oxi-redução com a turbidez e a salinidade, condicionado as características dos pontos 10 e 11 que representam 65,09% dessa variabilidade, e marcam a interface entre as águas doce e as águas salobras à salina (Figura 14. A e B).

Devido a essa interface, o ponto 10 apresentou características peculiares aos demais pontos, principalmente quanto ao ORP, que obteve menor valor, além de constituir uma barreira topográfica para o avanço da maré, modificando drasticamente os processos hidroquímicos envolvidos.

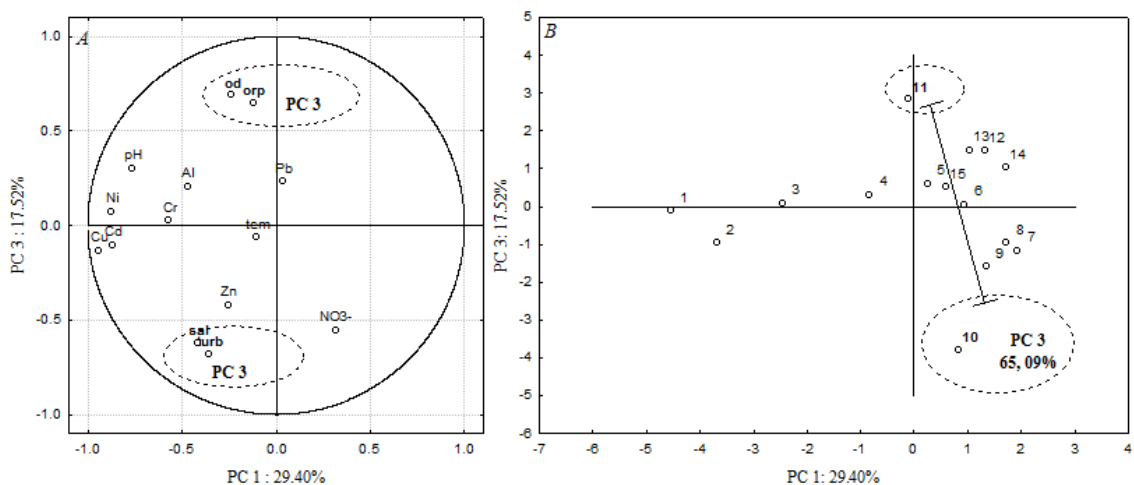


Figura 14. A e B – PCA: Gráfico dos *loadings* e dos *scores*, para *biplot* da PC 1 X PC 3, no período de estiagem.

No período chuvoso, o comportamento multivarido não apresentou as mesmas tendências do período de estiagem. Tal diferença pode ser explicada pela sazonalidade, uma vez que maiores

níveis pluviométricos implicam em maiores concentrações de contaminantes, sendo carregados pela chuva do solo em direção ao rio, fenômeno caracterizado por Dotto (2006) como *wash off*.

Esse fenômeno, justificou também as associações definidas na análise da PC 1, com contribuição de 67,70% dos pontos (10, 13 e 15) que representam a interação do setor C com o setor A. E com exceção do Pb, os metais; Cu, Zn e Al apresentaram um acréscimo em suas concentrações, e uma relação direta de sua variabilidade com a turbidez.

Conforme Richter (2009), a turbidez representa a medida indireta dos sólidos em suspensão oriundos dos particulados carregados pelas chuvas aos corpos hídricos. Reforçando desta forma, a influência da forçante climatológica sobre o comportamento dos parâmetros de qualidade.

A PC 2 demonstrou uma relação do ORP com a salinidade, com representatividade de 64,11% dos pontos que caracterizam a interação do setor B com o setor A, principalmente os pontos 10 e o 11. Esse comportamento pode ser atribuído à barreira existente entre esses setores, pois tendenciou a variabilidade, fazendo com que o setor B tivesse uma drástica redução de salinidade e condições mais redutoras em relação ao setor A (Figura 15. A e B).

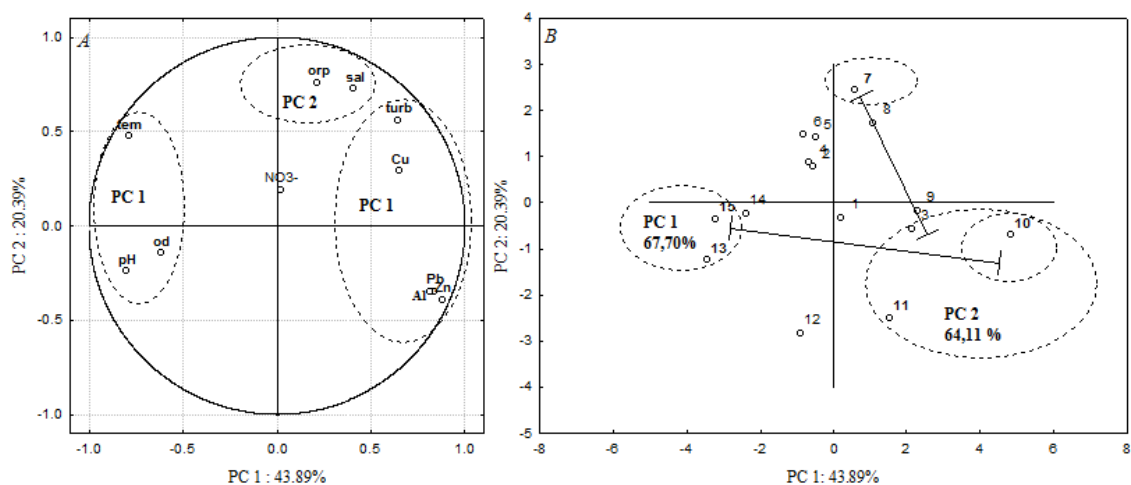


Figura 15. A e B – PCA: Gráfico dos *loadings* e dos *scores*, para *biplot* da PC 1 X PC 2, no período chuvoso.

Considerando que as concentrações de NO₃⁻, foram significativamente aumentadas no período chuvoso, destacamos novamente a atuação do fenômeno de *wash off*, que indiretamente possibilitou inferir que a microbacia recebe o aporte de outras fontes de nitrato, além dos efluentes domésticos, anteriormente caracterizados.

Quanto a análise da PC 3, podemos verificar uma relação inversa do NO₃⁻ com o OD, sendo melhor explicada, pelo distinto comportamento da montante e da foz, no setor A (Figura 16. A e B). Esse comportamento foi reflexo da atenuação gradativa das concentrações de NO₃⁻, com o aumento das concentrações de OD, da montante em direção à foz.

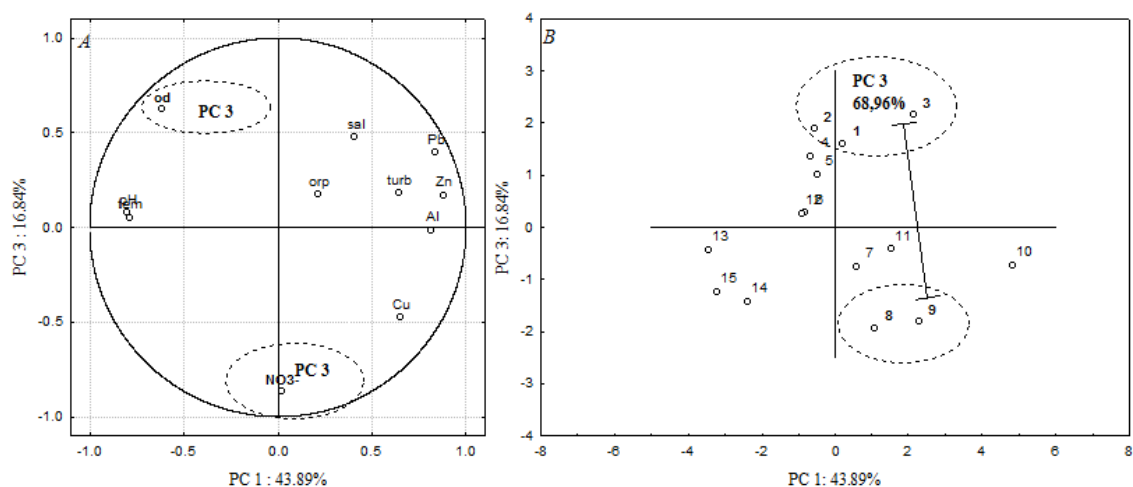


Figura 16b. A e B – PCA: Gráfico dos *loadings* e dos *scores*, para *biplot* da PC 1 X PC 3, no período chuvoso.

Portanto, Scharler e Baird (2000) afirmaram que a diluição da água do mar pode ser a principal responsável pela redução na concentração de nutrientes observada ao longo do *continuum* rio-estuário-mar, sabendo-se que os estuários são ambientes depuradores, que funcionam como um filtro para as áreas marinhas adjacentes. E outros fatores que podem explicar esse decréscimo de nutrientes em direção ao mar são o afastamento das fontes de aporte, à medida que se direciona para zona costeira e a remoção por processos não conservativos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

A utilização de uma etapa preliminar de extração e pré-concentração independente do método instrumental a ser utilizado é imprescindível para suprir os desafios referentes à determinação de metais em matriz salina.

