



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE**

NARAYANA FLORA COSTA ESCOBAR

**GEOQUÍMICA DA ÁGUA SUPERFICIAL E DO SEDIMENTO
DE FUNDO NOS BAIXOS CURSOS DOS RIOS UNA, PARDO
E JEQUITINHONHA, SUL DA BAHIA, BRASIL**

Salvador
2013

NARAYANA FLORA COSTA ESCOBAR

**GEOQUÍMICA DA ÁGUA SUPERFICIAL E DO SEDIMENTO DE
FUNDO NOS BAIXOS CURSOS DOS RIOS UNA, PARDO E
JEQUITINHONHA, SUL DA BAHIA, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Joil José Celino

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Trigüis

Salvador
2013

NARAYANA FLORA COSTA ESCOBAR

**GEOQUÍMICA DA ÁGUA SUPERFICIAL E DO SEDIMENTO DE FUNDO NOS
BAIXOS CURSOS DOS RIOS UNA, PARDO E JEQUITINHONHA, SUL DA BAHIA,
BRASIL**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em
GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte
banca examinadora:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Joil José Celino (Orientador – Presidente)
Instituto de Geociência – Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marcelo Friederichs Landim de Souza
Laboratório de Biogeoquímica Marinha – Universidade Estadual de Santa Cruz

Dra. Daniela Santos Anunciação
Núcleo de Estudos Ambientais - Instituto de Geociências - Universidade Federal da Bahia

Dr. Eduardo Luiz Vianna Dória
Centro Universitário Jorge Amado

Salvador, 9 de outubro de 2013

Aos meus pais, José Arturo Escobar e
Zulmira Escobar,
DEDICO

AGRADEDIMENTOS

Aos meus pais, José Arturo Escobar e minha mãe, Zulmira Escobar, pelo apoio, pela compreensão, pelos ensinamentos e pelo incentivo aos estudos e por acreditarem em mim, sempre!

Aos meus irmãos, Arturinho, Indra, Surya e Arjuna, lindos, que mesmo na distância se fazem presentes como na infância, pelo amor, pelo apoio em todos os aspectos e pela amizade sólida e admirável.

Ao meu companheiro, Rodrigo, pela ajuda nas análises, como estagiário dedicado e pela ajuda ao longo de todos os passos para construção deste trabalho, muito obrigada!

Aos meus amigos do peito, Carine, Hortência, Gabriel, Quinze, Pumba, Cropa, Paide, Fabão, Miwa, Ghal e Maria, pela amizade, pelas comemorações, pelas risadas e por fazerem parte de minha vida!

A Gabriel por me acolher em sua casa em momentos difíceis.

Ao meu orientador, Joil José Celino, pela dedicação, pela paciência, pelas discussões e por acreditar em meu trabalho.

Aos técnicos do LEPETRO, Gisele, Sarah e Jorginho, pela dedicação, sempre atenciosos e dispostos ajudar sempre que precisei. Vocês foram essenciais!

A Daniela, pela ajuda no ICP-OES e por estar disposta a colaborar sempre que precisei.

Aos amigos do POSPETRO, Verônica (maravilhosa), Sheila, Maria Luiza, Isabel, Dayane, Josana e Joaquim, por tornarem os dias mais agradáveis.

Aos coordenadores do POSPETRO, Prof. Antônio Fernando e Prof^a Olívia Maria, pelos esforços para realização deste projeto e a todos os professores do curso, que ministraram aulas nos transmitindo conhecimento.

À Empresa Queiroz Galvão Exploração e Produção pelo Financiamento do Projeto “Diagnóstico Geoambiental de Zonas de Manguezal e Desenvolvimento de Processos Tecnológicos Aplicáveis a Remediação dessas Zonas: Subsídios a um Programa de Prevenção de Impactos em Áreas com Potencial para Atividades Petrolíferas na Região Litoral Sul do Estado da Bahia “PETROTECMANGUEBASUL)” em desenvolvimento pelo NEA/IGEO/UFBA, cujos resultados serviram também para a construção deste trabalho.

A todos que direta e indiretamente me ajudaram ou torceram por mim, ou que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos!

A Deus!

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar a distribuição, possíveis variações sazonais e particionamento dos metais entre os compartimentos água (dissolvidos), material particulado em suspensão (MPS) e sedimentos de fundo, com vista nos processos geoquímicos e na avaliação ambiental dos ecossistemas. Os dados foram obtidos nos baixos cursos dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, Sul da Bahia, Brasil. A amostragem consistiu em coleta de água superficial e sedimento de fundo em 10 estações em cada um dos rios, no período compreendido entre novembro de 2011 (período chuvoso) e abril de 2012 (período seco), em condições de maré baixa. Os parâmetros físico-químicos (Salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e pH) foram obtidos *in situ* usando uma sonda multiparâmetros. Em laboratório, a água coletada foi filtrada para retenção do material particulado em suspensão. As análises consistiram na determinação de metais (Fe, Mn, Ni, Zn, Cr, Cu, Cd e Pb) nos compartimentos dissolvido, particulado e no sedimento através da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado. Além disso, foram determinados os teores de carbono orgânico e nitrogênio total no sedimento de fundo e carbono orgânico no MPS. Os resultados revelaram comportamento semelhante entre as áreas de estudo, apresentando condições físico-químicas influenciadas pela precipitação nos diferentes períodos de coleta. O estuário do rio Una revelou baixas concentrações de íons dissolvidos no período seco. No entanto, no período chuvoso, os metais Ni e Pb indicaram, pontualmente, níveis acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA (357/05) para águas salobras Classe I. No MPS os metais exibiram maiores concentrações no período seco, assim como os níveis encontrados no sedimento. Este comportamento foi atribuído às condições físico-químicas favoráveis a adsorção dos metais às partículas neste período. Da mesma forma, no estuário do rio Pardo os valores máximos e a maior quantidade de metais dissolvidos ocorreram no período chuvoso, ligadas a dessorção dos metais da fase particulada para a fase dissolvida em condições de baixo pH. Os elementos Fe, Ni e Cu apresentaram valores acima do limite estabelecido pelo CONAMA (357/05) para águas salobras Classe I, no período chuvoso, e o Cd no período seco. Os metais estudados mostraram-se fortemente acumulados às partículas em suspensão, onde as concentrações registradas foram mais altas que na água e nos sedimentos de fundo em ambos os períodos de coleta, sendo, portanto, a principal forma de transporte para áreas adjacentes. O sedimento de fundo exibiu condições ambientais satisfatórias e não apresentou risco de contaminação para biota. Embora o rio Jequitinhonha apresente um ambiente com fortes características deltaicas, em virtude de sua forte contribuição fluvial, foram adotados como referência os limites do CONAMA (357/05) estabelecidos para águas doces Classe II. O comportamento em relação aos níveis de metais foi semelhante nos três estuários, apresentando maiores concentrações de metais dissolvidos no período chuvoso e de metais no MPS no período seco. As Concentrações de metais no sedimento foram significativamente menores que no MPS. Em relação à qualidade do ambiente, apenas os elementos Cd e Pb dissolvidos apresentaram concentrações elevadas no período chuvoso.

Palavras-chave: Metais, Água, Material Particulado em Suspensão, Sedimento.

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the distribution, seasonal variations, and possible partitioning of metals present in water compartments (dissolved), suspended particulate matter (SPM), and bottom sediments, focusing on the geochemical processes and environmental assessment of ecosystems (CONAMA and CETESB). Data were collected in the lower courses of the Una, Pardo, and Jequitinhonha Rivers, Southern Bahia, Brazil. Sampling consisted of collecting surface water and bottom sediment at 10 stations in each of the rivers, in the period between November 2011 (rainy season) and April 2012 (dry season), in conditions of low tide. The physico-chemical parameters (salinity, temperature, dissolved oxygen and pH) were obtained in situ using a multiparameter probe. In the laboratory, the collected water was filtered for retention of suspended particulate matter. The analysis consisted of the determination of metals (Fe, Mn, Ni, Zn, Cr, Cu, Cd and Pb) in the compartments dissolved, particulate, and sediment by Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma. In addition, were determined organic carbon and total nitrogen in bottom sediment and organic carbon in MPS. The results showed similar behavior among the studying areas, presenting physico-chemical conditions influenced by the precipitation in the different collection periods. The estuary of the Una River revealed low concentrations of dissolved ions in the dry season. However, during the rainy season, the metals Ni and Pb indicated promptly levels above the limits established by CONAMA (357/05) to brackish Class I. In MPS the metals exhibited higher concentrations in the dry season as well as the levels found in the sediment. This behavior was attributed to the physicochemical conditions favorable to adsorption of the metal particles at this time. The same way, in the estuary of the Pardo River the maximum values and the highest amount of dissolved metals occurred in the rainy season, linked to desorption of metals from the particulate phase to the dissolved phase under low pH. The elements Fe, Ni, and Cu showed values above the limit established by CONAMA (357/05) for brackish water Class I in the rainy season, and Cd in the dry season. The metals studied were strongly accumulated to the particulate matter, where the concentrations recorded were higher than the dissolved and in the bottom sediments in both collection periods, therefore, the main form of transport to adjacent areas. The bottom sediment exhibited satisfactory environmental conditions and showed no risk of contamination for biota. In Jequitinhonha River, the environment has deltaic characteristics and presents a very strong fluvial contribution, the limits of CONAMA (357/05) adopted were for Class II freshwaters. The behavior towards metal levels were the same, higher concentrations of dissolved metals in the rainy season and in the dry season MPS. Metal concentrations in the sediment were significantly lower than in MPS. To the quality of the environment, the presence of Cd and Pb showed elevated concentrations dissolved in the rainy season.

Key-words: Metals, Water, Suspended Particulate Matter, Sediment.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	COMPORTAMENTO DOS METAIS EM SISTEMAS AQUÁTICOS.....	10
1.2	ÁREA DE ESTUDO	13
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1	SELEÇÃO DAS ÁREAS DE AMOSTRAGEM.....	18
3.2	DESCONTAMINAÇÃO	19
3.3	AMOSTRAGEM.....	19
3.3.1	<i>Coleta de água</i>	20
3.3.2	<i>Coleta de sedimentos</i>	20
3.3.3	<i>Determinação de parâmetros físico-químicos da água</i>	20
3.4	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	21
3.4.1	<i>Água</i>	22
3.4.2	<i>Sedimentos</i>	23
3.4.3	<i>Análise granulométrica</i>	23
3.5	ANÁLISES QUÍMICAS.....	23
3.5.1	<i>Metais dissolvidos na água</i>	23
3.5.2	<i>Material Particulado em Suspensão (MPS)</i>	24
3.5.3	<i>Determinação de carbono orgânico no MPS</i>	24
3.5.4	<i>Determinação de metais no MPS</i>	24
3.5.5	<i>Determinação de carbono orgânico em sedimento</i>	25
3.5.6	<i>Determinação de Nitrogênio Total em sedimento</i>	25
3.5.7	<i>Determinação de metais em sedimento</i>	25
4	GEOQUÍMICA E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO ESTUÁRIO RIO UNA, SUL DA BAHIA, BRASIL	27
4.1	INTRODUÇÃO.....	27

4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.4	CONCLUSÃO	47
4.5	REFERÊNCIAS	49
5	GEOQUÍMICA DE METAIS E AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO NO ESTUÁRIO RIO PARDO, SUL DA BAHIA, BRASIL	54
5.1	INTRODUÇÃO	54
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	55
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.4	CONCLUSÃO	77
5.5	REFERÊNCIAS	79
6	AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS METÁLICOS NO DELTA DO RIO JEQUITINHONHA, SUL DA BAHIA, BRASIL	83
6.1	INTRODUÇÃO	83
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	84
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
6.4	CONCLUSÃO.....	105
6.5	REFERÊNCIAS	106
7	CONCLUSÃO.....	110
8	REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

Estuários são ambientes costeiros de transição entre o continente e o oceano, caracterizados como corpo d'água semifechado que possuem uma conexão com o mar, onde a água salina sofre diluição significativa devido à mistura com a água doce proveniente desse corpo d'água (PRITCHARD, 1967). Nos estuários, as interações entre a água dos rios, o solo, a água do mar e ainda as variações de maré, produzem um ambiente extremamente variável, dando uma característica complexa e dinâmica a estes ecossistemas, tornando-os importantes para manutenção da sua grande diversidade biológica (CHAPMAN e WANG, 2001; YUE CHE et al., 2003; VIAROLI et al., 2007).

A maioria das regiões estuarinas encontra-se, atualmente, sujeita a grande pressão, atuando como repositórios de efluentes industriais e domésticos, bem como zonas utilizáveis para criação de terrenos destinados a atividades agrícolas e portuárias (CEARRETA et al., 2000; SCHETTINI et al., 2000; MCLUSKY e ELLIOT, 2004). Tais atividades implicam em impactos negativos sobre a biodiversidade local, sobre a qualidade dos produtos explorados na região (e.g. pescado) e, eventualmente expõem populações humanas a concentrações elevadas de poluentes (SEELIGER e KNAK, 1982; PAREDES et al., 1995; LACERDA et al., 2002; JESUS et al., 2004; HORTELLANI et al., 2008).

Os estuários agem como filtros das substâncias que são transportadas pelo rio, incluindo os metais, nutrientes e compostos orgânicos, que atua sobre o material particulado e dissolvido modificando-os e retendo-os dentro da zona de mistura (CHESTER et al., 1990; CAÇADOR et al., 1996; BAEYENS et al., 1998; DUARTE e CAÇADOR, 2012). Estudos de processos relacionados ao comportamento químico, transporte e acúmulo de metais em rios e estuários, são de grande relevância, não só para o controle ambiental, mas também para o entendimento dos mecanismos geoquímicos que ocorrem nestes ambientes (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984; BELTRAME et al., 2009).

Devido ao seu poder conservativo, ou seja, por não serem degradáveis, os metais tendem a permanecer por longos períodos no ambiente. Esta característica vem chamando atenção mundial pelo grande impacto e risco potencial que as espécies metálicas representam no sistema aquático, notadamente pelo seu caráter acumulativo e capacidade de translação através da cadeia trófica (HUTCHINSON e FITCHKO, 1974; BAIRD, 2002; BAEYENS et al., 2005).

A região do litoral Sul da Bahia, importante polo turístico e pesqueiro (AGUIAR et al., 2011), tem se tornado alvo de interesse da indústria do petróleo, visando exploração na bacia do Jequitinhonha, próximo à zona costeira das cidades de Una, Canavieiras e Belmonte (QUEIROZ GALVÃO, 2006). Nesta área localizam-se os estuários dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, ocupados por extensos manguezais.

Informações científicas acerca da concentração e distribuições dos metais são importantes para compreender a dinâmica dos processos geoquímicos e o estado de conservação destes ambientes (NGUYEN et al., 2005a; NGUYEN et al., 2005b; RIVARO et al., 2011). Neste contexto, o objetivo deste estudo é avaliar a distribuição, possíveis variações sazonais e particionamento dos metais entre os compartimentos água (dissolvidos), material particulado em suspensão (MPS) e sedimentos de fundo nos baixos cursos dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, com vista nos processos geoquímicos e na avaliação ambiental dos ecossistemas.

1.1 COMPORTAMENTO DOS METAIS EM SISTEMAS AQUÁTICOS

A introdução dos elementos metálicos nos sistemas aquáticos ocorre naturalmente através de processos geoquímicos e do intemperismo das rochas e do solo, enquanto a contribuição da atividade humana está relacionada à mineração, a incineração de resíduos, a queima de combustíveis fósseis, ao lançamento de efluentes industriais e domésticos e a agricultura, em função do uso de fertilizantes, defensivos e corretores de acidez do solo (YABE e OLIVEIRA, 1998). Encontram-se no ambiente nas formas dissolvidas, associados ao material particulado em suspensão (MPS), sedimento e a biota (HUTCHINSON e FITCHKO, 1974).

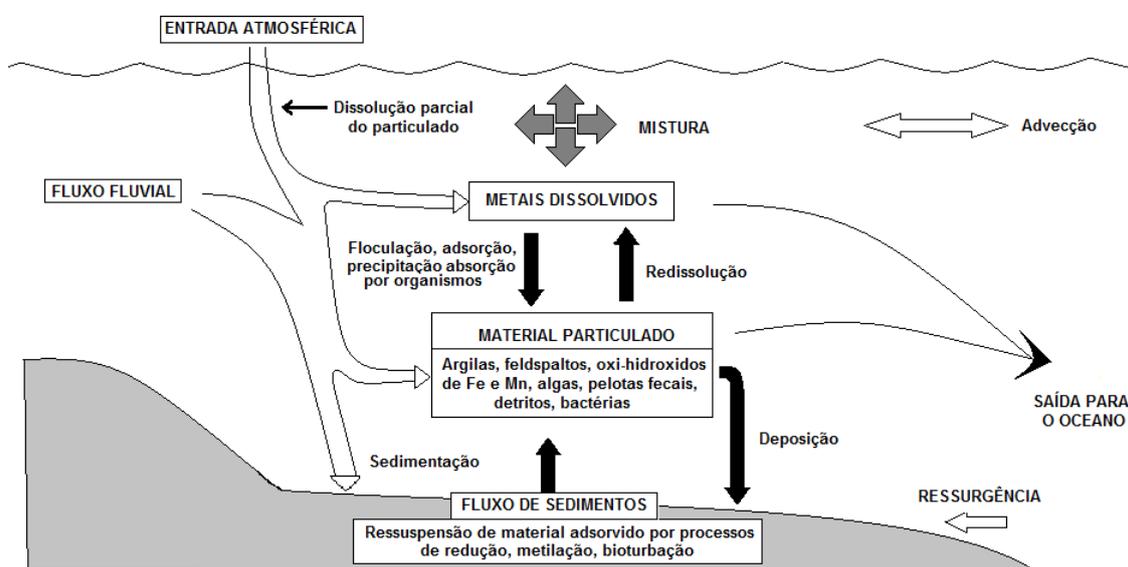
Determinados metais são essenciais para os organismos vivos, pois participam de funções fisiológicas e nos processos bioquímicos. Alguns elementos, como Na e Ca são necessários em concentrações maiores (macronutrientes), enquanto elementos como Ni, Zn e Co são necessários em baixíssimas concentrações, acima das quais passam a ser tóxicos para os organismos (BAIRD, 2002).

Os níveis de metais dissolvidos na água são extremamente variáveis, sendo que a avaliação deste parâmetro isolado fornece pouca informação sobre a contaminação do ambiente. No entanto, o material particulado, tanto em suspensão como na forma de sedimento de fundo, representa importante parâmetro na análise da dinâmica e distribuição de metais, visto que uma grande parte dos elementos transportados na água está associada a estas partículas (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981; SALOMONS e FÖRSTNER, 1984; HORTELLANI et al., 2008; DU LAING et al., 2009; RIVARO et al., 2011).

Uma vez incorporados ao sistema, os elementos metálicos começam a participar de vários processos que alteram sua forma físico-química e a sua distribuição espaço-temporal de maneira contínua e bastante intensa. Estes elementos estão frequentemente sujeitos a diferentes processos, como oxidação/redução, associação/dessorção, precipitação/dissolução e agregação/desagregação (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984; BAEYENS et al., 1998).

A dinâmica estuarina possui a capacidade de promover a remoção e disponibilização de metais entre as fases dissolvida e particulada. A remoção ocorre principalmente por precipitação ou coprecipitação de solutos, pela adsorção ao material particulado em suspensão, por efeitos da floculação e pela sedimentação. Enquanto a ocorrência de elementos na fase dissolvida pode se dar por processos de desorção ou solubilização do material particulado, ressuspensão dos sedimentos de fundo ou transferência de metais através da interface sedimento/água (água intersticial) (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984; BAEYER et al., 2005). A Figura 1 demonstra alguns processos que ocorrem com os metais em regiões estuarinas.

Figura 1 – Processos que afetam o ciclo dos metais em zonas costeiras



Fonte: modificado de Salomons e Förstner, 1984

A capacidade dos metais em formar espécies químicas diferentes será responsável por sua distribuição geoquímica no ambiente, sua biodisponibilidade e o nível de toxicidade que os organismos vivos estarão submetidos (TURNER e MILLWARD, 2002; CREWS et al., 2003). Além disso, as condições físico-químicas do ambiente são extremamente importantes, pois os processos hidrogeoquímicos são capazes de controlar a estabilidade de fases minerais em solução e de retirar parte dos metais da coluna d'água (CARMAN et al., 2007).

Segundo LICHT (1998), tanto o potencial hidrogeniônico (pH) quanto as condições redox (Eh) podem influenciar na solubilização e precipitação dos elementos metálicos na coluna de água. Geralmente, a maioria dos metais são solúveis em meio ácido e com o aumento do pH, tendem a precipitar como hidróxidos ou sais básicos, ou serem adsorvidos em minerais de argilas. Outro fator relevante para remoção de metais é a precipitação de

óxidos hidratados de Fe e Mn, que por sua vez, tendem a capturar ou adsorver elementos com os quais entre em contato. Quanto mais oxigenado o ambiente, maior é a precipitação.

A matéria orgânica também se comporta como um importante carreador geoquímico de metais. Devido à sua capacidade de dispor de sítios de troca superficial, são capazes de complexar metais e aumentar a solubilidade destes (LICHT, 1998; BAIRD, 2002). Além do mais, altera a distribuição entre as formas oxidadas e reduzidas, a toxicidade e a biodisponibilidade para a vida aquática, além de influenciar em que extensão os metais são adsorvidos na matéria suspensa (DANTAS, 2009).

Por serem extremamente reativos, os metais são rapidamente adsorvidos em material particulado suspenso ao serem inseridos em águas de rios ou estuários. Na zona de máxima turbidez, a interação com o material é ainda mais pronunciada (KENNISH, 1997), e conseqüentemente, a maioria dos metais é removida pela sedimentação de fundo.

Desta forma, a capacidade dos sedimentos em acumular compostos metálicos os torna sumidouros e possíveis fontes de poluição da água, uma vez que, alterações no pH, potencial redox ou a presença de quelantes orgânicos podem promover a redistribuição dos metais retidos no sedimento (FROEHNER, 2008; BEVILAQUA et al., 2009). Assim sendo, se a presença de metais na coluna d'água preocupa por sua mobilidade e biodisponibilidade para os organismos, a presença de metais no sedimento pode ser indicação de persistência durante períodos prolongados (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984; SOARES et al., 1999).

Os sedimentos são formados por frações mineralógicas que possuem partículas de tamanho, formas e composições químicas distintas (BAIRD, 2002). Esta variabilidade tem importância no grau de enriquecimento dos metais. As partículas mais finas (fração argila 2 – 4 µm), por exemplo, geralmente são pobres em quartzo e feldspatos potássico, mas ricas em minerais de argilas, que possuem uma capacidade de troca catiônica maior, em relação às partículas mais grossas (fração silte e areia) (LICHT, 1998).

Além disso, as frações finas são mais enriquecidas em ferro e em matéria orgânica, que tendem a favorecer processos geoquímicos de adsorção, absorção e de complexação envolvendo cátions metálicos (BUBB e LESTER, 1995), e ainda, por apresentarem uma razão área superficial/volume do grão maior (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984). Dessa forma, a determinação das frações granulométricas das áreas de estudo é essencial para a interpretação dos dados.

Jain e Sharma (2001) demonstraram que a determinação da concentração de metais no material particulado em suspensão e sedimentos é mais sensível que as concentrações dos dissolvidos como indicadores de contaminação nos sistemas hidrológicos. Isso devido à maior capacidade de retenção dessas matrizes.

Contudo, o problema de poluição em estuários é caracterizado por interações complexas, tornando muitas vezes a interpretação dos efeitos das perturbações em tais

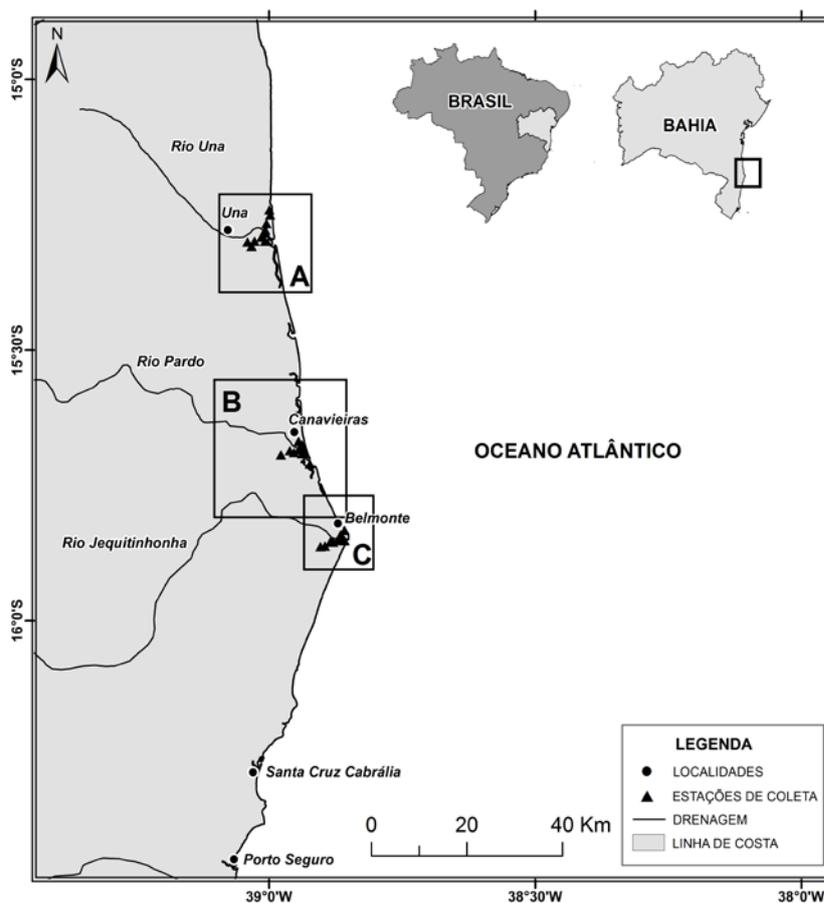
ecossistemas complexo e confuso. Em adição, a dinâmica física, química e as condições geológicas podem prejudicar os esforços para avaliar os impactos das atividades antrópicas na integridade biótica no estuário (ESSIEN et al, 2009).

Em função desta complexidade, para a avaliação da contaminação por metais e da qualidade ambiental destes ecossistemas a determinação das concentrações dos elementos em diversas matrizes ambientais permite uma visualização mais ampla da contaminação, toxicidade e dos riscos acarretados por estes elementos.

1.2 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está situada na região sul do Estado da Bahia (Figura 2), compreendendo o baixo curso dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, que abrange os municípios de Una, Canavieiras e Belmonte, respectivamente.

Figura 2: Mapa de localização das áreas de estudo nos municípios de Una, Canavieiras e Belmonte



Elaborado por: Felipe Moraes

A região é marcada por um clima quente e úmido, sem estação seca, com chuvas mais intensas nos meses de março a julho e taxas pluviométricas acima de 1600 mm

anuais. A média das temperaturas máximas é superior a 24°C e a média das mínimas de 21°C. Possui umidade relativa acima de 85%, que decresce para o interior (BAHIA, 1997).

A geomorfologia é característica da costa nordestina, notável por seus tabuleiros e planície costeira desenvolvida em ambientes com significativo aporte sedimentar (DOMINGUEZ, 1983). De maneira geral, a plataforma é estreita em Una e se alarga em direção ao extremo sul, alcançando larguras consideráveis de até 200 km em Belmonte, com gradientes de batimetria muito baixos e isóbatas de contornos irregulares (BITTENCOURT et al., 2000).

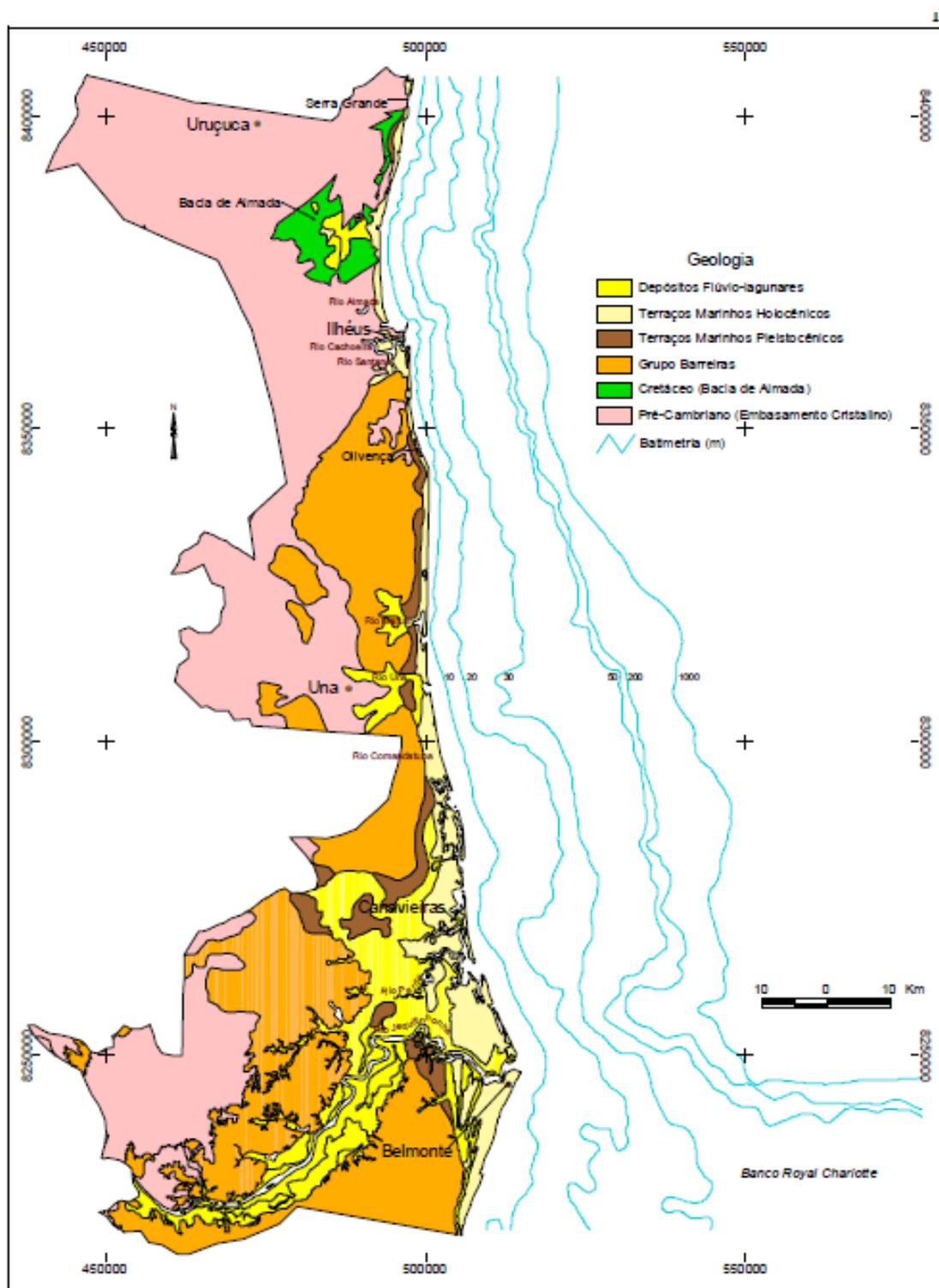
Segundo Dominguez (1993), a unidade planície flúvio-marinha e aluvial se estende desde a margem esquerda do rio Jequitinhonha até Pedra de Una, formada a partir dos últimos 120.000 anos (Figura 3). A característica marcante dessa planície é a presença de feixes de cordões litorâneos arenosos ao longo da costa, sendo que sua distribuição não é uniforme. Internamente, a região é formada por antigas falésias do Grupo Barreira de idade terciária, caracterizados por sedimentos semi-consolidados. Esses materiais são constituídos basicamente de areia e siltes argilosos ricos em matéria orgânica.

Nas margens protegidas dos rios e riachos, bem como nos braços de mar, na zona de influência das marés, são encontrados depósitos constituídos predominantemente de materiais argilo-siltosos, provenientes do manguezal e pântanos atuais (DOMINGUEZ, 1983). No município de Belmonte, sua porção norte é formada por uma variedade de configurações sedimentares que incluem pântanos, áreas de manguezais, terraços marinhos e fluviais, enquanto a porção sul é dotada, em sua totalidade, apenas por terraços marinhos (DOMINGUEZ, 1983).

A bacia hidrográfica do rio Una apresenta uma área com cerca de 1.755 km², fazendo parte das Bacias Hidrográficas do Leste. Nasce nas delimitações do município de Aratacas-BA, e percorre 94 km desde sua nascente até a foz, na cidade de Una, passando apenas por quatro municípios (HIGESA ENGENHARIA, 1996). A vazão média da região está na ordem de 44,6 m³/s, segundo o Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado da Bahia (PERH-BA, 2003).

A Bacia do rio Pardo é a segunda maior da Região Sudeste da Bahia, abrangendo 16 municípios, incluindo Canavieiras (BAHIA, 1996). Corta os estados de Minas Gerais e Bahia, com uma área correspondente a 32.050 km², onde 59,5 % encontram-se no Estado da Bahia. Possui uma extensão de 565 km, concluindo seu percurso no município de Canavieiras (XAVIER, 2009). A vazão média da bacia é da ordem de 69,1 m³/s na foz (PERH-BA, 2003).

Figura 3: Mapa geológico do litoral Sul do Estado da Bahia



Fonte: (CBPM, 2003 *apud* NASCIMENTO, 2006)

A bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha abrange uma área de 70.315 km², sendo parte do nordeste do Estado de Minas Gerais, compreendendo 66.319 km² e pequeno setor do sudeste da Bahia, correspondente a 3.996 km², drenando no estado a área de 5 municípios (PERH-BA, 2003). Possui uma extensão de 920 km, e sofre represamento por

duas barragens ao longo de seu percurso, desaguando posteriormente no município de Belmonte (IGAM, 2009). Possui um potencial hídrico excelente com vazão média na foz da ordem de 535,1 m³/s (PERH-BA, 2003).

Alguns aspectos sobre usos e impactos das bacias hidrográficas em questão estão destacados no Quadro 1. Além da presença ou não de Unidades de Conservação (UCs), visto que esta característica pode ser importante para conservação ambiental. Nas áreas de Una, Canavieiras e Belmonte especificamente, as atividades econômicas estão voltadas principalmente para carcinicultura, agricultura, pastagem, pesca artesanal e para o turismo, em ascensão, devido ao grande valor cênico das paisagens (FARIAS, 2007). Recentemente, a partir da oferta de blocos de exploração para a bacia do Jequitinhonha, a região passou a ser alvo da indústria petrolífera (ANP, 2002). No entanto, os estudos exploratórios ainda se encontram em andamento.

Quadro 1: Usos, impactos e unidades de conservação nas bacias hidrográficas dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha

	Bacia do rio Una	Bacia do rio Pardo	Bacia do rio Jequitinhonha
USOS	Abastecimento humano, agropecuária e pesca artesanal (PERH-BA, 2003)	Abastecimento (barragem), agricultura, aquicultura, pesca artesanal e consumo humano (FARIAS, 2009)	Abastecimento (barragens), agropecuária, indústria, minério, aquicultura, pesca artesanal e consumo humano, minério, etc (IGAM, 2009)
IMPACTOS	Agropecuária, ocupação irregular do solo, lançamento de lixo e efluentes domésticos sem tratamento (PERH-BA, 2003)	Desmatamento para fins agropastoris, ocupação irregular do solo, lançamento de lixo e efluentes domésticos, carcinicultura, silvicultura (FARIAS, 2007)	Desmatamento para fins agropastoris, mau uso dos solos, mineração e garimpagem, lançamento de efluentes sem tratamento (IGAM, 2009)
UC	REBIO Una	Resex de Canavieiras	Não possui

2 OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho foram divididos entre um objetivo geral, que engloba as principais metas da pesquisa, e entre os objetivos específicos que sistematiza os pontos mais determinantes para alcançar o objetivo geral.

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a distribuição, possíveis variações sazonais e particionamento dos metais ferro, cádmio, cobre, cromo, chumbo, manganês, níquel e zinco entre os compartimentos água (dissolvidos), material particulado em suspensão e sedimento de fundo nas zonas estuarinas dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, Sul da Bahia, com vista nos processos geoquímicos e na avaliação dos ecossistemas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as águas superficiais através da análise dos parâmetros físico-químicos - temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido (OD), potencial hidrogeniônico (pH);
- analisar a distribuição dos parâmetros físico-químicos e dos metais entre os períodos de coleta (chuvoso e seco);
- relacionar os parâmetros físico-químicos com as concentrações de metais na água e no material particulado em suspensão;
- verificar a influência da granulometria e da matéria orgânica na concentração dos metais;
- avaliar o particionamento dos metais entre as fases dissolvida, particulada e sedimento e identificar os mecanismos geoquímicos dominantes na fixação dos metais entre as matrizes estudadas;
- avaliar a qualidade das águas e sedimentos com base nas normas vigentes que regulamentam limites permitidos do ponto de vista ambiental (CONAMA e CETESB).

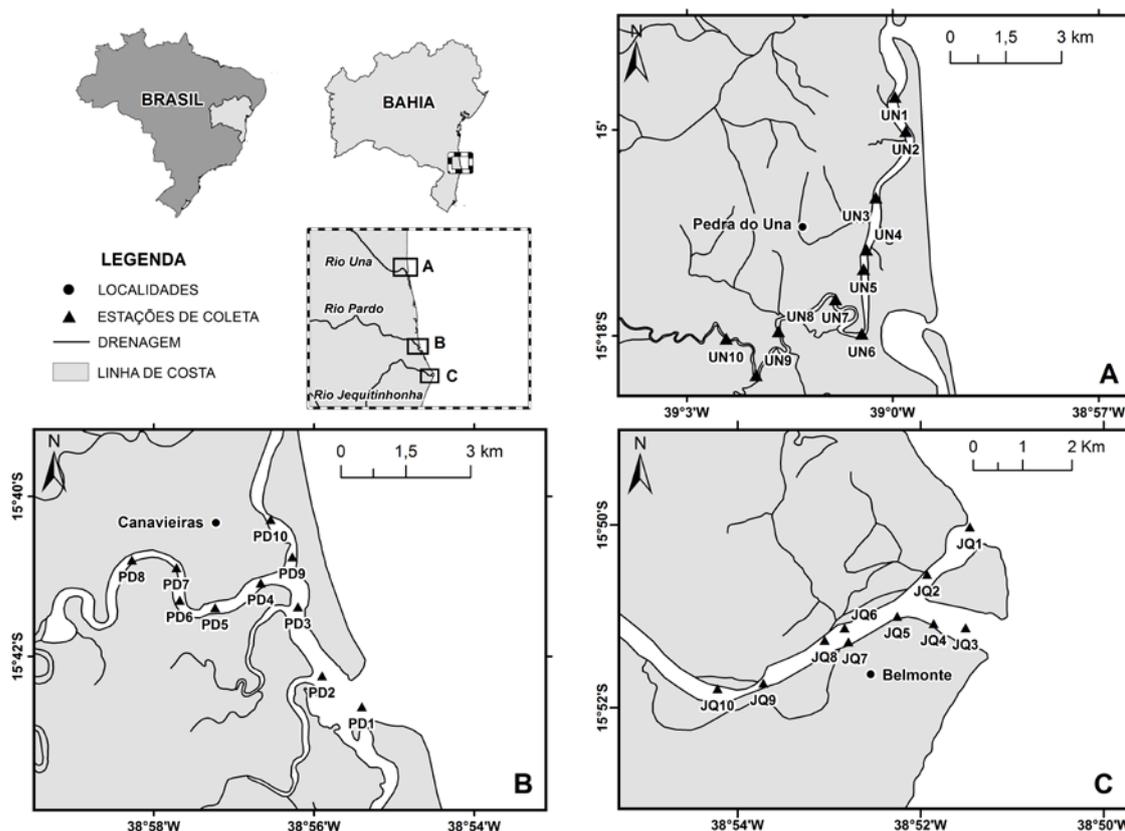
3 MATERIAIS E MÉTODOS

As descrições de todos os procedimentos metodológicos para execução da pesquisa estão descritas nos tópicos seguintes.

3.1 SELEÇÃO DAS ÁREAS DE AMOSTRAGEM

A localização e determinação das estações de amostragem foram definidas aleatoriamente ao longo dos estuários dos rios Una, Pardo e Jequitinhonha, seguindo o percurso da foz em direção a montante, com intuito de coletar em pontos anteriores e posteriores às cidades mais próximas, para que fosse verificado as influências diretas das cidades e o estado do corpo d'água. No caso do rio Una, coletou-se o quão mais próximo possível da cidade de Una. Foram selecionados 10 pontos amostrais em cada área de estudo, de forma que fosse possível obter a melhor representatividade possível da área (Figura 4) (Tabela 1, Apêndice 1). A localização exata das estações de amostragem foi demarcada através de GPS (Sistema de Posicionamento Global). A Figura 4 ilustra a localização das áreas de coletas e seus respectivos pontos amostrais.

