



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



CLOVES GENÁRIO PEREIRA DOS SANTOS JÚNIOR



**AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA
ÁGUA E DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM MATERIAL
PARTICULADO DO RIO GRANDE, BARREIRAS, BAHIA.**

Salvador

2014

CLOVES GENÁRIO PEREIRA DOS SANTOS JÚNIOR

**AVALIAÇÃO TEMPORAL DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA
ÁGUA E DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM MATERIAL
PARTICULADO DO RIO GRANDE, BARREIRAS, BAHIA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, área de Química Analítica.

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. Vanessa Hatje**

Coorientador: **Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim**

Salvador

2014

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Santos Júnior, Cloves Genário Pereira dos

Avaliação temporal dos parâmetros físico-químicos da água e da concentração de metais em material particulado do rio Grande, Barreiras, Bahia. / Cloves Genário Pereira dos Santos Júnior. - 2016.

91 f. : il.

Inclui apêndice.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vanessa Hatje.

Coorientadora: Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2014.

1. Água doce - Rio Grande, Barreiras, (BA). 2. Água doce - Poluição - Rio Grande, Barreiras, (BA). 3. Metais. I. Hatje, Vanessa. II. Amorim, Fábio Alan Carqueija. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV. Título.

CDD - 543

CDU – 543.316/318

TERMO DE APROVAÇÃO

Cloves Genario Pereira dos Santos Junior

Avaliação temporal dos parâmetros de físico-químicos da água e da concentração de metais em material particulado do Rio Grande, Barreiras, Bahia

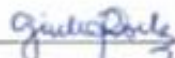
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Vanessa Hatje



Doutorado em Oceanografia Química pela Universidade de Sidney, Austrália
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Gisele Olímpio da Rocha



Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – (UNESP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Neylor Alves Calasans Rego



Doutorado em Soil And Water Engineering, Pennsylvania State University
Universidade Estadual de Santa Cruz

Salvador, 15 de abril de 2014.

DEDICATÓRIA:

A todos que contribuíram com vibrações positivas para a realização deste trabalho em especial meus pais Maria Isabel e Cloves, minhas três tias Maria, Nati e Nieta.

AGRADECIMENTOS:

Nenhum trabalho é realizado sem ajuda de pessoas de extrema importância, e sem a maior força que nos mantém com toda energia, mesmo em momentos de crises, mas que nos mantém vivos e com vontade de vencer (DEUS), a maior de todas as energias.

Meus pais (Cloves e Maria Isabel) por me conceber o dom da vida, por estarem sempre presentes em todos os momentos da minha existência oferecendo todo apoio.

A minhas três tias (Maria, Nieta e Nati) por sempre acreditarem em mim desde a infância sempre apostaram e confiaram em mim em todos os momentos e também pelo apoio incondicional em todos os momentos, agradeço a elas, a participação direta neste trabalho muitas vezes deixando seus compromissos para viajar, para ajudar durante as épocas maçantes de coletas e filtração de amostras, inclusive participação especial de Maria que ajudou nas coletas.

Ao professor Fábio Alan Carqueija Amorim por ter acreditado e incentivado a minha entrada e permanência no Mestrado, e pelo envolvimento na hora de campo, indo para o rio muitas vezes 5:00 h da manhã, muitas madrugadas e finais de semana, pela disponibilidade e orientação.

A professora Vanessa Hatje pela compreensão, orientação e ser um exemplo de profissional a se seguir.

Meu agradecimento também a Bruno, por sempre ter ajudado nas coletas muitas vezes acordando as 5:00h e dormindo as 0:00h e por ajudar a “desvendar” o rio Grande sempre com paciência e muita boa vontade, a Eloisio Inácio (Gerais), por ajudar a coletar amostras nas coletas testes.

A Raquel e Karla, por terem sido de fundamental importância para ajudar no momento que precisava muito de ajuda. A professora Hilda e a seu esposo Humberto, por ter me dado à logística necessária, quando precisei de apoio, muitas vezes mudando suas rotinas com os dois filhos Hugo e Heitor.