A técnica de extração e pré-concentração com utilização de resina quelante foi considerada bastante eficiente, pois elimina o efeito da matriz salina e contribui diretamente para uma melhor determinação dos metais avaliados.

O presente estudo torna-se importante à medida que possa servir como ferramenta na definição dos melhores métodos e melhores técnicas a serem utilizadas, quando se tratar de determinações de metais em matriz salina, aceitando a hipótese proposta.

Todavia, faz-se necessário uma contínua avaliação desses métodos e técnicas, tanto de maneira teórica quanto de forma aplicada, uma vez que as exigências impostas na atualidade são completamente variáveis.

Considerando-se que esta pesquisa também tratou da influência da maré de quadratura na classificação e na variabilidade físico-química do estuário do rio São Paulo, sazonalmente, cujo foco principal foi analisar o comportamento da salinidade nesse processo, e sua interação com outros parâmetros. As principais conclusões afirmam que:

O comportamento sazonal da salinidade é significativamente diferente entre os períodos climatológicos, o comportamento longitudinal e vertical da distribuição de salinidade reflete a constante penetração da maré no estuário, atenuada pela descarga fluvial em momentos de maiores precipitações.

A baixa competência do rio permite o domínio da maré no estuário, tendo um grande alcance da intrusão salina tendenciada pelo instante da maré. E esse fato, atrelado à análise da estratificação vertical de salinidade, permite classificar o estuário do rio São Paulo como do tipo bem misturado a parcialmente misturado, porém em momentos de intensas precipitações pode gerar estratificação.

Houve uma mudança de classificação em função do aumento da descarga fluvial, onde a estratificação é pronunciada apenas na CP_01 (período chuvoso) e mais a montante, contribuindo

também para as flutuações físico-químicas que teve sua variabilidade mais expressiva no mesmo período e setor do estuário.

A salinidade reflete a penetração da maré, tornando-se um ótimo indicador para a compreensão da variabilidade físico-química do estuário, ressaltando que os parâmetros Densidade, Sólidos Totais Dissolvidos e Condutividade Elétrica, devido às expressivas correlações apresentam o mesmo potencial.

A compreensão dos fenômenos físicos em questão faz-se necessário, atuando como ferramenta descritiva para planejamento e gestão do sistema estuarino do rio São Paulo, assim como toda microbacia e sua contribuição para a Baía de Todos os Santos. E quanto à compreensão do comportamento sazonal de parâmetros ambientais e metais-traço na microbacia do rio São Paulo, concluímos que:

As águas da microbacia podem ser classificadas como, doce, salobra ou salina, de acordo à salinidade de cada setor, sendo um fator importante na delimitação de seu uso preponderante.

Todos os metais investigados foram quantificados e diferiram significativamente entre os períodos sazonais, tendo sua disponibilidade tendenciada pelos processos hidrodinâmicos e climatológicos.

Os parâmetros ambientais; potencial Hidrogênionico, oxigênio dissolvido, salinidade e turbidez, apresentaram concentrações ou valores espacialmente distintos entre os setores, porém sazonalmente não diferiram. A temperatura e o potencial de Oxi-redução que constituiu-se de um parâmetro importante na caracterização hidroquímica e no comportamento multivariado, sazonalmente, foram diferentes.

O comportamento multivariado possibilitou caracterizar os processos hidroquímicos que elucidam o déficit de qualidade da microbacia e as contribuições de cada setor nesse processo.

A contaminação por Nitrato reflete a falta de saneamento das áreas de influência à microbacia, quanto que a contaminação por metais tem contribuição atribuída, principalmente aos processos industriais. E o processo de *wash off* reduz as condições sanitárias e os padrões de qualidade da microbacia.

A partir dessa investigação, pode-se afirmar que os processos antropogênicos confere à microbacia um acentuado grau de comprometimento ambiental, atenuado pelos processos naturais. E apesar do setor A se mostrar resiliente, a microbacia possui contribuição na contaminação da porção Norte-Nordeste da BTS.

Mediante ao exposto, recomenda-se a realização de uma análise sistêmica do estuário, adicionando dados de circulação em ciclos completos de maré, tanto em condições de sizígia quanto em quadratura, a fim de permitir uma modelagem hidrodinâmica. E o monitoramento periódico da microbacia para subsidiar o estabelecimento de estratégias de planejamento e gestão dos recursos hídricos.

REFERÊNCIAS

- ABBASSE, G.; OUDDANE B.; FISCHER, J. C. **Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)**. Villeneuve d'Ascq Cedex, France. 2002.
- AGRAWAL, V., IQBAL, S.A. E AGRAWAL, D. Physico-chemical characteristics of untreated and treated effluent of a paper industry, **Orient. Chem**, 2010, v. 26, n.4, p.1235.
- ALLEN, H.E. E HANSEN, D.J. The importance of metal speciation to water quality criteria. **Water Environment Research**, 1996, v. 68 n.1, p. 42 – 54.
- APHA, AWWA, WEF. Standard methods for examination of water and wastewater. **American Public Health Association**. Washington, 1998, 193p.
- AYRES, M.; AYRES-JR, M.; AYRES, D.L.; SANTOS, A.A.S. **Bioestat 5.0: aplicações estatísticas nas áreas das ciências biológicas e médicas**. 5th ed. Sociedade Civil Mamirauá, Belém/PA. 2007.
- AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, p. 263-298, 2003.
- BACCAN, N. A., ANDRADE, J. C., COUTINHO, O. S. & BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa**. São Paulo - SP - Brazil. 1979.
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte: relatório técnico, avaliação ambiental**. Salvador, 2º semestre 2000.
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada: relatório do diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota na BTS, I, II, IV**, Salvador. 2004.
- BAHIA. Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. Companhia de Desenvolvimento da Região Metropolitana de Salvador. Banco Mundial. **Plano Diretor de Limpeza Urbana – PLDU: Candeias, Madre de Deus e São Francisco do Conde**. Salvador, vol. 1, tomo III, 1994.
- BATALHA, B. L.; PARLATORE, A.C. **Controle da qualidade da água para consumo humano; bases conceituais e operacionais**. São Paulo, CETESB. 1997
- BAYON, G.; BIROT, D.; BOLLINGER, C. E BARRAT, J.A. Multi-element determination of trace elements in natural water reference materials by ICP-SFMS after Tm addition and iron co-precipitation. **Geostandards and Geoanalytical Research**, 2011, v. 35, p. 145–153.
- BIO-RAD LABORATORIES, USA. **Chelex100® and Chelex200® Chelating Ion Exchange Resin: Instrucion Manual**. Hercules CA, 2000, 24 p.

BONIFORTI, R. FERRAPOLI, R. FRIGIERI, P. HEITAL, D. Intercomparison of five methods for the determination of trace metals in sea water. **Analytical Chimica Acta**, 1984, n. 162.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 06 abr. 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986.**

BRULAND, K.W.; FRANKS, R.P.; KNAUER, G.A; E MARTIN, J.H. (1979). Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in sea water. **Analytical Chimica Acta**, 1979, n. 105, p. 223-245.

BRUNO, A.P.S. **Concentração de metais pesados e elementos-traço em dois trechos da planície de inundação do baixo curso rio Jaboatão, Pernambuco, Brasil.** Dissertação (Mestrado do Centro de Tecnologia e Geociências), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

CARRANZA ÁLVAREZ, C.; ALONSO CASTRO, A.J.; ALFARO DE LA TORRE, M.C & GARCÍA DE LA CRUZ, R.F. Accumulation and Distribution of Heavy Metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from 4 / 7 an Artificial Lagoon in San Luis Potosí, México. **Water Air Soil Pollut.** 2008, v.188, p.297–309.

CARVALHO, L. V. M. **Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do rio São Paulo- Região de Candeias – BA.** Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

CHENG, J., CHAKRABARTI, C.L., BACK, M.H. E SCHROEDER, W.H. Chemical speciation of Cu, Zn, Pb, and Cd in rain water. **Analytica Chimica Acta**, 1994, v. 288, p. 141 – 156.

CHESTER, R. **Marine geochemistry.** London: Unwin Hyman.1990.

CIDU, R.; FRAU, F. Distribution of trace elements in filtered and non filtered aqueous fractions: insights from rivers and streams of Sardinia (Italy). **Applied Geochemistry**, 2009, v. 24, p.611-623.

COMANS, R.N.J.; VAN DIJK, C.P.J. Role of complexation processes in cádmium mobilization during estuarine mixing. **Nature**, 1988, n.336, p.151-154.

CORDERO, B.M.; PAVÓN, J.L.P.; PINTO, C.G.; LAESPADA, M.E.F. Cloud point methodology: a new approach for preconcentration and separation in hydrodynamic systems of analysis. **Talanta**, 1993, v. 40, n. 11, p. 1703 – 1710.