Figura 4: Localização das estações de amostragem. A: Estuário do rio Una; B: Estuário do rio Pardo; C: Estuário do rio Jequitinhonha (Delta)



Elaborado por: Felipe Moraes

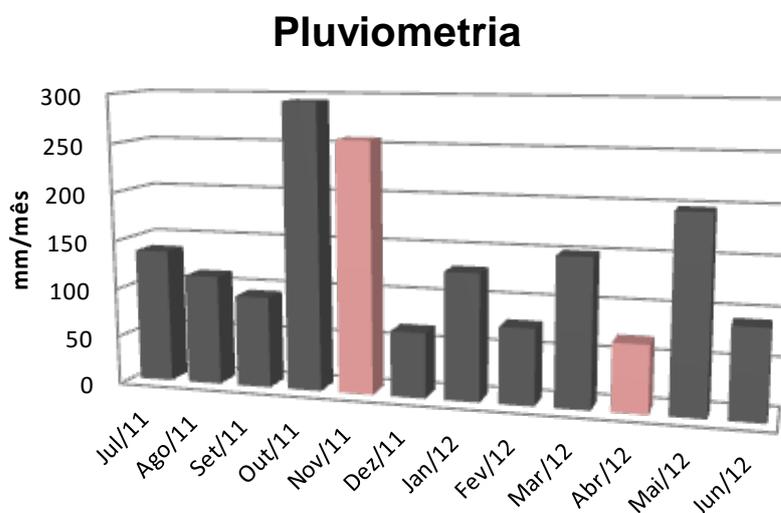
3.2 DESCONTAMINAÇÃO

Todo material de polietileno e vidro utilizados em campo e/ou nos procedimentos de laboratório foram descontaminados previamente. O procedimento consistiu na lavagem do material com água de torneira abundantemente, em seguida, foi colocado em banho de sabão (Solução de ISODERT 5%), onde permaneceu por 24h. Após as 24 horas, todo material foi enxaguado com água de torneira, abundantemente e seguiu para o banho de ácido clorídrico (10%), onde permaneceu por mais 24 horas. Posteriormente, esse material foi retirado do ácido e enxaguado com água destilada, por no mínimo três vezes, colocados para secar e armazenado em local seco e livre de poeiras ou fontes de contaminação.

3.3 AMOSTRAGEM

A amostragem consistiu na coleta de água e de sedimentos de fundo nos diferentes pontos selecionados, realizadas em duas campanhas. A primeira campanha ocorreu entre os dias 25 e 27 de novembro de 2011, representando o período chuvoso, com alta pluviosidade, e a segunda entre os dias 21 e 23 de abril de 2012, representando o período seco, com baixa pluviosidade. Os dados pluviométricos representados na figura 5 são referentes à estação pluviométrica de Canavieiras, no entanto, as demais regiões apresentam regimes pluviométricos semelhantes. Todas as coletas foram feitas durante a sizígia. Para diminuir a influência marinha sobre as amostras, devido às interferências nas determinações analíticas, estas foram coletadas durante a maré baixa.

Figura 5: Precipitação mensal acumulada, entre julho de 2011 e junho de 2012, da estação pluviométrica de Canavieiras, BA. Em destaque os períodos de coleta



Fonte dos dados: INMET (2013)

3.3.1 Coleta de água

A coleta consistiu em amostragem de água superficial, utilizando garrafas de polietileno de 1000 mL, previamente identificadas e descontaminadas. Durante todo procedimento de amostragem foram utilizadas luvas e todos os recipientes foram ambientados com a água local antes de serem preenchidos com a amostra. Após a coleta, os recipientes foram armazenados em caixa térmica com gelo e encaminhados ao laboratório montado em campo para filtragem (Figura 6)

Figura 6: Coleta de água superficial e armazenamento em caixa térmica com gelo das amostras em campo



3.3.2 Coleta de sedimentos

A amostragem se restringiu aos 3 cm superficiais do sedimento de fundo capturado através de um amostrador pontual (busca-fundo) do tipo Van Veen, em recipientes de vidro previamente descontaminados e identificados. Após a coleta, os recipientes foram acondicionados em caixa térmica com gelo e armazenados em freezer até o processamento (Figura 7).

3.3.3 Determinação de parâmetros físico-químicos da água

Os parâmetros físico-químicos da água: temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido (OD) e salinidade, foram medidos “in situ”, na superfície da coluna d’água, em cada um dos pontos, utilizando uma sonda multiparâmetros HORIBA U-50 (Figura 8).

Figura 7: A: Coleta dos sedimentos de fundo com draga Van Veen; B: Coleta superficial dos sedimentos antes de abrir o Van Veen; C: Visualização da amostra coletada

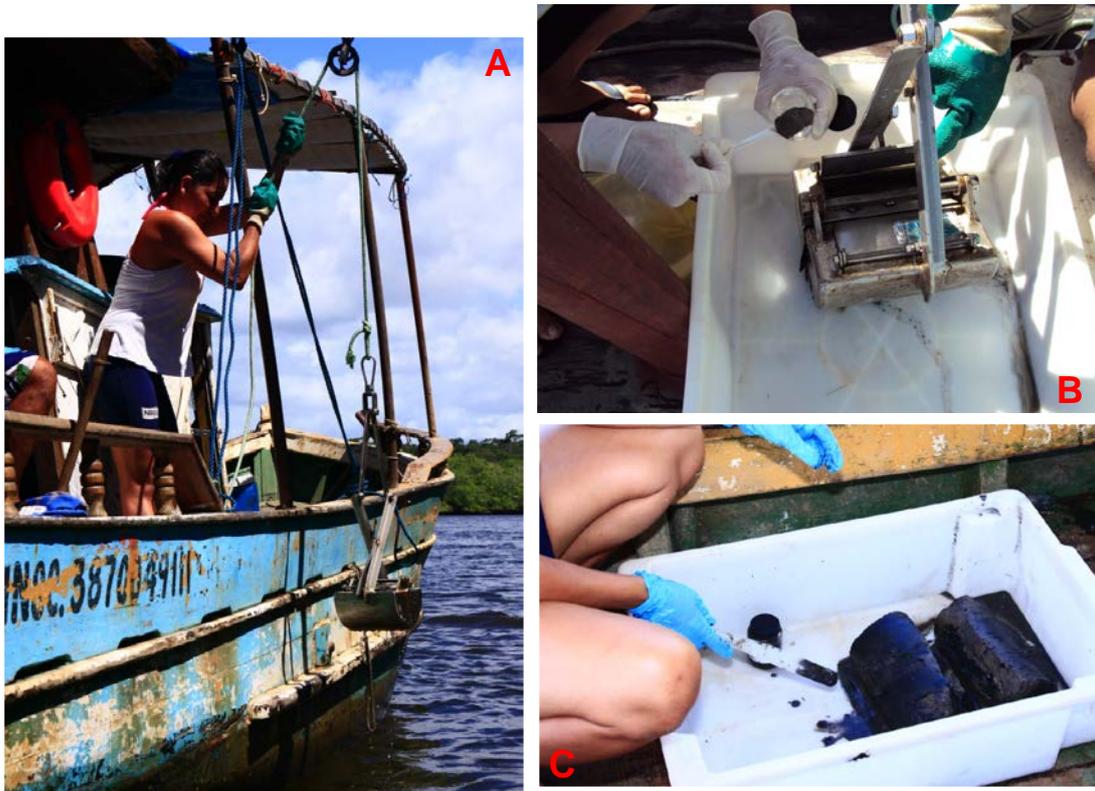
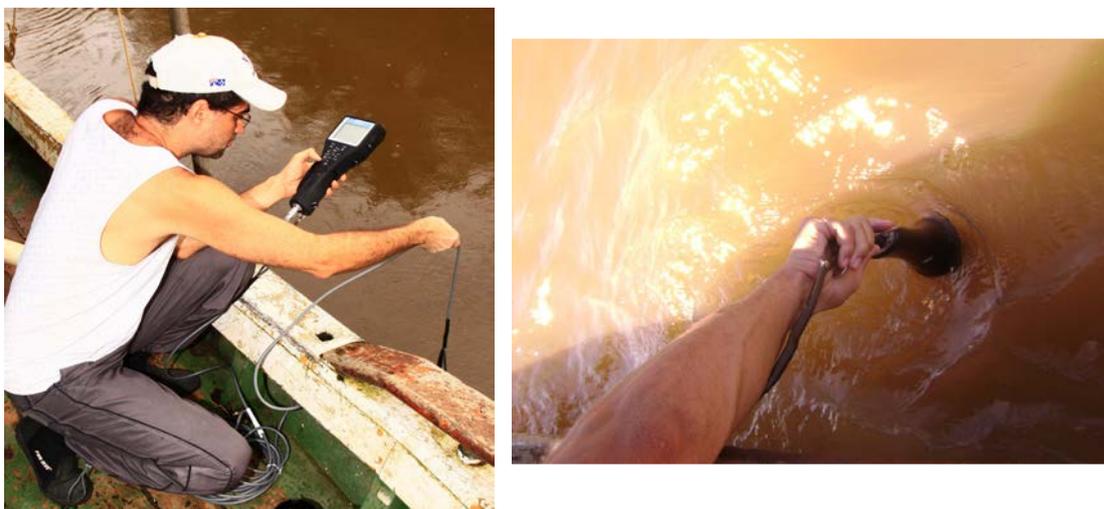


Figura 8: Coleta dos parâmetros físico-químicos com sonda multiparâmetros HORIBA U-50



3.4 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Consiste em procedimentos técnicos para preparação das amostras, de forma que fiquem ideais para determinação das espécies químicas de interesse. Os procedimentos específicos vão depender do tipo de matriz e da análise desejada.

3.4.1 Água

Para determinação de metais e carbono orgânico no MPS, e para análise de metais dissolvidos na água, é necessário que se faça a filtração das amostras de água coletadas. Este procedimento deve ser efetuado assim que as amostras chegam ao laboratório. Para isto, foi montada uma estrutura laboratorial em campo, onde a filtragem foi realizada (Figura 9).

O procedimento consistiu na filtragem à vácuo, para separação da fração dissolvida do MPS. As amostras para análise de Carbono Orgânico (1000 mL) no MPS foram filtradas utilizando membranas de fibra de vidro, com 0,5 μm de porosidade, previamente calcinadas e pesadas. As amostras filtradas para análise de metais (1000 mL) no MPS seguiram o mesmo método, porém, utilizando filtros millipore de acetato de celulose, com 0,45 μm de porosidade, também previamente pesados. Após a filtragem, os filtros foram secos em estufa por 24h a uma temperatura de 60°C para retirada da umidade. Em seguida, os mesmos foram pesados em balança analítica e mantidos em dessecador até momento da análise. Por fim, o filtrado, depois de preservado com 1 mL de HNO₃ concentrado, foi mantido sob refrigeração até o procedimento analítico para determinação da concentração total dos metais dissolvidos.

Figura 9: Procedimento de filtragem em campo



3.4.2 Sedimentos

O procedimento de preparação das amostras dos sedimentos de fundo para a extração parcial dos metais e análise de outras espécies químicas de interesse consistiu na secagem das amostras utilizando liofilizador (LIOTOP – L101). Em seguida, as amostras foram moídas em almofariz, posteriormente homogeneizadas e peneiradas em peneiras de fibra de nylon, a fim de separar a fração inferior a 2 mm, para retirada das partículas mais grosseiras.

3.4.3 Análise granulométrica

Foi realizada em analisador de partículas com difração a Laser (Modelo CILAS 1064). O método consistiu no tratamento da amostra com peróxido de hidrogênio (30%) para degradação da matéria orgânica (EMBRAPA, 1997). Após esta etapa, foi adicionado hexametáfosfato de sódio (dispersante) e as amostras ficaram em agitação durante 24 horas para evitar floculação. A classificação das frações granulométricas foi realizada com software GRADISTAT V 5.0®.

3.5 ANÁLISES QUÍMICAS

Os procedimentos analíticos desenvolvidos nas matrizes água, MPS e sedimentos foram realizados no Laboratório de Estudos do Petróleo- LEPETRO, do Núcleo de Estudos Ambientais/Instituto de geociências/Universidade Federal da Bahia, seguindo as metodologias descritas a seguir.

3.5.1 Metais dissolvidos na água

A determinação dos metais dissolvidos na água seguiu ASTM (1996). O método consistiu em adicionar 5 mL ácido nítrico concentrado (65%) em 100 mL de amostra (água filtrada), evaporar para 25 mL através de aquecimento em placa aquecedora, pré-concentrando 4 vezes a amostra. A determinação foi feita com cerca de 30% de replicatas e a cada 5 amostras foram realizados brancos para testar a qualidade do método. Por fim, a leitura dos metais dissolvidos foi feita através do Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICPOES (Marca VARIAN, modelo M 4165). Os limites de detecção e quantificação foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975) (Tabela 2).

Tabela 2: Limites de detecção e quantificação para os analitos digeridos pelo método proposto e determinados pelo ICPOES

ANALITO	LOD (ng g ⁻¹)	LOQ (ng g ⁻¹)
Cd	0,95	3,15
Cr	16,32	54,4
Cu	3,36	11,21
Fe	25,86	86,2
Mn	1,11	3,69
Ni	4,15	13,85
Zn	6,51	21,69

3.5.2 *Material Particulado em Suspensão (MPS)*

O MPS foi determinado por medida gravimétrica, segundo a metodologia descrita por APHA, 2001. A diferença entre o peso do filtro antes e após a filtração fornece o peso do MPS para o exato volume filtrado (STRICKLAND; PARSONS, 1972; MELO et al., 2003).

3.5.3 *Determinação de carbono orgânico no MPS*

Para esta determinação foi utilizado o método do “dicromato de potássio”, descrito por Strickland e Parson (1972). A análise foi feita no material particulado retido nos filtros de fibra de vidro. O procedimento consistiu na oxidação do carbono em uma solução de ácido sulfúrico concentrado e dicromato de potássio. Os íons dicromato (Cr⁶⁺) (alaranjado) reduzem-se a Cr³⁺ (esverdeado). A intensidade da cor verde é proporcional à concentração de carbono orgânico na amostra e a determinação foi feita com espectrofotômetro (Marca VARIAN, modelo CARY 50), no comprimento de onda de 440 nm. A determinação foi feita com cerca de 30% de triplicatas e a cada 5 amostras foram realizados brancos para testar a qualidade do método

3.5.4 *Determinação de metais no MPS*

Para determinação dos elementos metálicos no MPS, primeiro foi necessário tornar os íons disponíveis em solução. O método utilizado para digestão do material particulado contido nos filtros de acetato de celulose seguiu APHA (2001). O procedimento baseou-se na digestão das membranas de acetato de celulose com ácido nítrico a quente, para decomposição do material biológico e solubilização dos elementos metálicos. As amostras foram então filtradas, avolumadas (25 mL) e transferidas para frascos de polietileno. Foram

realizados cerca de 30% de replicatas e a cada 5 amostras foram realizados brancos para testar a qualidade do método. A determinação dos metais foi através do Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICPOES (Marca VARIAN, modelo M 4165).

3.5.5 *Determinação de carbono orgânico em sedimento*

A determinação do carbono orgânico seguiu o método de Walkey-Black (1947), adaptado e modificado por Jackson (1958). Este método se baseia nas reações exotérmicas, calor e oxidação da matéria orgânica presente com dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado, gerando íons cromo III de cor verde, onde o excesso é titulado com sulfato ferroso. O método consiste em adicionar 10 ml de dicromato de potássio e 20 ml da mistura de ácido sulfúrico com o sulfato de prata, em 0,5 g de amostra (sedimento). Seguidos trinta minutos de repouso, adiciona-se 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido fosfórico xaroposo (H_3PO_4), aproximadamente 0,2 g de fluoreto de sódio (NaF) e 0,5 mL de indicador difenilamina.

Após a digestão da amostra realizou-se a titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado 0,5 mol/L até o aparecimento de uma coloração verde brilhante.

3.5.6 *Determinação de Nitrogênio Total em sedimento*

A determinação de nitrogênio total sedimento foi realizada pelo método Kjeldahl (EMBRAPA, 1997). A mineralização ácida foi feita utilizando 0,7 g da amostra e 1,0 g da mistura digestora ($K_2^{2}SO_4^{4+}$ selenito de sódio + $CuSO_4$ e $5H_2O$). Após a destilação e retenção da amônia (NH_3) em ácido bórico, as amostras foram tituladas com H_2SO_4 0,01N.

3.5.7 *Determinação de metais em sedimento*

A determinação consistiu na digestão parcial dos sedimentos com ácido nítrico, em sistema de micro-ondas fechado, segundo metodologia (ASTM, 1992), adaptado ao manual do equipamento, método nº 11 (Tabela 3) (Manual de Micro-ondas Provecto DGT 100 plus). O método consistiu em pesar 1,0 g de amostra, à fração total, de sedimento seco diretamente em camisas de teflon, adicionou-se 10 mL de ácido nítrico (HNO_3 1:1). Após a extração as amostras foram passadas em filtro quantitativo (0,80 μm), avolumados em balão volumétrico de 50 mL com água ultra pura e armazenadas em frascos plásticos de 100 mL para posterior determinação dos teores de metais. A leitura dos metais foi feita por

Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICPOES (Marca VARIAN, modelo M 4165).

Tabela 3: Programação do forno de micro-ondas para extração dos metais em sedimentos

ETAPAS	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
TEMPO (minutos)	3	1	1	4	4
POTÊNCIA (Watts)	400	790	0	400	0

4 GEOQUÍMICA E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS NO ESTUÁRIO RIO UNA, SUL DA BAHIA, BRASIL

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar a distribuição, possíveis variações sazonais e particionamento dos metais entre os compartimentos água (dissolvidos), material particulado em suspensão e sedimentos de fundo no estuário do rio Una, com vista nos processos geoquímicos e na avaliação ambiental do ecossistema. As determinações foram feitas por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado. Os resultados revelaram baixas concentrações de metais dissolvidos para grande parte dos metais determinados, principalmente no período seco. No MPS e sedimento as maiores concentrações foram observadas no período seco. Este comportamento foi atribuído às condições físico-químicas favoráveis a adsorção dos metais às partículas. Os resultados sugerem que os principais responsáveis pela distribuição foram os processos de coprecipitação com óxido-hidróxidos de Fe e Mn. Em relação à qualidade do ecossistema, os elementos Ni e Pb exibiram, pontualmente, concentrações acima dos limites estabelecidos pela legislação no compartimento dissolvido no período chuvoso. Da mesma forma, o Ni esteve acima do estabelecido no material particulado em suspensão. O sedimento de fundo, entretanto, apresentou valores dentro da normalidade.

Palavra Chave: Água, sedimento, material particulado em suspensão, metais, ICPOES.

4.1 INTRODUÇÃO

Estuários são ambientes de transição entre o continente e o oceano, onde as interações entre a água dos rios, o solo, a água do mar e ainda as variações de maré, produzem um ambiente extremamente variável, complexo e dinâmico (YUE CHE et al., 2003; CHAPMAM e WANG, 2001).

Os estuários estão localizados, geralmente, em regiões com alto índice de urbanização, onde as atividades antrópicas, incluindo a indústria, a agricultura e o lançamento de efluentes domésticos influenciam significativamente nos seus processos e interações (BELTRAME et al., 2009). Alguns estudos (CHESTER, 1990; TURNER et al., 1993; CAÇADOR et al., 1996) indicam que os estuários comportam-se como filtros das substâncias que são transportadas pelo rio, incluindo os metais, nutrientes e compostos orgânicos, que são retidos dentro da zona de mistura (DUARTE e CAÇADOR, 2012).

Os metais, por sua vez, são particularmente preocupantes, pois além de persistentes podem trazer sérios riscos ecológicos afetando a qualidade do ambiente (FUNG et al., 2004; PAN e WANG, 2012). Estudos da contaminação da água e do sedimento tem sido importantes indicadores ambientais de poluição, servindo para detectar e monitorar fontes antropogênicas ou anomalias causadas por processos geoquímicos naturais (FORSTNER e

WITTMANN, 1983; CHAPMAN e WANG, 2001; BAYENS et al., 2005; HORTELLANI et al., 2008; DUARTE e CAÇADOR, 2012).

A dinâmica estuarina possui a capacidade de promover a remoção e disponibilização de metais, através de trocas entre as fases dissolvida e particulada (BAEYER et al, 1998). Uma vez no ambiente, os metais tendem a distribuir-se nos diversos compartimentos e são influenciados principalmente pelas interações geoquímicas (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984; YABE e OLIVEIRA, 1998; BAEYER et al, 1998; TURNER e MILLWARD, 2002). Além disso, essas interações vão influenciar significativamente sobre o transporte e destino dos metais no ambiente (CARMAN et al., 2007).

A contaminação por metais tem sido identificada em várias regiões do Brasil (NIENCHESKI et al., 1994; CARVALHO et al., 1999; GONÇALVES e CARVALHO, 2006; HATJE et al., 2012) e do mundo (HATJE et al., 2003; BEYENS et al, 2005; KOSHIKAWA et al., 2007; PAN e WANG, 2012), no entanto, poucos são os esforços direcionados para minimizar os impactos causados pelas atividades antrópicas e para conservação dos ambientes não degradados.

A área de estudo localiza-se no município de Una, litoral sul do Estado da Bahia, Brasil. A região é marcada por um clima quente e úmido, com chuvas bem distribuídas ao longo do ano, taxa pluviométrica média de 1800 mm/ano e temperatura média variando entre 21°C a 28°C (DE PAULA et al., 2012). A vazão média da bacia hidrográfica na foz está na ordem de 44,6 m³/s, segundo o Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado da Bahia (PERH-BA, 2003).

A indústria não possui um papel relevante na região, tendo a cidade de Una apenas uma fábrica de processamento de látex, de importância considerável. A atividade agrícola e econômica na região foi por muitos anos caracterizados pelo cultivo do cacau, contudo, com o declínio da produção, houve um aumento da produtividade pecuária e diversificação das culturas agrícolas, tendo como consequência redução da área plantada e da vegetação remanescente (HIGESA ENGENHARIA, 1996b).

Os usos das águas na Bacia do rio Una estão vinculados principalmente ao abastecimento humano, à pecuária e agricultura. As principais atividades impactantes sobre os recursos hídricos encontram-se associadas às atividades de natureza agroindustrial e ao lançamento de esgotos e resíduos sólidos nas proximidades dos cursos d'água (PERH-BA, 2003).

O objetivo deste trabalho é, portanto, avaliar a distribuição, possíveis variações sazonais e particionamento dos metais entre os compartimentos água (dissolvidos), material particulado em suspensão e sedimentos de fundo no estuário do rio Una, com vista nos processos geoquímicos e na avaliação ambiental do ecossistema, com intuito de servir

como base para possíveis medidas atenuadoras e mitigatórias para conservação do ambiente.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

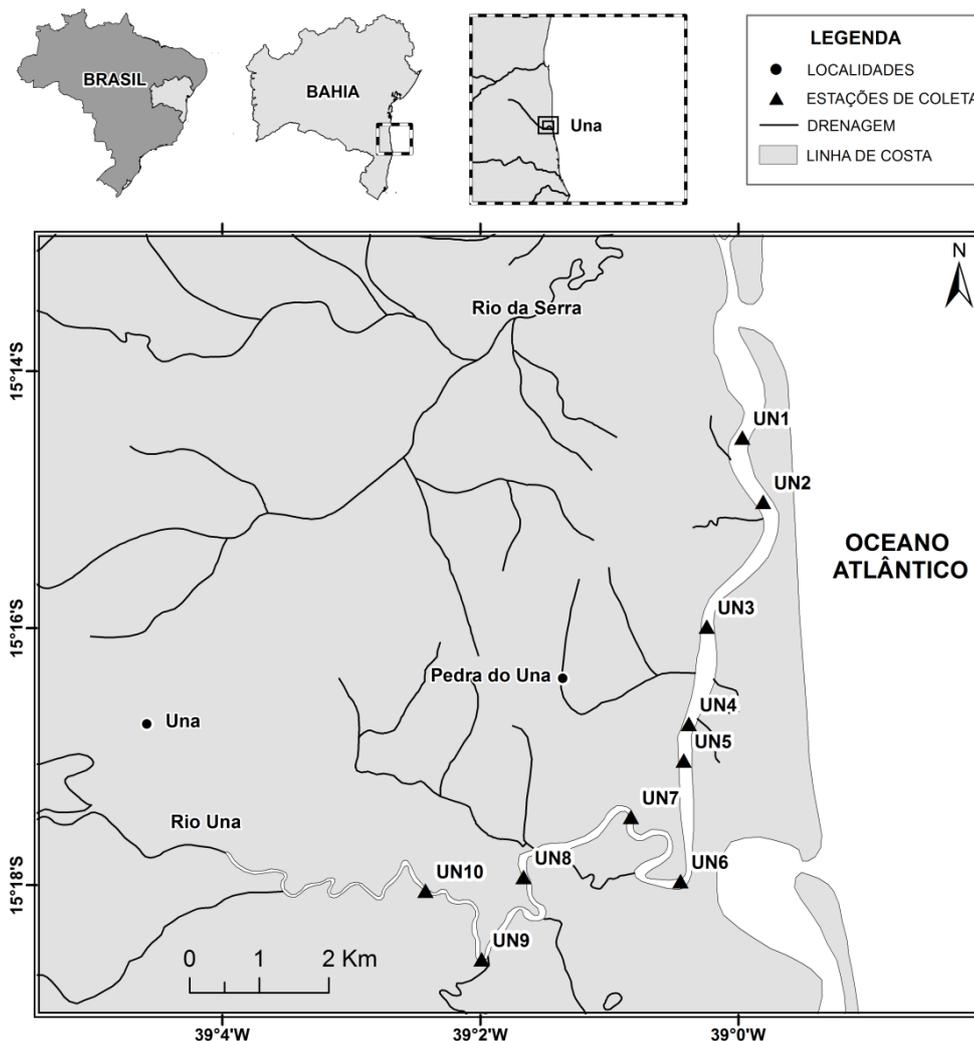
4.2.1 Amostragem e tratamento

Foram realizadas coletas de amostras de água superficial e de sedimento de fundo em dez estações ao longo do canal estuarino do rio Una durante a maré baixa em duas campanhas de amostragem. A primeira em novembro de 2011 (período chuvoso) e segunda, em abril de 2012 (período seco), todas durante a sizígia. Foram adotados procedimentos específicos de coleta, transporte e armazenamento para cada compartimento amostrado. A coleta de água utilizou garrafas de polietileno, previamente descontaminadas e ambientadas em campo antes do preenchimento com a amostra. Após a coleta, as mesmas foram tampadas e refrigeradas (-4°C) até o laboratório de campo. O sedimento foi coletado nos mesmos pontos (Figura 10), no fundo do canal com amostrador do tipo Van Veen. A amostragem restringiu-se aos 3 cm superficiais do sedimento coletado, que foi armazenado em recipientes de vidro, previamente descontaminados. Posteriormente, os recipientes foram armazenados em freezer até o processamento.

A temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido (OD) e o pH foram medidos *in situ* em cada ponto de coleta com auxílio de uma sonda multiparâmetros (HORIBA U-50), previamente calibrada.

No laboratório montado em campo, as amostras de água foram filtradas no mesmo dia, para separação do material particulado em suspensão (MPS) da fração dissolvida. Para determinação do carbono orgânico contido no MPS, uma alíquota de 1000 mL foi filtrada à vácuo em filtros Millipore (fibra de vidro) $0,5\ \mu\text{m}$, previamente calcinados e pesados. Posteriormente, os filtros foram secos e pesados novamente, e a partir da diferença de massa foi obtida a concentração de MPS. Para análise dos metais no MPS, outra alíquota de 1000 mL foi filtrada seguindo o mesmo método, utilizando filtro Millipore (acetato de celulose) $0,45\ \mu\text{m}$. Por fim, a água filtrada foi armazenada e acidificada com ácido nítrico concentrado (1 mL) e mantidas sob refrigeração até o procedimento analítico para determinação dos metais dissolvidos. O tratamento das amostras de sedimento consistiu na liofilização do material durante 72 horas, maceração, homogeneização e peneiramento (2 mm), para retirada das partículas grosseiras.

Figura 10: Localização e estações de amostragem no estuário do rio Una, Bahia, Brasil



Elaborado por: Felipe Moraes

4.2.2 Análises Químicas

A análise dos metais dissolvidos (Fe, Mn, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni e Cd) na água foi realizada pelo método ASTM (1996). A concentração foi determinada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES). Para determinação dos metais no MPS, o procedimento baseou-se na digestão das membranas de acetato de celulose com ácido nítrico em placa aquecedora seguindo a metodologia APHA (2001). A determinação dos metais foi realizada empregando ICPOES. A determinação da matéria orgânica através do carbono orgânico no MPS (membrana de fibra de vidro) seguiu o método descrito por Strickland e Parson (1972), onde a concentração foi medida por espectrofotometria na região do visível ($\lambda=440$ nm) (Marca VARIAN, modelo CARY 50). Durante os procedimentos analíticos foram realizadas triplicatas em 30% das amostras, os brancos foram feitos a cada 5 amostras para testar a qualidade do método.

A determinação dos metais no sedimento foi feita por digestão com ácido nítrico 65% (v/v) em micro-ondas (ASTM, 1992). A concentração dos íons foi determinada por ICPOES. Padrões internos e brancos foram analisados a cada lote de 5 amostras durante todos os procedimentos. Triplicatas foram realizadas em 30% das amostras. Para determinação da granulometria, anteriormente foi necessária a remoção de toda matéria orgânica usando H₂O₂ 30%. O tamanho dos grãos foi obtido através de um analisador de partículas com difração a laser (Modelo CILAS 1064). A matéria orgânica dos sedimentos foi determinada segundo o método de Walkley-Black (1934). A determinação de nitrogênio total no sedimento foi realizada pelo método Kjeldahl (EMBRAPA, 1997) por via úmida.

4.2.3 *Estatística Aplicada*

Foi empregada estatística descritiva para verificar o comportamento dos parâmetros analisados ao longo do estuário. A análise de variância foi utilizada para avaliar diferenças significativas nos parâmetros físico-químicos e metais entre os períodos coletados (ANOVA simples, $p < 0,05$). Para investigar as características comuns dos parâmetros determinados no estuário do rio Una, foi calculado o coeficiente de correlação Pearson e Análise de Componentes Principais para verificar os principais parâmetros que influenciaram na distribuição dos metais no estuário. Para estas análises foi utilizado o programa Statistica versão 7.0.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 *Parâmetros Físico-Químicos*

Os dados dos parâmetros físico-químicos estão apresentados na Tabela 4 e os gráficos de distribuição estão ilustrados na Figura 11. A temperatura variou significativamente entre as campanhas ($p < 0,05$), apresentando média de 25,3 °C no período chuvoso e de 27,7 °C no período seco (Tabela 4). As diferenças de temperatura são resultados do índice de insolação nos diferentes períodos. Os registros de dados pluviométricos indicaram maior volume de chuvas do ano em novembro de 2011, alcançando aproximadamente 250 mm/mês (período chuvoso), enquanto, em abril de 2012, o Nordeste sofria com um longo período de estiagem, registrando na região níveis abaixo de 70 mm/mês (período seco) (INMET, 2012).

As coletas de água realizadas durante a maré baixa resultaram em valores de salinidade com alta variabilidade entre os pontos. As concentrações de salinidade na foz

foram mais elevadas no período seco (Tabela 4), período este em que a pluviosidade foi menor, gerando uma descarga fluvial menor, permitindo maior penetração das águas salinas.

Tabela 4: Parâmetros físico-químicos coletados em campo no estuário do rio Una

Estação	Chuvoso					Seco				
	Sal	T (°C)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	MPS (mg.L ⁻¹)	Sal	T (°C)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	MPS (mg.L ⁻¹)
UN1	8,7	25,5	6,8	10,0	11,4	18,8	27,7	8,1	8,6	8,3
UN2	0,9	25,4	6,7	9,3	4,6	13,4	27,6	8,2	10,7	7,4
UN3	0,1	25,3	7,0	14,4	2,4	2,5	27,2	8,1	10,0	20,9
UN4	0,1	25,7	7,3	26,0	21,2	4,5	29,0	7,1	6,5	12,3
UN5	0,0	25,3	7,1	16,7	9,4	0,4	27,8	8,3	10,9	11,7
UN6	0,0	25,2	7,1	16,4	12,8	0,1	27,4	8,0	9,8	9,4
UN7	0,0	25,2	7,1	18,2	11,2	0,1	27,6	7,5	6,9	2,9
UN8	0,0	25,1	7,1	14,0	6,2	0,0	27,6	7,3	5,2	12,0
UN9	0,0	25,2	7,2	18,0	6,6	0,0	27,4	7,1	8,0	7,4
UN10	0,0	25,1	7,2	16,7	8,0	0,0	27,5	7,3	7,4	5,1
Média	1,0	25,3	7,0	16,0	9,4	4,0	27,7	7,7	8,4	9,7
Máx	8,7	25,7	7,3	26,0	21,2	18,8	29,0	8,3	10,9	20,9
Mín	0,0	25,1	6,7	9,3	2,4	0,0	27,2	7,1	5,2	2,9
DP	2,7	0,2	0,2	4,7	5,3	6,7	0,5	0,5	1,9	4,9

Os dados de pH foram menores no período chuvoso do que no período seco (Tabela 4). A análise de variância demonstrou que houve diferenças significativas entre os períodos de coleta ($p < 0,05$). Os menores teores podem estar relacionados à adição de ácido húmicos provenientes da degradação da matéria orgânica dos manguezais, carregados durante o processo de vazante (ESTEVES, 1998). Já no período seco, um fator que pode estar contribuindo para valores mais elevados do pH, principalmente a jusante do rio, seria a maior influência da água marinha, visto que o pH da água do mar é naturalmente maior que da água doce.

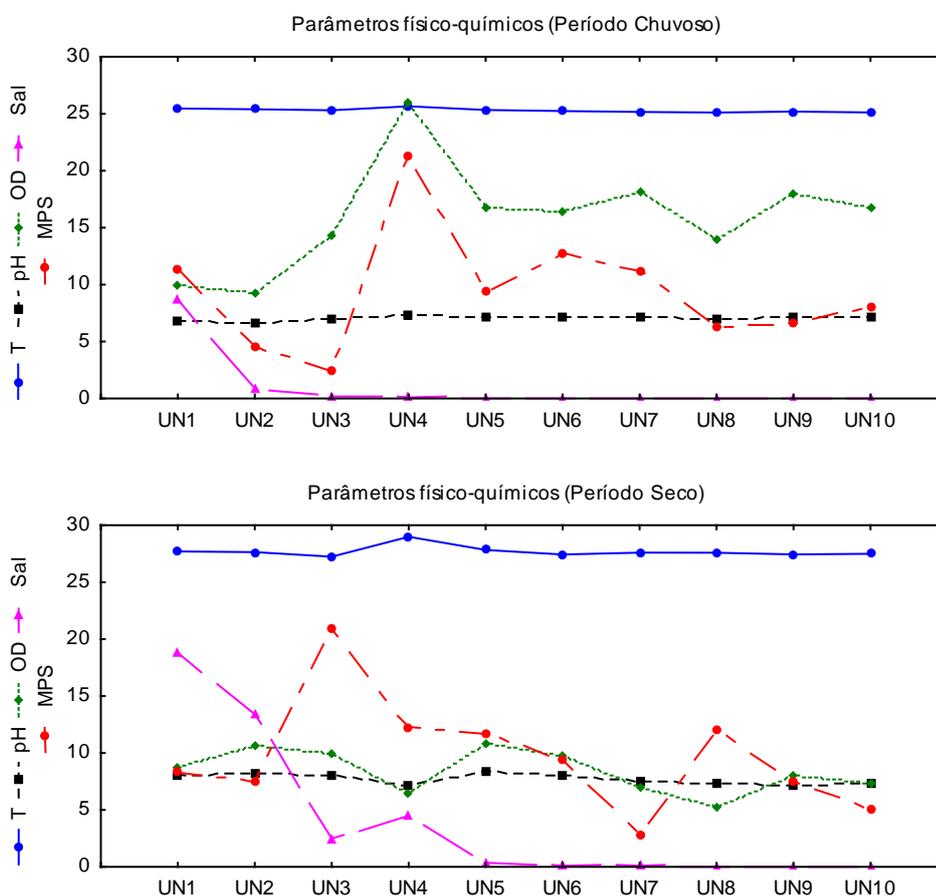
As concentrações de oxigênio dissolvido (OD) variaram significativamente entre os períodos seco e chuvoso ($p < 0,05$) (Figura 11). Entretanto, nos dois períodos as concentrações encontraram-se saturadas na superfície da água (Tabela 4). Os maiores teores foram observados no período chuvoso, podendo estar relacionados às temperaturas mais baixas e ao aumento do fluxo do rio, devido às chuvas que ocorreram neste período. Indicando um ambiente oxidante e provavelmente, com alta produtividade.

Não existem dados anuais de descarga de MPS para este estuário. As baixas concentrações de MPS no período chuvoso (9,4 mg.L⁻¹) e no período seco (9,7 mg.L⁻¹) indicam que a contribuição deste ambiente em períodos de alta descarga ou não, são baixas

(Tabela 4). No entanto, a quantidade de coletas não é suficiente para afirmar que haja um padrão de distribuição de MPS neste ecossistema. O que foi observado, é que a variação temporal não foi significativa ($p>0,05$).

Entre os pontos de amostragem, a distribuição apresentou um padrão aleatório (Figura 11). Entretanto, coletas durante a maré baixa podem superestimar as concentrações de MPS, pois, segundo Miranda et al. (2006) em marés baixas a concentração de material particulado pode ser maior devido à maior velocidade das correntes. Por exemplo, em estudo realizado no estuário de Curimataú/RN por Garlipp et al (2008), as concentrações de MPS foram maiores durante a maré vazante.

Figura 11: Distribuição dos parâmetros físico-químicos coletados nas campanhas de novembro de 2011 e abril de 2012 ao longo do canal do estuário do rio Una, Bahia



4.3.2 Metais na água

Os resultados dos metais dissolvidos determinados (Tabela 5) revelam a ocorrência de muitos analitos abaixo dos Limites de Detecção do Método (LDM) utilizado, principalmente no período seco. Este resultado pode ser explicado devido à alta reatividade dos metais, onde condições elevadas de pH e de oxigênio dissolvido contribuem para que

os mesmos precipitem juntos com os óxido-hidróxidos de Fe. Além disso, existe uma grande dificuldade para detecção de metais dissolvidos, pois estes ocorrem naturalmente em concentrações muito baixas, onde na prática, o limite inferior da concentração do elemento traço é determinado pelo limite de detecção do método analítico empregado (HART e HINES, 1980).

De maneira geral, os maiores teores foram encontrados durante o período chuvoso, sugerindo que a sazonalidade das concentrações de metais é dominada principalmente por variações na vazão do rio influenciada pela precipitação (OWENS e BALLS, 1997) (Tabela 5). Além disso, as condições do pH mais baixo no período chuvoso pode ter contribuído para solubilização dos íons metálicos na coluna de água, enquanto o pH mais elevado no período seco, tende a precipitar os metais na forma de hidróxidos ou por adsorção em minerais argilas (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984)

O Fe foi o principal elemento no período chuvoso. Sua fonte principal é o intemperismo das rochas e dos solos e altas concentrações são naturalmente encontradas em outros estuários (CARVALHO et al., 1999). Dentre os demais elementos, é possível observar que as concentrações são variáveis e apresentaram picos em alguns pontos, geralmente próximos a foz do estuário (Tabela 5), bem como para o elemento Fe, sugerindo que possa estar havendo remobilização de metais e Fe por ressuspensão e redissolução de FeOOH, devido a variações S, Eh e pH durante a vazante.

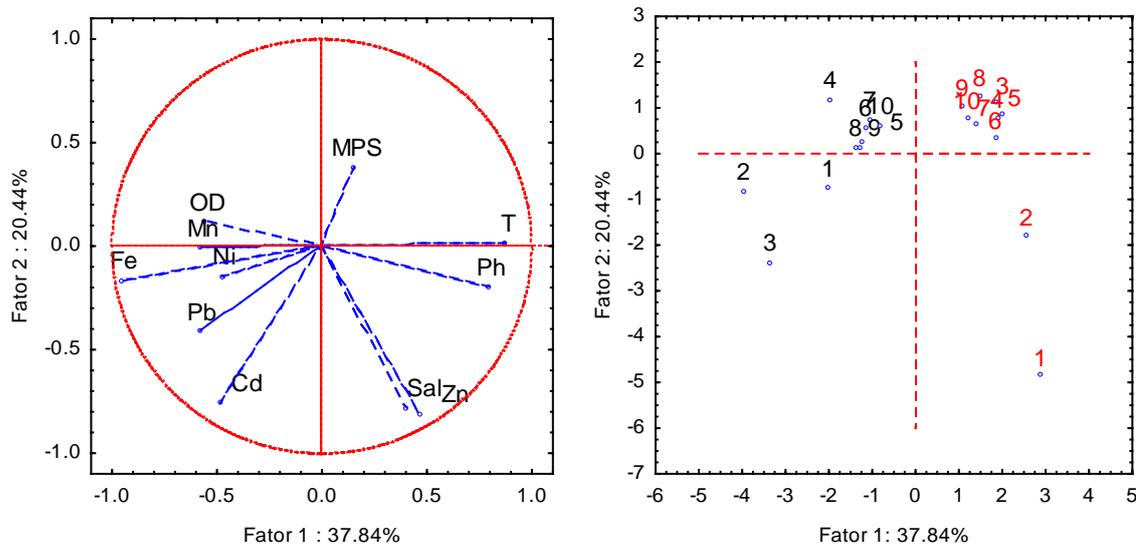
A baixa ocorrência dos metais no período seco pode ser decorrente da depleção do ferro (Tabela 5), que possui alta capacidade de remover outros metais da coluna de água. Resultado semelhante foi encontrado em Ouseph et al. (1992), onde a remoção dos metais na forma dissolvida foi atribuída a coprecipitação de hidróxidos de Fe.