A todos os professores (as) da Química do ICADS e alguns que muitas vezes disponibilizaram seu tempo para coleta de amostras, e levar o material necessário em especial: (Oldair, Erivanildo, Daniel, Luciana, Jacques, Valdeilsson, Fábio, Hilda).

A todas as pessoas que torceram pela realização deste trabalho, e em especial aos (os) amigos (as) que incentivaram (Nila, Milena, Ailton, Leo, Valdinei, Isa, Mainá, Marília, Gilda, Carlos Daniel e Denise).

Ao meu primo Alan por ter propiciado alguns momentos de descontração, a minhas primas Mainá e Marília por sempre ter participado, minhas tias Marlene (*in memorian*), Sara, Sueli.

Aos colegas de Pesquisa, Gilmara, Adrielle, Samoa, Gabriel, Milena, Nila, Isa, Gabriel, Dani, Thiago, Andreia, Daniel, Geovani, Geraldo, Robson, Roquete, Tadeu Geovani, Fernanda, Geysa, Adriana, Carolina peço perdão se esqueci de alguém.

Ao Laboratório NEA de Geociências local onde fiz iniciação e motivou cada vez mais a gostar da área Ambiental em especial: Karina, Sara, Jorge Mário, Elinaldo, Ádila, Denis, Rafael, Judiron, Carla, Anderson, Sérgio, Robson, Lucas, Adelino, Danilo Cerqueira professores Rui, Joil, Antonio Fernando entre outros.

A Isa, Dani, Thiago, Gabriel e Samoa por me acompanhar no ICP OES.

A todos os professores que tive na minha vida, em especial a professora Maria de Lourdes.

A professora Regina Géris e Maria do Carmo por estarem disponíveis a ajudar.

Ao colega de trabalho Jorge, por ser sempre parceiro nas horas que precisei, meu muito obrigado e alguns momentos de descontração. A Aline Melo, Givaldo, Lucineia, Juliana Ribas e Rony Keyto pelo incentivo e momentos de descontração e companheirismo.

Aos amigos Jaqueline Miranda, Herivelton Badaró e Nyanne pela amizade e fazerem alguns momentos se tornarem mais leve.

Ao meu primo Rafael pela paciência e compreensão em momentos difíceis quando morávamos juntos, pela ajuda direta ao comprar frascos comigo e ter ajudado a lava-los meu muito obrigado.

Aos vigilantes do ICAD-UFBA, Dário, Mário, e todos que esqueci o nome, pela ajuda e muitas vezes no momento de janta quando dormi muitas vezes no Laboratório filtrando amostras.

Ao pessoal de serviços gerais em especial dona Neide, dona Margarida.

Aos servidores técnicos administrativos do IQ em especial Sr Wilson, Vivaldino, Alice, Ana, Egídia, Cristovão (*in memorian*), Luciana, Michel.

A direção do Instituto de Química da UFBA.

Aos estudantes e colegas de trabalho do ICADS pelas palavras de incentivo.

A Direção do ICADS nas pessoas da professora Joana e Francesco e professor Jacques e Luis Gustavo e todos os membros do Colegiado de Química do ICADS por sempre ter dado o apoio que precisei.

Aos meus alunos do CEB por fazer cada dia, eu aprender a ser professor. A direção do CEB nas pessoas das professoras Suely, e as professoras Ana Maria e Zildene, a meus colegas de trabalho.

Agradeço a todos de coração, que contribuíram para a realização deste trabalho, se por acaso esqueci alguém, peço perdão, pois foram muitas pessoas, mas agradeço a todos (as) que torceram pela realização deste trabalho, ajudando diretamente, com palavras de conforto, orações, torcendo com vibrações positivas e confiando sempre.