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

CUKROV, N.; CMUK, P.; MLAKAR M.; OMANOVIC D. Spatial distribution of trace metals in the Krka River, Croatia: an example of the self-purification. **Chemosphere**, 2008, v. 72, p. 1559-1566.

CUNHA, E.M.S. **Evolução atual do Litoral de Natal – RN (Brasil) e suas aplicações a gestão integrada**. Tese (Doutorado em Ciências do Mar), Universidade de Barcelona, Barcelona, 2004.

DALRYMPLE, R.W., ZAITLIN, B.A. & BOYD, R. 1992. Estuarine facies models: conceptual basis e stratigraphic implications. **Journal of Sedimentary Petrology**, 1992, v.62, p. 1130-1146.

DAVUTLUOGLU, O. I.; SECKIN, G.; ERSU, C. B.; YILMAZ, T.; SARI, B. Heavy metal content and distribution in surfasse sediments of the Seyhan River, Turkey. **J. Environ. Manage**, 2011, v. 92, p. 2250 – 2259.

DIAZ, R.J. Overview of hipóxia around the word. **J. Environ Qual**, 2001, v.30, p.275-281.

DOTTO, C. B. S.; PAIVA, E. M. C. D.; SILVA, L. F. Acumulação e balanço de sedimentos em superfícies asfálticas em área urbana de Santa Maria - RS. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, 2006, v. 12, p. 1-11.

DUARTE, A.A.L.S. **Influência da hidrodinâmica em sistemas estuarinos sujeitos a eutrofização**. Tese (Doutorado em hidráulica e meios hídricos), Universidade de Minho, Braga, 2005.

DUARTE, L. J. N.; CANSÉLIER, J. P. Extração no ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros. **Quím. Nova**, 2005, v. 28, n. 3. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo.php?>. Acessado em 02/02/2014.

DUC, T.A.; LOI, V.D.; THAO, T.T. Partition of heavy metals in a tropical river system impacted by municipal waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2013, v.185, n. 2, p.1907 – 1925.

ELBAZ POULICHET, F.; MARTIN, J.M.; HUANG, W.W.; ZHU, J.X. Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean. **Marine Chemistry**, 1987, v.22, p.125–136.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro de Pesquisa de Solos – **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: 1998

ESCALEIRA, L. A. **Extração e pré-concentração no ponto nuvem para a determinação de metais em águas salinas por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado**. Dissertação (Mestrado em geoquímica ambiental), Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2005.

FAIRBRIDGE, R.W. **The estuary: its definition and geodynamic cycle**. In: Olausson, E. & Cato, I. (Eds.), **Chemistry and biogeochemistry of estuaries**, New York, Jonh Wiley & Sons Ltd, 1980, p. 1-36.

FERNÁNDEZ, F. M.; STRIPEIKIS, J. D.; TUDINO M. B. E TROCCOLI, O. E. Fully Automatic On-line Separation Preconcentration System for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: Determination of Cadmium and Lead in Sea-water. **Analyst**, 1997, v. 122, p. 679 -684.

FERREIRA, G.P. **Caracterização hidrodinâmica e do transporte de sedimentos na região flúvio-estuarina do rio Paracauari, Ilha de Marajó - Pará**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

FERRI, T. E.; SANGIORGIO, P. Determination of selenium speciation in river waters by adsorption on iron (III)-Chelex-100 resin and differential pulse cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, 1996, v. 321, p. 185 – 193.

FIGURA, P.; MCDUFFIE. Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and Chelex column and batch methods. **Analytical Chemistry**. 1980, v. 52, n. 9, p. 1433-1439.

FILHO, J.D.S.; RITA, E.S.R. **Gerenciamento do resíduo gerado na clarificação de água da RLAM**. Monografia (Departamento de Hidráulica e Saneamento) – Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador, 2002.

FRESCHI, G.P.G; DAKUZAKU, C.S; GOMES NETO, J.A; MORAES. Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite - uma revisão da técnica e aplicações. **Eclet. Quím.**, São Paulo, 2000, v. 25, p. 213-226.

GARBARINO, J.R.; HAYES, H.C.; ROTH, D.A.; ANTWEILER, R.C.; RINTON, T.I.; TAYLOR, H.E. **Heavy metals in the Mississippi River**. Reston: US Geological Survey, 1995.

GONCHARUK, V.V.; BAGRII, V.A.; MEL`NIK, L.A.; CHEBOTAREVA, R.D.; BASHTAN, S.Y. The use of redox potential in water treatment processes. **Physical and chemistry of water treatment processes**, v.32, n.1, 2010, p.3-19.

GU, T.; GALERA-GÓMEZ, P.A. Clouding of Triton X-114: the effect of added electrolytes on the cloud point of Triton X-114 in the presence of ionic surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 1995, v. 104, p. 307 – 312.

GUEDES, J. A. Geoquímica e Meio Ambiente. **Revista GEO Temas**, 2012, v. 2, n. 1, p. 145-151.

GUÉGUEN, C., BELIN, C., THOMAS, B.A., MNNA, F., FAVARGER, P.-Y. E DOMINIK, J. The effect of freshwater UV-irradiation prior to resin preconcentration of trace metals. **Analytica Chimica Acta**, 1999, v. 386, p. 155 – 159.

H.M. KINGSTON, I.L. BARNES, T.J. BRADY, T.C. Rains and M.A. **Cham. Anal. Chem**, v. 50, n. 14, 1978, p. 2064 – 2070.

HATJE, V.; BIRCH, G. F.; HILL, D. M. Spatial and temporal variability of particulate trace metals in Port Jackson Estuary, Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 2001, v.53, n.63-77.

HATJE, V.; PAYNE, T. E.; HILL, D. M.; MCORIST, G.; BIRCH, G. F.; SZYMCZAK, R. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. **Environmental International**, 2003, v.29, p.619-629.

HERRUZO, F.H. Eliminación de manganeso de las aguas por adsorción. *Afinidad XLVI*, 409. K.W. Bruland, R.P. Franks, G.A. Knauer and J.H. Martin, **Anal. Chim. Acta**, 1979, v. 105, p- 233.

HONGYU, K. **Comparação do GGE-biplot ponderado e AMMI-ponderado com outros modelos de interação genótipo × ambiente**. Tese (Doutorado em Estatística e Experimentação Agronômica), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

HURLEY, P.J.; BENOIT, J.M.; BABIARZ, C.L.; SHAFER, M.M.; ANDREN, A.W.; SULLIVAN, J.R.; HAMMOND, R.; WEBB, D.A. Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers. **Environmental Science and Technology**, 1995.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. SEI. Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia. *Cartas Plani-Altimétricas do Estado da Bahia*. Escala 1:100.000. 2008.

INCÉDY, J. **Analytical Applications of Ion Exchangers**, 5ed., Pergaminho Press, Budapeste. 1996.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. **Rede de Estações e Previsão Climática dos anos de 2008 a 2015**. Disponível em: <www.inmet.gov.br>. Acesso em: 10 mar. 2016.

INTER-PRESS SERVICE (IPS). **Most rivers in the world are polluted**. (Washington,D.C.). Inter-Press Service wire service. 1999.

Jl, Z.G. (2008) Hydrodynamics and water quality – **Modeling Rivers, Lakes and Estuaries**. Ed. Wiley-Interscience, 2008.

KAISER, H. F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika**, 1958, v. 23, p. 187-200.

KENNISH, M. J. Environmental Threats and Future of Estuaries. **Environmental Conservation**. Cambridge University Press, 2002, v. 29, n. 1, p. 78 – 107.

KRAEPIEL, A.M.L.; CHIFFOLEAU, J. F.; MARTIN, J.M.; MOREL, F.M.M. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 1997, v. 61, p.1421–1436.

LESSA. G.C.; CIRANO.M.; GENZ.F.; TANAJURA.C.A.S.; SILVA.R.R. Oceanografia física. In: HAJTE.V.; ANDRADE.J.B. **Baía de Todos os Santos- Aspectos Oceanográficos**. Salvador-Ba:EDUFBA, 2009, p.71-119.

LIN, T. E NRIAGU, J. Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin. **Analytica chimica Acta**, 1999, v. 395, p. 301 – 307.

LOPES, L. **Separação e Pré-concentração de Cádmio, Chumbo, Cobre, Níquel e Zinco, usando Extração em Fase Sólida com Ditzona e naftaleno Coprecipitados**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1999.

MACÊDO, S.J., FLORES MONTES, M.J. & LINS, I.C. **Características Abióticas da Área, 7-25**. In: Barros, H.M., Eskinazileça, E., Macêdo, S.J. & Lima, T. (Eds.) **Gerenciamento Participativo de Estuários e Manguezais**. Recife, Ed. Universitária da UFPE, 2000, 252p.

MACHADO, J.C.V. **Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1996.