A Análise de Componentes Principais entre os metais dissolvidos e os parâmetros físico-químicos analisados revela uma clara separação entre o período chuvoso e o período seco (Figura 12). O Fator 1 é o principal responsável, separando o período seco em função das maiores temperaturas e pH e o período chuvoso em função do Fe e dos demais elementos encontrados. O Fator 2 separa os pontos próximos a foz do estuário, no período chuvoso em relação aos maiores teores dos metais (Cd e Pb) e no período seco pela salinidade elevada das estações UN1 e UN2 e pela ocorrência do Zn.

Tabela 5: Concentração dos metais dissolvidos na água (Ag) em mg/L⁻¹ e no material particulado em suspensão (MP) em mg.kg⁻¹ analisados no estuário do rio Una e níveis de matéria orgânica (MO) no MPS

	Fe_Ag	Mn_Ag	Ni_Ag	Cr_Ag	Zn_Ag	Cu_Ag	Pb_Ag	Cd_Ag	Fe_MP	Mn_MP	Ni_MP	Cr_MP	Zn_MP	Cu_MP	Pb_MP	Cd_MP	MO (%)
Período Chuvoso																	
UN1	0,1579	0,0060	0,1627	<LDM	<LDM	<LDM	0,0039	0,0016	4321	22,8	<LDM	<LDM	<LDM	10,66	<LDM	<LDM	1,77
UN2	0,3053	0,0130	0,0944	<LDM	<LDM	<LDM	0,0074	0,0018	5589	15,2	23,89	<LDM	<LDM	2,68	<LDM	<LDM	0,74
UN3	0,2414	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0125	0,0036	16986	46,3	27,81	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,28
UN4	0,1744	0,0102	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0029	0,0016	30635	172,8	178,12	<LDM	<LDM	9,26	<LDM	<LDM	1,26
UN5	0,1297	0,0022	0,0074	<LDM	<LDM	<LDM	0,0037	0,0020	98563	705,0	<LDM	<LDM	<LDM	6,00	<LDM	<LDM	<LDM
UN6	0,1532	0,0022	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0020	190250	1758,3	165,33	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,61
UN7	0,1154	0,0016	0,0258	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0017	183250	1465,0	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,24
UN8	0,1989	<LDM	0,0040	<LDM	<LDM	<LDM	0,0030	0,0018	93889	826,1	140,89	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,24
UN9	0,1251	<LDM	0,0153	<LDM	<LDM	<LDM	0,0048	0,0017	137462	1877,7	100,00	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
UN10	0,1154	<LDM	0,0243	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0017	72680	1022,8	55,72	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Período Seco																	
UN1	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0201	<LDM	<LDM	0,0031	54823	161,8	40,45	<LDM	<LDM	9,15	8,17	2,57	0,38
UN2	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0117	<LDM	<LDM	0,0014	87635	471,6	24,02	17,54	17,94	14,40	8,96	<LDM	0,14
UN3	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0011	40226	225,1	14,77	7,91	41,04	12,84	24,06	0,82	0,58
UN4	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	201108	290,5	26,71	39,77	159,85	104,46	8,83	<LDM	0,51
UN5	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0010	26399	241,1	15,75	28,79	9,14	12,70	37,10	0,59	0,19
UN6	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0094	<LDM	<LDM	0,0010	101283	239,1	10,43	<LDM	22,92	33,33	<LDM	<LDM	<LDM
UN7	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	262237	428,4	96,14	1,29	135,67	80,06	0,98	<LDM	<LDM
UN8	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	276250	90,6	18,32	<LDM	<LDM	5,19	21,89	<LDM	<LDM
UN9	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	370529	146,1	32,19	6,25	<LDM	12,73	<LDM	<LDM	<LDM
UN10	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0010	452326	231,0	33,69	<LDM	73,61	10,77	22,26	<LDM	<LDM

Figura 12: Análise de Componentes Principais (Fator 1 x Fator 2) entre os parâmetros físico-químicos e os metais dissolvidos na água no período chuvoso (Preto) e Período seco (Vermelho)

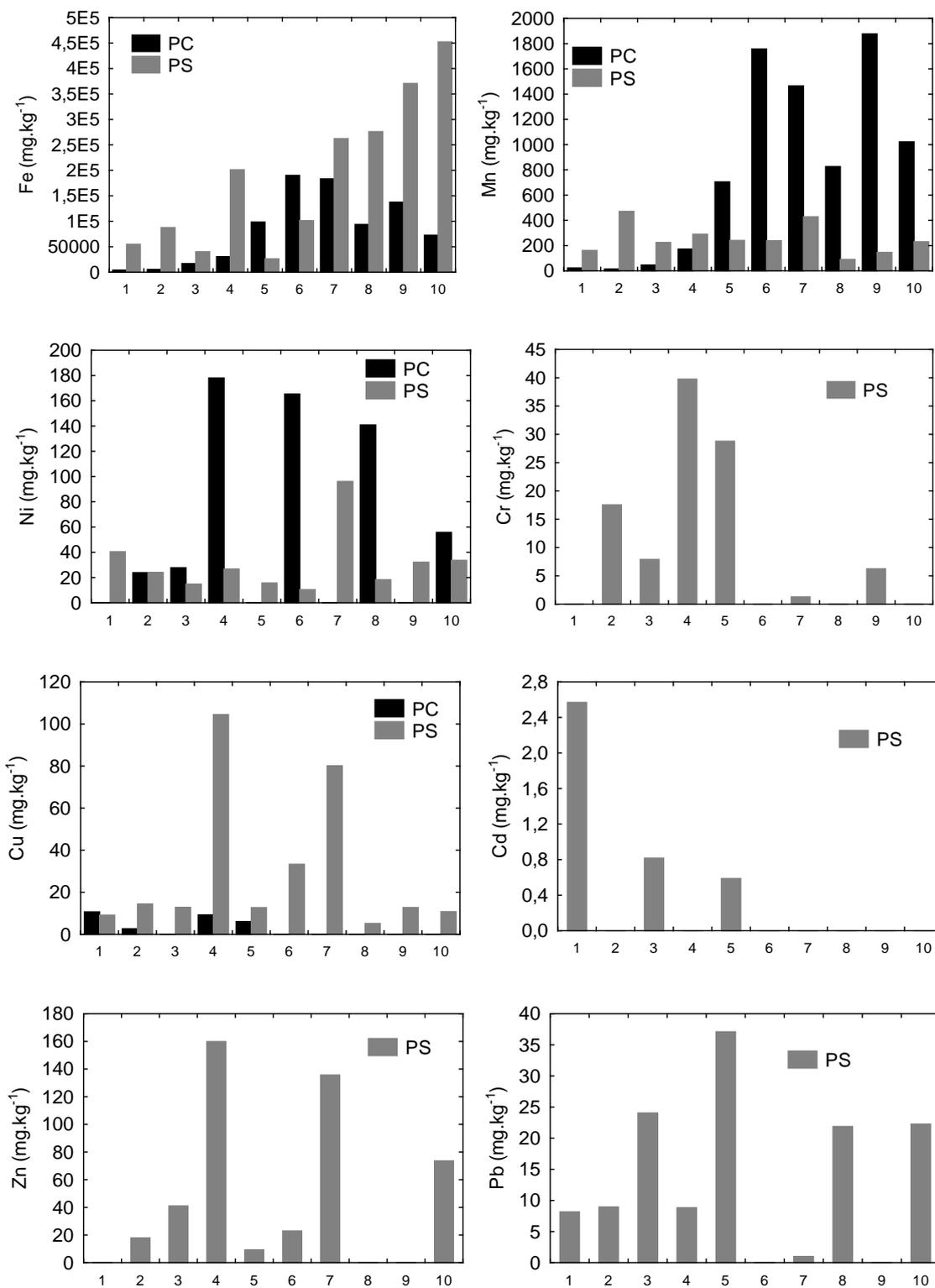


As concentrações dos metais no material particulado também apresentaram valores abaixo do LDM, principalmente no período chuvoso. Neste período, os elementos Cr, Zn, Pb e Cd não foram detectados e o Ni e o Cu, ocorreram pontualmente (Tabela 5). Em média, os elementos Mn e Ni apresentaram maiores concentrações durante o período chuvoso, enquanto os elementos Fe, Cr, Zn, Cu e Pb foram mais elevados no período seco (Tabela 5). As menores concentrações e menor ocorrência dos metais no período chuvoso podem estar atribuídas ao processo de diluição das águas, onde material particulado com menor concentração de metais é incorporado ao meio, enquanto maiores concentrações se devem provavelmente à acumulação dos metais no período de estiagem (CARVALHO et al., 1999). Além disso, as condições físico-químicas são mais favoráveis para adsorção dos metais no período seco. Os elementos Fe, Ni, Cr, Zn e Cu tiveram aumento significativo na estação UN4 (Figura 13) e pode ser uma provável fonte pontual de contaminantes, oriundas de um povoado localizado às margens do rio, chamado de Pedras do Una.

A distribuição dos metais no MPS ao longo do estuário não exibiu um padrão, ocorrendo de forma aleatória (Figura 13). A análise de variância mostrou que os metais Mn, Cr, Zn, Pb e Cu mostraram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as coletas (período chuvoso e seco), enquanto os metais Fe, Ni e Cd não apresentaram diferenças significativas. Observa-se que o elemento Fe apresenta concentrações menores no estuário inferior e tende a aumentar em direção ao estuário superior (Figura 13). A diminuição das concentrações de metais a jusante pode indicar uma alteração na natureza do material particulado, onde ocorre a mistura de material oriundo do rio com material de origem marinha, com granulometria maior e menor poder de adsorção e, conseqüentemente, menor teor de metais (ZWOLSMAN e VAN ECK, 1999). Além disso, a influência da salinidade

nestes pontos pode estar influenciando a diluição dos metais no material em suspensão (SYINU et al., 2012).

Figura 13: Distribuição dos metais no MPS ao longo do estuário do rio Una durante os períodos chuvoso (PC) e seco (PS), valores em mg.kg^{-1}

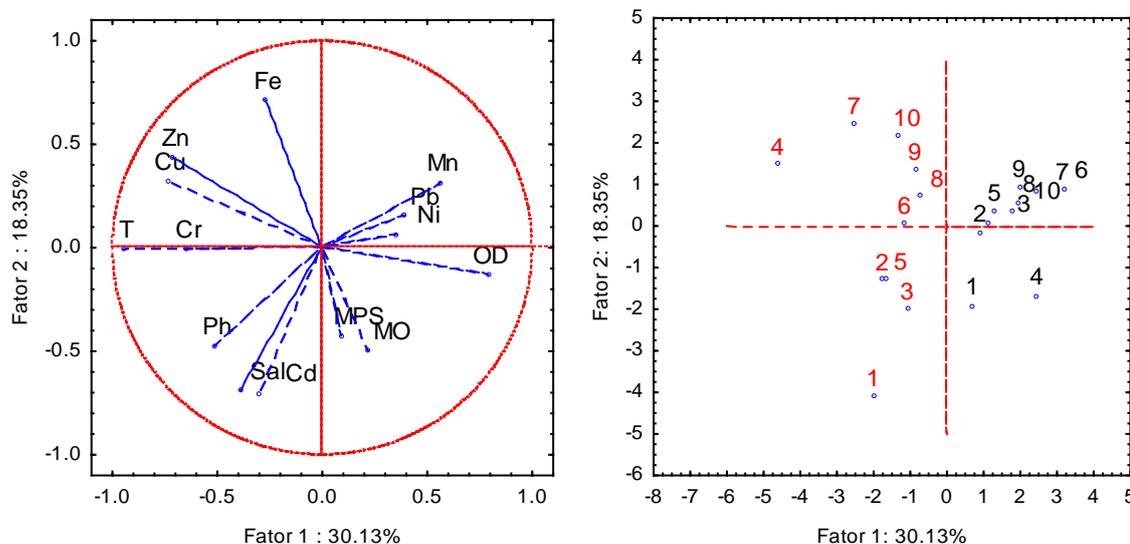


O Fe e Mn foram os que se apresentaram em maior concentração nos dois períodos de coleta (Tabela 5). Altos índices destes elementos são comumente associados à constituição litológica da bacia de drenagem que provoca alta concentração na forma particulada devido ao intemperismo das rochas. O mesmo comportamento já foi observado em outros estudos, como por exemplo, os resultados encontrados no rio Paraíba do Sul, por Gonçalves e Carvalho (2006). Embora a presença deste elemento não represente risco toxicológico à biota, os óxido-hidróxidos de Fe e Mn possuem um papel importante no ciclo dos metais no ambiente aquático (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984), principalmente no transporte destes elementos.

A Análise de Componentes Principais entre os metais no MPS e os parâmetros físico-químicos também separam os períodos de coleta (Figura 14). O primeiro componente principal (fator 1), que representa 30% da variância dos dados, separa o período chuvoso em função das maiores concentrações de OD e dos elementos Mn e Ni e o período seco, se agrupa devido às maiores concentrações dos demais metais (Zn, Cu, Cr, Pb e Fe) e pelos maiores valores de temperatura e do pH na água (Figura 14). Neste caso, o período seco representa um maior risco ambiental, visto que concentra maior quantidade de metais adsorvidos ao MPS, que estarão suscetíveis para dessorção na coluna de água caso ocorra mudanças nas condições físico-químicas da água. Além disso, a sedimentação deste material pode acarretar em maiores teores de metais para os sedimentos de fundo.

O segundo componente principal (fator 2) desta mesma análise, consegue separar algumas estações dentro do mesmo período em função de algumas características pontuais (Figura 14). No período chuvoso, as estações UN1 e UN4 se destacam pela alta concentração de MPS e de MO e pelas menores concentrações de metais (Figura 14). Apesar da MO aumentar a capacidade dos metais se adsorverem ao MPS, pois possuem uma alta capacidade de troca catiônica, não foi possível observar esta relação. No período seco, as estações próximas à foz possuem salinidades mais expressivas e se destacam pela ocorrência do Cd (Figura 14). Os pontos UN3 e UN5 apresentam picos de concentrações do Pb. A adsorção destes metais ao MPS pode estar sendo contribuída pela elevada condição de pH do meio nestes pontos (Figura 14). As estações a montante se separam principalmente em função da elevada concentração de Fe. Podemos observar correlação entre os elementos Zn e Cu, indicando possíveis fontes em comum entre eles (Figura 16). Da mesma forma que na primeira campanha, não houve correlação entre a MO e os metais.

Figura 14: Análise de Componentes Principais (Fator 1 x Fator 2) entre os parâmetros físico-químicos e os metais no MPS no período chuvoso (Preto) e Período seco (Vermelho)



Para avaliar a qualidade do ecossistema em função das concentrações dos metais dissolvidos na água foram adotados valores estabelecidos pela legislação CONAMA 357/05, que regulamenta e estabelece padrões de qualidade ambiental para os recursos hídricos no Brasil (CONAMA, 2005). Como não existem na legislação brasileira valores estabelecidos para avaliar o grau de contaminação em relação às concentrações de metais no MPS, foi utilizado os valores estabelecidos pelo CONAMA 344/04, para sedimentos a serem dragados (ambiente salino/salobro), e dados de sedimento estuarino utilizado pela CETESB (CETESB, 2001). Além disso, os resultados foram comparados com outros estuários da costa do Brasil.

Segundo os limites de tolerância adotados pela legislação CONAMA 357/05 para metais dissolvidos (Tabela 6), apenas no período chuvoso foram identificados níveis acima do padrão (Tabela 5). O Ni apresentou valores acima do estabelecido nas estações UN1, UN2, UN5 e UN7 e o Pb na estação UN3, indicando possíveis fontes pontuais de íons dissolvidos ou dessorção dos metais do MPS para água a partir de mudanças das condições físico-químicas. Contudo, de maneira geral, as concentrações mantiveram-se abaixo dos limites estabelecidos, indicando que a água do rio Una não apresenta índices de contaminação de elementos dissolvidos na água.

Em relação aos metais no MPS, pode-se observar que o Ni apresentou valores acima de todos os limites apresentados no período chuvoso e acima do TEL e N1 do Conama no período seco (Tabela 6). O TEL ("Threshold Effect Level") e o N1 do Conama indicam o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à biota, acima destes valores existe uma baixa probabilidade de efeitos nocivos; o PEL ("Probable Effect Level") e o N2 do Conama são os níveis acima dos quais é provável a ocorrência de efeitos adversos aos

organismos vivos. Observa-se que os limites utilizados pela CETESB apresentam valores mais rígidos em relação à legislação CONAMA. Os demais elementos apresentaram valores abaixo dos limites apresentados (Tabela 6).

Comparando os mesmos valores com o estuário do rio Subaé e do rio Paraguaçu, localizados dentro da Baía de Todos os Santos (BTS), na Bahia e com o estuário do rio Paraíba do Sul, no Rio de Janeiro, podemos considerar o estuário do Una com concentrações semelhantes ao do estuário do rio Paraguaçu, que dentre estes é o que apresenta o maior grau de conservação (Tabela 6). No entanto, o Ni apresentou teores mais elevados do que o rio Subaé, sendo este um dos estuários mais poluídos da BTS (HATJE et al., 2006). A fonte de Ni está associada principalmente aos efluentes industriais, contudo, é recorrente encontrá-lo também em esgotos e lixos domésticos (BAIRD, 2002), sendo esta a possível fonte de contaminação deste elemento no estuário do rio Una.

Tabela 6: Valores estabelecidos pelo CONAMA 357/05 para os metais dissolvidos (mg.L^{-1}), concentrações de metais no MPS (mg.kg^{-1}) em outros estuários do Brasil e limites TEL e PEL para sedimentos de ambiente salino/salobro utilizados pela CETESB (2001) e Nível 1 (N1) e Nível 2 (N2) estabelecidos pelo CONAMA 344/04 para sedimentos a serem dragados em ambientes de água salina/salobra

		Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Pb	Cd	Zn
CONAMA 357/05	CLASSE 1	0,3	0,1	0,025	0,05	0,005	0,01	0,005	0,09
RPS, BR ¹		72237	2141	-	67	68	-	-	286
RPS, BR ²		71615	1250	-	-	-	-	-	143
Rio Paraguaçu, BR ³		-	4130	33,4	10,2	11,6	19,9	0,61	46,6
Rio Subaé, BR ³		-	6027	22,3	13,6	38,9	125	3,47	212
CETESB (2001)	TEL	-	-	15,9	52,3	18,7	30,2	0,7	124
	PEL	-	-	42,8	160	108	112	4,21	271
CONAMA (344/04)	N1	-	-	20,9	81	34	46,7	1,2	150
	N2	-	-	51,6	370	270	218	9,6	410
Rio Una (Chuvoso)		83362	791	65,7	<LDM	2,86	<LDM	<LDM	<LDM
Rio Una (Seco)		187281	252	31,2	10,2	29,6	13,2	0,4	46,0

¹(RPS – Rio Paraíba do Sul-BR - Carvalho et al., 1999); ² (RPS – Rio Paraíba do Sul-BR - Carvalho e Gonçalves, 2006); ³ (Hatje et al., 2009); * Presente estudo

4.3.3 Metais no sedimento de fundo

4.3.3.1 Características do sedimento

A granulometria das amostras no período chuvoso apresentou deposição de sedimentos silte, argila e areia muito fina em maiores proporções a jusante (UN1, UN2, UN3), aumentando a granulometria no meio do estuário (UN4, UN5, UN6) e diminuindo

novamente a montante (UN7, UN8, UN10) (Tabela 7). Este comportamento é resultado da hidrodinâmica do ambiente, onde possivelmente a corrente de maré empurra os sedimentos mais grosseiros para dentro do estuário e o fluxo do rio (em período de alta vazão) empurra-os para fora. A deposição dos finos deve ocorrer na maré baixa na saída do estuário e na parte interna.

A granulometria no período seco apresentou uma maior seleção dos grãos, onde em 80% das estações prevaleceram a fração areia fina (Tabela 7). Nas estações UN4 e UN5 a fração areia grossa foi o maior constituinte (Tabela 7). As frações silte ocorreram principalmente nas estações UN1 e UN5, bem como as argilas. Os resultados mostram que a areia (> 63µm) foi o componente principal de todas as amostras de sedimento, dominando mais de 90% das amostras. A dominância da fração areia pode ser resultado de um alto nível de energia no estuário, dando a área de deposição características de um ambiente de praia.

Tabela 7: Distribuição do tamanho dos grãos ao longo do estuário do rio Una e características químicas nos períodos chuvoso e seco. (AG – Areia Grossa; AM – Areia Média; AF – Areia Fina; AMF – Areia Muito Fina; NT – Nitrogênio Total; CO – Carbono Orgânico)

	% AG	% AM	% AF	% AMF	% Silte	% Argila	NT %	CO %
Período Chuvoso								
UN1	0,2	0,0	0,0	25,1	73,6	1,1	21,62	1,20
UN2	1,2	7,9	81,1	6,1	3,7	0,0	0,38	2,58
UN3	27,0	9,1	53,9	5,9	4,1	0,0	0,12	2,51
UN4	58,8	4,8	30,8	3,2	2,3	0,1	-	-
UN5	90,6	0,5	7,8	0,4	0,5	0,2	0,04	2,71
UN6	49,8	5,8	38,7	3,3	2,4	0,0	0,14	2,66
UN7	40,0	0,0	33,5	14,6	11,8	0,1	0,15	2,62
UN8	18,8	10,3	62,0	6,2	2,7	0,0	0,23	2,55
UN9	50,0	4,6	37,0	5,4	3,0	0,0	0,30	2,57
UN10	38,2	5,6	45,7	6,6	3,8	0,0	0,27	2,53
Período Seco								
UN1	2,3	0,4	63,5	13,4	20,3	0,1	8,64	2,62
UN2	2,3	7,7	81,0	4,6	4,4	0,0	1,39	0,26
UN3	11,3	11,0	69,7	5,3	2,7	0,0	1,93	0,23
UN4	61,6	4,4	30,4	1,7	1,9	0,0	0,45	0,12
UN5	54,9	0,0	8,4	13,2	23,4	0,1	10,21	2,21
UN6	0,8	14,4	77,9	4,6	2,3	0,0	1,22	0,15
UN7	0,1	14,2	78,4	4,9	2,4	0,0	1,13	0,11
UN8	13,7	10,9	65,9	6,6	2,9	0,0	1,59	0,19
UN9	12,3	11,4	65,5	7,0	3,7	0,0	3,51	0,09
UN10	41,9	4,6	47,7	3,6	2,2	0,0	3,87	0,25

No período chuvoso os níveis médios de CO (Carbono Orgânico) nos sedimentos analisados variaram entre 1,2% até 2,7% (Tabela 7). A média ficou em 2,2%, pois todas as estações, com exceção de UN1, exibiram valores relativamente constantes (Tabela 7). Em comparação, no período seco os níveis variaram entre 0,1% até 2,6% (Tabela 7). Estudos anteriores revelaram que níveis mais elevados de CO (> 3,0%) são tipicamente associados aos sedimentos finos e níveis mais baixos a sedimentos grosseiros (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984). A concentração relativamente mais elevada no período chuvoso pode estar relacionada à decomposição de material proveniente dos manguezais que possivelmente foram carregados pelas chuvas (LIAO, 1990). O Nitrogênio Total variou entre 0,0% até 2,6% no período chuvoso e 0,45% até 10,21% no período seco (Tabela 7).

4.3.3.2 Distribuição dos metais no sedimento

Variações nos níveis das concentrações dos diferentes elementos determinados no sedimento de fundo do estuário do rio Una estão ilustradas na Tabela 8 e representadas na Figura 15. No presente estudo, o Fe foi o elemento encontrado em maiores concentrações no sedimento nas duas campanhas de coleta, seguido do Mn. As concentrações de Ni e Pb foram registradas em maiores teores no período chuvoso e as concentrações dos elementos Fe, Mn, Cr, Zn, Cu e Cd foram maiores no período seco.

Altos níveis de Ni e Pb no período chuvoso pode sugerir influência da precipitação como um parâmetro importante no enriquecimento de metais para o estuário (Tabela 8), no entanto, a distribuição mostra variabilidade entre as estações de amostragem (Figura 15). No período seco, a maior capacidade de deposição de MPS contribui para maiores índices de metais, visto que as concentrações dos elementos no MPS foram maiores no período seco do que no chuvoso. No entanto, possivelmente, as diferenças entre concentrações de metais nos dois períodos de coleta ocorrem devido à própria dinâmica sedimentar local e heterogeneidade espacial.

A distribuição dos elementos ao longo do estuário apresentou alta variabilidade (Figura 15). Observa-se que, principalmente na estação UN2, foram encontradas elevadas concentrações de metais durante os dois períodos de coleta. No entanto, nenhuma fonte potencial foi localizada neste local. Além disso, não se trata de um ponto com altos índices de MO (período seco) e de sedimentos finos, sugerindo que possivelmente, ocorrem entrada e acumulação de metais no sedimento de fundo oriundos de fontes externas.

Tabela 8: Concentração de metais no sedimento de fundo (mg.kg⁻¹) no estuário do rio Una

	Fe	Mn	Ni	Cr	Zn	Cu	Pb	Cd
Período chuvoso								
UN1	1528,83	14,10	4,17	2,34	< LDM	< LDM	0,85	< LDM
UN2	17597,16	123,15	10,75	19,67	< LDM	< LDM	8,22	0,02
UN3	1746,76	10,33	1,94	< LDM	< LDM	< LDM	0,57	< LDM
UN4	1040,04	17,43	5,62	1,02	< LDM	< LDM	0,46	0,03
UN5	1157,12	25,42	4,28	0,29	< LDM	< LDM	0,31	0,03
UN6	561,61	1,83	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,51	0,05
UN7	1212,83	6,86	< LDM	0,11	< LDM	< LDM	0,47	0,03
UN8	532,49	10,45	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,25	0,01
UN9	925,75	11,14	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,46	0,01
UN10	1850,43	48,85	< LDM	2,66	< LDM	< LDM	0,73	0,01
Período Seco								
UN1	1505,34	21,92	0,68	2,15	9,17	0,41	0,83	0,39
UN2	7241,09	62,03	3,03	9,57	15,69	2,34	2,50	0,56
UN3	1430,48	15,47	0,18	1,49	5,82	0,18	1,14	0,46
UN4	1651,25	6,33	0,16	0,99	2,31	0,08	0,50	0,44
UN5	3440,94	27,95	1,12	4,02	7,94	0,87	1,38	0,49
UN6	1087,72	2,80	< LDM	1,51	7,92	0,43	0,80	0,38
UN7	1060,95	9,46	< LDM	0,98	4,65	0,06	0,66	0,43
UN8	1641,12	118,52	0,02	2,00	12,38	0,89	< LDM	0,49
UN9	4062,48	67,93	0,38	2,80	14,76	1,13	< LDM	0,48
UN10	5808,78	197,89	0,70	4,32	12,33	1,80	< LDM	0,53

A análise de componentes principais aplicada aos dados das duas campanhas não separa completamente as coletas no período chuvoso do período seco (Figura 16). Contudo, pode-se observar que o período seco está mais influenciado pelos metais Cd, Zn e Cu, presentes em maior proporção neste período (Figura 15), enquanto, a estação chuvosa foi representada principalmente pela granulometria, composta majoritariamente de areia grossa. As estações UN1 e UN2 no período chuvoso se separam por apresentarem características diferenciadas em relação às demais. Em UN1 as concentrações de sedimento fino e MO são elevadas, entretanto, as concentrações dos metais são baixas, diferente da estação UN2, que apresentou elevadas concentrações de Fe, Cr, Pb, Ni e Mn, observado também, em menor proporção, no período seco.

Figura 15: Distribuição dos metais no sedimento de fundo ao longo do estuário do rio Una

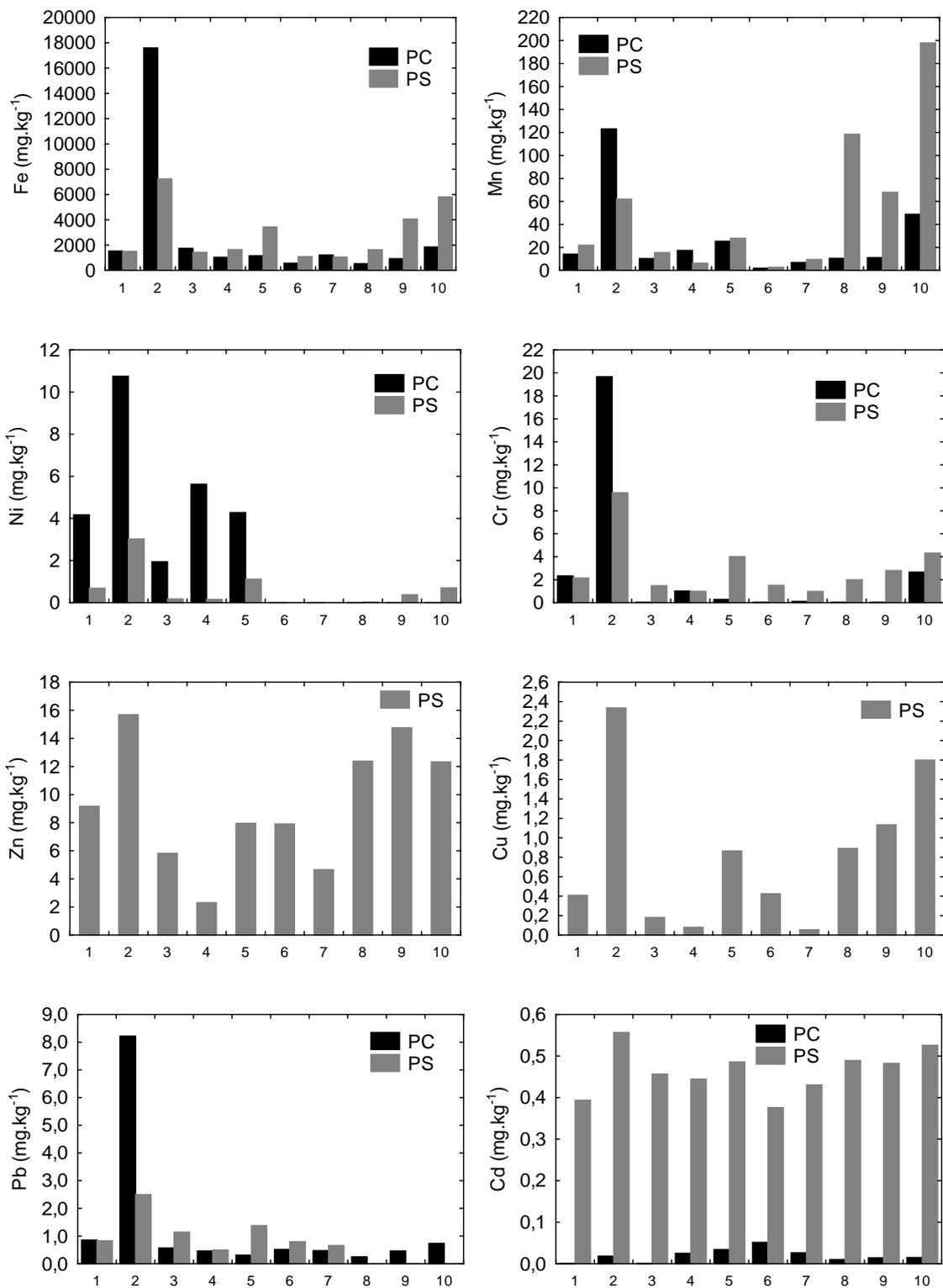
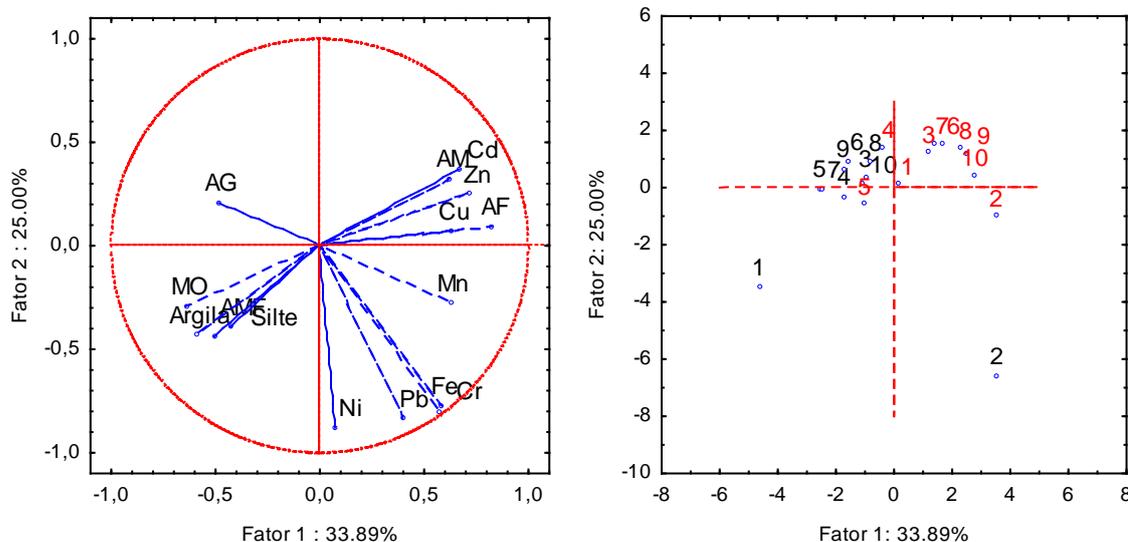


Figura 16: Análise de Componentes Principais entre os metais e os parâmetros analisados no sedimento de fundo durante o período chuvoso (preto) e o período seco (vermelho)



Para avaliar as correlações existentes entre os elementos e os parâmetros analisados nos períodos de coleta, foi excluída a estação UN2, devido aos valores extremos encontrados neste ponto. O coeficiente da correlação de Pearson calculado para o período chuvoso apresentou baixas correlações dos metais entre si, mostrando apenas correlação significativa entre Pb-Cr, Pb-Fe e Mn-Cr, contudo, apenas o Pb apresentou correlação significativa com as frações finas do sedimento (Silte) e apenas Cd apresentou correlações com a MO (Tabela 9). Estes resultados revelam que a presença dos metais no período chuvoso não é controlada pelo tamanho dos grãos ou pelo conteúdo de matéria orgânica.

No período seco, a matéria orgânica também não representa o mais importante carreador geoquímico, onde apenas o Ni indicou correlação com os seus níveis (Tabela 9). Entretanto, a maior parte dos metais esteve correlacionada com o Mn (Cu, Zn, Cd e Pb) e com o Fe (Cr, Cu e Cd), sugerindo a possibilidade dos óxido-hidróxidos de Fe e Mn serem os carreadores preferenciais dos metais neste período e que a abundância e distribuição dos mesmos sejam controladas principalmente por estes fatores (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984; BAPTISTA et al, 2000). Além disso, a forte relação entre Ni e Cr, Zn e Cu, Cr e Cu e Cu e Cd, sugere fontes similares ou comuns e/ou semelhantes mecanismos de enriquecimento para estes metais (Tabela 10).

Tabela 9: Matriz do Coeficiente de Correlação Pearson entre os metais e os parâmetros analisados no sedimento no período chuvoso

	NT	MO	Ni	Mn	Fe	Cr	Pb	Cd	AG	AM	AF	AMF	Silte	Argila
NT	1,00													
MO	-0,10	1,00												
Ni	0,38	0,54	1,00											
Mn	-0,06	-0,13	0,10	1,00										
Fe	0,28	-0,42	0,21	0,59	1,00									
Cr	0,57	-0,17	0,27	0,71	0,62	1,00								
Pb	0,68	-0,35	0,10	0,29	0,69	0,78	1,00							
Cd	-0,44	0,77	-0,08	-0,17	-0,54	-0,34	-0,37	1,00						
AG	-0,61	0,72	0,22	0,18	-0,22	-0,34	-0,55	0,68	1,00					
AM	-0,45	-0,50	-0,36	-0,06	-0,20	-0,27	-0,28	-0,22	-0,24	1,00				
AF	-0,64	-0,57	-0,65	-0,07	-0,18	-0,36	-0,33	-0,13	-0,20	0,88	1,00			
AMF	0,86	-0,32	0,07	-0,14	0,34	0,48	0,67	-0,49	-0,75	-0,47	-0,42	1,00		
Silte	0,99	-0,13	0,33	-0,09	0,31	0,56	0,70	-0,44	-0,64	-0,49	-0,62	0,92	1,00	
Argila	0,99	0,01	0,47	-0,01	0,30	0,58	0,64	-0,38	-0,49	-0,56	-0,74	0,83	0,98	1,00

AG (Areia Grossa); AM (Areia Média); AMF (Areia Muito Fina); AF (Areia Fina); NT (Nitrogênio Total); CO (Carbono Orgânico).

Tabela 10: Matriz do Coeficiente de Correlação Pearson entre os metais e os parâmetros analisados no sedimento no período seco

	NT	MO	Ni	Mn	Fe	Cr	Zn	Cu	Pb	Cd	AG	AM	AF	AMF	Silte	Argila
NT	1,00															
MO	0,93	1,00														
Ni	0,82	0,76	1,00													
Mn	0,15	-0,10	0,23	1,00												
Fe	0,55	0,25	0,62	0,76	1,00											
Cr	0,78	0,57	0,83	0,66	0,89	1,00										
Zn	0,24	-0,05	0,25	0,69	0,61	0,62	1,00									
Cu	0,46	0,16	0,49	0,89	0,91	0,88	0,82	1,00								
Pb	0,37	0,59	0,30	-0,70	-0,41	-0,11	-0,59	-0,54	1,00							
Cd	0,48	0,26	0,37	0,76	0,77	0,66	0,46	0,73	-0,43	1,00						
AG	0,49	0,51	0,49	0,20	0,46	0,42	-0,22	0,25	0,05	0,52	1,00					
AM	-0,50	-0,57	-0,84	-0,12	-0,35	-0,53	0,03	-0,23	-0,27	-0,20	-0,63	1,00				
AF	-0,72	-0,77	-0,71	-0,07	-0,42	-0,53	0,16	-0,23	-0,28	-0,43	-0,92	0,78	1,00			
AMF	0,57	0,63	0,68	-0,16	0,02	0,39	0,26	0,07	0,46	-0,10	-0,10	-0,56	-0,28	1,00		
Silte	0,64	0,75	0,80	-0,22	0,06	0,43	0,03	0,02	0,58	-0,11	0,18	-0,76	-0,53	0,94	1,00	
Argila	0,46	0,60	0,73	-0,22	-0,03	0,33	0,01	-0,04	0,52	-0,21	0,09	-0,77	-0,43	0,92	0,97	1,00

AG (Areia Grossa); AM (Areia Média); AMF (Areia Muito Fina); AF (Areia Fina); NT (Nitrogênio Total); CO (Carbono Orgânico).

Infelizmente a ausência de trabalhos anteriores e de níveis de background da área de estudo dificulta a identificação das contribuições antrópicas dos níveis de metais neste ambiente em relação às contribuições naturais, além disso, a ausência de dados mineralógicos também prejudica a interpretação dos dados em relação aos aportes oriundos da litologia dos sedimentos.

Para verificar os níveis de metais em relação à contaminação e toxicidade, os níveis foram comparados com os limites utilizados pela CETESB (2001) para sedimentos de ambientes de águas salino/salobro (Tabela 11). O TEL ("Threshold Effect Level") se refere

ao nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à biota; o PEL ("Probable Effect Level") é o nível acima do qual é provável a ocorrência de efeitos adversos aos organismos vivos e a faixa entre o TEL e PEL representa uma possível ocorrência de efeitos nocivos à comunidade biológica. Além disso, os resultados também foram comparados aos critérios adotados pelo CONAMA Resolução 344/04, que define dois níveis de classificação dos sedimentos de águas salinas e salobras a serem dragadas (Tabela 11). O Nível 1 (N1), que define limiar acima do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota e o Nível 2 (N2), limite acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à comunidade biológica.

Tabela 11: Limites TEL ("Threshold Effect Level") e PEL ("Probable Effect Level") para sedimentos de ambiente salino/salobro utilizados pela CETESB (2001) e Nível 1 - N1 (Baixa probabilidade de efeitos adversos à biota) e Nível 2 – N2 (Provável efeito adverso à biota) estabelecidos pelo CONAMA 344/04 para sedimentos a serem dragados em ambientes de água salino/salobro.

Elemento	TEL (mg.kg ⁻¹)	PEL (mg.kg ⁻¹)	N1 (mg.kg ⁻¹)	N2 (mg.kg ⁻¹)
Cd	0,7	4,21	1,2	9,6
Cr	52,3	160	81	370
Ni	15,9	42,8	20,9	51,6
Pb	30,2	112	46,7	218
Zn	124	271	150	410
Cu	18,7	108	34	270

Portanto, considerando os limites definidos (Tabela 11) e os resultados obtidos (Tabela 8), o sedimento do estuário do rio Una apresenta condições ambientais normais, abaixo dos limites estabelecidos pela legislação CONAMA (344/04) e pela CETESB (2001), indicando improváveis efeitos adversos à biota para os elementos analisados.

4.4 CONCLUSÃO

As condições físico-químicas no estuário do rio Una variaram significativamente entre os períodos de coleta em função da precipitação, apresentando menor pH e maior concentração de OD no período chuvoso. Os metais dissolvidos apresentaram baixas concentrações, muitas vezes não alcançando o LDM, principalmente no período seco, possivelmente devido aos níveis de pH básico, que contribuem para maior adsorção dos metais ao MPS.