“Deus dá asas, faz teu voo”.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar as características físico-químicas da água e a concentração de metais associados ao material particulado em suspensão em diferentes escalas temporais (horas, dias, semanas, meses e estações do ano), considerando dois pontos de amostragem no rio Grande, na cidade de Barreiras, Bahia, Brasil. As amostragens foram realizadas segundo um desenho amostral hierárquico, entre setembro e outubro de 2010 (período seco) e entre março e abril de 2011 (período chuvoso). Os valores de pH, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido foram determinados no local da amostragem. No laboratório as amostras de água foram filtradas e foi determinada a concentração de material particulado em suspensão (MPS). O filtro contendo o MPS foi submetido à extração com HCl 1 mol L⁻¹, e os metais associados ao MPS foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os valores obtidos para as variáveis estudadas nos dois locais de amostragem foram: pH de 6,45 até 8,87, temperatura da água de 23,3 até 28,5°C, condutividade elétrica de 17,0 a 41,0 µS cm⁻¹, oxigênio dissolvido de 6,04 até 10,5 mg L⁻¹, MPS de 2,10 a 14,7 mg L⁻¹. Para os metais, as concentrações variaram entre 2,34 e 4,29 mg g⁻¹ para Al, 0,15 mg g⁻¹ e 0,32 mg g⁻¹ para Ba, 3,97 e 10,9 mg g⁻¹ para Ca, 15,1 e 97,4 mg g⁻¹ para Fe, 0,26 e 3,32 mg g⁻¹ para K, 0,43 e 2,49 mg g⁻¹ para Mg, e entre 1,10 e 3,22 mg g⁻¹ para Mn. Para as variáveis MPS, Fe e K a variação em pequena escala temporal (dias e semanas) foi importante, enquanto para a condutividade, pH, Ba, Ca e temperatura, as variações em escala maior (meses e estações do ano) foram determinantes no padrão de distribuição temporal. Para a maioria das variáveis estudadas a variabilidade temporal observada foi de origem natural, relacionada com parâmetros hidrológicos, para o potássio pode ter havido o aporte antrópico. O emprego da análise de componentes principais e análise hierárquica ilustraram a formação de dois grupos distintos de amostras, correspondentes ao período seco e chuvoso. O período chuvoso foi subdividido em dois grupos correspondendo aos dois meses de coleta neste período por causa da diferença na quantidade de chuva nesses meses. Não houve distinção espacial entre os dois locais amostrais estudados. Com este estudo foi possível verificar o comportamento de cada variável estudada em diferentes escalas temporais e a importância do delineamento amostral hierárquico aninhado para a escolha da escala de tempo de amostragem apropriada para posteriores programas de monitoramento ambiental na região.

Palavras-chave: material particulado em suspensão, rio Grande, metais, desenho amostral hierárquico aninhado, variação temporal.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the physico-chemical characteristics of water and the concentration of metals associated with suspended particulate matter at different time scales (hours, days, weeks, months and seasons), considering two locations in Grand River, Barriers in the city of Bahia, Brazil. Samples were taken following a hierarchical sampling design, between September and October 2010 (dry season) and between March and April 2011 (rainy season). The pH, temperature, conductivity and dissolved oxygen were measured at sampling location. In the laboratory the water samples were filtered and the concentration of suspended particulate matter (SPM) was determined. The filters containing the MPS underwent extraction with HCl 1 mol L⁻¹, and the metals associated with the MPS were determined by optical spectrometry with inductively coupled plasma emission (ICP OES). The values obtained for the variables studied in the two sampling sites were: pH 6.45 to 8.87, water temperature 23.3 to 28.5 °C, electrical conductivity from 17.0 to 41.0 μS cm⁻¹, dissolved oxygen of 6.04 to 10.5 mg L⁻¹, MPS 2.10 to 14.7 mg L⁻¹. For metals, the concentrations ranged between 2.34 and 4.29 mg g⁻¹ for Al, 0.15 mg g⁻¹ and 0.32 mg g⁻¹ to Ba, 3.97 and 10.9 mg g⁻¹ here, 15.1 to 97.4 mg g⁻¹ for Fe, 0.26 and 3.32 mg g⁻¹ to K, 0.43 and 2.49 mg g⁻¹ for mg, and 1.10 and 3.22 mg g⁻¹ for Mn. For variables MPS, Fe and K, variation in small time scale (days and weeks) was important, while for conductivity, pH, Ba, Ca and temperature variations on a larger scale (months and seasons) were determining the temporal distribution pattern. For most variables was observed temporal variability of natural origin, related to hydrological parameters, for potassium may have been the anthropic contribution. The use of principal component analysis and hierarchical analysis illustrated the formation of two distinct groups of samples corresponding to the dry and rainy season. The rainy season was divided into two groups corresponding to the two months of collecting this period because of the difference in the amount of rainfall during these months. There was no spatial distinction between the two sampling sites studied. With this study we observed the behavior of each variable on different time scales and the importance of nested hierarchical sampling design to select the appropriate time scale of sampling for subsequent monitoring programs environmentalist in the region.