MAIOLI, O.L.G.; RODRIGUES, K.C.; KNOPPERS, B.A.; AZEVEDO, D.A. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Two Brazilian Estuarine Systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2010, v. 21, p. 1543 -1551.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Quim. Nova**, 2001, v. 24, p. 87.

MARHOL, M. **Íon Exchangers in Analytical Chemistry their Proprieties and use in Inorganic Chemistry**. In: Wilson & Wilson's *Compreensível*. 1982

MARINA, M. L. (1986) Retention of Organic Ligand on Anionic and Non-Ionic Resins: Application to the Separation and Preconcentration of Metals Íons". **Microchem. Journal**, 1986, v. 33, p. 275-294. 1986.

MARJANOVIC, P.; MILORADOV, M.; CUKIC, Z. **Heavy metals in the Danube River Yugoslavia**. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Ed.) **Heavy metals: problems and solutions**. Berlin: Springer, 1995.

MARSZALL, L. The effect of electrolytes on the cloud point of ionic-nonionic surfactant solutions. **Colloids and Surfaces**, 1987, v. 25, p. 279 – 285.

MASTRINE, J.A.; BONZONGO, J.-C.J.; LYONS, W.B. **Mercury concentrations in surface waters from fluvial systems draining historical precious metals mining areas in southeastern U.S.A**. Applied Geochemistry, 1999.

MATERNA, K.; MILOSZ, I.; MIESIAC, I.; COTE, G.; SZYMANOWSKI, J. (2001) Removal of phenols from aqueous streams by the cloud point extraction technique with oxyethylated methyl dodecanoates as surfactants. **Environ. Sci. Technol.** 2001, v. 35, p. 2341-2346, 2001.

MCKENNA, J. An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis. **Environmental Modelling & Softwar.** 2003, v.18, p.205-220.

MEDEIROS, A.D. **A influência da maré e da batimetria sobre a intrusão salina no estuário do Itajaí-Açu**. Rio de Janeiro. Tese (Doutorado em Engenharia Oceânica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

- MEDEIROS, G.C.P.L. **Avaliação das concentrações de nitrogênio total, orgânico e inorgânico na fração dissolvida como parâmetros indicadores da qualidade da água na região estuarina do rio Capibaribe, Recife- Pernambuco.** Monografia (Graduação em Ciências Ambientais), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.
- MENDES, B.; OLIVEIRA, J.F.S. **Qualidade da água para consumo humano.** Lidel edições técnicas, Ltda. Lisboa-Porto, 2004.
- MILAZZO, A.D.D. **Biodisponibilidade e bioconcentração sazonal (seco e chuvoso) de metais no estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia. Brasil.** Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente), Universidade Federal da Bahia, 2011.
- MIRANDA, L.B., CASTRO, B.M. & KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários.** São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo (EDUSP), 2002, 414p.
- MOREIRA, B. C. T. **Pré-concentração por extração em Fase Sólida: Algumas Aplicações de Dowex 1X8 Impregnada com Calcon e Calmagita.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1999.
- NASCENTES, C. C.; ARRUDA, M. A. Z.; MANIASSO, N. Experimentos didáticos em química analítica envolvendo separação de fases e pré-concentração.; **Quim. Nova**, 2002, v. 25, p. 483.
- NASCENTES, C.C.; ARRUDA, M.A.Z. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. **Talanta**, 2003, v. 61, p. 759 – 768.
- OFFICER, C.B. 1976. **Physical Oceanography of Estuaries (and associated coastal waters).** New York, John Wiley & Sons, 1976, 465p.
- OGERA, R.C. **Remoção de nitrogênio no esgoto sanitário pelo processo de lodo ativado por batelada.** Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento), UNICAMP, Campinas, 1995.
- OLIVEIRA, R.C.B.; MARINS, R.V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático. Revisão. **Revista Virtual de Química**, 2011. v. 3, p. 88-102.
- OTERO, O. M. F.; BARBOSA, R. M.; QUEIROZ, A. F. de S.; CASTRO, A. M.; MÂCEDO, B. L. F. **Valores de referência para metais traço nos sedimentos de manguezal da Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos.** Salvador UFBA, 2008. 300p.
- PALEOLOGOS, E. K.; GIOKAS, D. L.; KARAYANNIS, M. I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, 2005, v. 24, p. 426-436.
- PAOLILLO, M.M.B; CHASIN, A.A.M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos.** Cadernos de Referência Ambiental, v.2 Centro de Recursos Ambiental (BA), 2001, 150p.
- PARDO, R.; HELENA, B. A.; CAZURRO, C.; GUERRA, C.; DEBÁN, L.; GUERRA, C. M.; VEGA, M. Application of two- and three-way principal component analysis to the interpretation

of chemical fractionation results obtained by the use of the B.C.R. procedure. **Analytica Chimica Acta**, 2004, v. 523, n. 1, p. 125-132, 2004.

PAULSON, A.J. (1986) Effects of Flow Rate and Pretreatment on the Extraction of Trace Metals from Estuarine and Coastal Seawater by Chelex- 100. **Anal. Chem**, 1986, v. 58, p. 183-187.

PEIXOTO, J.A.S. **Ameaças e Vulnerabilidades da Bahia de Todos os Santos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

PEKEY, H.; KARAKAS, D.; BAKOGLU, M.. Source apportionment of metals trace in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses. **Marine Pollution Bulletin**, 2004, v.49, p. 809-818.

PEREIRA, R.S. (2004) Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. IPH-UFRGS. 2004, v.1, n. 1, p. 20-36. 2004. Disponível em: <<http://www.abrh.org.br/informacoes/rerh.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

PESAVENTO, M. E ALBERTI, G. Determination of the complexing properties of drinking waters toward copper(II) and aluminium(III) by ligand titration. **Wat. Res**, 2000, v. 34, p. 4482 – 4492.

PETERNELLI, L.A.; MELLO, M.P. **Conhecendo o R: uma visão estatística**. Série Didática. 451 Viçosa-MG: Editora UFV, 2012, 220p.

PINTO, A.G.N.; HORBE, A.M.C.; SILVA, M.S.R.; MIRANDA, S.A.F.; PASCOALOTO, D.; SANTOS, H.M.C. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio negro na orla de Manaus/AM. **Acta amazonica**, 2009, v. 39, p. 627-638.

PRITCHARD, D.W. Estuarine circulation patterns. **Proceedings of the American Society of Civil Engineers**, 1995, v. 81, p.1 - 11.

QUEIROZ, A. F DE S.; CELINO, J. J. **Avaliação de ambientes na Baía de Todos Santos: aspectos geoquímicos, geofísico e biológicos**. Salvador UFBA, 2008.

QUEIROZ, A.F. **Mangrove de la Baía de Todos os Santos – Salvador, Bahia- Brasil. Ses caracteristiques et I’influence antropique sur la Geochimie**. Tese (Doutorado em geologia geoquímica do meio ambiente), universite Louis Pasteur – Estrasburgo, 1992.

RAMOS JUNIOR, A.B.S. (2012) **Hidroquímica do rio São Paulo, recôncavo baiano**. Dissertação (mestrado em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

REBOUÇAS, A. C. “**Água Doce no Mundo e no Brasil**”, In: REBOUÇAS, A. C., BRAGA, B., TUNDISI, J. G., (Org.), **Águas Doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação**, São Paulo – SP, Editora Escrituras. 1999.

RIBEIRO, C. M. C. M. **Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para**

a reconstituição paleoambiental da região. 2006. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/1822/7381>. Acessado em: 02 fev. 2014.

RICHTER, C.A. **Água-métodos e tecnologia de tratamento.** São Paulo-SP:Blucher, 2009, 340p.

RIOS ARANA, J.V.; WALSH E.J.; GARDEA TORRESDEY, J.L. Assessment of arsenic and heavy metal concentrations in water and sediments of the Rio Grande at El Paso-Juarez metroplex region. **Environment International**, 2004, v. 29, p.957-971.

SANTANA, R.C. **Avaliação de Processos de Biorremediação utilizando NPK e Osmocote, estuário do rio São Paulo, Bahia, Brasil.** Dissertação, (Mestrado em Geologia), Universidade Federal da Bahia, 2011.

SANTOS JÚNIOR, A. F. (2001) **Potencialidades do vermelho de alizarinas impregnado em Resinas para separação e pré-concentração de Cu, Zn e Mn em matrizes salinas.** Dissertação (Mestrado em química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.

SANTOYO, E., SANTOYO-GUTIÉRREZ, S.E., VERMA, S.P. Trace analysis of heavy metals in groundwater samples by ion chromatography with post-column reaction and ultraviolet-visible detection. **Journal of Chromatography**, 2000, v. 884, n. 2, p. 229-241.

SÃO PAULO. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, 2003, 273 p.

SARMA, V.V.S.S., GUPTA, S.N.M., BABU, P.V.R., ACHARYA, T., HARIKRISHNACHARI, N., VISHNUVARDHAN, K., RAO, N.S., REDDY, N.P.C., SARMA, V.V., SADHURAM, Y., MURTY, T.V.R. & KUMAR, M.D. 2009. Influence of river discharge on plankton metabolic rates in the tropical monsoon driven Godavari estuary, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, v.85, p.515-524.