Os metais no MPS, por sua vez, também apresentaram níveis abaixo dos LDM, principalmente no período chuvoso. Estes resultados podem ser atribuídos à lixiviação dos

metais disponibilizados pelo intemperismo, no período chuvoso, e entrada de material particulado "lavado"; enquanto, no seco há adsorção dos metais a estas partículas. Além disso, as condições físico-químicas são favoráveis para maior adsorção dos metais no período seco.

A estatística multivariada demonstrou que os metais associados ao MPS tiveram correlações principalmente aos elementos Fe e Mn, indicando, que estes foram os principais responsáveis pela abundância e distribuição dos metais neste compartimento. As concentrações de MO, por sua vez, não indicaram correlação significativa com os níveis de metais.

Em relação à qualidade do ecossistema, os níveis de metais dissolvidos apresentaram valores acima do estabelecido pelo CONAMA (357/05) nas estações UN1, UN2, UN5 e UN7 no período chuvoso, e o Pb na estação UN3, indicando possíveis fontes pontuais de íons dissolvidos ou dessorção dos metais do MPS para água a partir de mudanças das condições físico-químicas. Para os metais no MPS, o Ni apresentou teores acima de todos os limites estabelecidos, no período chuvoso, e acima do TEL, estabelecido pela CETESB e do Nível 1, do CONAMA (344/04) no período seco, indicando níveis prejudiciais para os organismos vivos.

A granulometria dos sedimentos também variou entre os períodos. No período chuvoso, as amostras indicaram maior energia no sistema, com sedimentos finos a jusante e a montante e no estuário médio maior deposição de areia grossa. No período seco, a granulometria foi mais homogênea, onde em 80% das amostras predominou areia fina. Os metais no sedimento foram mais abundantes no período seco, no entanto os níveis de Ni e Pb foram maiores no período chuvoso.

As análises estatísticas não demonstraram relações positivas entre os metais e a granulometria fina do sedimento. Além disso, a matéria orgânica também não representou um importante carreador geoquímico de metais neste ecossistema. Contudo, a MO e os sedimentos finos indicaram fortes correlações positivas. No mesmo teste estatístico, foi possível identificar que no período seco as concentrações dos metais no MPS estiveram associadas principalmente aos metais Fe e Mn, sugerindo que a adsorção dos mesmos esteja sendo controladas principalmente pela formação de óxido-hidróxidos de Fe e Mn.

Os valores de metais no sedimento, no entanto, não ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação CONAMA (344/04) e do CETESB (2001).

Portanto, visto que as concentrações dos metais no MPS foram maiores que ambos, sedimento e dissolvido, pode-se inferir que o transporte para áreas adjacentes ocorre majoritariamente através dos metais adsorvidos ao MPS.

4.5 REFERÊNCIAS

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington: Port City Press.cap.1:34-38p. 2001.

ASPILA, K. I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. **Analyst**, v. 101, p. 187-197, 1976.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**.v.11, n. 2, 1992.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Elements in Water by ICP-MS**. Philadelphia, ASTM, 1996. BAEYENS, W., LEERMAKERS, M., DE GIETER, M, NGUYEN, H.L., PARMENTIER, K., PANUTRAKUL, S., ELSKENS, M. Overview of trace metal contamination in the Scheldt estuary and effect of regulatory measures. **Hydrobiologia**, v. 540, p. 141–154, 2005.

BAEYENS, W.; ELSKENS, M.; GILLAIN, G.; GOEYENS, L. Biogeochemical behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary during the period 1981–1983. **Hydrobiologia**, v. 366, p. 15–43, 1998.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BELTRAME, M.O.; DE MARCO, S.G.; MARCOVECCHIO, J.E. Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 85, p. 45-56, 2009.

CAÇADOR, I.; VALE, C.; CATARINO, F. Accumulation of Zn, Pb, Cu and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v.42, p. 393-403, 1996.

CARMAN C.M.; LI, X-D.; ZHANG, G.; WAI, O.W.H; LI, Y-S. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. **Environmental Pollution**, v.147, p. 311-323, 2007.

CARVALHO, C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B. Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River, R.J., Brazil. **Environmental Geology**, v. 37, n. 4, p. 297-302, 1999.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F. Assessing sediment contamination in estuaries. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 20, p. 3-22, 2001.

CHESTER, R. **Marine Geochemistry**. Unwin Hyman, Boston, USA. p. 698, 1990.

DE PAULA, F. C. F.; SILVA, D. M. L.; SOUZA, C. M. Tipologias hidroquímicas das bacias hidrográficas do leste da Bahia. **Revista Virtual Química**, 2012.

DUARTE, B.; CAÇADOR, I. Particulate metal distribution in Tagus estuary (Portugal) during a flood episode. **Marine Pollution Bulletin**, v.64, p. 2109-2116, 2012.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de análises químicas para avaliação de fertilidade do solo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p. 212. 1997.

ESSIEN, J.P.; ANTAI, S.P.; OLIJARE, A.A. Distribution, Seasonal Variations and Ecotoxicological Significance of Heavy Metals in Sediments of Cross River Estuary Mangrove Swamp. **Water Air Soil Pollut**, v. 197, p. 91-105, 2009.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 1ªed. 1998.

FÖRSTNER U.; WITTMANN G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2. ed. Berlin: Springer Verlag, 486p; 1983.

FUNG, C.N.; LAM, J.C.W.; ZHENG, G.J.; CONNELL, D.W.; MONIRITH, I.; TANABE, S.; RICHARDSON, B.J.; LAM, P.K.S. Mussel-based monitoring of trace metal and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis*. **Environmental pollution**, v.127, p. 203-216, 2004.

GARLIPP, A.B.; RAMOS C.A.; SILVA, E.; AMARO, V.E. Concentração de elementos maiores e traços no material particulado em suspensão do estuário de Curimataú, Nordeste do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 22, n.3, p. 189-200, 2008.

GONÇALVES, G.M.; CARVALHO, C.E.V. Particulate Heavy Metal Dynamics in a Tropical Estuary Under Distinct River Discharge and Tidal Regimes, Southeastern, Brazil. **Journal of Coastal Research**. v. 39, p. 1032-1035, 2006.

GRECCO, L.E.; GÓMEZ, E.A.; BOTTÉ, S.E.; MARCOS, A.O.; MARCOVECCHIO, J.E.; CUADRADO, D.G. Natural and anthropogenic heavy metals in estuarine cohesive sediments: geochemistry and bioavailability. **Ocean Dynamics**, v.61, p. 285–293, 2011.

HART, B.T.; HINES, T. **Trace elements in rivers**. In: Salbu, B., Steinnes, E. (Eds.), Trace Elements in Natural Waters. CRC Press, Boca Raton, FL. 1995.

HATJE, V.; APTE, S.C.; HALES, L.T.; BIRCH, G.F. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, p. 719–730, 2003.

HATJE, V.; BARROS, F. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 2603-2614. 2012.

HATJE, V.; BARROS, F.C.R.; RIATTO, V.B. Teores e fluxos de metais traço associados ao material particulado em suspensão dos principais tributários da Baía de Todos os Santos. **III Simpósio Brasileiro de Oceanografia**, São Paulo, 2006.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUZA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos - São Vicente. **Química Nova**, v.31, n.1, p. 10-19, 2008.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. 2012. **Gráficos meteorológicos**. Disponível em: <www.inmet.gov.br>. Acesso em: 07 fev. 2013.

KOSHIKAWA, M.K.; TAKAMATSU, T.; TAKADA, J.; ZHU, M.; XU, B.; CHEN, Z.; MURAKAMI, S.; XU, K.; WATANABE, M. Distributions of dissolved and particulate elements in the Yangtze estuary in 1997e2002: Background data before the closure of the Three Gorges Dam. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.71, p. 26-36, 2007.

LIAO, J.F. The chemical properties of the mangrove Solonchak in the northeast part of Hainan Island. **Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni**, v.9, n.4, p. 67-72, 1990.

MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v.144, p. 289-302, 1994.

MIRANDA, L.B.; BÉRGAMO, A.L.; SILVA, C.A.S. Dynamics of a tropical estuary: Curimataú River, NE Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 697-701, 2006

NIENCHESKI, L.E.; WINDOM, H.L.; SMITH, R. Distribution of Particulate Trace Metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v.28, n.2, p. 96-102, 1994.

OUSEPH, P.P. Dissolved and particulate trace metals in the Cochin Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v.24, n.4, p. 186-192, 1992.

OWENS, R.E., BALLS, P.W. Dissolved Trace Metals in the Tay Estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.44, p. 421–434, 1997.

PAN, K.; WANG, W-X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. **Science of the Total Environment**, v.421–422, p. 3-16, 2012.

PERH-BA. **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado da Bahia**. Relatório Final da Etapa 1 – Diagnóstico e Regionalização. Governo do Estado da Bahia. Secretaria de Infra-Estrutura (SEINFRA). Salvador/BA: 2003. Disponível em: <http://biblioteca.inga.ba.gov.br>

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metal in the hydrocycle**. Berlin: Springer Verlag, 349p. 1984.

SANTOS, P. S.; MARQUES, A. C.; ARAÚJO, M. Remanescentes da vegetação litorânea na região Sudeste da Bahia – municípios de Una e Canavieiras. GIS BRASIL 2002 – **2ª mostra do talento científico** – Curitiba. 2002.

SAVE Brasil, IESB e BirdLife International. **Complexo de Serra das Lontras e Una, Bahia**: elementos naturais e aspectos de sua conservação. São Paulo: SAVE Brasil. 2009. 60 p.

STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analysis**. Ottawa: Bulletin Fisheries Research Board of Canada, 1972. 167 p.

SYINU, R.; RAO, P.V.; KESSARKAR, P.M.; RAO, T.G. Temporal and spatial variability of trace metals in suspended matter of the Mandovi estuary, central west coast of India. **Environmental Earth Science**, v. 65, p. 752-739, 2012.

TURNER, A.; MILLWARD, G. E.; BALE, A. J.; MORRIS, A. W. Application of the KD concept to the study of trace metal removal and desorption during estuarine mixing. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 36, p. 1–13, 1993.

TURNER, A.; MILLWARD, G.E. Suspended Particles: Their Role in Estuarine Biogeochemical Cycles. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v.55, p. 857-883, 2002.

UNDERWOOD, G.J.C.; KROMKAMP, J. Primary production by phytoplankton and microphytobenthos in estuaries. **Advanced Ecology Research**, v.29, p. 3–153, 1999.

VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. **Science of Total Environment**, v. 407, p. 853–868. 2009.

WALKLEY, A.; BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Science**, v. 63, p. 251-263, 1934.

YABE, M.J.S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v.21, n.5, p. 551-556, 1998.

YUE CHE; QING HE; WEI-QING LIN. The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 123–131, 2003.

ZWOLSMAN, J. J. G.; VAN ECK, G. T. M. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt Estuary, southwest Netherlands. **Marine Chemistry**, v. 66, p. 91-111, 1999.

5 GEOQUÍMICA DE METAIS E AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO NO ESTUÁRIO RIO PARDO, SUL DA BAHIA, BRASIL

RESUMO

As concentrações de metais (Fe, Mn, Ni, Zn, Cr, Cu, Pb e Cd) dissolvidos na água, no material particulado em suspensão e nos sedimentos de fundo foram determinadas no estuário do rio Pardo, por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, com o intuito de avaliar a qualidade do ecossistema, o particionamento entre os compartimentos e os efeitos das diferenças temporais da pluviosidade nos processos geoquímicos neste ecossistema tropical. Os valores máximos e a maior quantidade de metais dissolvidos ocorreram no período chuvoso, devido às condições físico-químicas favoráveis encontradas, possivelmente ligadas à dessorção dos metais da fase particulada para a fase dissolvida em condições de baixo pH. Os elementos Fe, Ni e Cu apresentaram valores acima do estabelecido pelo CONAMA 357/05, no período chuvoso e o Cd no período seco. Os metais no material particulado em suspensão comportaram-se de maneira contrária, as maiores concentrações ocorreram no período seco, ligadas à acumulação dos metais no período de menor vazão e às condições básicas do meio. Os metais estudados mostraram-se fortemente acumulados às partículas em suspensão, onde as concentrações registradas foram mais altas que o dissolvido e nos sedimentos de fundo em ambos os períodos de coleta, sendo, portanto, a principal forma de transporte para áreas adjacentes. O sedimento de fundo exibiu condições ambientais satisfatórias e não apresentou risco de contaminação para biota.

Palavras-Chaves: Água, Material Particulado em Suspensão, sedimento, metais, ICPOES.

5.1 INTRODUÇÃO

As áreas costeiras e estuarinas estão entre as regiões mais importantes e habitadas do planeta e tornaram-se receptores finais dos poluentes antropogênicos. A entrada de substâncias químicas tóxicas nestas regiões pode resultar em efeitos deletérios aos organismos vivos, degradação dos ecossistemas e possível contaminação de seres humanos (FUNG et al., 2004; PAN; WANG, 2012).

Os metais são constituintes naturais do meio ambiente e variam em concentrações em todas as regiões geográficas. Diferente dos poluentes orgânicos, os metais não são degradáveis e tendem a acumular-se no ambiente, tornando-se preocupantes devido à capacidade dos organismos reterem metais em seus tecidos. Mesmo quando os níveis desses compostos estão abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação, há grandes riscos de incorporação dentro da cadeia trófica (CAMPOS et al., 2002).

Variações hidrodinâmicas e das condições físico-químicas da água, especialmente em áreas estuarinas, determinam as taxas de transferência do metal entre as fases dissolvida, particulada e a deposição para o sedimento (BAEYER et al., 1998). O material

particulado em suspensão atua de forma eficiente incorporando metais da coluna d'água e constituem o veículo principal para o seu transporte em ambientes costeiros (ZONTA et al., 1994; ZWOLSMAN; VAN ECK, 1999; BIBBY; WEBSTER-BROWN, 2006; ALQUEZAR et al., 2007).

O sedimento de fundo reflete os efeitos da poluição proveniente de diferentes fontes e constitui uma referência para os estudos de contaminação (FÖRSTNER; WITTMANN, 1981; FÖRSTNER; SCHOER, 1984; HORTELLANI et al, 2008). Além disso, funciona como uma fonte potencial de poluentes para a coluna d'água através da ressuspensão e redistribuição dos metais devido a processos naturais e/ou antropogênicos (ESSIEN et al., 2008).

A área objeto deste estudo compreende o estuário do rio Pardo, localizado no sul do Estado da Bahia, na cidade de Canavieiras, Brasil. Possui extensa área de manguezal em suas margens que corresponde a cerca de 7404 ha. O clima caracteriza-se como quente e úmido e a taxa pluviométrica está acima de 1600 mm/ano (BAHIA, 1997), características de um ambiente tropical.

Os impactos de poluição neste domínio são provocados, principalmente, pelas atividades pastoris e agrícolas, ocupação irregular e mau uso do solo, lançamento de esgotos e lixo doméstico, tanto às margens como dentro do próprio rio. A região também vem sendo pressionada por atividades ligadas à carcinicultura, exploração petrolífera e silvicultura, que estão afetando diretamente os ambientes litorâneos (FARIAS, 2007).

O conhecimento da partição dos metais entre os compartimentos ambientais é importante para compreensão dos processos geoquímicos e do destino dos metais no ambiente (YUE CHE et al., 2003). Neste contexto, o principal objetivo deste estudo é caracterizar a abundância e a distribuição dos metais dissolvidos, no material particulado e no sedimento de fundo no estuário do rio Pardo e os efeitos das variações sazonais nos processos geoquímicos. Estas informações seriam uma ferramenta útil para uma gestão efetiva e para o controle natural da área, em relação à entrada de metais na região.

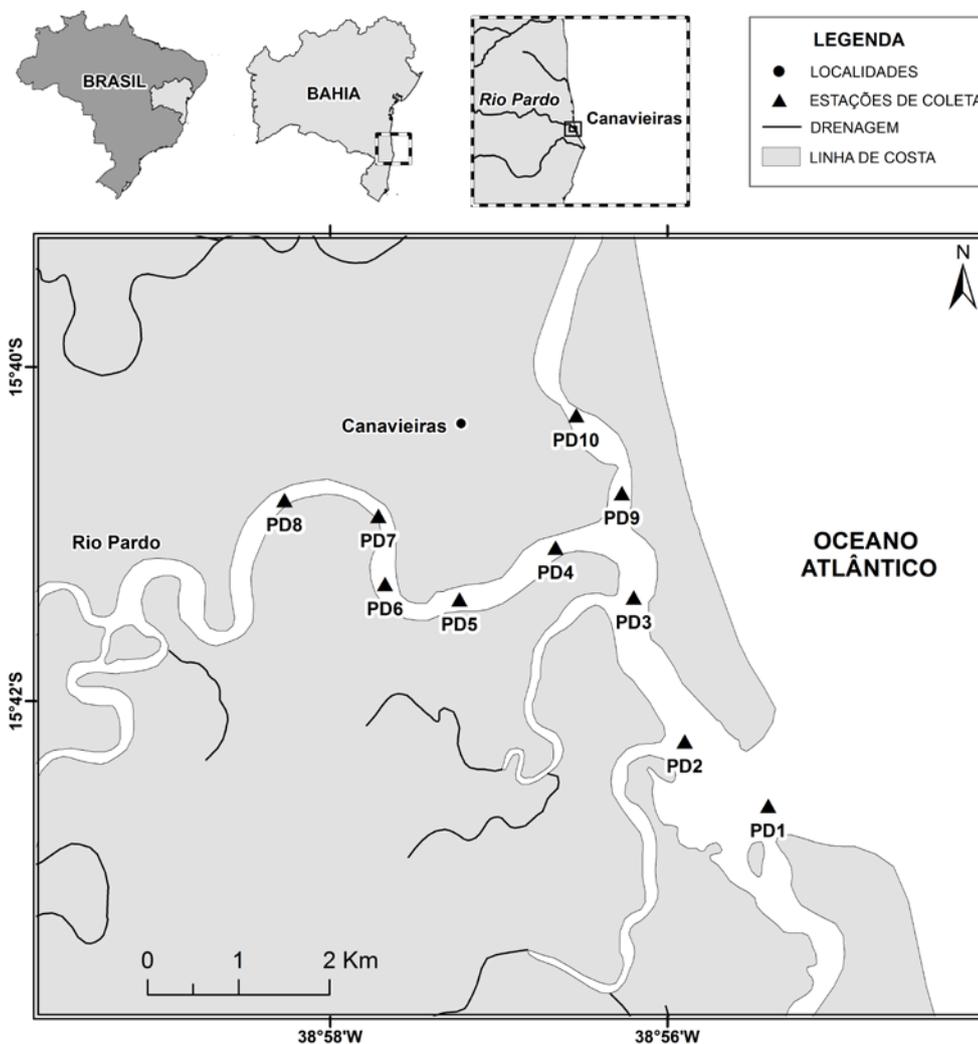
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 *Amostragem e tratamento*

Dez amostras de água e sedimento foram coletadas no canal estuarino do rio Pardo, em novembro de 2011 e abril de 2012 (Figura 17), durante a sizígia e em condições de maré baixa. A primeira campanha (Novembro/2011) foi caracterizada como período chuvoso, devido à alta pluviosidade (250 mm/mês) e a segunda (Abril/2012) foi caracterizada como o

período de seco, devido ao longo período de estiagem, com pluviosidade menor que 70 mm/mês (INMET, 2012). Os locais de amostragem foram distribuídos aleatoriamente ao longo do canal do estuário (Figura 17).

Figura 17: Localização das estações de amostragem no estuário do rio Pardo, Bahia, Brasil



Elaborado por: Felipe Moraes

As amostras de água superficial foram coletadas utilizando garrafas de polietileno previamente descontaminadas, ambientadas com água local e transportadas para o laboratório sob refrigeração. A temperatura (T), salinidade (Sal), oxigênio dissolvido (OD) e o pH foram medidos *in situ* em cada ponto com auxílio de uma sonda multiparâmetros (HORIBA U-50), previamente calibrada.

No laboratório, as amostras foram filtradas para separação do material particulado em suspensão (MPS) da fração dissolvida. Para determinação do carbono orgânico contido no MPS, uma alíquota de 1000 mL foi filtrada a vácuo em filtros Millipore (fibra de vidro) 0,5 µm, previamente calcinados e pesados. Para análise dos metais, outra alíquota de 1000 mL

foi filtrada seguindo o mesmo método, utilizando filtro Millipore (acetato de celulose) 0,45 µm. Por fim, a água filtrada foi acidificada com HNO₃ concentrado e refrigerada (- 4°C) até o procedimento analítico para determinação dos metais dissolvidos. Em laboratório, os filtros foram secos em estufa (60°C) e pesados novamente, onde por diferença de massa foi obtida a concentração de MPS.

As amostras de sedimento foram coletadas no fundo do canal estuarino (Figura 17), restringindo-se aos 3 cm superficiais de sedimento coletado com um amostrador de fundo do tipo Van Veen. Os sedimentos foram armazenados em recipientes de vidro, previamente descontaminados e identificados com a referência do ponto. Após a coleta, os recipientes foram refrigerados a -4°C até o processamento. No laboratório, os sedimentos foram liofilizados durante 72 horas, peneirados para retirada das partículas grosseiras e macerados para desagregação das partículas.

5.2.3 *Análises Químicas*

A determinação dos metais (Fe, Mn, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni e Cd) dissolvidos seguiu a metodologia ASTM (1996). A concentração foi determinada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES). O procedimento para quantificação dos metais no MPS baseou-se na digestão máxima das membranas de acetato de celulose com ácido nítrico a quente (APHA, 2001), a determinação dos metais também foi feita por ICPOES. A determinação da matéria orgânica no MPS foi realizada a partir da membrana de fibra de vidro seguindo o método descrito por Strickland e Parson (1972), onde a concentração foi medida por espectrofotometria na região do visível ($\lambda=440$ nm) (Marca VARIAN, modelo CARY 50). Durante os procedimentos, replicatas foram realizadas em 30% das amostras, os brancos foram feitos a cada 5 amostras para testar a qualidade dos métodos.

Para determinação dos metais no sedimento foi feita digestão em micro-ondas segundo a metodologia descrita por ASTM (1992) e a análise das amostras por ICPOES. Brancos foram analisados em cada lote de 5 amostras durante todo procedimento. Triplicatas foram realizadas em 30% das amostras. Para determinação da granulometria, anteriormente foi necessária a remoção de toda matéria orgânica usando H₂O₂ 30%, posteriormente o tamanho dos grãos foi determinado em analisador de partículas com difração a laser (Modelo CILAS 1064). A matéria orgânica do sedimento foi determinada segundo o método de Walkley-Black (1934).

5.2.4 *Análise estatística dos dados*

Os dados foram tratados com STATISTICA 7.0 a fim de obter valores médios, erros padrão e níveis de confiança. A ANOVA simples foi utilizada para comparar os parâmetros analisados entre os períodos de amostragem. Teste de correlação de Pearson foi usado para verificar a ocorrência de relações significativas entre os metais e entre os parâmetros físico-químicos e a Análise de Componentes Principais (PCA) foi empregada para identificar os principais fatores que controlam a distribuição dos metais entre os compartimentos nos dois períodos de amostragem. Os métodos estatísticos foram realizados com intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 *Parâmetros físico-químicos*

A temperatura variou discretamente entre as campanhas de amostragem e entre os pontos de coleta. Temperaturas menores foram verificadas no período chuvoso, com valores entre 25-28°C e no período seco entre 26-29°C (Tabela 12). No período seco a entrada da água salina foi maior em função do menor fluxo do rio, enquanto no período chuvoso a salinidade restringiu-se apenas aos pontos próximos a foz (Figura 18). A análise de variância apresenta diferenças significativas da salinidade entre os períodos de amostragem ($p < 0,05$). Na segunda campanha, observa-se que as estações PD9 e PD10 apresentaram salinidade maior do que na primeira campanha (Figura 18). Estes pontos localizam-se em um braço deste mesmo rio (Figura 17), onde as coletas na segunda campanha não ocorreram durante o nível de maré baixa, pois o calado do barco e a baixa profundidade do canal forçou a coleta destes pontos após um aumento significativo da maré.

O pH apresentou característica levemente ácida, variando entre 5,9 e 6,6 no período chuvoso e levemente básica no período seco, variando entre 7,4 e 8,1 (Tabela 12). ANOVA indicou diferenças significativas entre os períodos de amostragem ($p < 0,05$). Menores valores de pH podem estar relacionadas à adição de ácidos húmicos provenientes da degradação da matéria orgânica dos manguezais que são carregados durante as chuvas e pela atividade heterotrófica que, conseqüente, libera CO₂ na coluna d'água.

Os teores de oxigênio dissolvido também variaram significativamente entre os períodos de coleta ($p < 0,05$). Condições saturadas de OD foram encontradas no período chuvoso, refletindo uma maior oxigenação proveniente do maior fluxo do rio, pela aeração e possivelmente pela alta atividade fotossintética. Enquanto no período seco as concentrações foram mais baixas (Tabela 12), apresentando índice abaixo do previsto pela

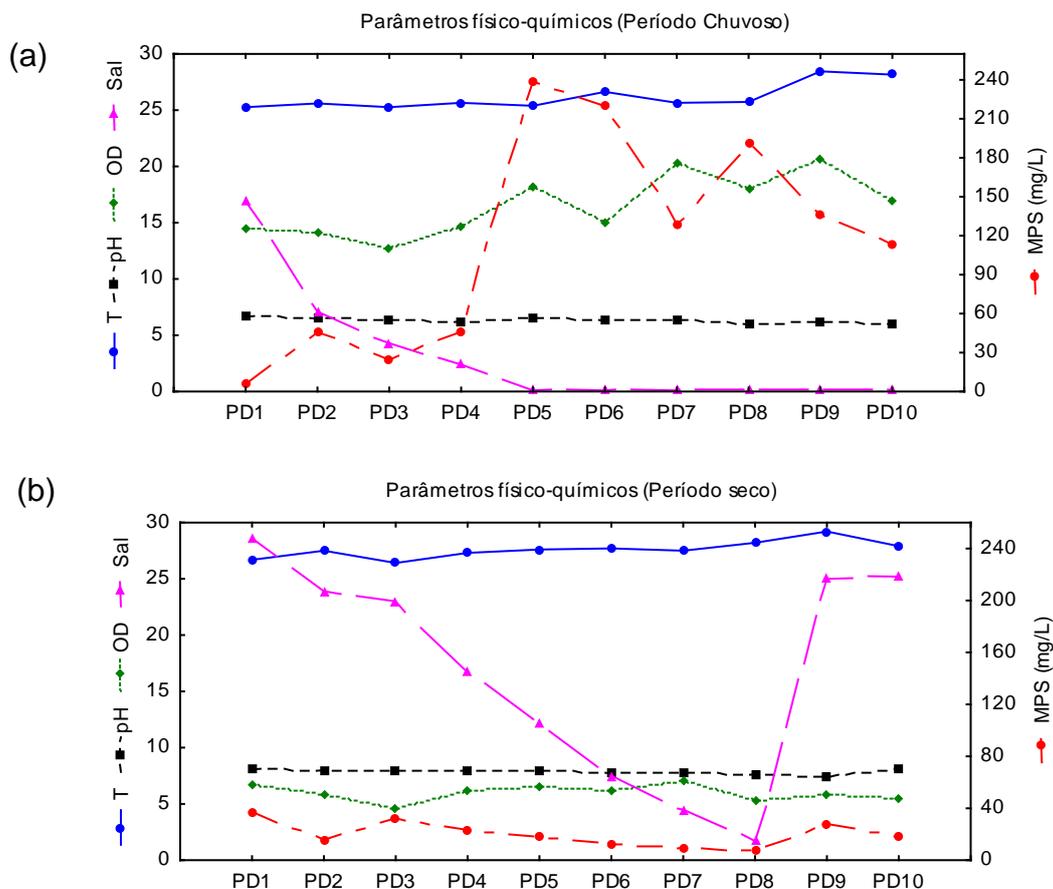
resolução brasileira de qualidade das águas (Res. 357/05 do CONAMA, Classificação Salobras Classe 1) em PD3 (>5mg/L) (BRASIL, 2008).

A quantidade de Material Particulado em Suspensão (MPS) apresentou uma grande variação entre as campanhas (Figura 18). No período chuvoso sua concentração aumentou em até 10 vezes em comparação ao período seco, mostrando que a descarga do rio influencia significativamente ($p < 0,05$) na contribuição de particulado para o estuário (Figura 18). Diferenças significativas também podem ser observadas entre os pontos na primeira campanha, onde as concentrações de MPS diminuem em direção ao estuário inferior (Figura 18). Esse comportamento pode ser atribuído principalmente ao grande aporte fluvial de MPS no processo de mistura com a água costeira no estuário. Concentrações elevadas em MPS no estuário superior também podem refletir a ressuspensão dos sedimentos de fundo em áreas mais rasas causadas por flutuações turbulentas das componentes verticais e horizontais da velocidade (HATJE et al., 2001)

Tabela 12: Níveis dos parâmetros físico-químicos coletados na água no estuário do rio Pardo

	T (°C)	pH	OD (mg/L)	Sal	MPS (mg/L)
Período Chuvoso					
PD1	25,3	6,6	14,5	16,9	5,8
PD2	25,6	6,5	14,2	7,1	45,6
PD3	25,3	6,3	12,7	4,3	24,4
PD4	25,7	6,3	14,7	2,4	46,0
PD5	25,4	6,5	18,2	0,1	238,6
PD6	26,6	6,3	15,0	0,1	220,8
PD7	25,7	6,3	20,3	0,1	128,8
PD8	25,7	6,0	18,0	0,1	190,6
PD9	28,5	6,2	20,6	0,1	136,0
PD10	28,2	6,0	17,0	0,1	112,8
Período Seco					
PD1	26,7	8,1	6,8	28,6	37,3
PD2	27,5	8,0	5,9	23,9	15,7
PD3	26,4	8,0	4,7	31,0	32,3
PD4	27,3	8,0	6,2	16,7	23,3
PD5	27,6	7,9	6,5	12,1	17,8
PD6	27,7	7,7	6,2	7,4	13,0
PD7	27,5	7,8	7,0	4,5	9,7
PD8	28,2	7,6	5,4	1,7	7,7
PD9	29,2	7,4	5,8	25,0	28,0
PD10	27,9	8,0	5,5	25,2	19,0

Figura 18: Distribuição dos parâmetros físico-químicos ao longo do estuário do rio Pardo: (a) Período Chuvoso (PC); (b) Período Seco (PS). OD (mg/L); T (°C)



5.3.2 Metais dissolvidos na água

Dentre os metais determinados, Cr, Zn e Cd apresentaram valores abaixo dos Limites de Detecção do Método (LDM) em todos os pontos durante o período chuvoso (Tabela 2). No período seco este comportamento foi observado para uma maior quantidade de metais (Ni, Fe, Cr, Cu e Pb) (Tabela 13). Normalmente, as concentrações de metais dissolvidos na água são muito baixas e existe uma dificuldade real para detecção destes elementos (HART; HINES, 1995). Além disso, os metais dissolvidos são extremamente reativos e rapidamente são adsorvidos ao material particulado em suspensão, que posteriormente depositam-se no sedimento de fundo (FÖRSTER; WITTMANN, 1984) ou são transferidos para biota.

As características levemente ácidas da água no período chuvoso podem contribuir para uma maior quantidade de íons dissolvidos, enquanto no período seco, apenas os metais Mn, Zn e Cd foram detectados. Além disso, no período chuvoso também ocorre maior lixiviação dos sedimentos e das áreas urbanas, que contribuem em maiores concentrações de metais.

Tabela 13: Concentração dos metais dissolvidos (mg.L⁻¹) na água no estuário do rio Pardo. Valores estabelecidos pelo CONAMA 357/05, para águas Salobras Classe I

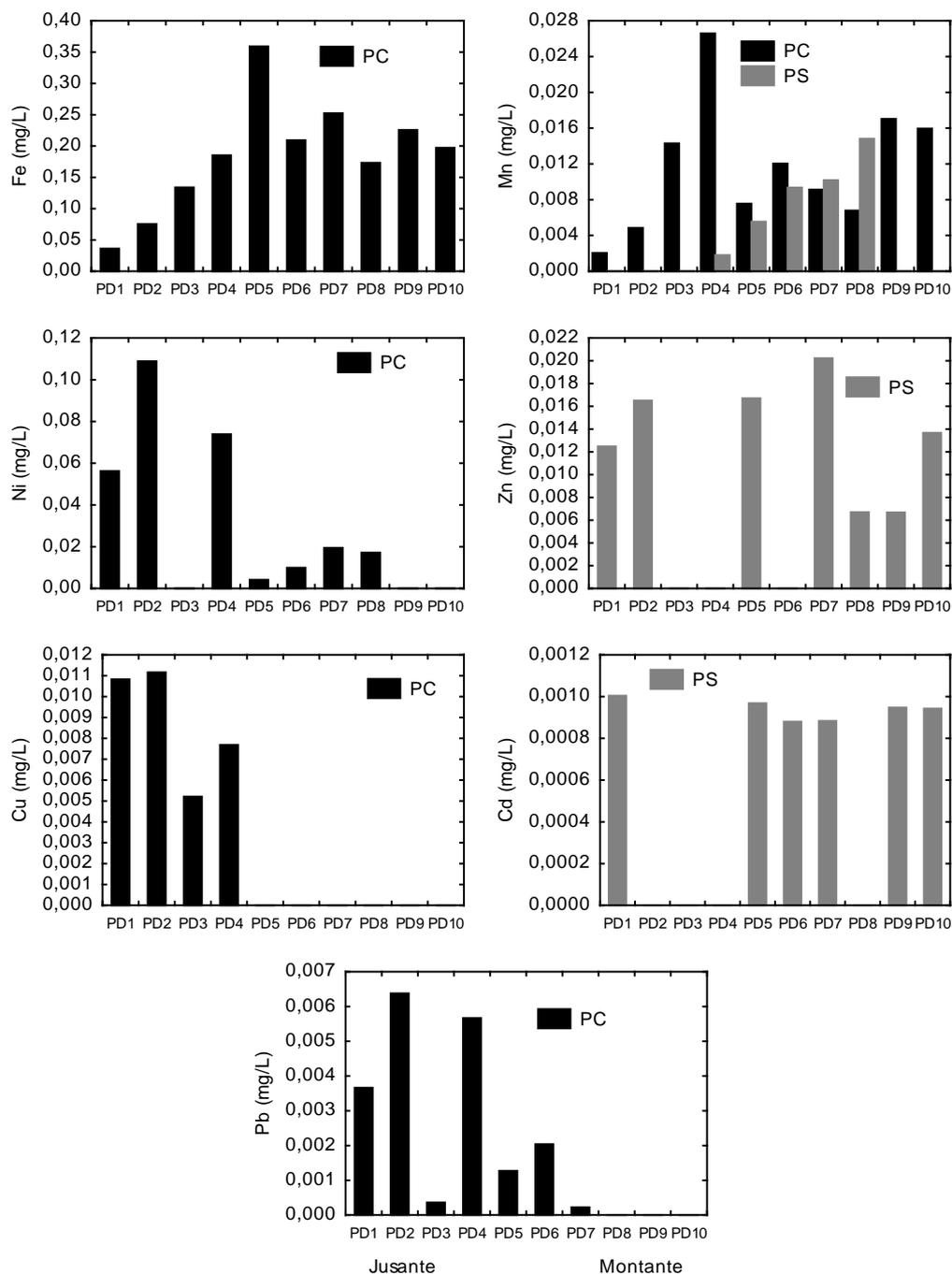
	Fe	Mn	Ni	Cr	Zn	Cu	Pb	Cd
Período Chuvoso								
PD1	0,0361	0,0021	0,0563	<LDM	<LDM	0,0108	0,0037	<LDM
PD2	0,0755	0,0049	0,1089	<LDM	<LDM	0,0112	0,0064	<LDM
PD3	0,1340	0,0143	<LDM	<LDM	<LDM	0,0052	0,0004	<LDM
PD4	0,1853	0,0266	0,0739	<LDM	<LDM	0,0077	0,0057	<LDM
PD5	0,3593	0,0076	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0013	<LDM
PD6	0,2094	0,0120	0,0099	<LDM	<LDM	<LDM	0,0020	<LDM
PD7	0,2525	0,0091	0,0195	<LDM	<LDM	<LDM	0,0002	<LDM
PD8	0,1733	0,0068	0,0172	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PD9	0,2257	0,0170	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PD10	0,1973	0,0160	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Período Seco								
PD1	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0125	<LDM	<LDM	0,0010
PD2	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0165	<LDM	<LDM	0,0010
PD3	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0010
PD4	<LDM	0,0018	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0010
PD5	<LDM	0,0055	<LDM	<LDM	0,0167	<LDM	<LDM	0,0010
PD6	<LDM	0,0094	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0009
PD7	<LDM	0,0102	<LDM	<LDM	0,0202	<LDM	<LDM	0,0009
PD8	<LDM	0,0148	<LDM	<LDM	0,0067	<LDM	<LDM	0,0010
PD9	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0067	<LDM	<LDM	0,0009
PD10	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,0137	<LDM	<LDM	0,0009
CONAMA	0,3	0,1	0,025	0,05	0,09	0,005	0,01	0,005

Em negrito, amostras com valores acima do estabelecido pelo CONAMA.

A distribuição dos metais ao longo do estuário foi representada da foz em direção a montante (Figura 19). As concentrações dos metais não segue um padrão de distribuição, ocorrendo de forma aleatória ao longo dos pontos. Segundo Viers et al. (2009), a elevada variabilidade dos metais é um forte indicador de fontes antropogênicas, sugerindo que parte destes metais, provavelmente possuem origem antrópica.

As concentrações de Fe apresentaram os maiores teores no período chuvoso e até a estação PD5 aumenta com o distanciamento da foz, ou seja, com a diminuição da salinidade (Figura 19). A ausência deste metal na segunda campanha pode ser a responsável pela remoção dos demais elementos na forma dissolvida. Ouseph (1992) encontrou resultados semelhantes e atribuiu que a depleção do ferro na forma dissolvida tende a remover outros metais da coluna de água através coprecipitação de hidróxidos de Fe. Além disso, com o aumento do pH os metais dissolvidos na água tendem a precipitar como hidróxidos ou sais básicos, ou serem adsorvidos em minerais de argilas (LICHT, 1998).

Figura 19: Distribuição de metais dissolvidos no estuário do rio Pardo. PC (Período Chuvoso), PS (Período Seco)



O gradiente de salinidade em estuários é um dos principais fatores de controle no particionamento dos metais (HATJE et al, 2003). No entanto, as distribuições de metais traços mostrou um padrão complexo em relação à salinidade. No período chuvoso, dos metais estudados, os elementos Cu, Ni e Pb variaram de forma significativa e positivamente com a salinidade, enquanto o Fe variou de forma negativa (Tabela 14).

As concentrações de metais dissolvidos são geralmente maiores em águas salinas, pois os metais na forma particulada são transferidos por dessorção para solução devido aos

processos de troca iônica causados pela ação dos cátions principais da água do mar (DESSENAKIS et al., 1997). Segundo Hatje et al. (2001), a ausência de uma dependência dos metais com a salinidade pode ser explicada por prováveis fontes antrópicas de metais no estuário. Portanto, mesmo havendo correspondência dos metais com a salinidade, observa-se que estas não ocorreram linearmente e que o comportamento dos metais Ni, Cu e Pb são semelhantes entre si (Figura 19; Tabela 14), sugerindo que processos e/ou fontes semelhantes influenciaram estes elementos.

Durante o período chuvoso, o Fe apresentou correlação positiva com o material em suspensão, revelando a importância deste parâmetro na transferência deste metal no estuário. Da mesma forma se comportou o Cd no período seco (Tabela 14).