Key words: suspended particulate matter, Grande River, metals, nested sampling design, temporal variation.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos que utilizaram desenho amostral hierárquico aninhado para avaliação de variação temporal em monitoramento em ambientes aquáticos.	25
Tabela 2 - Delimitação amostral hierárquico aninhado para a estação amostral Ribeirão com os dias e horários das coletas.....	34
Tabela 3 - Delimitação amostral hierárquico aninhado para a estação amostral Vila Nova com os dias e horários das coletas.....	36
Tabela 4 - Condições operacionais do espectrômetro de emissão com plasma indutivamente acoplado	43
Tabela 5 - Limite de detecção e quantificação dos analitos em mg L^{-1}	44
Tabela 6 - Médias e desvios padrão das concentrações (mg Kg^{-1}) obtidas para os MCR.	45
Tabela 7 - Comparação de recuperação de alguns analitos no MCR PACS-2 com alguns trabalhos existentes na literatura, realizados com extração $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$	46
Tabela 8 - Comparação de recuperação de alguns analitos no MCR MESS-3 com alguns trabalhos existentes na literatura, realizados com extração $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$	46
Tabela 9 - Variação nos valores dos parâmetros físico-químicos obtidos para todas as amostras	71
Tabela 10 - Variação das concentrações de metais no MPS (mg g^{-1}) obtidos para todos os períodos de amostragem.	72
Tabela 11 - Variação nos valores dos parâmetros físico-químicos obtidos nos períodos sazonais de amostragem.....	73
Tabela 12 - Variação das concentrações de metais no MPS (mg g^{-1}) nos períodos sazonais de amostragem.	73
Tabela 13 - Influência das variáveis sobre as componentes principais.	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da bacia do rio Grande.....	29
Figura 2 - Mapa ilustrando a localização das extrações amostrais.....	31
Figura 3 - Delineamento amostral hierárquico aninhado para coleta das amostra nos dois pontos selecionados.....	33
Figura 4 - Fotos ilustrando os procedimentos de coleta de água.....	38
Figura 5 - Medida de parâmetros físico químicos no momento da coleta das amostras	39
Figura 6 - Filtração e armazenamento das amostras de MPS.....	41
Figura 7 - Equipamentos utilizados para a extração de metais.	42
Figura 8 - Localização das estações da Agência Nacional das Águas.....	48
Figura 9 - Dados hidrológicos de cota e vazão nos anos de 2010 e 2011 obtidos na Agência Nacional das Águas (ANA).....	50
Figura 10 - Dados hidrologicos de precipitação média para cada mês, nos anos de 2010 e 2011 obtidos na ANA.....	50
Figura 11 - Valores de pH (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	52
Figura 12 - Valores de temperatura (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	53
Figura 13 - Valores de condutividade elétrica (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.	54
Figura 14 - Valores de oxigênio dissolvido (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.	56
Figura 15 - Valores de material particulado em suspensão (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	58

Figura 16 - Concentração de alumínio associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	60
Figura 17 - Concentração de bário associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	61
Figura 18 - Concentração de cálcio associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	63
Figura 19 - Concentração de ferro associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	65
Figura 20 - Concentração de magnésio associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	67
Figura 21 - Concentração de manganês associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	68
Figura 22 - Concentração de potássio associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias nos pontos amostrais.....	70
Figura 23 - Gráfico de pesos obtidos para as componentes principais 1 e 2.	75
Figura 24 - Gráfico de escores obtidos para as componentes principais 1 e 2.	77
Figura 25 - Dendograma obtido na HCA.	78