SAWATARI H., TODA T., SAIZUKA T., KIMATA C., ITOH A. E HARAGUCHI H. Multielement Determination of Rare Earth Elements in Coastal Seawater by ICPMS after Preconcentration Using Chelating Resin. **Bull. Chem. Soc. Jpn**, 1995, v. 68, p. 3065–3070.

SCHALER, U.; BAIRD, D. (2000) The effects of a single freshwater release into the Kromme Estuary. 1: General description of the study área and physico-chemical responses. **Water S.A**, 2000, v.26, p.291 – 300.

SILVA, C.A.R. **Análises físico-químicas de sistemas marginais marinhos.** Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

SMITH, S.; CHEN, M.H.; BAILEY, R.G.; WILLIAMS, W.P. Concentration and distribution of copper and cadmium in water, sediments, detritus, plants and animals in a hardwater lowland river. **Hydrobiologia**, 1996.

SOUZA CONCEIÇÃO, J.M. **Praias estuarinas como habitat de criação para estágios iniciais de peixes na ilha de São Francisco do Sul (baía da Babitonga, SC)**. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008, 198p.

SOUZA, B. P. **Implementação do método de extração e pré-concentração no ponto nuvem para análise de metais em águas salinas**. Monografia (Graduação em Química), Universidade Federal do Espírito Santo, 2006.

SOYLAK, M. et al. Determination of Some Traces Metals in Dialysis Solutions by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration. **Anal. Letters**, 1993, v. 26, n.9, p. 1997 - 2007.

SPERLING, V, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Vol.: 1 e 2. Belo Horizonte: UFMG, 1996, 243p.

STATSOFT, INC. **Statistica (data analysis software system)**, version 7.0, USA, 2004.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. John Wiley & Sons, New York, 1995, 780 p.

STURGEON, R.E.; S.S. BERMAN, A. Desaulniers and D.S. Russell, **Talanta**, 1980, v. 27, n. 2, p. 85 – 94.

TARLEY, C.R.T., ARRUDA, M.A.Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Revista Analytica**, 2003, v. 4, p. 25-31, 2003.

TAVARES, T.M. **Contaminação química no ambiente marinho na Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio-ambiental e subsídios para a gestão – Gérmen**. Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 1996, p.151-161.

TEIXEIRA, L. S. G. **Aplicações de 1-2-(Tiazolilazo)-2-Naftol imobilizado em sílica funcionalizada C18 em espectrofotometria em fase sólida**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2000.

TUNDISI, J. G. **Águas século XXI; Enfrentando a escassez**. Editora Rima. Vol. 8. 2003.

TUNDISI, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; PARESCHI, D. C. A bacia hidrográfica do Tiete-Jacaré: estudo de caso em pesquisa e gerenciamento. **Estudos Avançados**, 2008, v. 22, n. 63, p. 159 – 172.

UNCLES, R.J., STEPHENS, J.A. Salt Intrusion in the Tweed Estuary, **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 1996, v.43, p.271-293.

VASCONCELOS, V.M.M. & SOUZA, C.F. Caracterização dos parâmetros de qualidade da água do manancial Utinga, Belém, PA, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, 2011, v.6, p.305-324.

VEIGA, G. I., **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos/Bahia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, 2003.

VOGEL, Arthur Israel. (1992) **Análise química quantitativa**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.

WATANABE, H.; TANAKA, H. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction on zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. **Talanta**, v.25, 1978, p. 585 – 589.

WATRAS, C.J.; MORRISON, K.A.; BLOOM, N.S. Mercury in remote Rocky Mountain lakes of Glacier National Park, Montana, in comparison with other temperate North American regions. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, 1995.

YABE, M.J.S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Quím. Nova**, São Paulo, 1998, v. 21, n. 5.

ZHU Y., ITOH A. E HARAGUCHI H. Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by ICP-MS Using a Chelating Resin-Packed Minicolumn for Preconcentration. **Bull. Chem. Soc. Jpn**, 2005, v. 78, p. 107–115.

ZWOLSMAN, J.J.G.; ECK, B.T.M.; VAN DER WEIJDEN, C.H. Geochemistry of dissolved trace metals in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1997, v.61, p.1635–1652.

APÊNDICES

TABELAS DOS DADOS FÍSICOS E QUÍMICOS ESTABELECIDOS NO DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

Tabela 01- Resultado dos parâmetros físico-químicos amostrados, de forma estratificada, ao longo da microbacia do rio São Paulo, na campanha 01.

PONTOS	UTM_X	UTM_Y	HORA	PROF_(m)	TEMP_(°C)	pH	pH_(mV)	ORP	COND_(mS/cm)	TURB_(NTU)	OD_(mg/L)	OD_(%)	TDS_(mg/L)	SAL	ps
01 sup	550568	8592829	09:57	0.0	26.88	8.00	-77	165	52.50	5.4	7.61	118.0	31.5	34.5	22.08
02 sup	550464	8593677	10:57	0.0	26.76	7.75	-61	183	47.90	17.6	7.11	108.2	29.4	31.5	20.30
03 sup	549622	8594142	11:33	0.0	26.58	7.85	-67	189	46.10	17.2	6.97	105.4	28.3	30.1	19.20
04 sup	549043	8594654	12:00	0.0	26.87	7.62	-53	199	42.70	26.6	7.17	106.7	26.2	27.7	17.50
05 sup	548658	8595061	12:49	0.0	26.68	7.45	-44	194	34.90	25.1	3.71	51.1	21.3	21.9	13.20
06 sup	548553	8595376	13:28	0.0	26.27	7.44	-43	172	20.80	43.7	7.62	102.4	12.9	12.4	6.20
07 sup	548255	8595808	13:56	0.0	25.96	7.51	-47	154	10.30	53.4	3.55	45.6	6.35	5.80	1.40
08 sup	547924	8596319	14:09	0.0	25.79	7.44	-12	159	8.39	54.4	8.19	104.7	5.3	4.70	0.50
09 sup	547797	8596810	14:23	0.0	25.52	7.32	-10	164	6.78	46.6	8.96	113.5	4.32	3.80	0.00
10 sup	547781	8597281	14:38	0.0	25.57	7.16	-26	100	8.04	33.1	2.28	29.1	5.13	4.50	0.50
11 sup	545676	8598940	10:22	0.0	27.77	7.64	-54	220	0.277	3.2	5.38	68.8	0.18	0.01	0.0
12 sup	546644	8598647	11:20	0.0	27.02	7.37	-39	204	0.273	4.2	4.66	59.7	0.178	0.01	0.0
13 sup	547417	8597958	14:16	0.0	27.18	7.58	-51	86	0.271	19.1	8.02	102.1	0.176	0.01	0.0
14 sup	547936	8598494	14:49	0.0	27.13	7.55	-50	128	0.312	36.4	6.30	80.4	0.201	0.01	0.0
15 sup	548550	8598781	16:30	0.0	26.69	7.31	-36	197	0.264	55.5	6.93	87.7	0.169	0.01	0.0
01 sub	550568	8592829	9:57	-5.00	26.85	8.01	-77	161.0	53.00	6.0	5.73	89.50	31.8	34.9	22.08
02 sub	550464	8593677	10:57	2.90	26.88	7.85	-68	174.0	51.70	10.0	8.34	129.40	31.0	34.0	22.10
03 sub	549622	8594142	11:33	-5.15	27.05	7.93	-73	178.0	52.00	7.8	9.32	145.30	31.2	34.2	22.30
04 sub	549043	8594654	12:00	-3.00	27.08	7.63	-55	184.0	49.30	36.2	8.13	125.20	30.2	32.4	20.09
05 sub	548658	8595061	12:49	-3.00	27.14	7.51	-48	179.0	48.80	19.1	3.20	48.70	29.9	32.0	20.60
06 sub	548553	8595376	13:28	-2.30	26.91	7.14	-26	154.0	43.90	25.0	7.80	116.90	27.1	28.7	18.20
07 sub	548255	8595808	13:56	-2.00	26.38	6.92	-47	115.0	38.60	12.5	0.96	13.10	24.3	25.6	16.00
08 sub	547924	8596319	14:09	-2.00	26.58	6.86	-39	78.0	41.60	14.0	7.70	113.40	25.4	26.7	16.80
09 sub	547797	8596810	14:23	-2.00	26.36	6.55	-35	-25.0	39.70	11.1	8.01	117.00	24.3	25.5	15.90
10 sub	547781	8597281	14:38	-1.80	26.09	6.97	-16	-19.0	29.70	20.1	0.77	10.70	18.2	18.2	10.60
11 sub	545676	8598940	10:26	-3.70	27.13	7.29	-35	225.0	0.277	4.9	4.43	56.50	0.18	0.01	0.00
12 sub	546644	8598647	11:23	-8.00	26.85	6.76	0	143.0	0.274	35.5	1.15	14.60	0.17	0.01	0.00
13 sub	547417	8597958	14:16	0.0	27.18	7.6	-51	86.0	0.27	19.10	8.02	102.10	0.18	0.01	0.00
14 sub	547936	8598494	14:49	0.0	27.13	7.6	-50	128.0	0.31	36.40	6.30	80.40	0.20	0.01	0.00
15 sub	548550	8598781	16:30	0.0	26.69	7.3	-36	197.0	0.26	55.50	6.93	87.70	0.17	0.01	0.00

Tabela 02- Resultados dos parâmetros físico-químicos amostrados, de forma estratificada, ao longo da microbacia, na campanha 02.