Tabela 14: Coeficiente de correlação Pearson entre os metais dissolvidos e os parâmetros físico-químicos da água

Período chuvoso										
	T	pH	OD	Sal	MPS	Ni	Mn	Fe	Cu	Pb
T	1,00	-0,58	0,46	-0,50	0,33	-0,45	0,45	0,28	-0,46	-0,52
pH		1,00	-0,34	0,63	-0,39	0,38	-0,50	-0,30	0,57	0,67
OD			1,00	-0,68	0,64	-0,42	0,06	0,63	-0,63	-0,62
Sal				1,00	-0,90	0,66	-0,47	-0,90	0,92	0,64
MPS					1,00	-0,56	0,14	0,83	-0,81	-0,47
Ni						1,00	-0,26	-0,64	0,88	0,83
Mn							1,00	0,47	-0,38	-0,17
Fe								1,00	-0,83	-0,46
Cu									1,00	0,82
Pb										1,00

Período seco								
	T	pH	OD	Sal	MPS	Mn	Zn	Cd
T	1,00	-0,82	-0,02	-0,29	-0,38	0,22	-0,14	-0,22
pH		1,00	0,02	0,45	0,32	-0,47	0,36	0,36
OD			1,00	-0,35	-0,13	0,18	0,57	-0,11
Sal				1,00	0,85	-0,95	-0,11	0,57
MPS					1,00	-0,78	-0,28	0,65
Mn						1,00	0,01	-0,51
Zn							1,00	-0,06
Cd								1,00

Em negritos valores com $p < 0,05$

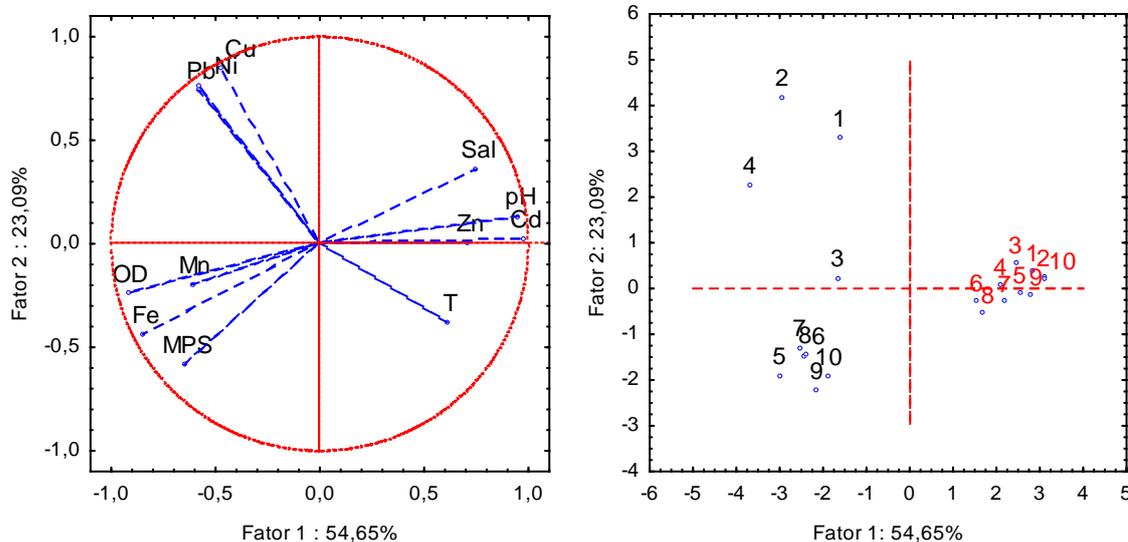
A Análise de Componentes Principais (PCA) entre os metais dissolvidos e os parâmetros físico-químicos determinados no estuário do rio Pardo, explica cerca de 77% da variância total dos dados. É possível observar uma clara separação entre o período chuvoso e seco, no qual, na primeira componente principal, o período chuvoso se destaca

pelas altas concentrações de Fe, Mn, OD e MPS nas estações a montante, enquanto no período seco, se agrupam principalmente em função do pH e da salinidade, e pela ocorrência do Cd e do Zn. O segundo fator principal, consegue separar, no período chuvoso, as estações do estuário inferior (PD1, PD2 e PD4), distribuídos em função das altas concentrações dos metais Ni, Cu e Pb, do estuário superior (PD5, PD6, PD7, PD8), distribuídos em função das concentrações de Fe associados ao MPS (Figura 20).

As maiores concentrações de metais dissolvidos no período chuvoso estão possivelmente ligadas a dessorção dos metais da fase particulada para a fase dissolvida ou pode ter origem antrópica, visto que o comportamento dos metais não ocorreu de forma linear e que os pontos inferiores do estuário localizam-se próximo a área urbana da cidade de Canavieiras.

A presença do metal Cd no período seco pode ser atribuída à contaminação antrópica e ao baixo potencial de diluição em período de baixa vazão. Suas concentrações são evidentes em salinidade elevada devido à afinidade em formar complexos com íons cloretos da água do mar (DU LAING et al., 2009).

Figura 20: Análise de Componentes Principais entre os metais dissolvidos e os parâmetros físico-químicos no estuário do rio Pardo no período chuvoso (preto) e no período seco (vermelho)



Para avaliar a qualidade do ecossistema foi feita comparações entre os resultados encontrados e os limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2008), que regulamenta os níveis de metais dissolvidos na água aceitáveis para que seja mantida a qualidade do ambiente. Segundo estes critérios, alguns elementos apresentaram valores acima dos limites estabelecidos para o Fe, na estação PD1, para o Ni em PD2, PD3 e PD4 e para o Cu nos pontos PD1, PD2, PD3 e PD4, das amostras determinadas durante o período chuvoso (Tabela 13). No período seco nenhuma estação indicou níveis acima dos limites

estabelecidos pela legislação CONAMA (357/05). Vale a pena salientar, que como os níveis de metais dissolvidos são dinâmicos em áreas estuarinas, e mudam em função das condições físico-químicas do meio, esses resultados representam um sinal de alerta para qualidade da água deste ambiente, principalmente no período chuvoso.

5.3.3 Metais no material particulado em suspensão

Os metais Fe e Mn foram os principais elementos nos dois períodos de coleta. Em média, a abundância seguiu: Fe > Mn > Ni > Cr > Pb > Cu, no período chuvoso e Fe > Mn > Cr > Zn > Ni > Pb > Cu no período seco (Tabela 15).

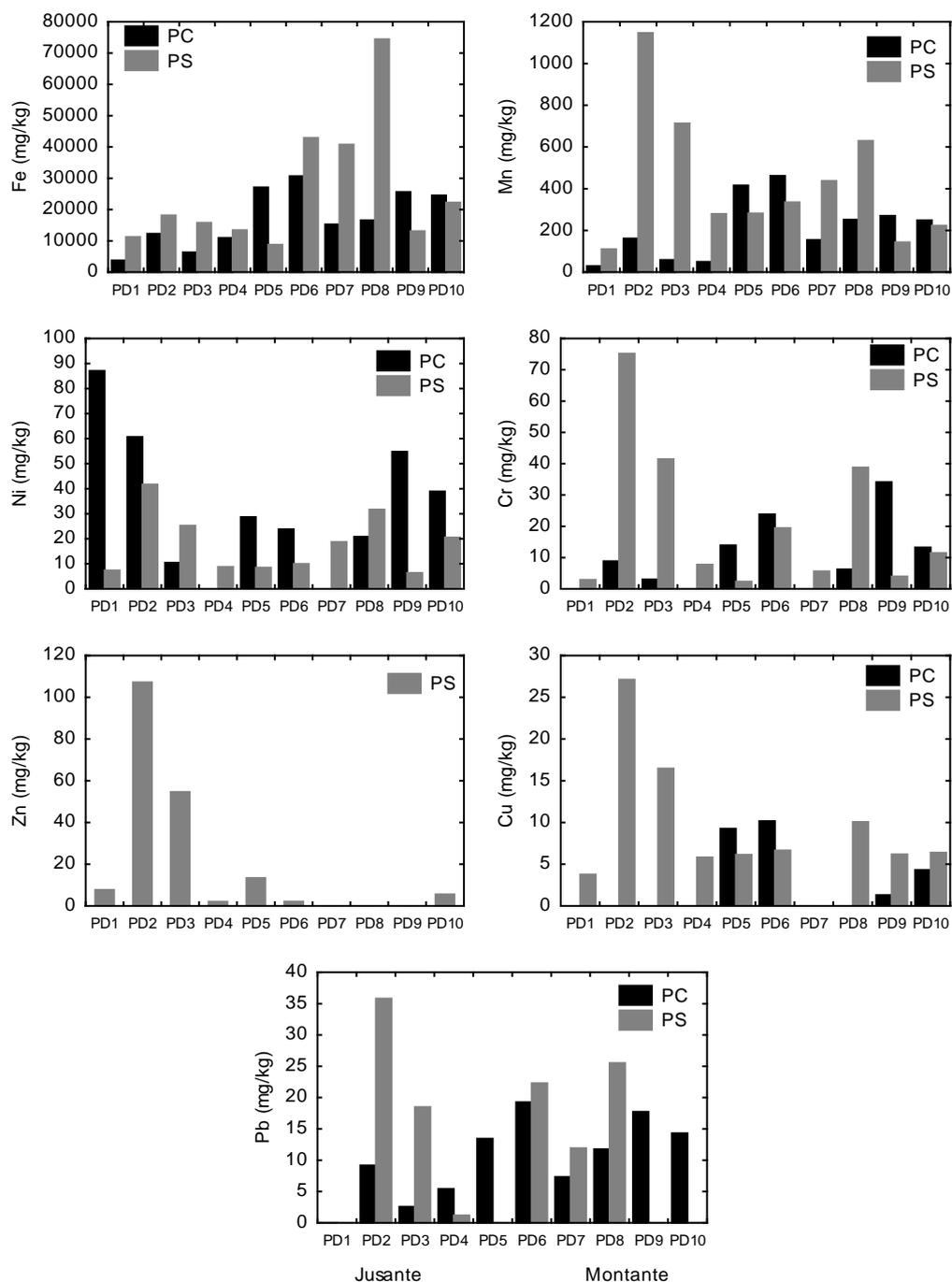
Tabela 15: Concentração dos metais (mg/kg) e MO no MPS no estuário do rio Pardo

	Fe	Mn	Ni	Cr	Zn	Cu	Pb	Cd	MO (%)
Período chuvoso									
PD1	3771	29,47	87,07	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,36
PD2	12274	161,65	60,68	8,85	<LDM	<LDM	9,17	<LDM	3,05
PD3	6332	58,42	10,46	3,02	<LDM	<LDM	2,57	<LDM	1,45
PD4	10965	49,50	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,41	<LDM	2,14
PD5	27109	415,83	28,68	13,94	<LDM	9,25	13,43	<LDM	5,01
PD6	30681	461,74	23,80	23,83	<LDM	10,16	19,26	<LDM	4,51
PD7	15254	154,95	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	7,34	<LDM	5,60
PD8	16582	251,68	20,81	6,23	<LDM	<LDM	11,76	<LDM	5,11
PD9	25611	270,35	54,79	34,13	<LDM	1,31	17,74	<LDM	1,22
PD10	24530	248,98	38,91	13,24	<LDM	4,31	14,31	<LDM	2,69
Período seco									
PD1	11263,39	110,21	7,37	2,88	7,686	3,77	<LDM	<LDM	1,21
PD2	18174,60	1146,65	41,68	75,19	107,197	27,12	35,80	<LDM	0,87
PD3	15794,44	712,97	25,24	41,47	54,63	16,47	18,50	<LDM	0,83
PD4	13414,29	279,28	8,81	7,75	2,067	5,82	1,20	<LDM	0,80
PD5	8735,63	281,78	8,50	2,33	13,369	6,14	<LDM	<LDM	0,74
PD6	42923,08	334,95	9,96	19,45	2,103	6,65	22,29	<LDM	0,68
PD7	40784,48	437,65	18,74	5,60	<LDM	<LDM	11,93	<LDM	0,72
PD8	74445,65	629,40	31,69	38,80	<LDM	10,06	25,52	<LDM	0,66
PD9	13089,29	143,08	6,38	3,98	<LDM	6,19	<LDM	<LDM	1,16
PD10	22236,84	223,15	20,54	11,49	5,594	6,39	<LDM	<LDM	0,74

Concentrações elevadas de Fe e Mn no material em suspensão são normalmente associadas à constituição litológica da bacia de drenagem e ocorrem em altos níveis devido ao intemperismo geológico. Geralmente, suas concentrações foram maiores em direção ao estuário superior (Figura 21). Este comportamento de distribuição sugere que a ressuspensão dos sedimentos de fundo pelo aumento da turbulência libera Fe e Mn

dissolvidos, que rapidamente são oxidados, produzindo agregados de óxido de Fe, enquanto o manganês é oxidado mais lentamente (SUNG; MORGAN, 1980). A presença destes elementos é extremamente relevante para o ciclo dos metais no meio aquático, visto que os óxidos-hidróxidos de Fe e Mn são importantes carreadores de metais (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Figura 21: Distribuição dos metais no MPS ao longo do estuário do rio Pardo. PC (Período Chuvoso), PS (Período Seco)



No período chuvoso (Figura 21) a distribuição ocorre de forma aleatória, com picos em pontos isolados. Contudo, os metais se comportam de maneira semelhante entre si. No período seco, não é evidente este padrão em relação à distribuição. Observa-se que há um aumento significativo na concentração dos metais Mn, Cr, Zn, Cu e Pb na estação PD2 neste período (Figura 21). O mesmo comportamento, em menor intensidade, também foi observado nas estações PD6 e PD8 (Figura 21), no entanto, não há conhecimento de prováveis fontes de contaminação nestes locais. A distribuição em que as maiores concentrações dos metais estão restritas às principais fontes ou pontos de entrada de contaminantes no ambiente estudado foi descrita em vários estudos, como no estuário Bahia Blanca, na Argentina (MARCOVECCHIO et al., 2009) e no estuário do rio Sena, na França (DAUVIN, 2008).

Comumente as concentrações de metais no MPS declinam em direção ao estuário inferior e pode ser explicado pelo processo de mistura entre o MPS fluvial com elevada concentração de metais e os sedimentos marinhos ressuspensos com concentração de metais reduzida. Outros processos, tais como a dessorção e sedimentação diferencial podem diminuir as concentrações dos metais no MPS (CHAPMAN; WANG, 2001).

Neste trabalho, apenas o Ni apresentou uma distribuição associada positivamente com a salinidade (período chuvoso) (Tabela 16). O Fe e o Pb se correlacionaram de forma negativa, indicando que diminuíram as concentrações com o aumento da salinidade (Tabela 16). O mesmo comportamento foi encontrado no estuário de Port Jackson por Hatje et al. (2001) em relação ao Fe, causado principalmente pelos processos de floculação do MPS. A maioria dos metais estudados exibiu comportamento semelhante ao Fe no período chuvoso. No período seco a concentração do Fe também diminuiu com a salinidade (Tabela 16).

Apenas no período chuvoso a concentração dos metais Mn, Fe, Cu e Pb estão positivamente correlacionados ao MPS (Tabela 16), indicando que com o aumento das concentrações de MPS no período de maior vazão há também o incremento nas concentrações de metais principais (Fe e Mn) e de metais tóxicos associados aos mesmos (CHAPMAN; WANG, 2001). Como os elementos Fe e Mn são abundantes na crosta terrestre ocorre naturalmente em altos níveis e, portanto, dificilmente são influenciados por entrada antropogênica.

A correlação dos metais Cr, Cu e Pb com os metais Fe e Mn (Tabela 16), indica que estes elementos são carregados preferencialmente pela formação de oxidróxidos de Fe e Mn e que a abundância e distribuição destes metais sejam controladas principalmente por estes fatores (SOLAMONS; FÖRSTNER, 1984). Outra possibilidade, é que estes elementos possuam origem geoquímica semelhante (Hatje et al, 2001).

De maneira contrária, durante o período seco, os metais apresentaram relações extremamente baixas e não significativas com o Fe (Tabela 16), indicando uma origem

geoquímica diferente entre os metais e possíveis contribuições antropogênicas. Os elementos Cr, Zn, Cu, Ni e Pb correlacionaram-se positivamente e significativamente com o Mn, sugerindo que estes metais estejam associados aos óxidos de Manganês (Tabela 15).

A análise da matéria orgânica determinada no MPS não indicou relações importantes com as concentrações de metais, ou seja, seu papel como sorvente de metais vestigiais não foi reconhecido neste trabalho.

Tabela 16: Coeficiente de Correlação de Pearson entre os metais no MPS e os parâmetros físico-químicos da água em novembro de 2011 e abril de 2012

Período Chuvoso													
	T	pH	OD	Sal	MPS	MO	Ni	Mn	Fe	Cr	Cu	Pb	
T	1,00	-0,58	0,46	-0,43	0,24	-0,25	0,19	0,37	0,62	0,76	0,20	0,69	
pH		1,00	-0,33	0,64	-0,27	-0,11	0,37	-0,17	-0,33	-0,24	0,11	-0,45	
OD			1,00	-0,54	0,57	0,41	-0,11	0,40	0,52	0,40	0,08	0,50	
Sal				1,00	-0,71	-0,51	0,69	-0,61	-0,72	-0,43	-0,39	-0,71	
MPS					1,00	0,74	-0,28	0,93	0,86	0,53	0,74	0,80	
MO						1,00	-0,46	0,56	0,43	-0,08	0,40	0,35	
Ni							1,00	-0,07	-0,12	0,24	-0,07	-0,05	
Mn								1,00	0,94	0,71	0,87	0,89	
Fe									1,00	0,79	0,80	0,96	
Cr										1,00	0,52	0,86	
Cu											1,00	0,66	
Pb												1,00	
Período Seco													
	T	pH	OD	Sal	MPS	MO	Ni	Mn	Fe	Cr	Zn	Cu	Pb
T	1,00	-0,82	-0,02	-0,29	-0,38	0,04	-0,11	-0,22	0,26	-0,16	-0,33	-0,17	-0,10
pH		1,00	0,02	0,45	0,32	-0,04	0,21	0,20	-0,44	0,18	0,42	0,26	-0,04
OD			1,00	-0,35	-0,13	0,16	-0,47	-0,39	-0,12	-0,52	-0,33	-0,54	-0,32
Sal				1,00	0,85	0,67	-0,02	-0,01	-0,76	0,12	0,43	0,35	-0,25
MPS					1,00	0,80	-0,40	-0,33	-0,72	-0,22	0,08	0,00	-0,48
MO						1,00	-0,35	-0,31	-0,56	-0,21	0,04	-0,04	-0,39
Ni							1,00	0,92	0,38	0,91	0,72	0,78	0,81
Mn								1,00	0,22	0,96	0,86	0,88	0,89
Fe									1,00	0,22	-0,27	-0,09	0,52
Cr										1,00	0,86	0,94	0,89
Zn											1,00	0,94	0,64
Cu												1,00	0,73
Pb													1,00

Em negritos valores com $p < 0,05$

Na legislação Brasileira não existem limites de tolerância estabelecidos para as concentrações de metais associados ao MPS. Comparando os resultados encontrados com outros estuários do Brasil, como rio Paraíba do Sul (CARVALHO et al., 1999; GONÇALVES; CARVALHO, 2006), localizado no Rio de Janeiro e os rios Paraguaçu e Subaé (HATJE et al., 2009), localizados dentro da Bahia de Todos os Santos (Tabela 17), verifica-se que o estuário do rio Pardo possui uma alta variabilidade nas concentrações dos metais,

alcançando concentrações maiores do que no estuário do rio Subaé para o Ni durante os dois períodos de coleta e maior do que no estuário do Rio Paraíba do Sul para o Cr no período seco. Dentre estes estuários, o rio Subaé apresenta concentrações de metais muito altas, prejudiciais para manter a qualidade das águas e para a saúde dos organismos vivos presentes (HATJE et al., 2009). Os demais elementos apresentaram concentrações razoáveis em relação aos estuários comparados (Tabela 17).

Tabela 17: Comparação das concentrações de metais (mg/kg) no MPS em outros estuários do Brasil

	RPS ¹	RPS ²	Rio Paraguaçu ³	Rio Subaé ³	Rio Pardo (Nov/2011)*	Rio Pardo (Abr/2012)*
Fe	72237	71615	-	-	3771 - 30680	8735 - 74445
Mn	2141	1250	4130	6027	30 - 462	110 - 1146
Ni	-	-	33,4	22,3	< LDM - 87,1	6,4 - 41,7
Cr	67	-	10,2	13,6	0,02 - 34,13	2,3 - 75,2
Cu	68	-	11,6	38,9	< LDM - 10,2	< LDM - 27,1
Pb	-	-	19,9	125	< LDM - 19,2	< LDM - 35,8
Zn	286	143	46,6	212	< LDM	0,01 - 107,2

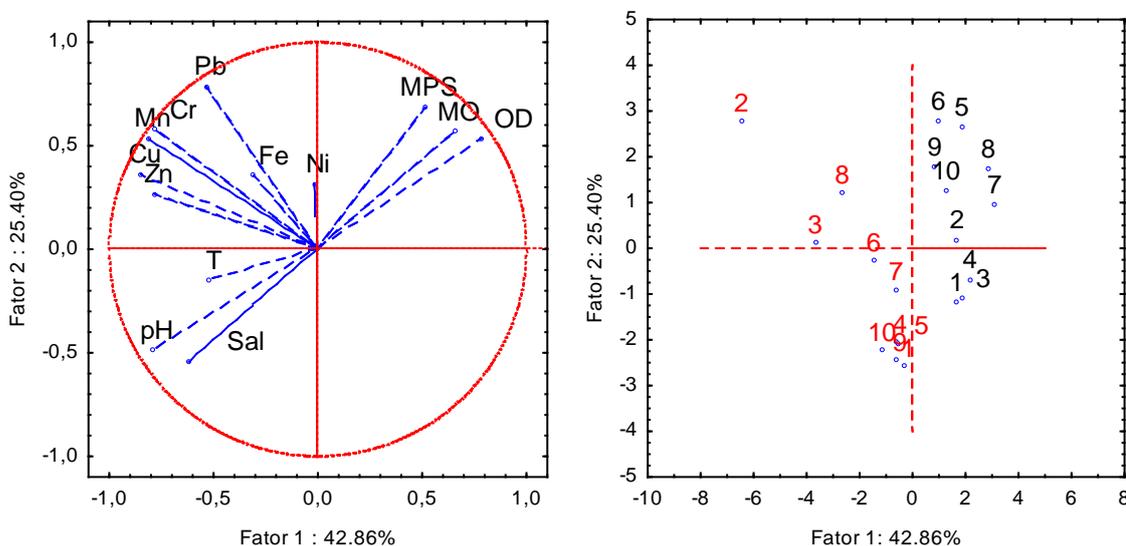
¹(RPS – Rio Paraíba do Sul-BR - Carvalho et al., 1999); ² (RPS – Rio Paraíba do Sul-BR - Carvalho e Gonçalves, 2006); ³ (Hatje et al., 2009); * Presente estudo.

Para avaliar os principais fatores que definem a distribuição dos metais foi aplicado a Análise de Componentes Principais aos resultados analíticos das amostras analisadas. A soma dos primeiros dois primeiros fatores da PCA explica 67% da variância dos dados (Figura 22). Podemos visualizar que o período chuvoso se diferencia do período seco, pois estão agrupados de lados diferentes do gráfico (Figura 22). No primeiro fator, o período chuvoso se destaca pelas maiores concentrações de OD, de MO e de MPS. O segundo fator, demonstra correlação entre os metais Pb, Mn, Cr com o MPS e a MO, relacionados principalmente com as estações localizadas no estuário superior, PD5, PD6 e PD9 e em menor intensidade com as estações PD8 e PD10 (Figura 22). Este comportamento ocorre nestes pontos provavelmente por apresentarem maiores capacidade de ressuspensão do MPS. As estações PD1 e PD2 agruparam-se em função da salinidade e das concentrações de Ni. As estações apresentaram baixos índices de metais neste período.

O período seco, por sua vez, se configura principalmente pelas maiores concentrações dos metais Cu, Mn, Cr e Zn, que apresentaram forte associação entre si. No entanto, as correlações não indicaram associações com o elemento Fe. Este fato pode sugerir uma dissociação das fontes destes metais com a origem geológica e indicar possíveis contribuições antropogênicas de metais nestas estações. Segundo a projeção do gráfico de casos, este comportamento esteve relacionado principalmente às estações PD2,

PD3 e em menor intensidade na estação PD8 (Figura 22). A aleatoriedade desta distribuição sugere ainda mais a contribuição antropogênica destes metais.

Figura 22: Análise de Componentes Principais entre os metais e os parâmetros físico-químicos analisados no MPS no período chuvoso (preto) e no período seco (vermelho)



5.3.4 Caracterização dos sedimentos: granulometria e matéria orgânica

A fim de se obter uma melhor compreensão da importância dos sedimentos sobre o destino dos metais e a sua distribuição, foi determinada a granulometria dos sedimentos de fundo de todos os pontos de coleta. Na primeira campanha as estações PD1, PD3 e PD6 caracterizaram-se principalmente pela presença de sedimentos finos: areia muito fina, silte e em menor proporção argila (<2%) (Figura 23b). Nos pontos PD1 e PD6 os sedimentos são majoritariamente compostos de silte (63% e 73%, respectivamente) (Figura 23b). A estação PD7 possui uma composição bem distribuída entre areia grossa, areia fina, mas em maior proporção areia média e as estações PD2, PD5, PD9 e PD10 se assemelham pela composição majoritária de areia muito fina. Os demais pontos, PD4 e PD8, possuem maior constituição de areia grossa (Figura 23b). Esta distribuição deve estar associada ao padrão de circulação e de drenagem do rio. As estações PD1, PD3 e PD6 estão localizadas em áreas abrigadas que possibilitam a deposição dos sedimentos mais finos (Figura 17). As concentrações de MO variaram entre 0,14 – 4,60 %. Os maiores teores foram encontrados nos pontos com granulometria mais fina, ricos em silte e entre areia muito fina e fina, a abundância seguiu PD6 > PD3 > PD2 > PD1 > PD4 > PD7 > PD8 > PD10 > PD9.

Na segunda campanha a granulometria exibiu distribuição diferenciada. As estações PD7 e PD10 apresentaram granulometria mais fina, compostas de 67% e 74% de silte,

respectivamente (Figura 25b). As estações PD1, PD2, PD3, PD4, PD5, PD6, PD8 e PD9 são majoritariamente compostas de areia fina (Figura 25b). Contudo PD1, PD3 e PD4 tendem a granulometria mais grosseira, PD5 e PD6 com granulometria mais fina e PD2, PD8 e PD9 possuem granulometria bem distribuída em relação às frações (Figura 25b). Neste período pode-se observar uma distribuição mais homogênea da granulometria, provavelmente devido à menor variação da energia do rio. Em relação a MO os níveis neste período foram menores em comparação ao período chuvoso, indicando menor transporte de MO e possíveis processos de oxidação da MO. As concentrações variaram entre 0,02 – 1,79 %, com máximo na estação PD6. A abundância seguiu PD5 > PD10 > PD2 > PD7, as demais obtiveram valores abaixo de 0,2 %.

5.3.5 *Metais no sedimento*

As concentrações dos metais no sedimento foram maiores no período chuvoso, com exceção do Zn, que não foi detectado e do Cd, que apresentou concentrações maiores no período seco (Tabela 18). No período chuvoso existe uma forte correspondência das concentrações dos metais com a granulometria (Figura 18) e com a matéria orgânica do sedimento (Figura 24). Resultados semelhantes também foram encontrados por Hortellani et al. (2008), no estuário de Santos - São Vicente e por Reitermajer et al. (2011), no estuário do Rio Sauípe – Bahia. Segundo Salomons e Förstner (1984), a distribuição dos metais varia em função da sedimentação das partículas, da natureza e tamanho dos grãos e da presença ou ausência de matéria orgânica, além das condições físico-químicas.

As maiores concentrações no período chuvoso (Tabela 18) podem ser decorrentes da lixiviação dos solos, dos sedimentos de manguezais e da área urbana no entorno do estuário, que aumentou as concentrações de particulado e possibilitou maior sedimentação das partículas no fundo. A fração fina dos sedimentos é a que concentra os maiores teores de metais (Figura 23a e 23b).

A diferenciação em relação à granulometria evidencia uma maior afinidade dos metais pelos sedimentos finos, explicada pela maior disponibilidade de sítios de adsorção pelas argilas e pela fração silte relacionada à maior área superficial. Como pode ser observado na estação PD6 no período chuvoso (Figura 23). Nas frações areia fina e areia muito fina, as concentrações decrescem, pois possuem uma menor capacidade de adsorção de metais em sua superfície (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984; MUDROCH et al., 1995; ZWOLSMAN et al., 1996).

Tabela 18: Concentração dos metais no sedimento (mg/kg) no estuário do rio Pardo

	Fe	Mn	Ni	Cr	Zn	Cu	Pb	Cd
Período Chuvoso								
PD1	11480	158,51	11,59	15,89	<LDM	6,95	8,79	0,148
PD2	6703	67,69	7,53	5,85	<LDM	2,56	4,30	<LDM
PD3	18918	172,73	15,71	21,22	<LDM	7,75	9,37	0,318
PD4	4611	40,92	4,54	5,50	<LDM	2,72	2,80	<LDM
PD5	1121	8,35	3,04	<LDM	<LDM	0,06	0,67	0,027
PD6	26374	317,26	13,35	26,33	<LDM	10,50	13,39	0,092
PD7	6396	68,87	<LDM	7,63	<LDM	2,50	3,50	<LDM
PD8	3740	19,86	<LDM	2,00	<LDM	<LDM	1,76	0,023
PD9	2272	18,55	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,19	0,001
PD10	1576	16,98	3,51	0,76	<LDM	<LDM	1,33	<LDM
Período Seco								
PD1	689	8,27	0,12	0,50	6,63	0,16	<LDM	0,402
PD2	2221	55,74	0,81	2,57	9,81	0,50	1,24	0,395
PD3	530	7,30	0,32	0,30	1,14	0,08	<LDM	0,413
PD4	1188	10,84	0,40	0,98	3,36	0,18	0,26	0,401
PD5	7214	58,17	3,87	10,22	23,86	3,30	2,87	0,580
PD6	3860	40,57	1,52	4,82	13,98	1,33	1,85	0,492
PD7	1116	7,53	0,42	0,38	2,72	0,27	<LDM	0,404
PD8	957	3,80	0,27	1,05	4,79	0,15	0,10	0,372
PD9	1601	32,22	0,61	1,21	7,55	0,18	0,34	0,444
PD10	2321	17,31	0,68	2,18	4,72	0,47	0,46	0,441

A matéria orgânica apresentou correlações moderadas com os níveis de metais (Figura 24) no período chuvoso, indicando complexação organometálica, com exceção do Cd. A matéria orgânica, assim como as argilas, apresentam superfícies ativas que favorecem a complexação dos metais (LICHT, 1998). A ausência da correlação pode ser um indicador de fontes externas de Cd para o meio.

No período seco as ocorrências dos metais não tiveram relação com a granulometria do sedimento (Figura 25a e 25b) nem com o conteúdo de matéria orgânica (Figura 26). Neste período a granulometria foi composta por sedimentos mais grosseiros o que pode ter contribuído para uma menor adsorção dos metais aos sedimentos de fundo, além das baixas concentrações de MO. As estações PD2, PD5 e PD6 foram as que apresentaram maiores concentrações (Figura 25a).

Figura 23: (a) Variação da distribuição dos metais e sua correlação com o (b) tamanho das partículas no período chuvoso. (AMF - Areia muito fina; AF - Areia Fina; AM - Areia Média; AG – Areia Grossa)

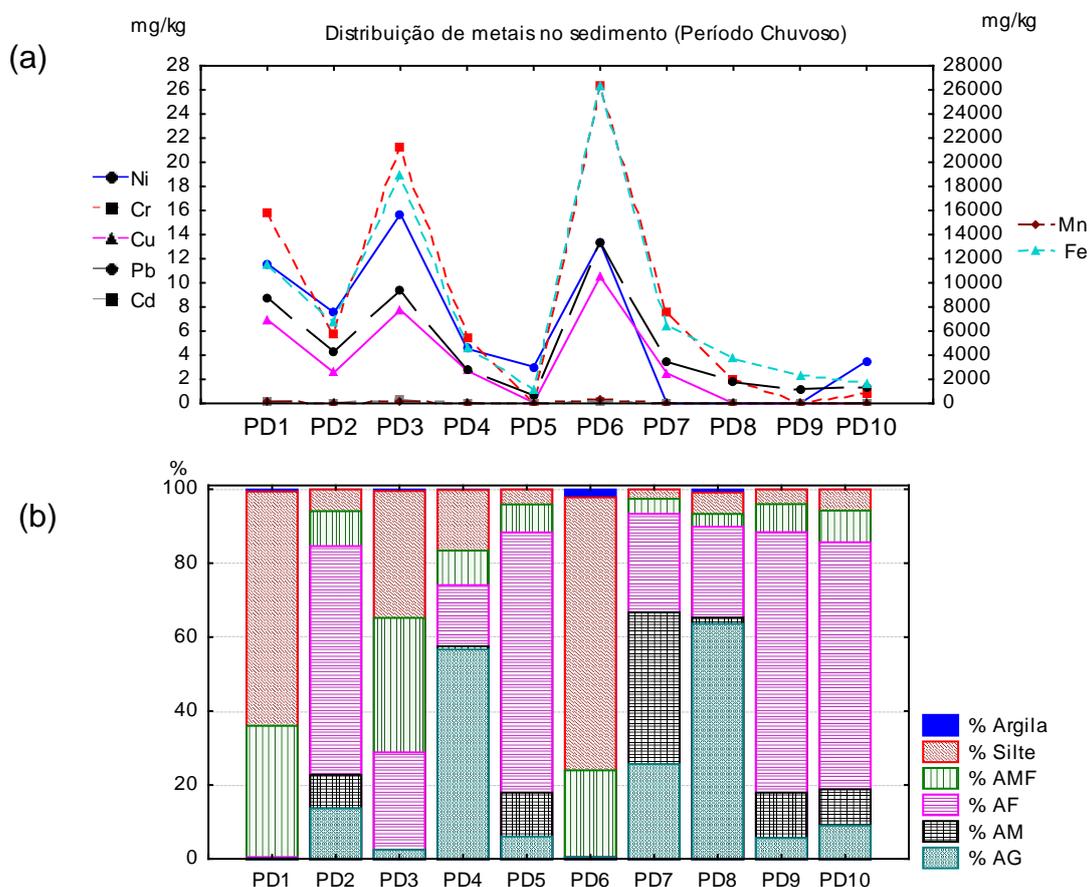


Figura 24: Correlação entre as concentrações de matéria orgânica (MO %) e os níveis dos metais no sedimento no período chuvoso

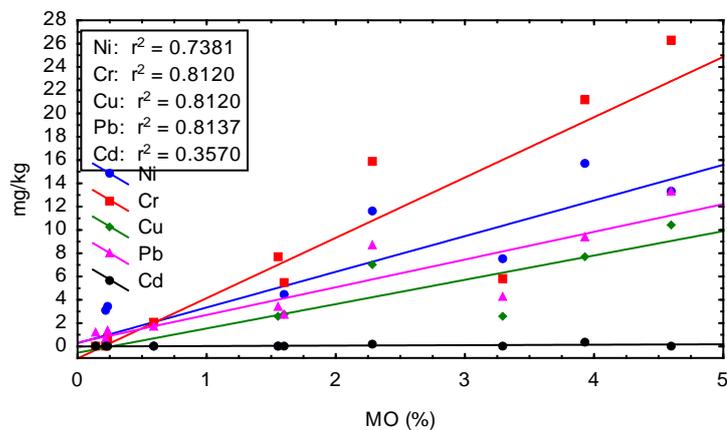


Figura 25: (a) Variação da distribuição dos metais e sua correlação com o (b) tamanho das partículas no período seco. (AMF - Areia muito fina; AF - Areia Fina; AM - Areia Média; AG – Areia Grossa)

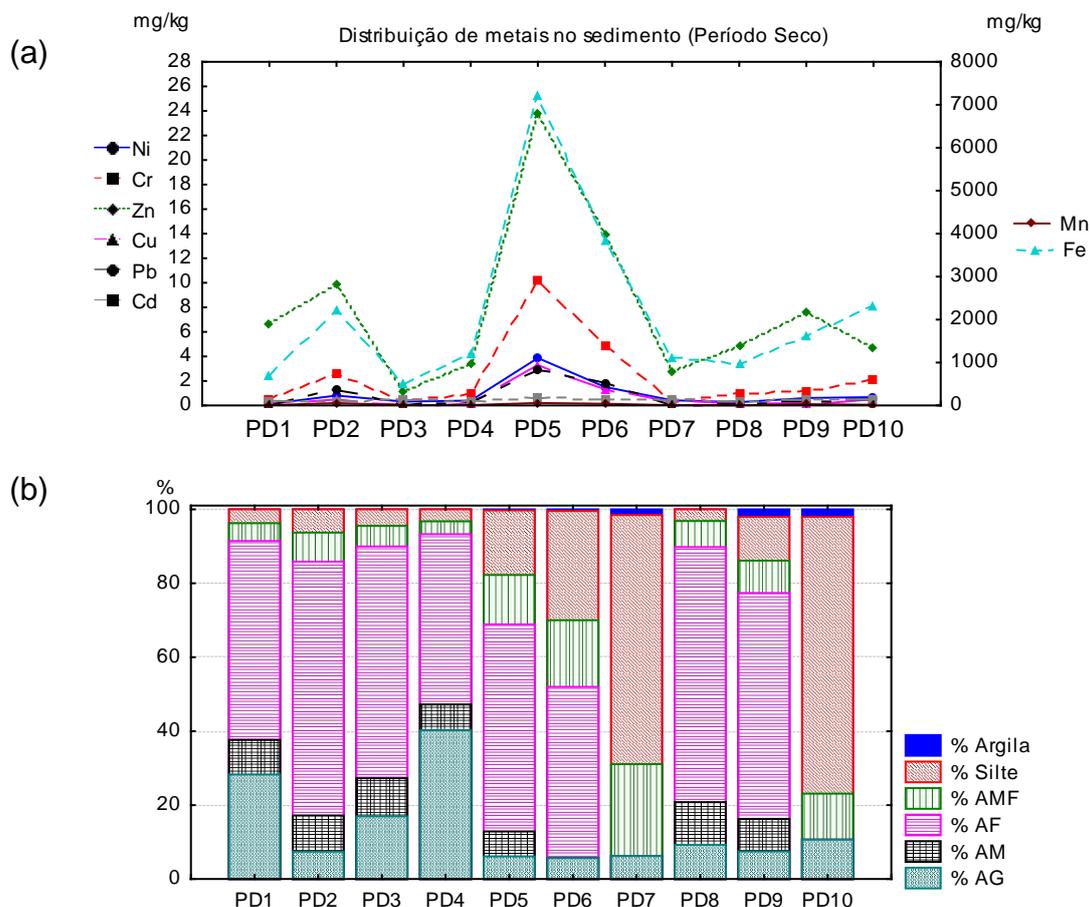
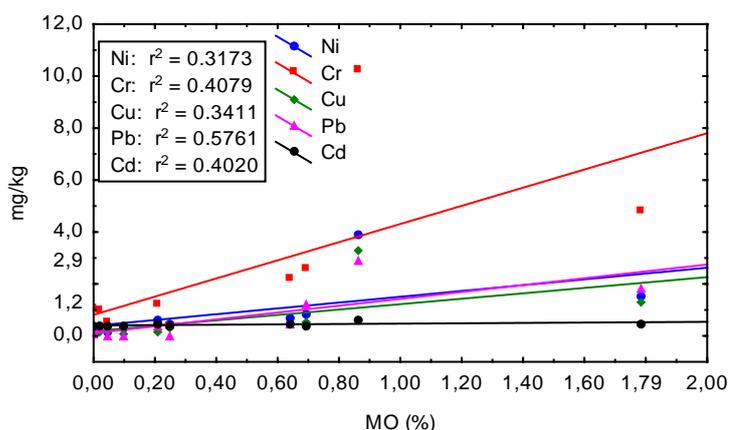


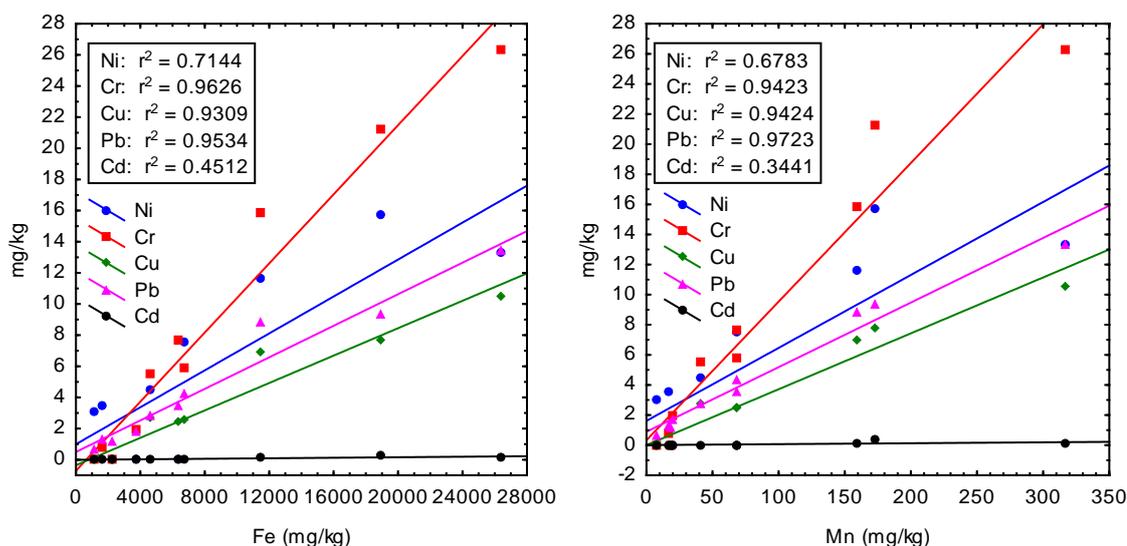
Figura 26: Correlação entre as concentrações de matéria orgânica (MO) e os níveis dos metais no sedimento no período seco



Altos teores de Fe foram encontrados ao longo de todo estuário nos dois períodos de coleta, bem como para o Mn (Figuras 23a e 25a). Suas concentrações foram altas, mas variaram significativamente entre os pontos e entre os períodos. Altas correlações do Mn e do Fe com os metais indicam a presença de óxidos de ferro e manganês associados aos

mesmos, sugerem também que estes elementos presentes no sedimento ocorrem devido a processos climáticos naturais (ZHANG; LIU, 2002) (Figura 27 e 28) e comportam-se como importantes carreadores geoquímicos de metais.