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

µm	Micrometro
ANA	Agência Nacional das Águas
CV	Coeficiente de Variância
CE	Condutividade Elétrica
COT	Carbono Orgânico Total
FAAS	Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama
FIEB	Federação das Indústrias do Estado da Bahia
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICADS	Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
MRC	Material de Referência Certificado
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MPS	Material Particulado em Suspensão
OD	Oxigênio Dissolvido
PCA	Análise de Componentes Principais
SRHS	Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Habitação
UFBA	Universidade Federal da Bahia
T	Temperatura

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	16
1.1 - MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO EM RIOS.....	16
1.1.1 - Fontes antrópicas para elementos metálicos associados ao MPS	18
1.2. EXTRAÇÃO PARCIAL.....	19
1.3 - ESTUDO DA VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE ESPECIES QUÍMICAS EM AMBIENTES AQUÁTICOS.....	21
2 - JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA	26
3 - OBJETIVOS	27
3.1 - OBJETIVO GERAL	27
3,2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 - AMOSTRAGEM.....	28
4.1.1 - Área de estudo	28
4.1.2 - Delimitação amostral e coleta das amostras	32
4.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.2.1 - Equipamentos, reagentes e outros materiais.....	39
4.2.2 - Preparo das amostra.....	40
4.2.3 - Determinação dos elementos e parâmetros analíticos	42
4.2.3.1 - Precisão e exatidão.....	44
4.3 - ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS	46
4.3.1 - Análise das Componentes Principais (PCA)	47
4.3.2 - Análise por agrupamento hierárquico HCA.....	47
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 - DADOS HIDROLÓGICOS SECUNDÁRIOS: VAZÕES, COTAS DO RIO E PRECIPITAÇÃO.....	48
5.2 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS.....	51

5.2.1 - pH	51
5.2.2 Temperatura.....	53
5.2.3 - Condutividade Elétrica	54
5.2.4 - Oxigênio dissolvido	56
5.2.5 - MPS	57
5.2.6 - Alumínio	58
5.2.7 - Bário	61
5.2.8 - Cálcio	62
5.2.9 - Ferro	64
5.2.10 - Magnésio	66
5.2.11 - Manganês	68
5.2.12 - Potássio.....	69
5.3 - VARIABILIDADE DOS RESULTADOS.....	71
5.4 - ANALISE MULTIVARIADA	74
6 - CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

1.1. MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO EM RIOS

Considerando os ambientes aquáticos, o material particulado em suspensão (MPS) pode ser operacionalmente definido como as partículas maiores que $0,45 \mu\text{m}$ que ficam em suspensão na fase aquosa, correspondendo à carga de sedimento suspenso (DAVIDE e colaboradores, 2003; LE PAPE AYRAULT e QUANTIN, 2012; MUKHERJEE e colaboradores, 2014). De acordo com esta definição, separa-se a fração dissolvida, que passa através dos poros dos filtros ou membranas de tamanho de $0,45 \mu\text{m}$ e a fração particulada, a que fica retida no filtro. Esta distinção entre as frações particulada e dissolvida, não discrimina a fração coloidal. Segundo Filella e Buffle (1999) a fração coloidal pode variar na faixa de tamanho entre $0,001$ a $1 \mu\text{m}$. Assim, a fração coloidal passará parcialmente ou totalmente pelos poros dos filtros de $0,45 \mu\text{m}$ e será incluída na fração dissolvida, embora o material particulado possa também conter material coloidal sorvido na sua superfície (STORDAL, SANTOSCHI e GILL 1996; TYE, JEPSEN, LICK, 1996). Para Gustafsson e Gschwend (1997) uma maneira de diferenciação entre os coloides e o material particulado em suspensão, seria com base no transporte destas frações; os coloides podem ser transportados em suspensão na água sem sofrer substancial remoção por sedimentação, enquanto o oposto pode ser observado para o material particulado.