PONTOS	UTM_X	UTM_Y	HORA	PROF_(m)	TEMP_(°C)	pH	pH_(mV)	ORP	COND_(mS/cm)	TURB_(NTU)	OD_(mg/L)	OD_(%)	TDS_(mg/L)	SAL	ps
01 sup	550568	8592829	09:48	0.00	27.44	7.53	-45	139.00	57.5	19.2	5.52	89	34.5	38.3	25.2
02 sup	550464	8593677	10:30	0.00	27.24	7.74	-58	170.00	58.2	19.5	4.22	68	34.9	38.9	25.7
03 sup	549622	8594142	10:51	0.00	27.26	7.6	-49	166.00	57.7	20.4	3.74	60.1	34.6	38.4	25.3
04 sup	549043	8594654	11:08	0.00	27.5	7.49	-43	178.00	55.6	23.9	6.55	104.5	33.3	36.6	24
05 sup	548658	8595061	11:25	0.00	27.37	7.42	-38	186.00	56	26.9	3.52	56.3	33.6	37.2	24.4
06 sup	548553	8595376	11:41	0.00	27.33	7.36	-35	181.00	55.7	29.6	7.32	116.6	33.4	36.9	24.2
07 sup	548255	8595808	12:02	0.00	26.97	7.37	-35	182.00	51.5	26.4	3.56	55.3	30.9	33.9	22
08 sup	547924	8596319	12:15	0.00	27.13	7.19	-25	182.00	48.3	31.1	6.46	99	29.5	31.5	20.2
09 sup	547797	8596810	12:26	0.00	26.98	7.3	-32	179.00	46.5	30.1	4.63	70.1	28.4	30.2	19.2
10 sup	547781	8597281	12:40	0.00	26.98	7.23	-27	177.00	46.6	29	4	60.6	28.5	30.3	19.3
11 sup	545676	8598940	11:40	0.00	27.76	7.43	-39	253.00	0.322	9.5	6.2	79.8	0.21	0.02	0
12 sup	546644	8598647	12:05	0.00	27.5	7.14	-23	229.00	0.322	10.1	5.69	73	0.21	0.02	0
13 sup	547417	8597958	13:25	0.0	25.74	7.62	-50	210.00	0.677	33.5	4.85	60.6	0.434	0.03	0
14 sup	547936	8598494	13:57	0.0	25.64	7.45	-40	204.00	0.65	21.5	4.25	53.1	0.417	0.03	0
15 sup	548550	8598781	14:35	0.0	26.29	7.43	-39	230.00	0.64	21.8	5.07	63.9	0.41	0.03	0
01 sub	550568	8592829	10:03	-5.00	27.16	7.8	-61	135.00	58.2	22	5.75	92.6	34.9	38.9	25.7
02 sub	550464	8593677	10:34	2.90	27.08	7.73	-57	165.00	58.5	25.2	3.66	59	35.1	39.1	25.9
03 sub	549622	8594142	10:48	-5.15	27	7.68	-54	167.00	58.2	24.9	4.32	69.5	34.9	38.8	25.7
04 sub	549043	8594654	11:10	-3.00	26.97	7.46	-41	174.00	57.3	27.5	8.82	141.3	34.4	38.2	25.3
05 sub	548658	8595061	11:27	-3.00	26.96	7.38	-36	180.00	56.9	29.4	2.45	39	34.1	37.9	25
06 sub	548553	8595376	11:43	-2.30	26.9	7.34	-34	172.00	56.1	34.1	3.38	53.7	33.6	37.4	24.7
07 sub	548255	8595808	12:03	-2.00	26.93	7.29	-31	174.00	52.2	28.6	2.46	38.2	31.3	34.4	22.4
08 sub	547924	8596319	12:17	-2.00	27	7.24	-27	173.00	49.7	38.5	3.53	54.4	30.3	32.6	21
09 sub	547797	8596810	12:28	-2.00	26.97	7.23	-27	169.00	49.1	27	2.86	43.9	29.9	32.1	20.6
10 sub	547781	8597281	12:42	-1.80	26.96	7.18	-24	162.00	47.8	31.4	2.48	37.9	29.2	31.2	20
11 sub	545676	8598940	11:30	-3.70	26.55	6.64	9	200.00	0.324	11.8	0.49	6.1	0.211	0.02	0
12 sub	546644	8598647	11:45	-8.00	26.3	6.58	12	261.00	0.316	13.7	1.52	19.1	0.206	0.01	0
13 sub	547417	8597958	13:25	0.0	25.74	7.62	-50	210.00	0.677	33.5	4.85	60.6	0.434	0.03	0
14 sub	547936	8598494	13:57	0.0	25.64	7.45	-40	204.00	0.65	21.5	4.25	53.1	0.417	0.03	0
15 sub	548550	8598781	14:35	0.0	26.29	7.43	-39	230.00	0.64	21.8	5.07	63.9	0.41	0.03	0

Tabela 03- Resultado dos parâmetros físico-químicos amostrados, de forma estratificada, ao longo da microbacia, na campanha 03.

PONTOS	UTM_X	UTM_Y	HORA	PROF_(m)	TEMP_(°C)	pH	pH_(mV)	ORP	COND_(mS/cm)	TURB_(NTU)	OD_(mg/L)	OD_(%)	TDS_(mg/L)	SAL	ps
01 sup	550568	8592829	09:33	0.0	28.82	7.82	-64.00	139.00	53.90	10.10	5.26	86.90	31.80	35.60	22.80
02 sup	550464	8593677	09:49	0.0	28.95	7.91	-68.00	147.00	56.50	8.80	9.07	99.10	33.90	37.60	24.20
03 sup	549622	8594142	10:08	0.0	29.25	7.93	-70.00	164.00	55.00	12.80	7.77	126.90	33.10	36.60	23.40
04 sup	549043	8594654	10:21	0.0	29.05	7.90	-69.00	157.00	56.50	20.30	7.52	121.70	33.40	37.10	23.80
05 sup	548658	8595061	10:31	0.0	29.11	7.94	-71.00	142.00	50.90	15.30	9.14	144.40	31.20	34.50	21.80
06 sup	548553	8595376	10:43	0.0	29.06	7.81	-63.00	147.00	48.80	19.20	8.23	129.50	30.20	32.40	20.30
07 sup	548255	8595808	10:56	0.0	29.16	7.62	-52.00	151.00	46.10	15.50	5.57	87.20	26.10	29.90	18.30
08 sup	547924	8596319	11:08	0.0	29.08	7.52	-46.00	137.00	45.40	22.90	5.39	84.10	27.70	29.40	18.00
09 sup	547797	8596810	11:18	0.0	28.70	7.48	-43.00	147.00	40.90	26.40	6.83	101.80	25.70	27.10	16.50
10 sup	547781	8597281	11:31	0.0	28.65	7.41	-39.00	118.00	41.90	25.40	6.50	98.90	25.60	26.90	16.30
11 sup	545676	8598940	11:13	0.0	30.55	8.28	-81.00	129.00	0.34	2.80	8.50	97.80	0.22	0.02	0.00
12 sup	546644	8598647	11:40	0.0	30.21	7.39	-39.00	176.00	0.34	3.50	8.00	100.00	0.22	0.02	0.00
13 sup	547417	8597958	12:20	0.0	27.18	7.58	-74.67	116.33	0.27	19.10	8.02	102.10	0.18	0.01	0.00
14 sup	547936	8598494	12:30	0.0	26.96	7.43	-40.00	148.00	0.68	5.70	6.24	79.40	0.44	0.03	0.00
15 sup	548550	8598781	13:00	0.0	28.03	7.48	-44.00	165.00	0.71	14.80	7.17	92.80	0.46	0.03	0.00
01 sub	550568	8592829	09:38	5.0	28.66	8.03	-77.00	135.00	58.80	15.50	5.58	92.40	35.30	39.40	25.60
02 sub	550464	8593677	09:55	2.9	28.91	7.93	-71.00	140.00	57.60	63.40	5.51	91.00	34.60	38.40	24.80
03 sub	549622	8594142	10:09	5.15	29.04	7.95	-72.00	159.00	58.10	58.10	6.46	107.10	34.90	33.80	25.10
04 sub	549043	8594654	10:22	3.0	29.18	7.89	-68.00	147.00	58.60	14.50	6.13	101.60	35.20	39.30	25.60
05 sub	548658	8595061	10:33	3.0	29.28	7.35	-66.00	140.00	57.90	12.10	5.33	87.90	34.80	38.70	24.90
06 sub	548553	8595376	10:45	2.3	29.39	7.70	-57.00	135.00	56.80	17.70	5.05	83.10	34.10	37.80	24.20
07 sub	548255	8595808	10:57	2.0	29.46	7.46	-43.00	144.00	54.70	21.60	3.44	56.50	32.80	36.20	23.00
08 sub	547924	8596319	11:09	2.0	29.52	7.37	-37.00	145.00	54.30	14.20	3.87	63.40	32.60	35.90	22.70
09 sub	547797	8596810	11:19	2.0	29.28	7.33	-34.00	119.00	51.20	18.00	4.22	67.90	30.70	33.60	21.10
10 sub	547781	8597281	11:32	1.8	29.17	7.28	-32.00	-46.00	51.90	37.30	3.53	56.80	31.10	34.10	21.50
11 sub	545676	8598940	11:17	3.70	29.55	7.65	-50.00	169.00	0.34	2.40	9.60	124.50	0.22	0.02	0.00
12 sub	546644	8598647	11:44	8.0	29.53	7.18	-25.00	143.00	0.34	14.30	3.38	45.00	0.22	0.02	0.00
13 sub	547417	8597958	12:20	0.0	27.18	7.58	-74.67	116.33	0.27	19.10	8.02	102.10	0.18	0.01	0.00
14 sub	547936	8598494	12:30	0.0	26.96	7.43	-40.00	148.00	0.68	5.70	6.24	79.40	0.44	0.03	0.00
15 sub	548550	8598781	13:00	0.0	28.03	7.48	-44.00	165.00	0.71	14.80	7.17	92.80	0.46	0.03	0.00