Figura 27: Correlações dos metais principais, Fe e Mn, com os demais elementos analisados no sedimento no período chuvoso



Naturalmente as concentrações de Cd são associadas ao Zn, em função dos minerais típicos do Cd (REIMANN; CARITAT, 1998). No período chuvoso a ausência do Zn e a baixa correlação do Fe e do Mn com o Cd sugere que este elemento esteja enriquecido de forma não natural, indicando fontes antropogênicas deste elemento no sistema (Figura 27). No período seco as correlações são mais fortes entre o Fe e os metais Ni, Cr, Cu e Pb (Figura 28) sugerindo que a formação de óxido e hidróxidos de Fe e Mn controlam a fixação dos metais no sedimento. Os elementos Zn e Cd apresentam correlações moderadas, indicando que não estiveram associados ao conteúdo de Fe em todas as estações (REIMANN; CARITAT, 1998).

A análise de componentes principais feita com os analitos determinados no sedimento explica 71% da variância total dos dados (Figura 29). É possível observar que os períodos de coleta são semelhantes em relação à granulometria predominante em parte das amostras (AF, AM e AG). No período chuvoso as concentrações dos metais Cr, Cu, Pb, Mn e Fe possuem alta correlação entre si e com a MO nas estações PD1, PD3 e PD6, estas também apresentam majoritariamente sedimentos finos (silte, argila e AMF). No período seco as correlações são mais evidentes entre o Cd e o Zn nos pontos PD5, PD6, PD7 e PD9, no entanto, nenhuma outra correlação explica este comportamento (Figura 29).

Figura 28: Correlações dos metais principais, Fe e Mn, com os demais elementos analisados no sedimento no período seco

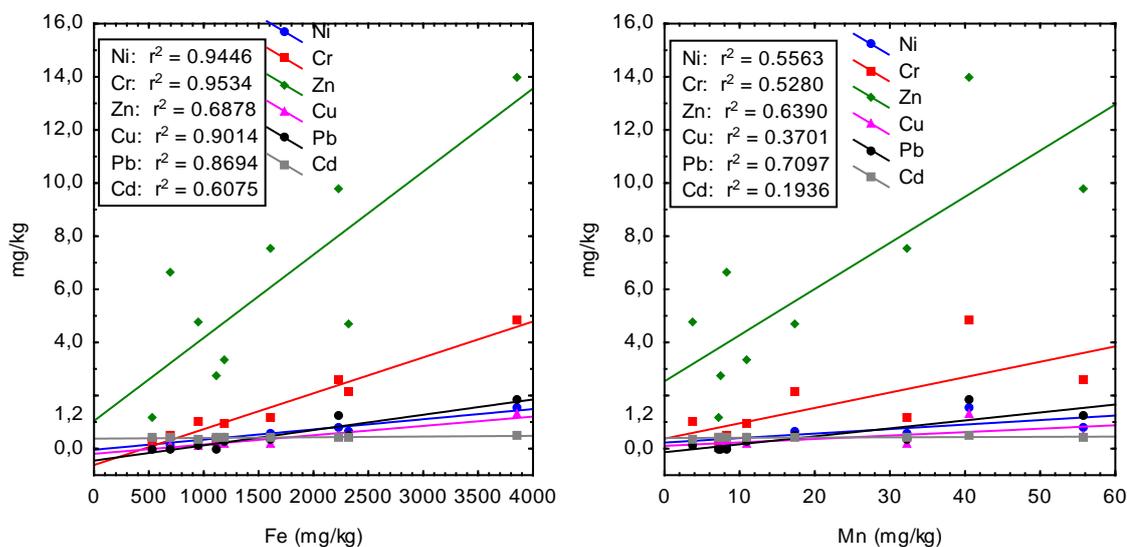
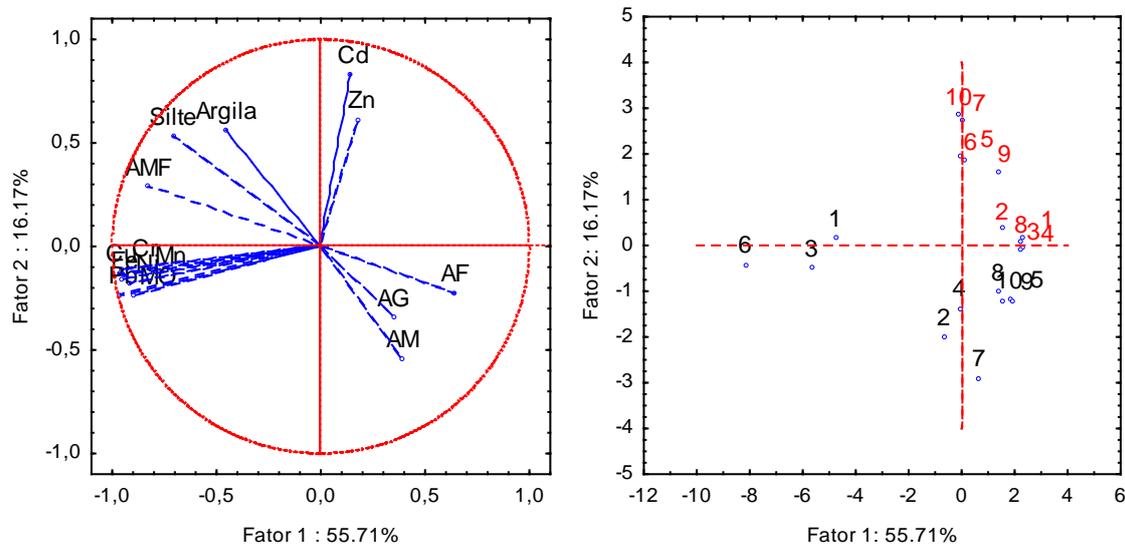


Figura 29: Análise de Componentes Principais entre os analitos determinados no estuário do rio Pardo no período chuvoso (preto) e no período seco (vermelho)



Foram considerados dois critérios interpretativos para avaliar a qualidade dos sedimentos em relação aos poluentes metálicos encontrados (Tabela 19). Os critérios estabelecidos pela legislação canadense e adotados pela CETESB (CETESB, 2001), que definiu dois limites e três faixas para sedimentos de águas salobras e salinas: o TEL ("Threshold Effect Level"), que indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à biota; e o PEL ("Probable Effect Level"), que é o nível acima do qual é provável a ocorrência de efeitos adversos aos organismos vivos e a faixa entre o TEL e PEL que representa uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. O outro é o critério adotado

pelo CONAMA Resolução 344/04, que define dois níveis de classificação dos sedimentos de águas salinas e salobras a serem dragadas. Os limites foram definidos considerando a Convenção de Londres - LC/72. O Nível 1 (N1), define limiar acima do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota e o Nível 2 (N2), limite acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à comunidade biológica.

Tabela 19: Limites TEL (“Threshold Effect Level”) e PEL (“Probable Effect Level”) para sedimentos de ambiente salino/salobro utilizados pela CETESB (2001) e Nível 1 - N1 (Baixa probabilidade de efeitos adversos à biota) e Nível 2 – N2 (Provável efeito adverso à biota) estabelecidos pelo CONAMA 344/04 para sedimentos a serem dragados em ambientes de água salina/salobra

Elemento	TEL (mg.kg ⁻¹)	PEL (mg.kg ⁻¹)	N1 (mg.kg ⁻¹)	N2 (mg.kg ⁻¹)
Cd	0,7	4,21	1,2	9,6
Cr	52,3	160	81	370
Ni	15,9	42,8	20,9	51,6
Pb	30,2	112	46,7	218
Zn	124	271	150	410
Cu	18,7	108	34	270

Considerando os limites apresentados (Tabela 19), os resultados dos metais analisados (Tabela 18) apresentaram em todas as estações do estuário do rio Pardo níveis abaixo dos índices adotados pela legislação brasileira. Esta resposta revela um ambiente conservado em relação aos metais tóxicos determinados e diminui a probabilidade de possíveis efeitos nocivos aos organismos vivos deste compartimento.

5.4 CONCLUSÃO

As concentrações dos metais estudados mostraram-se influenciados pelas condições ambientais definidas pela pluviometria dos períodos de coleta. Os metais dissolvidos apresentaram maiores concentrações e ocorrência no período chuvoso, enquanto os metais no MPS foram mais elevados no período seco. As condições hidroquímicas de pH levemente ácido no período chuvoso e básico no período seco foram determinantes para este comportamento. Além disso, no período chuvoso há uma maior entrada de substâncias trazidas pela lixiviação dos sedimentos, solos e área urbana que possivelmente aumentaram as concentrações dos metais na forma dissolvida.

Os metais estudados mostraram-se fortemente acumulados às partículas em suspensão (MPS), onde as concentrações registradas foram muito mais altas que ambos dissolvidos e os sedimentos nos dois períodos de coleta. A ocorrência e as concentrações

dos metais no MPS foram maiores no período seco e menores no período chuvoso. Este resultado está relacionado à lixiviação de metais no período de maior precipitação (na forma dissolvida) e entrada de MPS com concentrações menores de metais, além da diluição que ocorre devido às condições físico-químicas favoráveis à dessorção (pH ácido) neste período. A análise multivariada mostrou correlação positiva da salinidade com o Ni e negativa com o Fe e o Pb, durante o período chuvoso. Neste mesmo período, os elementos Mn, Fe, Cu e Pb aumentaram com o aumento das concentrações de MPS, indicando que com o aumento das concentrações de MPS no período de maior vazão há também o incremento nas concentrações de metais. Além disso, as análises indicam que os elementos Cr, Cu e Pb são carregados preferencialmente pela possível formação de oxihidróxidos de Fe e Mn, sendo este fator, o principal controlador da distribuição destes elementos ao longo do canal estuarino. De maneira contrária, durante o período seco, os metais apresentaram relações extremamente baixas e não significativas com o Fe, indicando uma origem geoquímica diferente entre os metais e possíveis contribuições antropogênicas.

O MPS é a principal via de transporte de metal dentro do ambiente estuarino, representando o principal passo para transferência entre água e sedimentos ou organismos, o que foi observado neste estudo. Alterações nas condições físico-químicas, como pH, pode modificar o processo de adsorção-dessorção, levando a aumentos ou diminuições do conteúdo de metais ou de transferência para o sedimento ou mesmo para fase dissolvida.

Nos sedimentos os teores dos metais foram maiores no período chuvoso. Neste período existe uma forte correspondência das concentrações dos metais com a granulometria e com a matéria orgânica do sedimento. No período seco a ocorrência dos metais não teve relação com a granulometria do sedimento nem com o conteúdo de matéria orgânica. Neste período a granulometria foi composta por sedimentos mais grosseiros o que pode ter contribuído para uma menor adsorção dos metais aos sedimentos de fundo, além das baixas concentrações de MO. A análise de correlação indicou que os oxihidróxidos de Fe e Mn foram os principais responsáveis pela distribuição dos metais nos dois períodos de coleta. Estes resultados sugerem controle da distribuição dos metais por processos de coprecipitação. Com exceção para os níveis de Cd encontrados no período chuvoso, o qual, não apresentou correlação com nenhum dos parâmetros analisados.

Em relação à qualidade do ambiente, o compartimento dissolvido apresentou em algumas estações índices acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA para o Fe, Ni, Cu e Cd, estes valores podem ser decorrentes de processos de dessorção dos metais associados ao MPS, que exibiram valores elevados para alguns elementos. Neste caso, vale a pena verificar as fontes destes elementos, visto que, estes metais podem estar sendo transportados por longas distâncias do local de origem. O sedimento de fundo apresentou condições ambientais satisfatórias e não apresentou risco de contaminação para biota.

5.5 REFERÊNCIAS

ALQUEZAR R.; MARKICH J.S.; TWINING J.R. Uptake and loss of dissolved ¹⁰⁹Cd and ⁷⁵Se in estuarine macroinvertebrates. **Chemosphere**, v. 67, p. 1202–1210, 2007.

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, Port City Press. cap.1:34-38p. 2001.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**. v.11, n. 2, 1992.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Elements in Water by ICP-MS**. Philadelphia, ASTM, 1996.

BAEYENS, W.; ELSKENS, M.; GILLAIN, G.; GOEYENS, L. Biogeochemical behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary during the period 1981–1983. **Hydrobiologia**, v. 366, p. 15-44, 1998.

BAHIA. **Plano Diretor de Recursos Hídricos**: Bacias da Região Leste. Superintendência de Recursos Hídricos. Salvador: Latin Consult. p. 242, 1997.

BIBBY, R.L.; WEBSTER-BROWN, J.G. Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 1135-1151, 2006.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções vigentes publicadas entre julho de 1984 e novembro de 2008**. 2. ed. / Conselho Nacional do Meio Ambiente. – Brasília; p. 928, 2008.

CAMPOS, M.L.A.M.; BENDO, A.; VIEL, F.C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, v. 25, n.5, p. 808-813, 2002.

CARVALHO, C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; LACERDA, L.D. Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River, R.J., Brazil. **Environmental Geology**, v.37, n.4, p. 297-302, 1999.

CETESB. **Levantamento da contaminação ambiental do sistema estuarino de Santos e São Vicente**. Relatório Técnico, São Paulo. p. 141, 2001.

CHAPMAN, P. M.; WANG, F. Assessing sediment contamination in estuaries. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, p. 3–22, 2001.

DAUVIN J-C. Effects of heavy metal contamination on the macrobenthic fauna in estuaries: the case of the Seine estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v.57, p. 160–169, 2008.

DESSENAKIS, M.; SCOULLOS, M.; GAITIS, A. Trace Metals Transport and Behaviour in the Mediterranean Estuary of Acheloos River. **Marine Pollution Bulletin**; v. 34, n. 2, p. 103-111, 1997.

DU LAING, G.; RINKLEBE, J.; VANDECASTEELE, B.; MEERS, E.; TACK, F. M. G. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3972-3985, 2009.

FARIAS, L.G.Q. O desafio da sustentabilidade nas áreas costeiras do sul da Bahia. Revista Urutagua - **Revista Acadêmica Multidisciplinar**. Universidade Estadual de Maringá. n.12, p. 10, 2007.

FÖRSTNER, U.G.; SCHOER, J. Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. In **Sediments and Pollution in Waterways: General Considerations**. p.137-158. IAEA-TECDOC-302. IAEA, Vienna, 1984.

FÖSTNER, U.G.; WITTMANN, G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environmental**, Springer-Verlag: Berlin, 1981.

FUNG, C. N.; LAM, J. C. W.; ZHENG, G. J.; CONNELL DW, MONIRITH I, TANABE S. Mussel-based monitoring of trace metal and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis*. **Environmental Pollution**, v. 127, p.3–16, 2004.

GONÇALVES, G.M.; CARVALHO, C.E.V. Particulate Heavy Metal Dynamics in a Tropical Estuary Under Distinct River Discharge and Tidal Regimes, Southeastern, Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 1032-1035, 2006.

HART, B.T.; HINES, T. **Trace elements in rivers**. In: Salbu, B., Steinnes, E. (Eds.), Trace Elements in Natural Waters. CRC Press, Boca Raton, FL. 1995.

HATJE, V.; APTE, S.C.; HALES, L.T.; BIRCH, G.F. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 719–730, 2003.

HATJE, V.; BIRCH, G. F.; HILL, D. M. Trace metal and total suspended solids concentrations in freshwater: the importance of small-scale temporal variation. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, p. 251-256, 2001.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUZA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos - São Vicente. **Química Nova**, v.31, n.1, p. 10-19, 2008.

LICHT O.A.B. **Prospecção Geoquímica**: Princípios, Técnicas e Métodos. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro, p. 236, 1998.

MARCOVECCHIO, J.; BOTTÉ, S.; SEVERINE, M.F.; DELUCCHI, F. Geochemical Control of Heavy Metal Concentrations and Distribution Within Bahía Blanca Estuary (Argentina). **Aquatic Geochemistry**, v.16, p. 251-266, 2010.

MUDROCH, A.; SARAZIN, L.; LOMAS, T. 1988 Summary of surface and background concentrations of selected elements in the Great Lakes sediments. **Journal of Great Lakes Research**, v.14, p. 241–251, 1988.

OUSEPH, P.P. Spatial and Temporal Distribution of Trace Metals in Sediments from the Scheldt Estuary, South-west Netherlands. **Marine Pollution Bulletin**, v.24, n.4, p. 186-192, 2002.

PAN, K.; WANG W. X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. **Science of the Total Environment**, v.421-422; p. 3-16, 2012.

PERH-BA. **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado da Bahia**. Relatório Final da Etapa 1 – Diagnóstico e Regionalização. Governo do Estado da Bahia. Secretaria de Infra-Estrutura (SEINFRA). Salvador/BA: 2003. Disponível em: <<http://biblioteca.inga.ba.gov.br>>, acesso em 18/08/2012.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. **Chemical elements in the environment**: Factsheets for the geochemist and environmental scientist, Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1998.

REITERMAJER, D.; CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F. DE S. Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe River Estuary, north seashore of the Bahia State, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 400-405, 2011.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer-Verlag, Berlin, p. 349, 1984.

SUNG, W.; MORGAN, J.J. Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. **Environmental Science and Technology**, v. 14, p. 561–568, 1980.

VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. **Science of Total Environment**, v. 407, p. 853–868, 2009.

WALKLEY, A.; BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Science**, v. 63, p. 251-263, 1934.

YUE CHE; QING HE; WEI-QING LIN. The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, p. 123–131, 2003.

ZHANG, J., LIU, C.L. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v.54, p. 1051–1070, 2002.

ZONTA, R.; ZAGGIA, L.; ARGESE, E. Heavy metal and grain-size distributions in estuarine shallow water sediments of the Cona Marsh (Venice Lagoon, Italy). **Science of Total Environment**, v. 151, p. 19-28, 1994.

ZWOLSMAN, J. J. G.; VAN ECK, G. T. M. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt Estuary, southwest Netherlands. **Marine Chemistry**; v. 66, p. 91-111, 1999.

6 AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS METÁLICOS NO DELTA DO RIO JEQUITINHONHA, SUL DA BAHIA, BRASIL

RESUMO

O presente estudo estabelece o estado da distribuição e implicações ambientais dos metais na água, material particulado em suspensão e sedimento de fundo no baixo curso do rio Jequitinhonha e suas possíveis fontes de derivação em dois períodos de coleta (chuvoso e seco). As concentrações dos metais Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Zn, Pb e Cd determinados por ICPOES mostraram níveis abaixo dos índices estabelecidos pela legislação CONAMA 357/05 e 344/04, com exceções pontuais para Cd e Pb dissolvidos e Ni e Pb no material em suspensão, no período chuvoso. Os níveis encontrados no sedimento foram significativamente menores do que no material particulado em suspensão, indicando transporte preferencial dos metais para áreas adjacentes associadas a este compartimento. De maneira geral, as variações pluviométricas foram responsáveis por graduais mudanças nas propriedades físico-químicas das águas superficiais (pH e salinidade) e nos teores de metais entre os compartimentos estudados.

Palavras-chave: Água, Material Particulado em Suspensão, Sedimento, metais, ICPOES.

6.1 INTRODUÇÃO

Os rios são a principal via de transporte de materiais dissolvidos e particulados para os sistemas marinhos (LAWS, 1993; TURNER; MILLWARD, 2002), transferidos majoritariamente através dos estuários e dos deltas. Dentre esses materiais, os metais são importantes elementos químicos presentes naturalmente nos ecossistemas aquáticos continentais e oceânicos. Nas últimas décadas, a crescente demanda e uso dos metais tornaram-se os principais responsáveis pelo aumento nas concentrações destes elementos nos ambientes (SUTHAR et al., 2009). Sua presença acima dos níveis naturais é particularmente preocupante em consequência de sua persistência ambiental, por não serem biodegradáveis e por suas propriedades tóxicas (BELTRAME et al., 2009).

Alguns elementos, como por exemplo, Fe, Mn e Zn são micronutrientes essenciais para o metabolismo da maioria dos organismos aquáticos, mas em altas concentrações os mesmos passam a ser tóxicos. Outros elementos como Cd e Pb mesmo em baixas concentrações apresentam toxicidade. Diante disto, o conhecimento dos tipos e os níveis das concentrações dos elementos metálicos no sistema são extremamente importantes para conservação do meio ambiente.

A geoquímica de metais em áreas sujeitas à dinâmica das marés é controlada por uma complexa interação dos fatores hidrodinâmicos, da entrada de efluentes industriais e urbanos e dos processos geoquímicos e biológicos (ZWOLSMAN et al., 1997). Geralmente,

a reatividade geoquímica é atribuída principalmente às mudanças na adsorção-dessorção dos metais ao longo do gradiente estuarino, contudo, segundo Zwolsman et al. (1997), não existe um padrão coerente de distribuição dos metais e o comportamento dos mesmos nestes ambientes é um reflexo das características físicas e biogeoquímicas de cada ecossistema.

O Material Particulado em Suspensão (MPS) e os sedimentos são as principais fontes de metais nos ecossistemas aquáticos e desempenham um importante papel no transporte e armazenamento de metais potencialmente perigosos (RIVARO et al., 2011). Ao entrar no sistema, os elementos metálicos dissolvidos tendem a se associar ao MPS, devido à sua maior reatividade química (FÖRSTNER; WITTMANN, 1981), que posteriormente sofrerá sedimentação e incorporação aos sedimentos de fundo, que funciona como um importante sumidouro de metais para coluna d'água. Contudo, possíveis processos de turbulência e alterações físico-químicas podem ressuspender os sedimentos e disponibilizar os metais novamente (FÖRSTNER, 1987).

Em particular, o sedimento fino, compreendido pelas frações silte e argila, tem maior capacidade de retenção destes poluentes devido à sua carga elétrica, maior superfície específica de contato, e pela sua facilidade em ser transportado pelas correntes (FÖRSTNER; SCHOER, 1984).

A ocorrência de elevados níveis de metais no ambiente pode ser uma indicação de poluição e podem muitas vezes ser atribuídas a influências antropogênicas, ao invés de um enriquecimento natural (JESUS et al., 2004). A partir disto, o objetivo deste estudo é avaliar a qualidade do ecossistema através dos níveis de metais nos compartimentos água, material particulado em suspensão e sedimento, e compreender os mecanismos que determinam a transferência dos metais entre estes compartimentos em dois períodos de coleta (períodos seco e chuvoso) no baixo curso do rio Jequitinhonha, Sul da Bahia, Brasil.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 *Área de estudo*

A área de estudo compreende o baixo curso do rio Jequitinhonha, com aproximadamente 3,4 km², localizada entre os estuários do rio Pardo e do rio Caravelas, nas proximidades do município de Belmonte. Este rio possui um potencial hídrico excelente com vazão média na foz da ordem de 535,1 m³/s (PERH-BA, 2003). O clima é quente e úmido, sem estação de seca, com chuvas mais intensas nos meses de março a julho e taxas pluviométricas em torno de 1600 mm anuais (BAHIA, 1997).

Segundo o Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM, 2010), a bacia hidrográfica como um todo, sofre com as atividades de desmatamento para fins agropastoris, de mineração, além do lançamento de efluentes. Em todo seu percurso pode-se observar o assoreamento extensivo de suas margens, inclusive sua desembocadura, que se encontra intensamente colmatada, comprometendo as atividades de navegação nos canais que dão acesso para cidades vizinhas.

A bacia é caracterizada pelos usos múltiplos dos recursos hídricos. A maior concentração dos usos está localizada no Alto e Médio Jequitinhonha com destaque para o abastecimento (barragens), irrigação e indústria, mas também vale ressaltar o uso do recurso para agroindústria, aquicultura, consumo humano, minério, dentre outros (IGAM, 2010).

6.2.2 Amostragem de água e tratamento

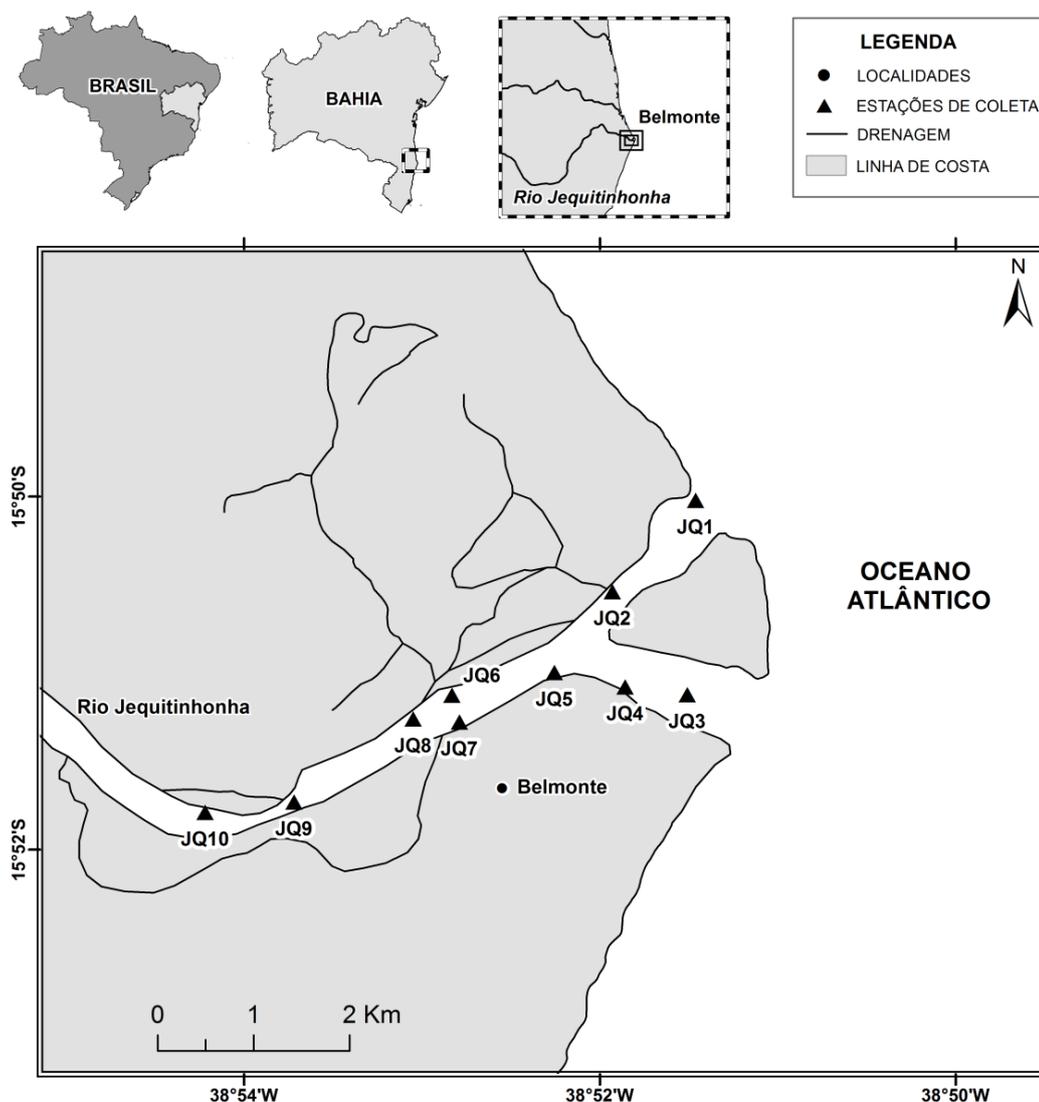
Foram coletadas dez amostras de água no canal do rio Jequitinhonha, em novembro de 2011 e abril de 2012 (Figura 30), durante a sizígia e em condições de maré baixa. Apesar das chuvas bem distribuídas nesta região, durante o período de coleta o mês de novembro foi caracterizado como período chuvoso, devido à alta pluviosidade (250 mm/mês) e o mês de abril como o período seco, devido ao longo período de estiagem, com pluviosidade menor que 70 mm/mês (INMET, 2012). Os locais de amostragem foram distribuídos aleatoriamente ao longo do canal do rio. Foram coletadas amostras de água superficial, utilizando frascos de polietileno previamente descontaminados. Em campo, os recipientes foram ambientados antes de serem preenchidos com a amostra, vedados e transportados para o laboratório em caixa térmica com gelo.

A temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e pH foram medidos *in situ* em cada ponto de coleta com auxílio de uma sonda multiparâmetros HORIBA U-50, previamente calibrada. No laboratório, as amostras foram filtradas para separação do material particulado em suspensão (MPS) da fração dissolvida. Para determinação da matéria orgânica contida no MPS, uma alíquota de 1000 mL foi filtrada à vácuo em filtros Millipore (fibra de vidro), previamente calcinados e pesados, onde por diferença de massa foi obtida a concentração de MPS (GRASSHOFF et al., 1983). Para análise dos metais, outra alíquota de 1000 mL foi filtrada, utilizando filtro de acetato de celulose (0,45 µm). Os filtros foram posteriormente secos em estufa a 60°C (24h), pesados e mantidos em dessecador até o momento da análise. Por fim, a água filtrada foi acidificada com HNO₃ concentrado e refrigerado (- 4°C) até o procedimento analítico para determinação dos metais dissolvidos.

6.2.3 Amostragem de sedimento e tratamento

As amostras de sedimento foram coletadas no fundo do canal do rio Jequitinhonha nos mesmos pontos de amostragem (Figura 1), restringindo-se aos 3 cm superficiais de sedimento coletado com um amostrador de fundo do tipo Van Veen. Os sedimentos foram armazenados em recipientes de vidro, previamente descontaminados e identificados com a referência do ponto. Após a coleta, os recipientes foram armazenados a -4°C até o processamento. No laboratório, as amostras de sedimento foram liofilizadas durante 72 horas, peneiradas (2 mm), para retirada das partículas grosseiras e maceradas para desagregação das partículas.

Figura 30: Localização da área e das estações de amostragem



Elaborado por: Felipe Moraes

6.2.4 *Análises químicas*

A determinação dos metais na água (Fe, Mn, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni e Cd) seguiu o método descrito por ASTM (1996). A análise das amostras foi feita por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES). Para determinação dos metais no MPS, o procedimento baseou-se na digestão das membranas de acetato de celulose com ácido nítrico a quente (APHA, 2001), a leitura foi feita por ICPOES. O teor de matéria orgânica no MPS foi determinado a partir da membrana de fibra de vidro seguindo o método descrito por Strickland e Parson (1972).

A extração parcial dos metais no sedimento foi feita por digestão em micro-ondas seguindo o método descrito em ASTM (1992) e a determinação dos metais pela técnica de ICPOES. Para determinação da granulometria, anteriormente foi necessário a remoção de toda matéria orgânica usando H₂O₂ 30%. O tamanho dos grãos foi determinado em um analisador de partículas com difração a laser (Modelo CILAS 1064). A matéria orgânica dos sedimentos foi determinada segundo o método de Walkley-Black (1934). Durante os procedimentos replicatas foram realizadas em 30% das amostras, os brancos foram feitos a cada cinco amostras para testar a qualidade dos métodos.

6.2.5 *Análise estatística dos dados*

Os dados foram tratados com STATISTICA 7.0, a fim de obter valores médios, erros padrão e níveis de confiança. A normalidade dos dados foi verificada pelo teste de Shapiro Wilk. Para normalização quando necessária foi aplicada a raiz quadrada dos dados. A ANOVA simples foi utilizada para comparar as concentrações de metais entre os períodos de amostragem. Teste de correlação de Pearson foi aplicado para verificar se há relações significativas entre os metais e entre os parâmetros determinados e a Análise de Componentes Principais (PCA) para identificar os principais fatores que controlam a distribuição dos metais entre os compartimentos nos dois períodos de amostragem. Os métodos estatísticos foram realizados com intervalo de confiança de 95% (significância $p < 0,05$).

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 *Parâmetros físico-químicos*

A temperatura nos períodos coletados variou significativamente ($p < 0,05$), com média de 26°C, no período chuvoso (novembro/2011) e de 28°C no período seco (abril/2012). Esta variação está relacionada às chuvas ocorridas em novembro de 2011, que proporcionou um clima ameno na região e pela forte insolação e período de estiagem no mês de abril de 2012 (Figura 31). A variação da temperatura entre os pontos na mesma campanha refletiu as condições climáticas, bem como as características de insolação nos pontos de coleta, que ocasionaram maior ou menor aquecimento da água.

Durante o estudo, o baixo curso do rio Jequitinhonha apresentou salinidade pouco expressiva, mesmo junto à desembocadura (JQ1 e JQ3) (Figura 31). Este rio apresenta uma foz em delta (Figura 30). Os pontos JQ3 e JQ4, localizados na barra do lado direito, apresentaram salinidade um pouco maior devido à obstrução causada pela deposição de sedimento, que impedia o fluxo d'água em direção ao mar no período chuvoso. Contudo, no período seco, a mesma barra encontrava-se desobstruída. Segundo Domingues (1983), este rio apresenta forte influência fluvial, caracterizado como um delta, onde ocorre uma forte contribuição sedimentar.

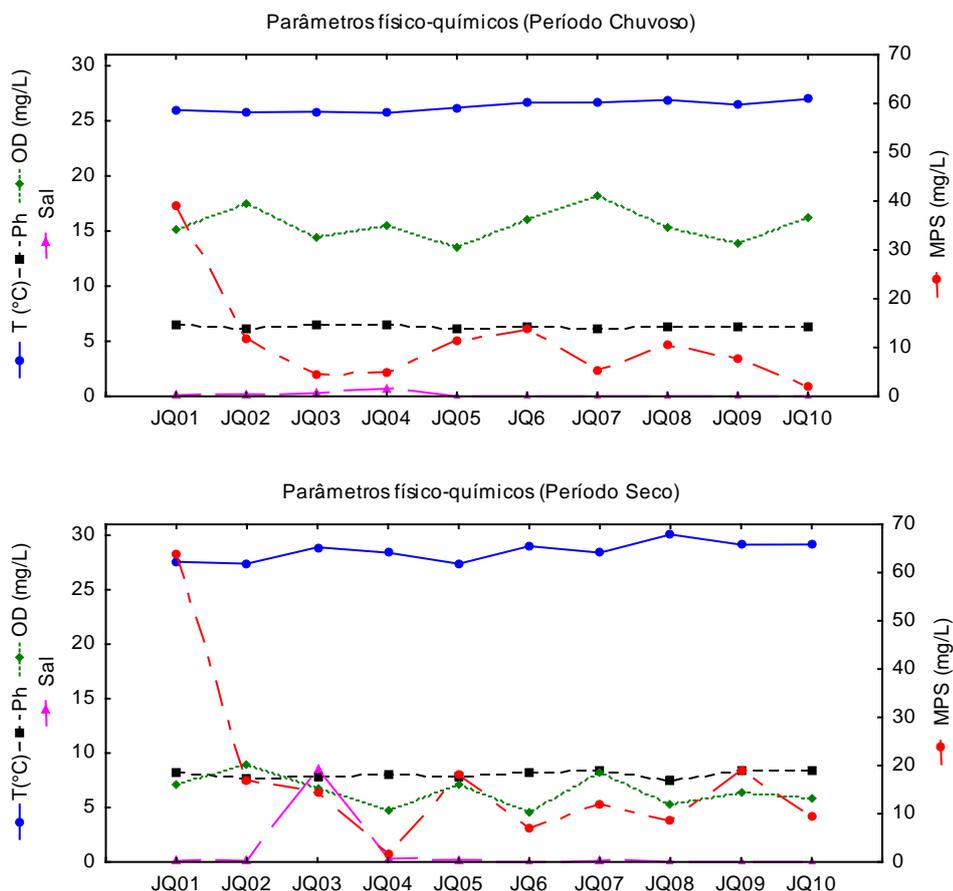
Segundo a Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2008), os dados de salinidade na primeira campanha permite classificar este corpo de água como água doce. Na segunda campanha, o mesmo rio classifica-se como água salobra apenas na primeira estação próxima da foz (JQ1), sendo as demais estações enquadradas nos parâmetros estabelecidos para água doce (salinidade $< 0,5$).

Foram observadas situações distintas de valores de pH entre os períodos (Figura 31), com média de 6,2 no período chuvoso e de 8,1 no período seco, embora durante a mesma campanha estes valores mantiveram-se relativamente constantes. A análise de variância confirma diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as coletas no período chuvoso e seco. Levando em consideração os valores estabelecidos pela resolução 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2008), para águas Doce Classe II, os resultados do pH no período chuvoso apresentaram valores próximos ao limite estabelecido ($\text{pH} = 6,0$) em todos os pontos, indicando um caráter ácido. Este resultado sugere a influência da lixiviação dos manguezais pelas chuvas, que são ambientes ricos em ácidos húmicos, provenientes da decomposição da matéria orgânica.

A partir da mesma resolução, pode-se afirmar que as águas durante o período chuvoso apresentaram-se bastante oxigenadas, enquanto no período seco, os teores de OD caíram e exibiram pontos abaixo dos limites permitidos pelo CONAMA (6,0 mg/L) em JQ4, JQ6, JQ8 e JQ10 (Figura 31). Os altos valores de oxigênio dissolvido podem estar relacionados com o aumento do fluxo do rio, devido à renovação das águas e às temperaturas mais baixas no período chuvoso.

A matéria em suspensão, determinada gravimetricamente, mostra concentração média de 11,1 mg/L no rio Jequitinhonha na primeira campanha e de 17,1 mg/L na segunda campanha. A ANOVA não demonstra diferenças significativas entre estes períodos ($p > 0,05$). Entre os pontos de amostragem, os teores de MPS variaram aleatoriamente em ambos os períodos. No entanto, pode-se observar que as concentrações foram maiores na foz, indicando uma maior energia no sistema e maior ressuspensão dos sedimentos de fundo (Figura 31). De maneira geral, as concentrações foram maiores no período seco do que no período chuvoso. Foi observado em campo que o canal de navegação durante a segunda campanha encontrava-se mais raso, sugerindo maior ressuspensão dos sedimentos de fundo com a turbulência da água.

Figura 31: Distribuição dos parâmetros físico-químicos ao longo do estuário do rio Jequitinhonha no período chuvoso (Novembro/2011) e no período seco (Abril/2012)



(OD – Oxigênio Dissolvido: mg/L; T – Temperatura: °C; pH – Potencial Hidrogeniônico; MPS – Material Particulado em Suspensão: mg/L)

6.3.2 Metais dissolvidos na água

As concentrações dos metais dissolvidos no estuário do rio Jequitinhonha foram muito variáveis no período chuvoso (Tabela 20). Dentre os metais determinados, os elementos Cr, Zn e Cu estiveram abaixo dos Limites de Detecção do Método (LDM). Na segunda campanha (período seco), apenas o Zn e o Fe foram detectados, os demais elementos apresentaram valores abaixo do LDM utilizado.

Os níveis de metais dissolvidos na água são naturalmente reduzidos. Além disso, segundo Salomons e Förstner (1984), os metais em solução são extremamente reativos e rapidamente reagem com as partículas em suspensão ou com os sedimentos de fundo. Outro fator importante para solubilização dos íons na água é a condição do pH do meio, este parâmetro variou significativamente entre os períodos de coleta, onde no período chuvoso as condições ácidas foram prevalentes e no período seco, condições de alcalinidade. Segundo Förstner e Wittmann (1981), a maioria dos metais é solúvel em meio ácido, sugerindo que este parâmetro foi determinante para os íons que se mantiveram em solução no período chuvoso.

As concentrações de Fe foram as maiores em todas as estações detectadas em relação aos outros metais. No período chuvoso os pontos JQ1, JQ2, JQ5, JQ7, JQ8, JQ9 e no período seco o ponto JQ4 ultrapassaram os limites estabelecidos pela Resolução 357/05 do CONAMA (0,3 mg/L) (BRASIL, 2008), para águas doce Classe II. No entanto, este metal não representa perigo tóxico ao meio, modificando apenas o sabor da água. Concentrações elevadas de Fe estão associadas à constituição litológica e à lixiviação dos solos, que são potencializadas no período chuvoso pela lixiviação dos sedimentos pelas águas das chuvas.

No período chuvoso, as concentrações de Cd foram maiores nas estações com baixa salinidade (estuário inferior) (Tabela 1). Segundo Turner et al., 1991, na presença de íons cloreto da água marinha, o cádmio tende a formar complexos solúveis, mantendo-se na coluna de água. As concentrações apresentaram em todas as estações valores no limite e acima do estabelecido pela resolução CONAMA (357/05). Este elemento é encontrado naturalmente em solos e rios em baixas concentrações, mas seus níveis vêm aumentando em função de seus diversos usos (baterias, tintas, indústrias de plásticos e ligas metálicas) (BAIRD, 2002). Além disso, a presença do Cd pode ser relacionada às atividades agrícolas desenvolvidas na região, através do uso de fertilizantes e produtos químicos (ZOURARAH et al., 2011).

Ademais, o Pb também apresentou valor acima do limite estabelecido pela legislação, na estação JQ7 no período chuvoso. Concentrações elevadas de Pb são preocupantes pois este é facilmente absorvido pelas plantas e outros seres vivos e pode trazer sérios problemas à saúde (BAIRD, 2002). Da mesma forma que para o Cd, o

enriquecimento de Pb nesta região pode ser proveniente da agricultura, da lixiviação da área urbana pelas chuvas e pelo lançamento de efluentes e lixos domésticos (STIGLIANI; ANDENBERG, 1992). Os demais elementos determinados apresentaram valores não detectados ou em conformidade com a legislação vigente.

Portanto, as águas do rio Jequitinhonha, mesmo exibindo poucos íons detectáveis dissolvidos na água, apresentaram níveis de metais acima dos índices estabelecidos pela legislação, indicando que no período de maior vazão há incremento nas concentrações de metais solúveis e conseqüentemente, depleção da qualidade da água.