Tabela 04- Resultados dos parâmetros físico-químicos amostrados, de forma estratificada, ao longo da microbacia, na campanha 04.

PONTOS	UTM_X	UTM_Y	HORA	PROF_(m)	TEMP_(°C)	pH	pH_(mV)	ORP	COND_(mS/cm)	TURB_(NTU)	OD_(mg/L)	OD_(%)	TDS_(mg/L)	SAL	ps
01 sup	550568	8592829	09:22	0.0	27.37	7.46	-43.00	49.00	57.00	11.70	8.13	106.40	34.32	37.7	24.45
02 sup	550464	8593677	09:53	0.0	27.47	8.37	-96.00	145.00	49.32	15.60	8.46	110.50	29.76	32.5	21.02
03 sup	549622	8594142	10:06	0.0	27.49	7.65	-53.00	174.00	46.75	19.20	7.09	92.50	28.24	30.7	19.88
04 sup	549043	8594654	10:22	0.0	27.95	7.67	-55.00	157.00	54.44	14.50	6.43	84.60	32.80	36.0	23.31
05 sup	548658	8595061	10:35	0.0	28.04	7.63	-51.00	163.00	54.44	23.70	5.37	71.20	32.80	36.0	23.31
06 sup	548553	8595376	10:39	0.0	28.14	7.64	-53.00	162.00	53.16	19.30	5.09	67.40	32.04	35.1	22.73
07 sup	548255	8595808	11:00	0.0	27.85	7.57	-49.00	162.00	51.88	21.50	4.02	52.50	31.28	34.2	22.16
08 sup	547924	8596319	11:14	0.0	27.68	7.39	-38.00	167.00	42.91	18.70	3.26	38.70	25.96	28.1	18.17
09 sup	547797	8596810	11:25	0.0	26.90	7.98	-72.00	125.00	42.91	18.40	2.95	42.10	25.96	28.1	18.17
10 sup	547781	8597281	11:52	0.0	25.56	7.15	-24.00	174.00	33.94	50.40	4.15	52.20	20.64	21.9	14.17
11 sup	545676	8598940	12:03	0.0	27.95	7.32	-34.00	138.00	1.93	12.10	6.26	80.60	1.63	0.01	0.00
12 sup	546644	8598647	12:12	0.0	28.09	9.86	-186.00	54.00	1.93	12.40	8.49	109.80	1.63	0.01	0.00
13 sup	547417	8597958	13:25	0.0	28.18	8.80	-123.00	53.00	1.93	0.26	6.69	86.60	1.63	0.01	0.00
14 sup	547936	8598494	13:36	0.0	27.69	7.83	-69.00	134.00	1.95	0.44	7.19	92.50	1.64	0.02	0.00
15 sup	548550	8598781	14:16	0.0	28.05	8.42	-99.00	118.00	1.95	0.32	7.77	100.00	1.64	0.02	0.00
01 sub	550568	8592829	09:30	5.00	27.70	7.74	-59.00	154.00	60.32	19.60	8.83	116.40	36.12	40.17	26.04
02 sub	550464	8593677	09:56	2.90	27.66	8.12	-82.00	159.00	59.13	60.10	7.39	97.70	35.44	39.32	25.49
03 sub	549622	8594142	10:08	5.15	27.43	7.67	-55.00	101.00	59.13	53.50	7.63	99.90	35.44	39.32	25.49
04 sub	549043	8594654	10:25	3.00	27.65	7.72	-58.00	154.00	57.94	21.50	6.70	88.00	34.77	38.46	24.93
05 sub	548658	8595061	10:36	3.00	27.83	7.69	-56.00	134.00	57.94	43.80	6.05	79.80	34.77	38.46	24.93
06 sub	548553	8595376	10:41	2.30	27.88	7.65	-54.00	151.00	56.76	29.30	5.58	73.70	34.09	37.61	24.37
07 sub	548255	8595808	11:02	2.00	27.90	7.54	-48.00	143.00	55.57	85.50	3.93	51.80	33.42	36.75	23.82
08 sub	547924	8596319	11:16	2.00	27.73	7.38	-38.00	79.00	52.00	44.50	2.54	33.10	31.39	34.19	22.15
09 sub	547797	8596810	11:27	2.00	27.56	7.67	-55.00	22.00	43.68	49.30	1.87	28.10	26.65	28.21	18.26
10 sub	547781	8597281	11:55	1.80	27.26	6.25	30.00	185.00	35.36	16.80	2.00	30.20	21.92	22.22	14.36
11 sub	545676	8598940	12:05	3.70	26.42	7.09	-21.00	-66.00	4.47	11.90	2.14	26.00	4.35	0.01	0.00
12 sub	546644	8598647	12:15	8.00	26.14	7.24	-29.00	-72.00	4.47	19.80	3.47	43.50	4.35	0.01	0.00
13 sub	547417	8597958	13:25	0.00	28.18	8.80	-123.00	53.00	4.47	0.26	6.69	86.60	4.35	0.01	0.00
14 sub	547936	8598494	13:36	0.00	27.69	7.83	-69.00	134.00	4.49	0.44	7.19	92.50	4.36	0.02	0.00
15 sub	548550	8598781	14:16	0.00	28.05	8.42	-99.00	118.00	4.49	0.32	7.77	100.00	4.36	0.02	0.00

Tabela 05- Resultados dos metais-traço, de forma sazonal e estratificada, determinados na microbacia do rio São Paulo, por ICP-MS.