Tabela 20: Metais dissolvidos na água em mg/L em novembro de 2011 (Período Chuvoso) e abril de 2012 (Período Seco) e limites estabelecidos pelo CONAMA 357/05 para águas Doce Classe II

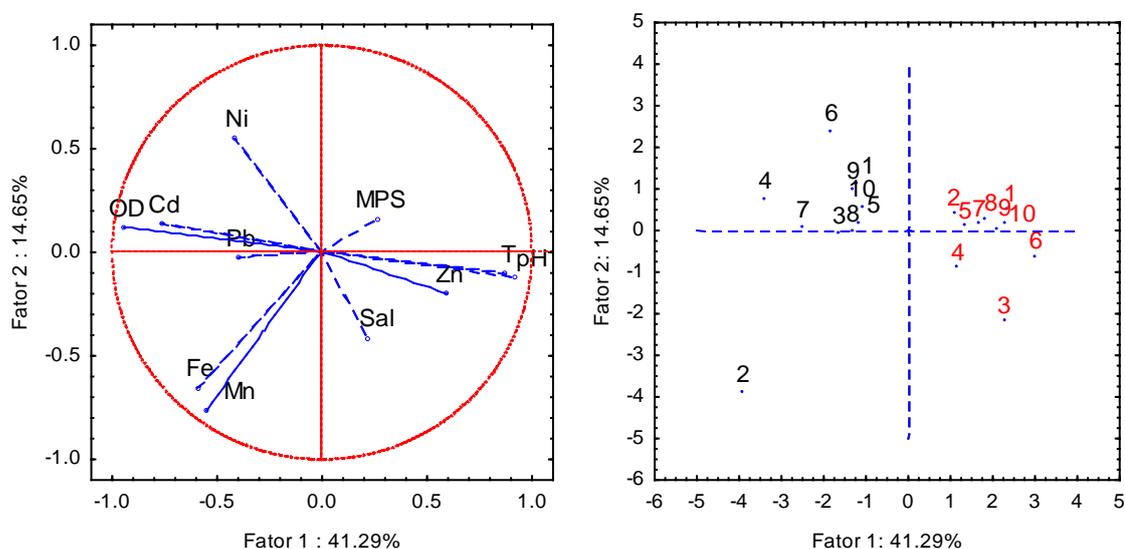
	Fe	Mn	Ni	Cr	Zn	Cu	Pb	Cd
Período Chuvoso								
JQ1	0,3534	< LDM	0,0080	< LDM	< LDM	< LDM	0,0039	0,0019
JQ2	1,8589	0,0572	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0054	0,0020
JQ3	0,2920	0,0130	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0058	0,0020
JQ4	0,2848	0,0208	0,0132	< LDM	< LDM	< LDM	0,0068	0,0045
JQ5	0,3945	0,0058	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0016
JQ6	0,2043	< LDM	0,0210	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0017
JQ7	0,4044	0,0066	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0342	0,0017
JQ8	0,3740	0,0100	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0069	0,0017
JQ9	0,3069	< LDM	0,0094	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0017
JQ10	0,1968	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0017
Período Seco								
JQ1	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0244	< LDM	< LDM	< LDM
JQ2	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0120	< LDM	< LDM	< LDM
JQ3	< LDM	0,0180	< LDM	< LDM	0,0220	< LDM	< LDM	< LDM
JQ4	0,7391	0,0036	< LDM	< LDM	0,0083	< LDM	< LDM	< LDM
JQ5	0,1755	< LDM	< LDM	< LDM	0,0138	< LDM	< LDM	< LDM
JQ6	0,1579	< LDM	< LDM	< LDM	0,0450	< LDM	< LDM	< LDM
JQ7	0,0822	< LDM	< LDM	< LDM	0,0104	< LDM	< LDM	< LDM
JQ8	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0012	< LDM	< LDM	< LDM
JQ9	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,0136	< LDM	< LDM	< LDM
JQ10	0,0994	< LDM	< LDM	< LDM	0,0101	< LDM	< LDM	< LDM
CONAMA	0,3	0,1	0,025	0,05	0,18	0,009	0,01	0,001

LDM (Limite de Detecção do Método); Em negrito, estações com valores acima dos limites do CONAMA

A Análise de Componentes Principais aplicada aos dados dos metais e dos parâmetros físico-químicos da água mostra a separação das coletas realizadas no período chuvoso das coletadas no período seco, visualizadas através da projeção dos casos entre Fator 1 x Fator 2 (Figura 32). O primeiro fator é o principal responsável pela separação,

onde as amostras do período chuvoso se agrupam em função da concentração elevada de OD e da maior ocorrência dos metais determinados (Cd, Fe, Mn, Ni e Pb). A relação entre os elementos Mn e Fe, constituintes essenciais da litologia, sugere dissolução destes metais através da ressuspensão dos sedimentos de fundo e pelo intemperismo e lixiviação das rochas pelas chuvas em condições de baixo pH (principalmente em JQ2). O período seco caracteriza-se pelas condições alcalinas da água, temperaturas mais elevadas, por apresentar maior salinidade (JQ3) e pela ocorrência do Zn (Figura 32).

Figura 32: Análise de Componentes Principais dos dados de metais dissolvidos e parâmetros físico-químicos determinados no período chuvoso (preto) e no período seco (vermelho)



6.3.3 Metais no Material Particulado em Suspensão

De maneira geral, as concentrações de metais no MPS são significativamente maiores do que os dissolvidos na água, pois estes são adsorvidos rapidamente às partículas. Esta capacidade se deve principalmente à maior área/volume das partículas e por estas serem formadas geralmente por grãos de argilas e pela matéria orgânica, os quais possuem uma alta capacidade de troca catiônica (FÖRSTNER; SCHOER, 1984).

No período chuvoso o Fe e o Mn foram os principais elementos encontrados em todas as estações e, de maneira pontual, verifica-se a presença de Pb, Cu e Ni. Os demais elementos não foram detectados pelo equipamento (Tabela 21). No período seco houve a presença de maior quantidade de metais e, em média, as concentrações foram mais elevadas (Tabela 21). Este resultado pode estar relacionado às condições do meio neste período (seco), onde o pH da água apresentou comportamento alcalino, que auxilia na adsorção dos íons ao material particulado, enquanto no período chuvoso, o baixo pH tende

a solubilizar os íons adsorvidos no material em suspensão (FÖRSTNER; WITTMANN, 1981).

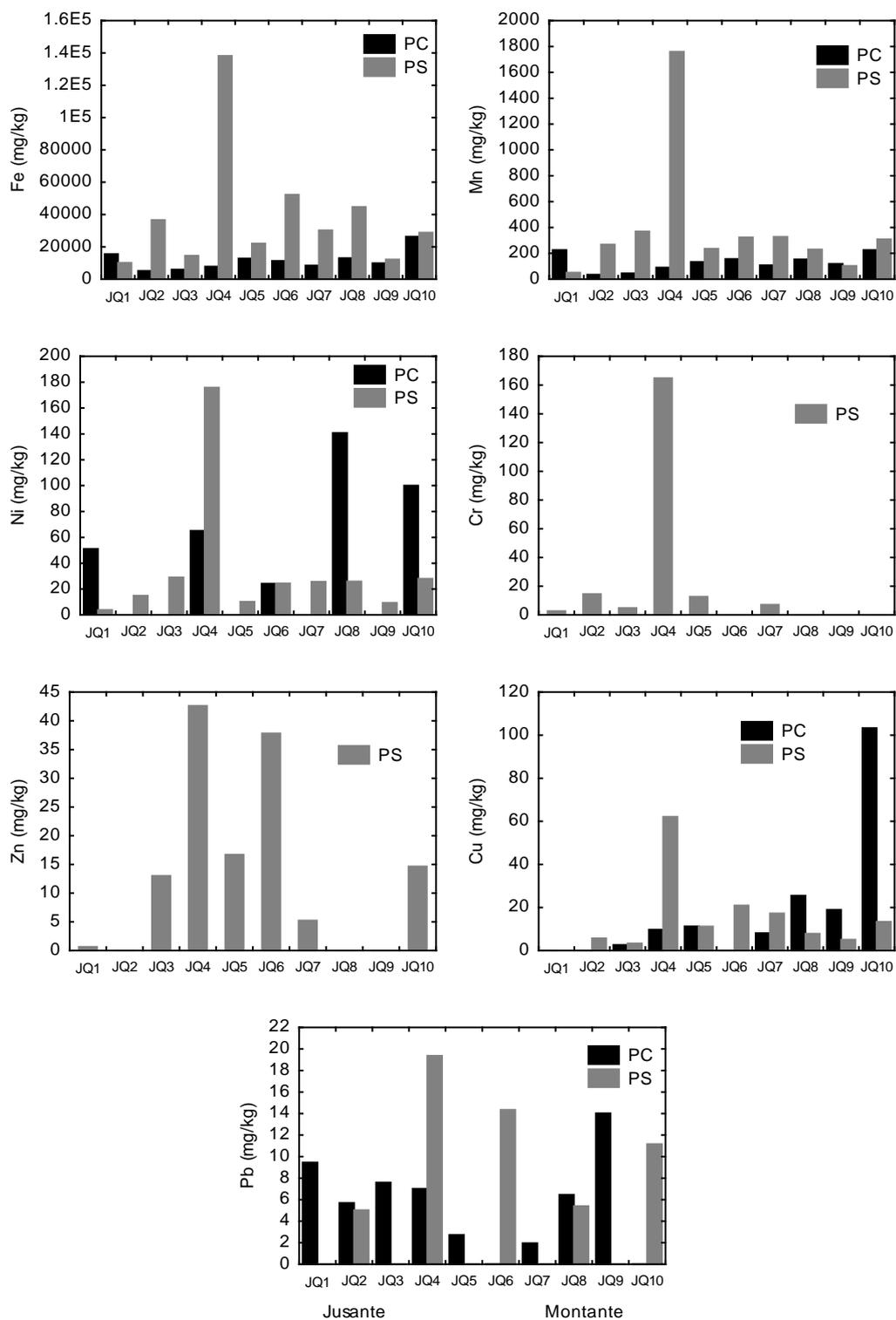
Tabela 21: Metais no MPS (mg.kg^{-1}) do rio Jequitinhonha, teor de MO (%) e limites estabelecidos pelo CONAMA 344/04 para sedimentos de dragagem em ambientes de água doce

	Fe	Mn	Ni	Cr	Zn	Cu	Pb	Cd	MO %
Período Chuvoso									
JQ1	15542	225,30	51,05	< LDM	< LDM	< LDM	9,46	< LDM	0,08
JQ2	5147	35,12	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	5,69	< LDM	2,64
JQ3	5966	45,40	< LDM	< LDM	< LDM	2,63	7,60	< LDM	0,60
JQ4	7809	89,92	65,05	< LDM	< LDM	9,72	7,01	< LDM	0,43
JQ5	12798	132,90	< LDM	< LDM	< LDM	11,24	2,72	< LDM	0,34
JQ6	11365	156,42	24,14	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,38
JQ7	8448	108,49	< LDM	< LDM	< LDM	8,10	1,96	< LDM	0,47
JQ8	13071	153,21	140,80	< LDM	< LDM	25,52	6,45	< LDM	0,27
JQ9	9909	118,49	< LDM	< LDM	< LDM	18,91	14,02	< LDM	0,33
JQ10	26293	225,57	100,00	< LDM	< LDM	103,30	< LDM	< LDM	0,00
Período Seco									
JQ1	10131	50,85	3,86	2,67	0,66	< LDM	< LDM	< LDM	1,07
JQ2	36632	267,54	14,86	14,50	< LDM	5,68	5,03	< LDM	0,45
JQ3	14502	369,25	29,04	4,80	13,01	3,35	< LDM	< LDM	0,52
JQ4	138225	1759,50	175,86	164,82	42,62	62,13	19,37	< LDM	0,45
JQ5	22042	235,26	10,20	12,66	16,70	11,19	< LDM	< LDM	0,22
JQ6	52286	324,01	24,42	< LDM	37,82	20,93	14,35	< LDM	0,41
JQ7	30271	327,11	25,71	7,08	5,24	17,26	< LDM	< LDM	0,42
JQ8	44765	230,02	25,91	< LDM	< LDM	7,86	5,39	< LDM	0,39
JQ9	12178	102,76	9,35	< LDM	< LDM	5,07	< LDM	< LDM	0,43
JQ10	28816	308,95	27,98	< LDM	14,65	13,36	11,16	< LDM	0,35
CONAMA 344/04									
N1	-	-	18	37,3	123	35,7	35	0,6	-
N2	-	-	35,9	90	315	197	91,3	3,5	-

Em negrito, amostras com valores acima dos estabelecidos pelo CONAMA (344/04); LDM – Limite de Detecção do Método.

A distribuição dos metais ocorreu de forma aleatória ao longo do baixo curso do rio Jequitinhonha (Figura 33). Alguns pontos apresentaram picos de concentração indicando uma possível fonte de contaminação ou uma maior ressuspensão dos sedimentos e disponibilização dos metais. No Período seco a estação JQ4 apresentou valores aumentados, no entanto, não foi possível identificar os motivos desta ocorrência. Podemos observar também que as concentrações de Fe e Mn são fortemente semelhantes nas duas campanhas, supondo fontes em comum entre eles (Figura 33).

Figura 33: Distribuição dos níveis de metais no MPS ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) ao longo do baixo curso do rio Jequitinhonha. PC (Período chuvoso) e PS (Período seco)

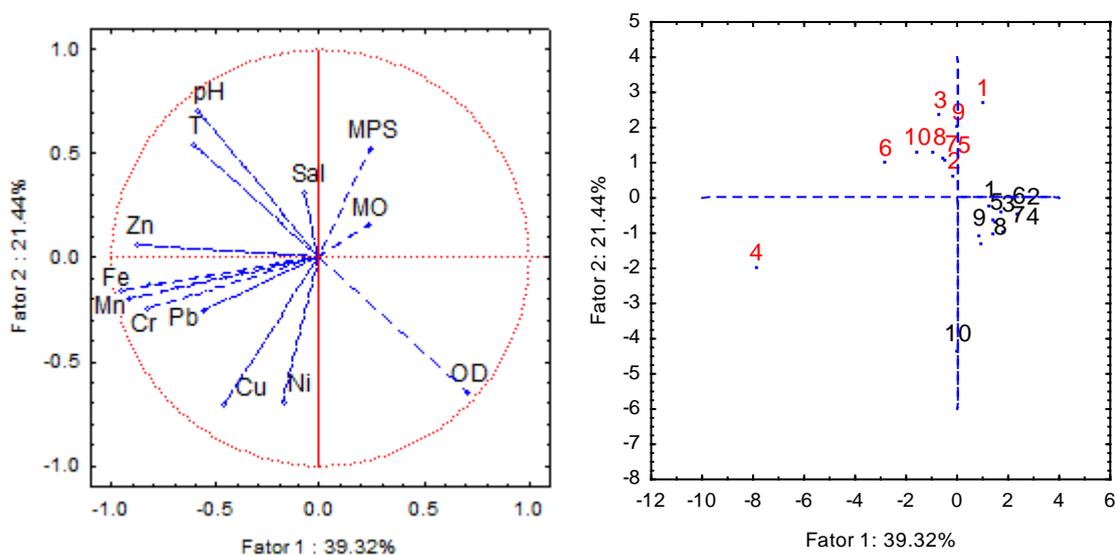


A Análise de Componentes Principais para os dados de metais no MPS e os parâmetros físico-químicos da água, aplicada para os dois períodos de coleta, explica

aproximadamente 60% da variabilidade dos dados (Figura 34). Pode-se observar que os períodos se separam em relação aos dois primeiros fatores (Figura 34). No primeiro fator, negativamente, os principais parâmetros foram o Fe, Mn, Zn e o Cr, que junto com o pH e a temperatura separam as estações coletadas durante o período seco. Estas características são mais acentuadas na estação JQ4, que se correlaciona fortemente com os mesmos. Estes resultados mostram que as condições físico-químicas de pH elevado foram determinantes para maior adsorção dos metais ao MPS. A principal variável que separa o período chuvoso no Fator 1 é o elevado teor de OD.

Considerando o segundo fator, as maiores concentrações de MPS e os parâmetros físico-químicos (T e pH) continuam agrupando o período seco. Os elementos Ni e Cu, no entanto, são mais correlacionados ao período chuvoso, principalmente, na estação JQ10. A partir destes resultados, podemos inferir que as condições diferenciadas entre os períodos de coleta, em função das variações dos parâmetros físico-químicos são os principais responsáveis pela maior concentração de metais no MPS.

Figura 34: Análise de Componentes Principais dos parâmetros físico-químicos e os metais no MPS. Gráfico de casos, em preto, estações do período chuvoso, em vermelho, estações do período seco

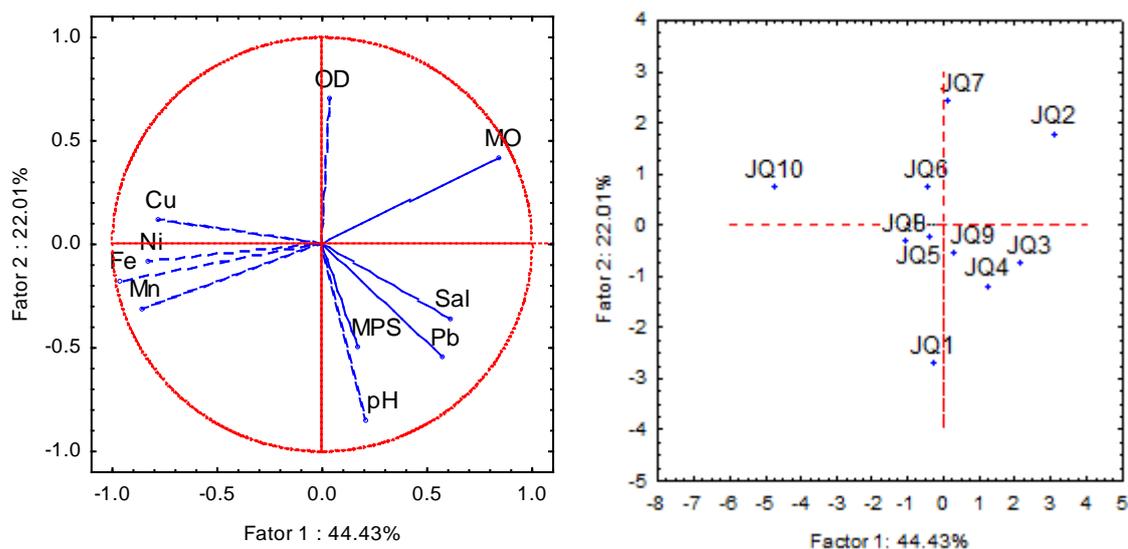


Para avaliar os principais fatores que influenciaram os diferentes períodos de coleta, foi aplicada a PCA para cada um deles. No período chuvoso, a primeira componente principal (Fator 1), representa 44% da variância explicada, e destacaram-se os metais Fe, Mn, Ni e Cu negativamente e a MO positivamente (Figura 35). Esta componente expressa que a presença dos metais está relacionada diretamente aos elementos Fe e Mn, indicando domínio da distribuição pela formação de oxido-hidróxidos de Fe e Mn. A relação inversa com a MO reforça ainda mais esta condição. É importante notar que a concentração de

MPS também se relaciona de maneira inversa aos teores de metais, contudo, informações acerca da mineralogia dos grãos seriam necessárias para explicar maior adsorção dos metais às partículas. No gráfico de projeção dos casos, as estações JQ10 e em menor intensidade JQ1, JQ5, JQ6 e JQ8, são as que apresentaram maiores concentrações destes metais. O teor de MO foi elevado principalmente na estação JQ2, cujas concentrações dos metais foram mínimas ou inexistentes.

Na segunda componente principal, que explica uma variância total de 22%, os parâmetros que apresentaram maior importância negativamente foi a salinidade, o pH, o teor de Pb e o MPS. A adsorção de Pb ao MPS pode ter sido facilitada pelas condições alcalinas do ambiente. Este comportamento foi evidenciado pelas estações JQ1, JQ3, JQ4 e JQ9 (Figura 35).

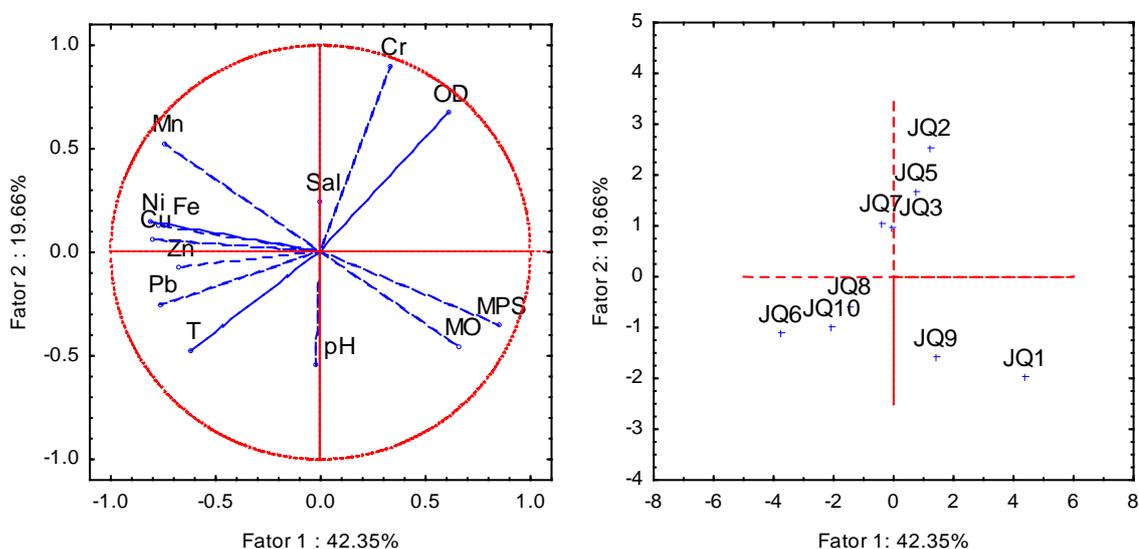
Figura 35: Análise de Componentes Principais entre os metais e os parâmetros físico-químicos no período chuvoso



Pelo fato da estação JQ4 apresentar valores extremos para todos os metais, relações existentes entre os componentes das demais estações poderiam ser subestimadas, portanto, para análise dos componentes principais do período seco a estação JQ4 foi retirada. Com isso, a PCA obteve uma explicabilidade de 42% no primeiro fator, que apresentou forte associação dos metais entre si (Fe, Mn, Cu, Pb e Zn) em oposição às concentrações de MO, MPS e OD (Figura 36). Estes parâmetros explicam principalmente o comportamento encontrado nas estações JQ6, JQ8 e JQ10, que possuem um comportamento semelhante (em menor proporção) à estação JQ4. Estas relações sugerem que os processos de coprecipitação dos metais através da precipitação dos óxido-hidróxidos de Fe e Mn dominam a distribuição dos metais nestes pontos.

O segundo fator explica 19% da variância dos dados e é representado principalmente pelo Cr e pelo OD (Figura 36), que apresentou maior concentração em JQ2, JQ5, JQ7 e JQ3, respectivamente. Suas ocorrências se deram associadas a níveis de Mn nas mesmas amostras, podendo estar ligadas aos óxidos de Mn. Portanto, a partir desta análise pode-se dizer que os níveis de metais encontrados estão relacionados possivelmente com fontes pontuais de metais (mineralógicas ou antrópicas) e que os mesmos estão fortemente associados entre si.

Figura 36: Análise de Componentes Principais entre os metais e os parâmetros físico-químicos no período seco (Sem estação JQ4)



Devido à ausência de uma legislação no Brasil que regulamente os níveis de metais no MPS, neste trabalho, os teores dos metais determinados foram comparados com os limites estabelecidos pela legislação CONAMA 344/04, utilizados para amostra de sedimento (Tabela 21). No período chuvoso, o Ni foi encontrado pontualmente na área de estudo e nestas estações (JQ1, JQ4, JQ8 e JQ10) os resultados estiveram acima do Nível 2 (N2) e em JQ6 acima do Nível 1 (N1), do CONAMA (344/04) (Tabela 21), onde existe probabilidade de efeitos adversos à biota. Suas concentrações podem estar associadas aos esgotos e lixos domésticos, contudo, é mais recorrente em sistemas poluídos por indústrias (BAIRD, 2002). O Cu apresentou valor acima N1, apenas na estação JQ10, onde pode haver a probabilidade de efeitos adversos aos organismos vivos. No período seco, o Ni apresentou valores acima de N1 em JQ3, JQ6, JQ7, JQ8, JQ10 e a estação JQ4 indicaram níveis acima do N2 para os metais Ni e Cr e do N1 para o Cu. Os demais elementos encontrados apresentaram valores abaixo do estabelecidos pela legislação sem riscos para biota.

Apesar de se apresentar como um ambiente visualmente não impactado, sem a presença de grandes indústrias ou cidades, a situação da área de estudo não representa as condições naturais deste ambiente, visto que se trata de uma área com alta variabilidade nas concentrações dos metais e que os mesmos, quando comparados com outras regiões mais poluídas apresentam concentrações maiores ou próximas. O estuário do rio Subaé, por exemplo, estudado por Hatje et al., 2009, sofre com a presença de um complexo industrial e petrolífero instalados em suas imediações e exibiu concentrações máximas de Ni de 22,3 mg/kg, de Cr de 13,6 mg/kg e de Cu de 38,9 mg/kg, apresentando, portanto, índices menores do que as encontradas neste estudo.

Para todos os metais estudados, o material em suspensão é o maior responsável pelo transporte para zonas costeiras adjacentes. Gibbs (1973), estudando o Amazonas, praticamente despoluído, relatou que 90% do transporte da concentração total de metais foram devido ao material em suspensão. Entretanto, em rios com forte influência antropogênica as concentrações de metais na fração dissolvida pode ser igual ou ultrapassar as concentrações na fração particulada (DE GROOT et al., 1976; LACERDA et al., 1987). Desta forma, o conhecimento das concentrações entre estes compartimentos é útil para identificar o grau de poluição do ecossistema aquático (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

6.3.4 *Textura e composição orgânica dos sedimentos de fundo*

No período chuvoso, os sedimentos de fundo foram dominados pela fração areia fina e areia grossa nas estações a jusante (JQ1 e JQ2) e nas estações à montante (JQ7, JQ8, JQ9 e JQ10), os pontos localizados no meio do estuário predominaram a fração silte. Nestas estações, há deposição de sedimentos finos e foi onde ocorreu maior deposição de argilas (Figura 37a). Na segunda campanha, no período seco, 70% das estações apresentaram predominantemente a fração areia fina e em menor proporção areia grossa (JQ2, JQ3, JQ4, JQ5, JQ6, JQ7, JQ8) (Figura 38a). Nas demais estações (JQ1, JQ9, JQ10) predominaram a fração areia grossa e em menor proporção a fração areia fina (Figura 38a). Pode-se observar que a granulometria na segunda campanha apresentou uma maior seletividade dos grãos, enquanto na primeira campanha (período chuvoso), houve uma seleção diferenciada dos grãos provavelmente relacionada à variação da energia do fluxo do rio e dos fluxos de maré.

As diferenças associadas observadas na distribuição do tamanho do grão pode influenciar fortemente a concentração dos elementos determinados nas amostras. As partículas na fração fina possuem alta superfície específica, que geralmente são superfícies-ativa. Além disso, a fração fina também contém matéria orgânica e revestimentos

superficiais de óxidos de Fe e Mn que favorecem a adsorção e desempenha um papel importante no controle da deposição de oligoelementos para o sedimento (LI et al., 2000; SILVA et al., 2011).

A matéria orgânica no sedimento variou entre as estações e entre os períodos de coleta. No período chuvoso o teor de matéria orgânica variou entre 2,4% até concentrações abaixo do LDM aplicado. As maiores concentrações ocorreram nas estações JQ3, JQ5 e JQ4, respectivamente, que coincidiram com as estações ricas em silte (Figura 37b). No período seco, os sedimentos mostram-se empobrecidas em matéria orgânica e apenas JQ2 e JQ3 indicaram níveis acima do LDM (Figura 38b). O tamanho dos grãos neste período pode ter diminuído a capacidade de retenção da MO nos sedimentos de fundo, além de possíveis processos de degradação. Os resultados encontrados estão abaixo dos índices exibidos em áreas comprometidas pela entrada de esgoto, segundo Baptista et al., 2000. A resolução CONAMA 344/04 estabelece que concentrações acima de 10% representam riscos de alerta para a biota.

Figura 37: (a) Distribuição granulométrica e (b) distribuição da matéria orgânica (MO) no sedimento de fundo do baixo curso do rio Jequitinhonha no período chuvoso

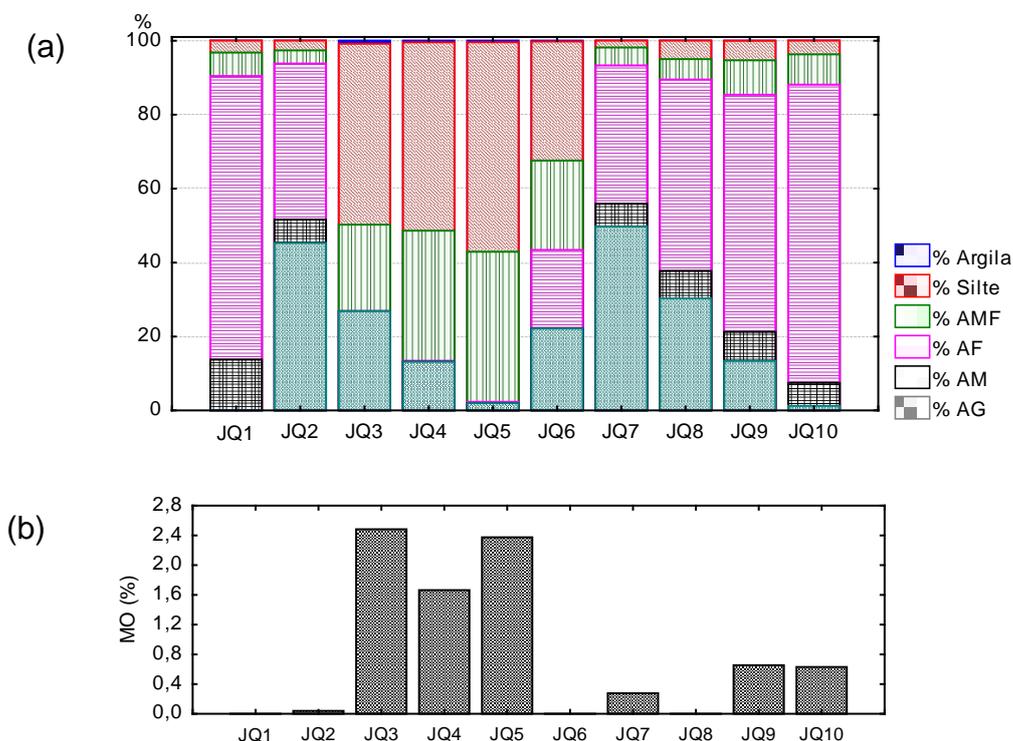
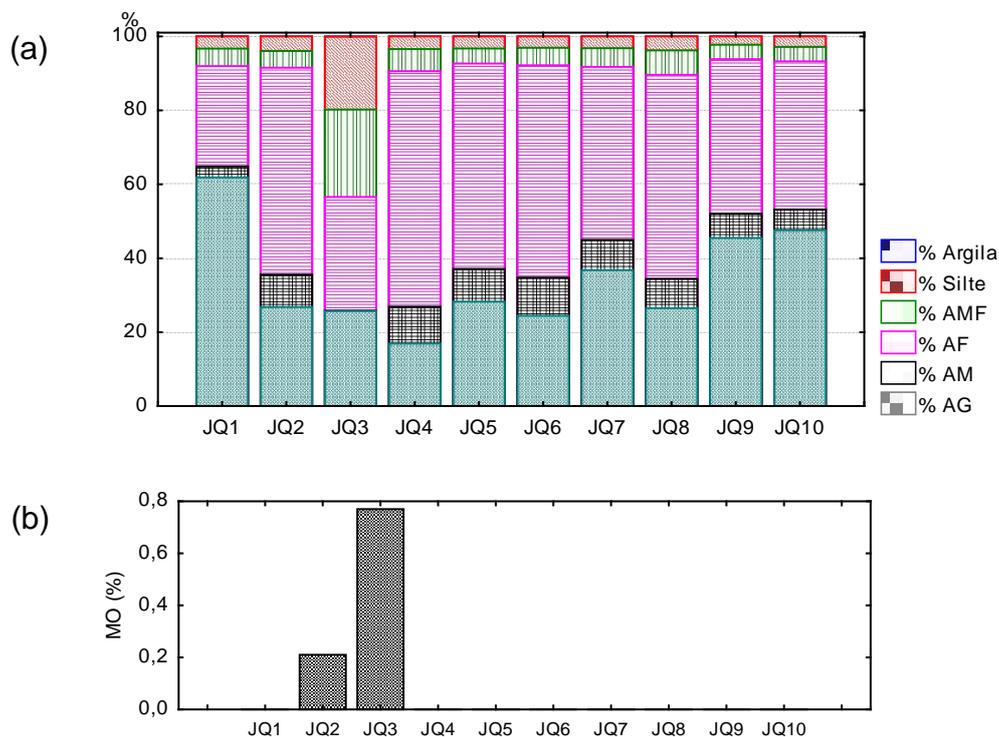


Figura 38: (a) Distribuição granulométrica e (b) distribuição da matéria orgânica (MO) no sedimento de fundo no baixo curso do rio Jequitinhonha no período seco



6.3.5 Metais no sedimento

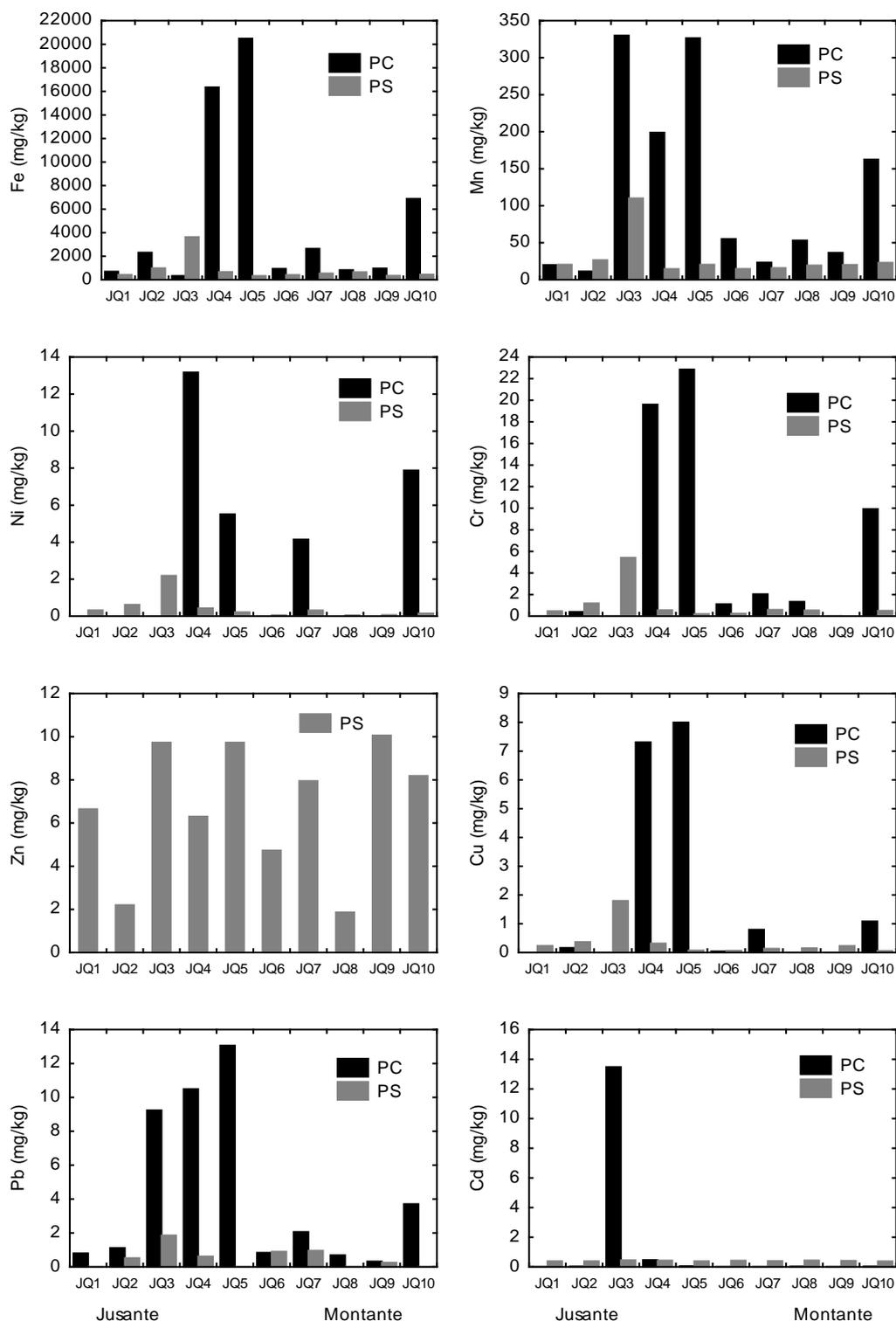
As concentrações de metais nas amostras de sedimento de fundo no baixo curso do rio Jequitinhonha apresentaram elevadas concentrações de Fe e em menor proporção de Mn, durante o estudo (Tabela 22). No período chuvoso os elementos Ni, Cu, Cd e Cr apresentaram em algumas estações valores abaixo do LDM. O Zn não foi detectado. No período seco apenas o Pb apresentou estações com níveis não detectados pelo equipamento. De maneira geral, em média as concentrações foram maiores durante o período chuvoso, assim como os valores máximos encontrados (Tabela 22). Entretanto, este período foi marcado por uma alta variabilidade na distribuição, com exceção para o Zn (Figura 39).

Tabela 22: Metais no sedimento (mg.kg^{-1}) do rio Jequitinhonha e valores estabelecidos pela Legislação CONAMA 344/04 para sedimento de dragagem em ambientes de água doce

	Fe	Mn	Ni	Cr	Zn	Cu	Pb	Cd
Período Chuvoso								
JQ1	694,77	19,98	< LDM	0,02	< LDM	< LDM	0,80	< LDM
JQ2	2313,83	11,37	< LDM	0,40	< LDM	0,16	1,11	0,01
JQ3	327,08	330,03	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	9,24	13,48
JQ4	16350,85	198,89	13,17	19,60	< LDM	7,31	10,50	0,46
JQ5	20488,04	326,49	5,51	22,86	< LDM	8,00	13,06	0,04
JQ6	935,63	55,10	< LDM	1,12	< LDM	0,04	0,83	< LDM
JQ7	2632,13	23,27	4,14	2,05	< LDM	0,80	2,06	< LDM
JQ8	832,01	53,14	< LDM	1,34	< LDM	< LDM	0,69	0,01
JQ9	969,24	36,58	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,32	< LDM
JQ10	6885,42	162,52	7,88	9,93	< LDM	1,08	3,71	0,01
Período Seco								
JQ1	420,02	20,48	0,32	0,47	6,64	0,23	< LDM	0,38
JQ2	986,90	26,59	0,62	1,19	2,20	0,37	0,52	0,38
JQ3	3628,76	110,10	2,19	5,41	9,73	1,80	1,86	0,45
JQ4	660,32	14,64	0,43	0,56	6,30	0,32	0,61	0,43
JQ5	328,78	20,46	0,22	0,21	9,73	0,08	< LDM	0,38
JQ6	407,30	14,72	0,06	0,24	4,73	0,07	0,90	0,42
JQ7	544,04	15,84	0,32	0,60	7,95	0,14	0,95	0,39
JQ8	646,95	19,36	0,06	0,54	1,86	0,15	< LDM	0,43
JQ9	344,03	20,19	0,07	< LDM	10,06	0,23	0,25	0,41
JQ10	436,39	23,02	0,15	0,51	8,18	0,06	< LDM	0,38
CONAMA 344/04								
N1	-	-	18	37,3	123	35,7	35	0,6
N2	-	-	35,9	90	315	197	91,3	3,5

Altas concentrações de Fe e Mn revelam a abundância destes elementos na constituição litológica dos sedimentos de fundo do rio. No período chuvoso, as maiores concentrações dos metais Ni, Fe, Cr, Cu e Pb se deram nas estações JQ4, JQ5, JQ7 e JQ10 (Figura 39). As distribuições destes metais encontram-se de forma aleatória e não apresentam um padrão claro. Esta variabilidade pode ocorrer como resultado de muitos processos naturais, tais como a diferença na distribuição do tamanho de grão, alterações na fonte de sedimentos e processos de intemperismo, variação do teor de matéria orgânica, variação na velocidade de sedimentação ou contribuições antropogênicas (SILVA et al., 2011).

Figura 39: Distribuição dos metais nos sedimentos de fundo no rio Jequitinhonha. PC (período chuvoso); PS (período seco)



Através do coeficiente de correlação de Pearson entre os metais e a granulometria dos sedimentos da estação chuvosa (Tabela 23), pode-se observar correlações positivas e significativas entre a MO e os metais Mn, Cu e Pb e também, forte correlação significativa

entre as frações areia muito fina, silte e argila. Este comportamento entre esses elementos e a matéria orgânica sublinha uma associação na forma de complexos organometálicos nas frações finas do sedimento (BAPTISTA NETO et al., 2000).