Pts/Par	Período de Estiagem							Período Chuvoso						
	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Al (mg/L)	Ni (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Al (mg/L)	Ni (mg/L)	Cd (mg/L)
01 sup	0.0091	0.0116	0.0048	0.1990	0.0286	0.0024	1.2400	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
02 sup	0.0148	0.0267	0.0031	0.2270	0.0300	0.0033	1.5600	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	<LDM	<LDM
03 sup	0.0285	0.0141	0.0028	0.1090	0.0354	0.0025	0.3020	0.01	0.01	<LDM	0.00	0.02	<LDM	<LDM
04 sup	0.0150	0.0110	0.0030	0.0297	0.0261	0.0025	0.0191	0.01	0.01	<LDM	0.01	0.01	<LDM	<LDM
05 sup	0.0139	0.0107	0.0025	0.0191	0.0178	0.0015	0.0114	0.00	0.00	<LDM	0.00	0.01	<LDM	<LDM
06 sup	0.0127	0.0104	0.0020	0.0084	0.0095	<LDM	0.0037	0.00	0.00	<LDM	0.00	0.01	<LDM	<LDM
07 sup	0.0157	0.0124	0.0020	0.0091	0.0107	<LDM	0.0033	0.00	0.01	<LDM	0.01	0.02	<LDM	<LDM
08 sup	0.0186	0.0143	0.0021	0.0097	0.0119	0.0012	0.0029	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	<LDM	<LDM
09 sup	0.0186	0.0216	0.0022	0.0131	0.0227	0.0015	0.0017	0.01	0.03	0.00	0.01	1.28	<LDM	<LDM
10 sup	0.0185	0.0289	0.0024	0.0164	0.0335	0.0017	<LDM	0.02	0.04	0.01	0.01	2.54	<LDM	<LDM
11 sup	0.0211	0.0212	0.0028	0.0127	0.0308	0.0020	0.0011	0.01	0.02	0.00	0.01	1.28	<LDM	<LDM
12 sup	0.0237	0.0134	0.0032	0.0091	0.0280	0.0022	0.0016	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	<LDM	<LDM
13 sup	0.0118	0.0168	0.0028	0.0036	0.0544	<LDM	<LDM	<LDM	0.00	<LDM	<LDM	0.00	<LDM	<LDM
14 sup	0.0537	0.0148	0.0028	0.0034	0.0207	0.0014	0.0038	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
15 sup	0.0278	0.0173	0.0047	0.0039	0.0195	0.0013	0.0012	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
01 sub	0.0128	0.0157	0.0024	0.2240	0.0318	0.0035	1.40	0.01	0.02	<LDM	0.01	0.02	0.00	<LDM
02 sub	0.0417	0.0097	0.0052	0.0404	0.0156	0.0015	0.0358	0.01	0.01	<LDM	0.00	0.01	<LDM	<LDM
03 sub	0.0260	0.0152	0.0029	0.0700	0.0324	0.0025	0.1030	0.02	0.03	0.01	0.01	2.01	0.00	<LDM
04 sub	0.0203	0.0144	0.0025	0.0448	0.0211	0.0020	0.0577	0.00	0.01	<LDM	0.00	0.01	0.00	<LDM
05 sub	0.0175	0.0140	0.0024	0.0322	0.0154	0.0017	0.0351	0.00	0.00	<LDM	0.00	0.00	0.00	<LDM
06 sub	0.0146	0.0136	0.0022	0.0196	0.0098	0.0015	0.0124	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
07 sub	0.0120	0.0117	0.0023	0.0141	0.0106	<LDM	0.0080	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	<LDM	<LDM
08 sub	0.0095	0.0098	0.0024	0.0085	0.0115	<LDM	0.0037	0.00	0.01	0.00	0.03	0.02	<LDM	<LDM
09 sub	0.0102	0.0099	0.0022	0.0175	0.0162	<LDM	0.0021	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	<LDM	<LDM
10 sub	0.0110	0.0101	0.0021	0.0264	0.0208	0.0011	<LDM	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	<LDM	<LDM
11 sub	0.0169	0.0103	0.0017	0.0166	0.0207	0.0012	<LDM	0.00	0.01	<LDM	0.01	0.02	<LDM	<LDM
12 sub	0.0228	0.0105	0.0012	0.0069	0.0206	0.0013	<LDM	0.01	0.01	<LDM	0.00	0.03	<LDM	<LDM
13 sub	0.0075	0.0079	0.0018	0.0097	0.0192	<LDM	<LDM	<LDM	0.00	<LDM	<LDM	0.00	<LDM	<LDM
14 sub	0.0537	0.0148	0.0028	0.0034	0.0207	0.0014	0.0038	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
15 sub	0.0278	0.0173	0.0047	0.0039	0.0195	0.0013	0.0012	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Tabela 06- Resultados das concentrações médias dos parâmetros ambientais e dos metais-traço, no período de estiagem, transformado em Z score.

Pts/Par	tem z	ph z	orp z	tur z	od z	sal z	Pb z	Zn z	Cr z	Cu z	Al z	Ni z	Cd z	NO3- z
1	-0.14317	1.187629	-0.03538	-0.5668	-0.77769	0.839474	-0.84234	-0.26	1.10625	2.870805	0.987654	2.042857	3.04065	-0.99097
2	0.07745	1.16701	0.176236	1.80135	0.669789	0.868726	0.716216	1.556	1.79375	1.565436	0.074074	1.271429	1.671387	-0.0468
3	0.327102	1.249485	0.762246	1.735285	0.534329	0.704918	0.626126	0.14	0.15625	0.823826	1.444444	1.407143	0.109887	-0.27814
4	0.292267	1.063918	0.452963	-0.09927	0.309854	0.880426	-0.23874	-0.64	0.08125	-0.05285	0.171605	1.064286	-0.32048	0.375513
5	0.38516	0.03299	0.094846	-0.47533	0.627216	0.786822	-0.41892	-0.78	-0.32813	-0.24773	-0.69074	0.164286	-0.36028	-0.89951
6	0.419995	0.486598	0.094846	0.00745	0.166654	0.699067	-0.5991	-0.92	-0.7375	-0.44262	-1.55309	-0.73571	-0.40008	-0.53099
7	0.518695	-0.4	0.30646	0.017614	-1.48595	0.579137	-0.58131	-0.912	-0.67813	-0.48356	-1.42469	-1.42857	-0.40634	0.706373
8	0.507083	-0.79175	0.094846	0.017614	-1.38919	0.555736	-0.56351	-0.904	-0.61875	-0.5245	-1.2963	-0.92143	-0.4126	-0.08446
9	0.14712	-0.9567	-0.1656	0.38859	-0.69642	0.421179	-0.53176	0.588	-0.60625	-0.42164	-0.34259	-0.73214	-0.41624	1.166349
10	0.054227	-1.20412	-3.32355	1.318572	-1.09118	0.429955	-0.5	2.08	-0.59375	-0.31879	0.611111	-0.13571	-0.41988	1.206698
11	1.377961	1.352577	0.355295	-1.6035	2.032123	-1.35321	-0.11712	0.57	-0.60938	-0.43138	0.435185	0.117857	-0.41913	-1.17657
12	1.16895	-1.45155	0.697134	-0.96319	-0.5687	-1.35321	0.265766	-0.94	-0.625	-0.54396	0.259259	0.371429	-0.41838	-1.17657
13	-1.9546	-0.23505	-0.70821	0.073514	1.234848	-1.3538	-0.95991	-0.776	-0.50625	-0.56577	1.802469	-1.42857	-0.41988	-1.17657
14	-2.21006	-0.85361	0.322738	-1.28843	-0.14297	-1.35263	3.009009	0.2	0.175	-0.6203	-0.18519	-0.14286	-0.4113	1.384233
15	-0.9676	-0.64742	0.876192	-0.36353	0.576902	-1.35263	0.675676	1.2	2.45	-0.61225	-0.33333	-0.27143	-0.41812	1.521418

Tabela 07- Resultados das concentrações médias dos parâmetros ambientais e dos metais-traço e nitrato, no período chuvoso, transformado em *Z score*.

PtS/Par	tem z	pH z	orp z	cond z	turb z	od z	sal z	Pb z	Zn z	Cu z	Al z	NO3- z
1	-0.10483	-0.3438	-0.23719	0.969996	-0.4731	1.404778	0.968719	-1.32379	1.066667	0.023188	-0.5273	-0.74907
2	-0.03931	0.85486	0.710961	0.786374	0.923364	1.123893	0.788515	-1.32395	-0.23733	-0.46594	-0.54786	-1.09778
3	-0.26862	-0.2323	0.438718	0.733365	0.829009	0.837947	0.736839	-1.32337	1.156	-0.23478	1.783573	-0.99028
4	0.473903	-0.16726	0.776675	0.867801	-0.32528	0.435599	0.866692	-1.32402	-0.42533	-0.43261	-0.55512	-1.20116
5	0.768727	-0.2323	0.645247	0.867801	0.665459	0.002885	0.866692	-1.32405	-0.63533	-0.60109	-0.55804	-0.76837
6	0.932518	-0.26017	0.79545	0.816704	0.071018	-0.1869	0.815678	-1.32407	-0.84533	-0.76957	-0.56097	0.178538
7	0.637694	-0.42743	0.720349	0.765606	1.907808	-0.8752	0.764665	-1.32414	-0.52433	0.847101	-0.54355	0.687137
8	0.266434	-0.74336	0.166475	0.506295	0.530216	-1.41925	0.508271	-1.32414	-0.20333	2.463768	-0.52614	0.734
9	-0.77091	0.074336	-0.7629	0.334148	0.671749	-1.66724	0.332042	-1.3238	0.891333	1.57971	0.933957	1.2743
10	-2.56169	-2.01635	1.227283	-0.02353	0.656023	-1.33068	-0.02505	-1.32346	1.986	0.695652	2.394052	0.880102
11	-0.86919	-1.07787	-1.46698	-1.32497	-0.7027	-0.76132	-1.32498	-1.32364	1.076	0.064493	0.938778	-0.62226
12	-1.02206	1.421669	-2.31187	-1.32497	-0.44479	0.139531	-1.32498	-1.32381	0.166	-0.56667	-0.5165	-0.99717
13	1.303778	1.886266	-1.1478	-1.32497	-1.44125	0.498861	-1.32498	-1.32438	-0.984	-0.94203	-0.56547	-0.26804
14	0.233675	0.083628	0.373004	-1.32438	-1.43005	0.751911	-1.32439	-1.32438	-1.2	-0.79275	-0.57528	1.428672
15	1.019873	1.180078	0.072599	-1.32438	-1.43748	1.045448	-1.32439	-1.32438	-1.2	-0.94203	-0.57528	1.511371