O Fe, composto majoritário em todas as estações, exibiu correlações positivas e significativas entre Mn, Cr, Cu, Pb e Ni e da mesma forma, se correlacionaram com as frações finas do sedimento (Tabela 23). Esta relação entre estes metais sugere fonte em comum entre eles e uma possível associação aos óxido e hidróxidos de Fe e de Mn. A ausência da correlação do Cd com os elementos majoritários (Fe e Mn) indica origens diferentes e sugere contribuição antrópica deste elemento para o meio (ZOURARAH et al., 2011) (Tabela 23). As concentrações de Cd podem estar relacionadas à agricultura desenvolvida nesta região, através do uso de fertilizantes e defensivos agrícolas (ZOURARAH et al., 2011; MAANAN et al., 2004). Embora Cd e Cu sejam constituintes secundários desses produtos, o uso na agricultura intensiva tem contribuído para sua acumulação no meio ambiente (MAANAN et al., 2004). Além disso, a entrada de esgotos sem tratamento pode ser considerada uma fonte potencial de entrada de metais para o ambiente (FÖRSTNER; WITTMANN, 1984).

Tabela 23: Coeficientes da correlação Pearson entre metais e os parâmetros analisados no sedimento do período chuvoso

	MO	Ni	Mn	Fe	Cr	Cu	Pb	Cd	AM	AF	AMF	Silte	Argila
MO	1,00	0,39	0,95	0,61	0,61	0,64	0,94	0,61	-0,67	-0,71	0,78	0,85	0,87
Ni		1,00	0,40	0,78	0,82	0,76	0,60	-0,21	-0,38	-0,28	0,49	0,39	0,16
Mn			1,00	0,61	0,63	0,60	0,93	0,59	-0,69	-0,66	0,77	0,84	0,85
Fe				1,00	0,99	0,98	0,81	-0,22	-0,50	-0,50	0,77	0,65	0,31
Cr					1,00	0,97	0,81	-0,21	-0,51	-0,47	0,77	0,64	0,31
Cu						1,00	0,83	-0,17	-0,53	-0,59	0,82	0,71	0,38
Pb							1,00	0,38	-0,70	-0,75	0,86	0,88	0,77
Cd								1,00	-0,38	-0,44	0,21	0,44	0,80
AM									1,00	0,88	-0,81	-0,85	-0,76
AF										1,00	-0,82	-0,89	-0,82
AMF											1,00	0,97	0,75
Silte												1,00	0,89
Argila													1,00

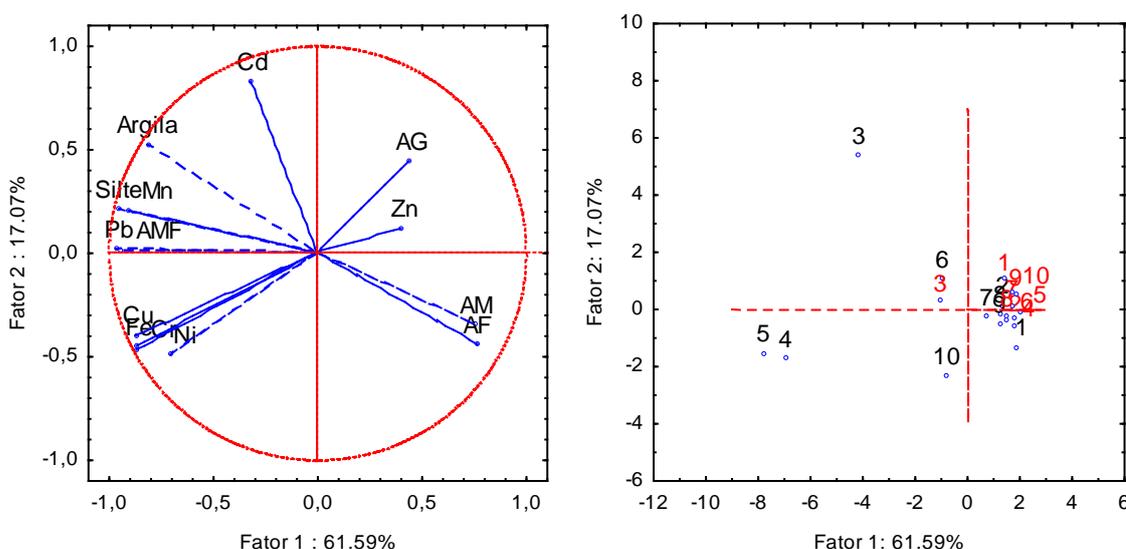
Em negrito, valores com $p > 0,05$; AM – Areia Fina; AMF – Areia Muito Fina; AM – Areia Média; AG – Areia Grossa

A análise de componentes principais aplicada para os dados determinados no rio Jequitinhonha não separa os períodos de coleta (Figura 40). Algumas características são semelhantes entre os dois períodos e por isso, as estações se misturam dentro da PCA. Juntos os dois primeiros componentes principais explicam 78% da variância total dos dados. No período chuvoso pode-se observar a agregação dos metais (Mn, Fe, Cr, Ni e Cu) aos

sedimentos com granulometria silte, as estações JQ4 e JQ5 exibiram altas concentrações destes elementos. Opostamente, encontram-se os pontos com baixas concentrações de metais e granulometria predominantemente de areia média, fina e grossa (JQ1, JQ2, JQ7, JQ8 e JQ9). Além disso, gráfico reflete as concentrações de Cd adsorvido às argilas na estação JQ3 (Figura 40).

No período seco, as concentrações mostraram-se mais estáveis, com um pico na estação JQ3 para todos os metais, com exceção do Zn que se configurou de forma aleatória em todas as estações e do Cd, que se configurou de maneira constante (Figura 39). A estação JQ3 apresentou maior constituição de silte em comparação a todas as outras, o que pode ter contribuído para uma maior adsorção dos metais. Entretanto, a granulometria predominantemente de areia fina, média e grossa neste período deve ter colaborado para concentrações menores de metais, quando comparadas as concentrações da primeira campanha (Figura 40).

Figura 40: Análise de Componentes Principais com os metais e parâmetros determinados no sedimento do rio Jequitinhonha no período chuvoso (preto) e no período seco (vermelho)



Comparando os valores encontrados no sedimento e os limites estabelecidos pela legislação CONAMA 344/04 (Tabela 22), o sedimento da área de estudo encontrou-se em bom estado de conservação, com todos os valores abaixo dos limites estabelecidos pela legislação e implicou ameaça a vida dos organismos deste ambiente.

6.4 CONCLUSÃO

As condições ambientais no delta do rio Jequitinhonha foram determinadas principalmente pela diferença de pluviosidade entre os períodos de coleta. No período chuvoso (novembro/2011), as condições ambientais caracterizaram-se principalmente pelos baixos valores do pH, causado pelo enriquecimento de ácidos húmicos provenientes da lixiviação do manguezais. Enquanto, o período seco apresentou características alcalina. Estas condições foram determinantes para o comportamento dos metais dissolvidos na água e associados ao MPS. No período chuvoso, foi possível detectar maior quantidade de metais e maiores concentrações dos mesmos, possivelmente devido ao baixo pH da água que contribuiu para manter os íons dissolvidos. Além disso, a própria lixiviação pode ter adicionado esses metais à água. No período seco, no entanto, apenas o Fe e o Zn foram detectados. Apesar disso, em algumas estações o elemento Cd e Pb apresentaram níveis acima do estabelecido pela legislação CONAMA 357/05, implicando em riscos aos organismos vivos que ali habitam.

Comportamento contrário foi observado para MPS, visto que, as maiores concentrações foram observadas no período seco, onde as condições básicas auxiliaram na adsorção dos metais ao material em suspensão. No entanto, existe uma grande variabilidade na distribuição destes metais e picos de concentração, indicando possíveis fontes de poluição não identificadas. Em relação à qualidade do ambiente, no período chuvoso o Ni apresentou em vários pontos ao longo do rio, concentrações acima do estabelecido pelo CONAMA 344/04, com probabilidade de causar efeitos adversos à biota, assim como para o Pb, mas apenas em uma das estações. No período seco, apesar da maior ocorrência e maior concentração média dos metais, apenas a estação JQ4 apresentou índices acima do estabelecido pela legislação, neste período os metais comportaram-se de maneira constante, com exceção do ponto JQ4, citado anteriormente.

As concentrações dos metais nos sedimentos foram consistentes com os padrões de sedimentos e teor de carbono orgânico, mostrando aumento no teor dos elementos em função da granulometria mais fina e da maior quantidade de MO. Além disso, foi possível observar que a maior parte dos metais esteve associada aos metais essenciais Fe e Mn, indicando adsorção dos metais aos óxido-hidróxidos de Fe e Mn. No entanto, a alta variabilidade e falta de coerência na distribuição das concentrações dos metais dificulta a identificação das suas fontes. Além disso, a ausência de trabalhos anteriores ou da determinação do background da área impede a quantificação da contribuição antropogênica neste ambiente. No entanto, os níveis de metais nos sedimentos são baixos e não apresentam riscos para a biota segundo os limites estabelecidos pela legislação CONAMA 344/04. Apenas, uma das estações apresentou nível de risco para o Cd, favorecido pela

granulometria mais fina neste ponto, contudo, sem motivos claros da fonte de entrada. As baixas concentrações são resultados da granulometria grosseira dos sedimentos de fundo, que dificultam os processos e incorporação dos metais no sedimento.

Comparando os valores dos metais no sedimento com os metais no MPS, é possível afirmar que a maior transferência de metais para as áreas adjacentes e costeira ocorre majoritariamente através do transporte dos metais associados ao MPS, evidenciado a presença de mecanismos atuantes que favorecem a adsorção e incorporação de metais ao material em suspensão e, por conseguinte, uma maior imobilização dos metais na coluna de água.

Por fim, devido às características granulométricas e condições ambientais da área de estudo, estabelecidas principalmente pela forte influência fluvial, o ambiente encontra-se em bom estado de conservação e dentro das normalidades exigidas pela legislação brasileira, com exceção para os níveis de Ni encontrados no MPS, que implica em depleção da qualidade da água e risco aos organismos vivos, sendo sugerido, portanto, um estudo sobre a constituição mineralógica da área de estudo e uma investigação mais aprofundada dos metais no MPS.

6.5 REFERÊNCIAS

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, Port City Press.cap.1: p. 34-38, 2001.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**.v.11, n. 2, 1992.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Elements in Water by ICP-MS**. Philadelphia, ASTM, 1996.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAPTISTA NETO, J.A.; SMITH, B.J.; MCALLISTER, J.J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment of Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environ Pollut**; v. 109, p. 1–9, 2000.

BELTRAME, O.M.; DE MARCO, S.G.; MARCOVECCHIO, J.E. Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. **Estuarine, Coastal Shelf Science**., v. 85, p. 45–56, 2009.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções vigentes publicadas entre julho de 1984 e novembro de 2008**. 2. ed. / Conselho Nacional do Meio Ambiente. – Brasília; p. 928, 2008.

CETESB. **Levantamento da contaminação ambiental do sistema estuarino de Santos e São Vicente**. Relatório Técnico, São Paulo. p.141, 2001.

DE GROOT, A.J., W. SALAMONS AND E. ALLERSMA. Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: J.D. Burton and P.S. Liss (Eds), **Estuarine Chemistry**. Academic Press, London, p. 131-157, 1976.

DOMINGUEZ, J.M.L. **Evolução quaternária da planície costeira associada à foz do rio Jequitinhonha (BA)**: influência das variações do nível do mar e da deriva litorânea dos sedimentos. Bahia. Dissertação de Mestrado em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. p.79, 1983.

FÖRSTNER, U. Sediment-associated contaminants—an overview of scientific bases for remedial options. **Hydrobiologia**; v. 149, p. 221–246, 1987.

FÖRSTNER, U.; SCHOER, J. Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. In **Sediments and Pollution in Waterways: General Considerations**. p.137-158. IAEA-TECDOC-302. IAEA, Vienna, 1984.

FÖRSTNER, U. G.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**, Springer-Verlag: Berlin, 1981.

GIBBS, R.J. Mechanisms of trace metal transport in rivers. **Science**, v. 180, p. 71-73. 1973.

GRASSHOFF, K; KREMLING, K; EHRHARDT, M. **Determination of trace element in: Methods of Seawater Analysis**. 3a ed. Weinheim. Wiley-Vch Verlag, p. 253-262, 1993.

HATJE, V.; BÍCEGO, M.C.; CARVALHO, G.C.; DE ANDRADE, J.B. Contaminação Química. In: Hatje, V., de Andrade, J.B. (Eds.), **Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos**. Edufba, Salvador, p. 243–299p, 2009.

IGAM. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Monitoramento da qualidade das águas superficiais na Bacia do rio Jequitinhonha em 2009** - Relatório Anual. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas. 2010.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. 2012. **Gráficos meteorológicos**. Disponível em: <www.inmet.gov.br>. Acesso em: 07/08/2012

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, p. 378-386, 2004.

LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba Bay, S.E. Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 65, p. 163-173, 1987.

LAWS, EDWARD A. **Aquatic pollution** – An introductory text. 2. Edition. New York: Interscience Publication. J.W. Jons, Inc. p. 639, 1993. (A Wiley interscience series of texts and monographs.)

LI, X.; WAI, O.W.H.; COLES, B.J.; RAMSEY, M.H.; THORNTON, I. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. *Appl. Geochemistry*, v. 15, p. 567–581, 2000.

MAANAN, M.; ZOURARAH, B.; CARRUESCO, C.; AAJJANE, A.; NAUD, J. The distribution of heavy metals in the Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast). **J African Earth Sciences**; v. 39, p. 473–483, 2004.

OWENS, R.E. e BALLS, P.W. Dissolved trace metals in the Tay estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**; v. 44, p. 421–434, 1997.

PERH-BA. **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado da Bahia**. Salvador: Governo do Estado da Bahia. Secretaria de Infra-Estrutura (SEINFRA), 2003. (Relatório Final da Etapa 1 – Diagnóstico e Regionalização.) Disponível em: <<http://biblioteca.inga.ba.gov.br>>, acesso em 18/08/2012.

RIVARO, P.; ÇÇULLAJ, A.; FRANCHE, R.; LOGOMARSINO, C.; MASSOLO, S.; DE MATTIAS, M.C.; UNGARO, N. Heavy Metals Distribution in Suspended Particulate Matter and Sediment Collected from Vlora Bay (Albania): A Methodological Approach for Metal Pollution Evaluation. **Journal of Coastal Research**, v. 58, p. 54-66, 2011.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metal in the hydrocycle**. Berlin: Springer Verlag, 1984. 349 p.

SILVA, P.S.C.; DAMATTO, S.R.; MALDONATO, C.; FÁVARO, D.I.T.; MAZZILLI, B.P. Metal distribution in sediment cores from São Paulo State Coast, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1130-1139, 2011.

STIGLIANI, W.M.; ANDERBERG, S. Data integration with respect to river basin studies: the Rhine basin as an example. In: NEWMAN, P. J.; M.A. PIAVAUX; R.A. Sweeting: **River Water Quality: – Ecological Assessment and Control**. *tirar negrito do subtítulo*. Bruxelas: Commission of the European Communities, p. 629-637, 1992.

STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analysis**. Bulletin Fisheries Research Board of Canada, p. 167. 1972. SUTHAR, S.; NEMA, A. K.; CHABUKDHARA, M.; GUPTA, S. K. Assessment of Metals in Water and Sediments of Hindon River, India: Impact of Industrial and Urban Discharges. **J. Hazard. Mater**, v. 171, p. 1088-1095, 2009.

TURNER, A.; MILLWARD, G. E. Suspended particles: Their role in estuarine biogeochemical cycles. **Estuarine Coastal Shelf Sci**, v. 55, p. 857–883, 2002.

TURNER, A.; MILLWARD, G.E.; MORRIS, A.W. Particulate metals in five major North Sea estuaries. **Estuarine Coastal Shelf Sci**. v. 32, p. 325–346, 1991.

WALKLEY, A.; BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Science*, v. 63, p. 251-263, 1934.

ZOURARAH, B.; MAANAM, M.; ROBIN, M. Sedimentary records of anthropogenic contribution to heavy metal content in Oum Er Bia estuary (Morocco). **Environ Chem Lett**; v. 7, p. 67-78, 2009.

ZWOLSMAN, J. J. G.; VAN ECK, G. T. M. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt Estuary, southwest Netherlands. **Marine Chemistry**, v. 66, p. 91-111, 1999.

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**, v. 61, p. 1635–1652, 1997.

7 CONCLUSÃO

A partir da investigação geoquímica da água (dissolvido e material particulado em suspensão) e do sedimento nos baixos cursos de rios do Sul da Bahia, baseada na avaliação dos dados obtidos em campo e em laboratório, os quais permitiram criar um banco de dados da área, foi possível identificar o comportamento em relação aos parâmetros físico-químicos e os metais nos diferentes compartimentos.

Os resultados revelaram semelhanças e peculiaridade nas condições físico-químicas e nos níveis de metais nas três áreas de estudo. As características das condições físico-químicas comum entre os rios foram temperaturas mais elevadas no período seco, salinidades maiores na foz dos rios, principalmente no período de menor vazão, águas mais oxigenadas e pH mais alcalino no período chuvoso. Esse comportamento foi observado em todos os rios, com intensidades diferentes, influenciados principalmente pelas diferenças de precipitação entre os períodos de amostragem.

Os níveis de material particulado em suspensão caracterizaram os rios, no estuário do rio Una, a precipitação não influenciou nas concentrações de particulados, diferente do rio Pardo, que apresentou até 10 vezes mais MPS no período chuvoso em relação ao período seco. O delta do rio Jequitinhonha também foi influenciado, contudo, em menor proporção.

As concentrações de metais dissolvidos também foram semelhantes entre as áreas de estudo, com menor abundância no período seco e maiores concentrações no período chuvoso, possivelmente devido à entrada de metais pela lixiviação dos solos, manguezais e da área urbana e pelas condições de pH mais baixos neste período, que permitiu a presença de íons dissolvidos na água. Em todos os rios as concentrações de metais dissolvidos no período chuvoso apontaram níveis acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA (357/05), indicando depleção da qualidade da água em épocas de maior vazão.

O material particulado obteve maiores concentrações de metais em todos os rios no período seco, influenciados principalmente pelas condições físico-químicas (pH elevado) favoráveis à adsorção dos metais, além das características sortivas do MPS, como maior área/volume das partículas e por estas serem formadas geralmente por grãos de argilas e pela matéria orgânica.

A estatística multivariada demonstrou que os metais associados ao MPS tiveram correlações principalmente aos elementos Fe e Mn, indicando, que estes foram os principais responsáveis pela abundância e distribuição dos metais neste compartimento. As concentrações de MO, por sua vez, não indicaram correlação significativa com os níveis de metais. De maneira contrária, durante o período seco, os metais associados ao MPS no estuário do rio Pardo apresentaram relações extremamente baixas e não significativas com

o Fe, indicando uma origem geoquímica diferente entre os metais e possíveis contribuições antropogênicas. As concentrações de Ni foram elevadas no MPS em todas as áreas de estudo.

Os sedimentos normalmente apresentaram baixas concentrações de argilas e de silte, indicando regiões com aporte sedimentar de granulometria grosseira e maior seletividade dos grãos no período seco; a MO indicou maior transferência para o rio no período chuvoso. As concentrações de metais no sedimento não exibiram padrões entre os rios. Em Una, foram mais elevados no período seco, associados aos elementos Fe e Mn, carreadores preferenciais dos metais neste período. No estuário do rio Pardo as maiores concentrações ocorreram no período chuvoso, com forte correspondência das concentrações dos metais com a granulometria e com a matéria orgânica do sedimento, além dos elementos Fe e Mn. No delta do rio Jequitinhonha os valores máximos foram encontrados também no período chuvoso, consistentes com os padrões de sedimentos e com o teor de matéria orgânica. Entretanto, os níveis de metais nos sedimentos são baixos e não apresentam riscos para a biota segundo os limites estabelecidos pela legislação CONAMA 344/05 e pela CETESB (2001).

Por fim, visto que as concentrações dos metais no MPS foram maiores que ambos, sedimento e dissolvido, pode-se inferir que o transporte de metais para áreas adjacentes ocorre majoritariamente através dos metais adsorvidos ao MPS.

8 REFERÊNCIAS

AGUIAR, P.C.B.; MOREAU, A.M.S.S.; FONTES, E.O. Impactos na dinâmica ambiental do município de Canavieiras (BA) tendo a Resex como fator de influência. **Rev. GEOMAE**; v.2, n.1, p. 61-78, 2011.

ALQUEZAR R.; MARKICH J.S.; TWINING J.R. Uptake and loss of dissolved ¹⁰⁹Cd and ⁷⁵Se in estuarine macroinvertebrates. **Chemosphere**, v. 67, p. 1202–1210, 2007.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. 2002. **Brasil Round 4**. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/brasilrounds/round4/index.htm> >. Acesso em setembro de 2011

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, Port City Press.cap.1:34-38p. 2001.

ASPILA, K. I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. **Analyst**, v.101,187-197p, 1976.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**.v.11, n. 2, 1992.

ASTM - American Society for Testing and Materials. D-5673/96 - **Elements in Water by ICP-MS**. Philadelphia, ASTM, 1996.

BAEYENS, W.; ELSKENS, M.; GILLAIN, G.; GOEYENS, L. Biogeochemical behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary during the period 1981–1983. **Hydrobiologia**, v.366, p. 15–43, 1998.

BAEYENS, W.; LEERMAKERS, M.; DE GIETER, M; NGUYEN, H.L.; PARMENTIER, K.; PANUTRAKUL, S.; ELSKENS, M. Overview of trace metal contamination in the Scheldt estuary and effect of regulatory measures. **Hydrobiologia**, v.540, p. 141–154, 2005.

BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Projeto de Gerenciamento Costeiro do Estado da Bahia**: Litoral Sul - Sub-Região II - Cacaueira. Diagnóstico Ambiental. Salvador. v. 5, p. 63. 1996.

BAHIA. **Plano Diretor de Recursos Hídricos**: Bacias da Região Leste. Superintendência de Recursos Hídricos. Salvador: Latin Consult., p. 242 . 1997.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAPTISTA NETO, J.A.; SMITH, B.J.; MCALLISTER, J.J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment of Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environ Pollut**; v. 109, p. 1–9, 2000.

BELTRAME, O.M.; DE MARCO, S.G.; MARCOVECCHIO, J.E. Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. **Estuarine, Coastal Shelf Sci.**, v. 85, p. 45–56, 2009.

BEVILAQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. Extração seletiva de metais em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n.1, p. 26-36, 2009.

BIBBY, R.L.; WEBSTER-BROWN, J.G. Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 1135-1151, 2006.

BITTENCOURT, A. C. S. P.; DOMINGUEZ J. M. L.; MARTIN L.; SILVA I. R. Patterns of Sediment Dispersion Coastwise the State of Bahia – Brazil. An **Academia Brasileira de Ciências**, v.72, n. 2, p. 271-287, 2000.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções vigentes publicadas entre julho de 1984 e novembro de 2008**. 2. ed. / Conselho Nacional do Meio Ambiente. – Brasília; p. 928, 2008

BUBB, J. M.; LESTER, J. N. The impact of heavy metals on lowland rivers and implications for man and the environment. **The science of the environment**. 1991.

CAÇADOR, I.; VALE, C.; CATARINO, F. Accumulation of Zn, Pb, Cu and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. **Estuarine Coastal Shelf Science**, v.42, p. 393-403, 1996.

CAMPOS, M. L. A. M. **Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos**. Campinas, SP: Editora Átomo. 209p. 2010.

CARMAN C.M.; LI, X-D.; ZHANG, G.; WAI, O.W.H; LI, Y-S. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. **Environmental Pollution**, v.147, p. 311-323, 2007.

CARVALHO, C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; LACERDA, L.D. Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River, R.J., Brazil. **Environmental Geology**, v.37, n.4, p. 297-302, 1999.

CEARRETA, A.; IRABIEN, M.J.; LEORRI, E.; YUSTA, I.; CROUDACE, I.W.; CUNDY, A.B. Recent anthropogenic impactson the Bilbao estuary, Northern Spain: geochemical and microfaunal evidence. **Estuar. Coast. Shelf Sci.** v.50, p. 571–592. 2000.

CETESB. **Levantamento da contaminação ambiental do sistema estuarino de Santos e São Vicente.** Relatório Técnico, São Paulo. p.141, 2001.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F. Assessing sediment contamination in estuaries. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, p. 3–22. 2001.

CHESTER, R. **Marine Geochemistry.** Unwin Hyman, Boston, USA. p. 698. 1990.

CREWS, H.; CARUSO, J.; HEUMANN, K. **Handbook of elemental speciation: the techniques and methodology.** Jony Wiley & Sons Ltd., p. 657. 2003.

DANTAS, S. D. **Análise de sedimento de fundo: uma amostragem representativa do estuário Potengi/RN.** Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

DAUVIN J-C. Effects of heavy metal contamination on the macrobenthic fauna in estuaries: the case of the Seine estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v.57, p. 160–169, 2008.

DE GROOT, A.J.; SALAMONS, W.; ALLERSMA, E. Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: J.D. Burton and P.S. Liss (Eds), **Estuarine Chemistry.** Academic Press, London, p. 131-157, 1976.

DE PAULA, F. C. F.; SILVA, D. M. L.; SOUZA, C. M. Tipologias hidroquímicas das bacias hidrográficas do leste da Bahia. **Revista Virtual Química**, 2012.

DESSENAKIS, M.; SCOULLOS, M.; GAITIS, A. Trace Metals Transport and Behaviour in the Mediterranean Estuary of Acheloos River. **Marine Pollution Bulletin**; v. 34, n. 2, p. 103-111, 1997.

DOMINGUEZ, J.M.L. **Evolução quaternária da planície costeira associada à foz do rio Jequitinhonha (BA):** influência das variações do nível do mar e da deriva litorânea dos sedimentos. Bahia. Dissertação de Mestrado em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. p.79, 1983.

DU LAING, G.; RINKLEBE, J.; VANDECASTEELE, B.; MEERS, E.; TACK, F. M. G. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3972-3985, 2009.

DUARTE, B.; CAÇADOR, I. Particulate metal distribution in Tagus estuary (Portugal) during a flood episode. **Marine Pollution Bulletin**, v.64, p. 2109-2116, 2012.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Análises Química para avaliação de fertilidade do solo**. SILVA, F. C. da coord. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p. 212, 1997.

ESSIEN, J.P.; ANTAI, S.P.; OLAJIRE, A.A. Distribution, Seasonal Variations and Ecotoxicological Significance of Heavy Metals in Sediments of Cross River Estuary Mangrove Swamp. **Water Air Soil Pollut**, v.179, p. 91-105, 2009.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos da Limnologia**. Editora Interciência/FINEP - 2º ed. Rio de Janeiro: p. 602. 1998

FARIAS, L. G. Q. O desafio da sustentabilidade nas áreas costeiras do sul da Bahia. **Revista Urutágua - Revista acadêmica multidisciplinar**. Universidade Estadual de Maringá. n.12, p. 10, 2007.

FÖRSTNER, U. G.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environmental**, Springer-Verlag: Berlin, 1981.

FÖRSTNER, U. Sediment-associated contaminants—an overview of scientific bases for remedial options. **Hydrobiologia**; v. 149, p. 221–246, 1987.

FÖRSTNER, U.G; SCHOER, J. Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. In **Sediments and Pollution in Waterways: General Considerations**. p.137-158, 1984.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigui na região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v.31, n.8, p. 2020-2026, 2008.

FUNG, C. N.; LAM, J. C. W.; ZHENG, G. J.; CONNELL, D.W., MONIRITH, I.; TANABE S. Mussel-based monitoring of trace metal and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis*. **Environ Pollut**, v. 127, p.3–16, 2004.

GARLIPP, A.B.; RAMOS C.A.; SILVA, E.; AMARO, V.E. Concentração de elementos maiores e traços no material particulado em suspensão do estuário de Curimataú, Nordeste do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v.22, n.3, p. 189-200, 2008.

GIBBS, R.J. Mechanisms of trace metal transport in rivers. **Science**, v. 180, p. 71-73. 1973.

GONÇALVES, G.M.; CARVALHO, C.E.V. Particulate Heavy Metal Dynamics in a Tropical Estuary Under Distinct River Discharge and Tidal Regimes, Southeastern, Brazil. **Journal of Coastal Research**. v. 39, p. 1032-1035, 2006.

GRASSHOFF, K; KREMLING, K; EHRHARDT, M. **Determination of trace element in:** Methods of Seawater Analysis. 3a ed. Weinheim. Wiley-Vch Verlag, p. 253-262, 1993.

GRECCO, L.E.; GÓMEZ, E.A.; BOTTÉ, S.E.; MARCOS, A.O.; MARCOVECCHIO, J.E.; CUADRADO, D.G. Natural and anthropogenic heavy metals in estuarine cohesive sediments: geochemistry and bioavailability. **Ocean Dynamics**, v.61, p. 285–293, 2011.

HART, B.T.; HINES, T. Trace elements in rivers. In: Salbu, B., Steinnes, E. (Eds.), **Trace Elements in Natural Waters**. CRC Press, Boca Raton, FL. 1995.

HATJE, V.; APTE, S.C.; HALES, L.T.; BIRCH, G.F. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 719–730, 2003.

HATJE, V.; BARROS, F. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios. **Marine Pollution Bulletin**, v.64, p. 2603-2614. 2012.

HATJE, V.; BÍCEGO, M.C.; CARVALHO, G.C.; DE ANDRADE, J.B. **Contaminação Química**. In: Hatje, V., de Andrade, J.B. (Eds.), Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos. Edufba, Salvador, p. 243–299, 2009.

HATJE, V.; BIRCH, G. F.; HILL, D. M. Trace metal and total suspended solids concentrations in freshwater: the importance of small-scale temporal variation. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, p. 251-256, 2001.

HIGESA Engenharia. **Plano Diretor de Recursos Hídricos- Bacias do Leste**. Diagnóstico Regional, Caracterização do Meio Físico. Secretaria de Recursos Hídricos Saneamento e Habitação (SRHSH), Superintendência de Recursos Hídricos (SRH). Volume I – Tomo IV. 205p, 1996.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUZA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos - São Vicente. **Química Nova**, v.31, n.1, p. 10-19, 2008.

HUTCHINSON, T.; FITCHKO, J. Heavy metal concentration and distributions in River Mouth Sediments around the Great Lakes. Proceedings Internat. **Conf. On Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems**, Ottawa Ontario, n.1, 68-78p. 1974.

IGAM. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Monitoramento da qualidade das águas superficiais na Bacia do rio Jequitinhonha em 2009** - Relatório Anual. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas. 2010.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. 2012. **Gráficos meteorológicos**. Disponível em: <www.inmet.gov.br>. Acesso em: 07/08/2012

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

JAIN, C. K.; SHARMA, M. K. Distribution of trace metals in the Hindon River system, India. **Journal of Hydrology**, v.253, p. 81-90, 2001.

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, p. 378-386, 2004.

KENNISH, M.J. **Practical handbook of estuarine and marine pollution**. Boca Ranton: CRC press, p. 253-325, 1997.

KOSHIKAWA, M.K.; TAKAMATSU, T.; TAKADA, J.; ZHU, M.; XU, B.; CHEN, Z.; MURAKAMI, S.; XU, K.; WATANABE, M. Distributions of dissolved and particulate elements in the Yangtze estuary in 1997e2002: Background data before the closure of the Three Gorges Dam. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.71, p. 26-36, 2007.

LACERDA, L.D.; KREMER, H.H.; KJERFVE, B.; SALOMONS, W.; MARSHALLCROSSLAND, J.I.; CROSSLAND, J.C. **South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions**. LOICZ Reports & Studies No. 21, LOICZ, Texel, p. 272. 2002.

LAWS, E. A. **Aquatic pollution** – An introductory text. Second Edition. A wiley intercience series of texts and monographs. Intercience Publication. J.W. Jons, Inc. p. 639, 1993.

LIAO, J.F. The chemical properties of the mangrove Solonchak in the northeast part of Hainan Island. **Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni**, v.9, n.4, p. 67-72, 1990.

LICHT O.A.B. **Prospecção Geoquímica**: Principios, Tecnicas e Metodos. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais CPRM - Servico Geologico do Brasil, Rio de Janeiro, 236 p. 1998.

MAANAN, M.; ZOURARAH, B.; CARRUESCO, C.; AAJJANE, A.; NAUD, J. The distribution of heavy metals in the Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast). **J Afr Earth Sci**; v. 39, p. 473–483, 2004.

MARCOVECCHIO, J.; BOTTÉ, S.; SEVERINE, M.F.; DELUCCHI, F. Geochemical Control of Heavy Metal Concentrations and Distribution Within Bahia Blanca Estuary (Argentina). **Aquat Geochem**, v.16, p. 251-266, 2010.

MCLUSKY, D.S.; ELLIOTT, M. **The Estuarine Ecosystem**: Ecology, Threats and Management. Oxford University Press, Oxford. 214 p. 2004.

MELO, G. U.; BATISTA NETO, J. A.; MALM, O.; PATCHINEELAM, S. M. **Metais pesados no material particulado em suspensão na Baía de Guanabara – RJ**. In: Anais do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém, 3p. 2003.

MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v.144, p. 289-302, 1994.

MIRANDA, L.B.; BÉRGAMO, A.L.; SILVA, C.A.S. Dynamics of a tropical estuary: Curimataú River, NE Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 697-701, 2006

MUDROCH, A.; SARAZIN, L.; LOMAS, T. 1988 Summary of surface and background concentrations of selected elements in the Great Lakes sediments. **Journal of Great Lakes Research**, v.14, p. 241–251, 1988.

NASCIMENTO, L. **Caracterização Geoambiental da Linha de Costa da Costa do Cacau – Litoral Sul da Bahia**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós - Graduação em Geologia – Instituto de Geociências - UFBA, p. 123, 2006.

NGUYEN, H.L.; LEERMAKERS, M.; ELSKENS, M.; DE RIDDER, F.; DOAN, T.H.; BAEYENS, W. Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different

compartments of Lake Balaton. **Science of the Total Environment**, v. 341, p. 211-226, 2005a.

NGUYEN, H.L.; LEERMAKERS, M.; OSÁN, J.; TÖRÖK, S.; BAEYENS, W. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. **Science of the Total Environment**, v. 340, p. 213-230, 2005b.

NIENCHESKI, L.E.; WINDOM, H.L.; SMITH, R. Distribution of Particulate Trace Metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v.28, n.2, p. 96-102. 1994.

OUSEPH, P.P. Spatial and Temporal Distribution of Trace Metals in Sediments from the Scheldt Estuary, South-west Netherlands. **Marine Pollution Bulletin**, v.24, n.4, p. 186-192, 2002.

OWENS, R.E.; BALLS, P.W. Dissolved trace metals in the Tay estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**; v. 44, p. 421–434, 1997.

PAN, K.; WANG W. X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. **Sci Total Environ**, v.421-422; p. 3-16, 2012.

PAREDES, J.F.; QUEIROZ, A.F.S.; CARVALHO, I.G.; RAMOS, M.A.S.B.; SANTOS, A.L.F.; MOSSER, C. **Heavy metals in estuarine sediments**: mangrove swamps of the Subae and Paraguacu tributary rivers of Todos os Santos bay, Bahia, Brazil. *Tecnologia Ambiental-RJ* v. 9, p. 1–15, 1995.

PERH-BA. **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado da Bahia**. Relatório Final da Etapa 1 – Diagnóstico e Regionalização. Governo do Estado da Bahia. Secretaria de Infra-Estrutura (SEINFRA). Salvador/BA: 2003. Disponível em: <<http://biblioteca.inga.ba.gov.br>>, acesso em 18/08/2012.

PRITCHARD, D. W. **What is an estuary, physical viewpoint**. In: G. H. Lauf (editor): *Estuaries*. American Association for the Advancement of Science, Washington D.C., publ. n. 83. 1967.

QUEIROS GALVÃO/ECOLOGUS/ECOLOGY DO BRASIL. **Estudo de Impacto Ambiental – EIA da Atividade de Perfuração Marítima no Bloco BM-J-2**, 2006.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. **Chemical elements in the environment**: Factsheets for the geochemist and environmental scientist, Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1998.

REITERMAJER, D.; CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F. DE S. Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe River Estuary, north seashore of the Bahia State, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 99, p. 400-405, 2011.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metal in the hydrocycle**. Berl *in*: Springer Verlag, p. 349. 1984.

SANTOS, P. S.; MARQUES, A. C.; ARAÚJO, M. Remanescentes da vegetação litorânea na região Sudeste da Bahia – municípios de Una e Canavieiras. GIS BRASIL 2002 – **2ª mostra do talento científico** – Curitiba. 2002.

SAVE Brasil, IESB e BirdLife International. **Complexo de Serra das Lontras e Una, Bahia: Elementos naturais e aspectos de sua conservação**. São Paulo: SAVE Brasil. p.60, 2009.

SCHETTINI, C.A.F.; PEREIRA FILHO, J.; SPILLERE, L.C. Caracterização Oceanográfica e Biogeoquímica dos Estuários dos Rios Tavares e Defuntos, Reserva Extrativista de Pirajubaé, Florianópolis, SC. **Notas Técnica de Facimar**, v.4, p. 11-28, 2000.

SEELIGER, U.; KNAK, R.B. Estuarine metal monitoring in southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 13, n. 7, p, 253-254, 1982.

SILVA, P.S.C.; DAMATTO, S.R.; MALDONATO, C.; FÁVARO, D.I.T.; MAZZILLI, B.P. Metal distribution in sediment cores from São Paulo State Coast, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1130-1139, 2011.

STIGLIANI, W.M.; ANDERBERG, S. Data integration with respect to river basin studies: the Rhine basin as an example. In, P.J. Newman, M.A. Piavaux; R.A. Sweeting: **River Water Quality – Ecological Assessment and Control**. Commission of the European Communities. Bruxelas. p. 629-637, 1992.

STRICKLAND, J.D.H.; PARSONS, T.R. **A practical handbook of seawater analysis**. Bulletin Fisheries Research Board of Canada, p. 167. 1972.

SUNG, W.; MORGAN, J.J. Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. **Environmental Science and Technology**, v. 14, p. 561–568, 1980.

SUTHAR, S.; NEMA, A. K.; CHABUKDHARA, M.; GUPTA, S. K. Assessment of Metals in Water and Sediments of Hindon River, India: Impact of Industrial and Urban Discharges. **J. Hazard. Mater**, v. 171, p. 1088-1095, 2009.

SYINU, R.; RAO, P.V.; KESSARKAR, P.M.; RAO, T.G. Temporal and spatial variability of trace metals in suspended matter of the Mandovi estuary, central west coast of India. **Environmental Earth Science**, v. 65, p. 752-739, 2012.

TURNER, A.; MILLWARD, G. E. Suspended particles: Their role in estuarine biogeochemical cycles. **Estuarine Coastal Shelf Sci**, v. 55, p. 857–883, 2002.

TURNER, A.; MILLWARD, G.E.; MORRIS, A.W. Particulate metals in five major North Sea estuaries. **Estuarine Coastal Shelf Sci**. v. 32, p. 325–346, 1991.

UNDERWOOD, G.J.C.; KROMKAMP, J. Primary production by phytoplankton and microphytobenthos in estuaries. **Adv Ecol Res**, v.29, p. 3–153, 1999.

VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. **Science of Total Environment**, v. 407, p. 853–868, 2009.

XAVIER, A. L. S. **Paleotectônica das áreas de proveniência e Petrografia da formação salobro, Bacia do rio Pardo – Bahia**. Monografia (Graduação em Geologia) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA. p.89. 2009.

YABE, M.J.S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, n.21, v.5, p. 551-556, 1998.

YUE CHE; QING HE; WEI-QING LIN. The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, n.46, p. 123–131, 2003.

ZHANG, J.; LIU, C.L. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v.54, p. 1051–1070, 2002.

ZONTA, R.; ZAGGIA, L.; ARGESE, E. Heavy metal and grain-size distributions in estuarine shallow water sediments of the Cona Marsh (Venice Lagoon, Italy). **Sci Total Environ**, v. 151, p. 19-28, 1994.

ZOURARAH, B.; MAANAM, M.; ROBIN, M. Sedimentary records of anthropogenic contribution to heavy metal content in Oum Er Bia estuary (Morocco). **Environ Chem Lett**; v. 7, p. 67-78, 2009.

ZWOLSMAN, J. J. G.; VAN ECK, G. T. M. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt Estuary, southwest Netherlands. **Marine Chemistry**, v. 66, p. 91-111, 1999.

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**, v. 61, p. 1635–1652, 1997.

APÊNDICES

Tabela 1: Coordenadas dos pontos de coletas em UTM

Ponto	UTM N	UTM S
UNA (Rio Una)		
UNA01	8.313.959	500.219
UN02	8.314.992	500.024
UN03	8.312.217	499.468
UN04	8.310.885	499.189
UN05	8.310.281	499.240
UN06	8.308.590	499.180
UN07	8.309.473	498.442
UN08	8.308.608	497.021
UN09	8.307.516	496.448
UN10	8.308.406	495.638
CANAVIEIRAS (Rio Pardo)		
PD01	8.263.846	507.841
PD02	8.265.505	506.975
PD03	8.265.994	505.764
PD04	8.265.351	504.813
PD05	8.265.535	504.223
PD06	8.266.466	504.014
PD07	8.266.547	503.005
PD08	8.266.156	506.995
PD09	8.266.949	506.697
PD10	8.267.117	506.673
BELMONTE		
JQ01	8.249.534	515.187
JQ02	8.248.633	514.358
JQ03	8.247.425	515.151
JQ04	8.247.507	514.529
JQ05	8.247.657	513.820
JQ06	8.247.586	512.841
JQ07	8.247.141	512.866
JQ08	8.247.253	512.352
JQ09	8.246.307	511.207
JQ10	8.246.198	510.314