O MPS pode ser composto de uma variedade de fases geoquímicas, as quais incluem aluminossilicatos primários (feldspato, anfibólios, piroxênios e micas, aluminossilicatos), minerais secundários (argilo minerais, quartzo, carbonato, óxi-hidróxidos de alumínio, ferro e manganês), materiais biogênicos tais como: microrganismos, diatomáceas e detritos de vegetais (CHESTER, 1993; BIBBY e WEBSTER-BROWN, 2005). A composição química do MPS e as propriedades físicas são determinadas por uma série de processos, tais como, a erosão, lixiviação e o intemperismo, assim como as características da bacia de drenagem de cada sistema fluvial, como o clima, a hidrologia, a geologia, a temperatura, a topografia, o tipo e uso do solo, entre outros aspectos (PANDEY, SINGH, HASNAIN, 1999).

O MPS é um agente transportador de elementos majoritários e minoritários, extremamente importante nos sistemas fluviais, ambientes costeiros e oceanos (VAN PUT e colaboradores 1994). A capacidade do MPS para adsorver metais é

influenciada por algumas características físico-químicas do sedimento tais como: a mineralogia, quantidade e tipo de sítios ativos de adsorção, tamanho da partícula e área superficial, o potencial de redução e o pH do meio (BIBBY e WEBSTER-BROWN, 2005; LUOMA e RAINBOW, 2008).

O MPS é uma variável importante nos ambientes aquáticos, pois os íons metálicos contidos nesta fase estão sujeitos a uma dinâmica relação entre a fase líquida, particulada e a biota. Ao longo da cadeia alimentar, o MPS desempenha um importante papel, visto que funciona como alimento para uma série de organismos como os filtradores. Uma vez que apresentam um elevado potencial de sorver espécies orgânicas e inorgânicas, o MPS, pode também representar uma rota importante de exposição de contaminantes para a biota. (LUOMA e RAINBOW, 2008). Organismos aquáticos podem bioacumular, biomagnificar e transferir determinados metais ao longo da cadeia alimentar (LIU e colaboradores, 2009).

Em águas fluviais, geralmente, o pH se encontra próximo à neutralidade, nesta condição vários íons tendem a se associar ao MPS, a concentração desses íons no MPS é várias ordens de grandeza maior do que na fração dissolvida no corpo d'água. A remoção dos elementos da fração dissolvida para a particulada é um processo importante em ambientes fluviais devido à ocorrência de altas concentrações de material particulado e também pelo fluxo das partículas. Em geral, mais de 90% da carga total de íons metálicos, em rios, é transportada na fase particulada (MILLER, 1997; LUOMA e RAINBOW, 2008). Em ambiente fluvial muitos estudos são realizados na fase aquosa e nos sedimentos de fundo, existem poucos estudos que são realizados no MPS. No entanto, estudos na fração dissolvida, particulada e também nos sedimentos de fundo precisam ser integrados para caracterizar e avaliar a evolução temporal da contaminação em programas de monitoramento ambiental (DAVIDE e colaboradores, 2003).

Processos geoquímicos naturais em ambientes terrestres e aquáticos controlam o transporte, a disponibilidade, a mobilidade e o destino dos elementos químicos associados ao MPS (FOSTER e CHARLESWORTH, 1996). Espécies metálicas presentes no MPS podem ter origem natural, devido ocorrência destes como constituintes minoritários de rochas e solos, ou origem antrópica.

1.1.1. Fontes antrópicas para elementos metálicos associados ao MPS

Além das fontes naturais que influenciam as características e a composição do MPS, as atividades antrópicas também contribuem substancialmente (HILLIER, 2001; DAVIDE e colaboradores, 2003). Principalmente com relação aos metais, as fontes de emissões antrópicas mais importantes são a mineração, o uso de fertilizantes e de defensivos agrícolas, efluentes industriais e domésticos (SANTOS e colaboradores, 2002; LIU e colaboradores, 2009; VAROL e colaboradores, 2012).

Muitas bacias hidrográficas estão localizadas em áreas densamente povoadas, onde se localizam parques industriais e/ou áreas agrícolas. Tais atividades podem modificar a qualidade das águas devido à introdução de nutrientes, contaminantes orgânicos e metais. A introdução de contaminantes frequentemente gera a degradação do ambiente, impondo riscos potenciais para a fauna, a flora e aos seres humanos (DAVIDE e colaboradores, 2003; LIU e colaboradores, 2009; LI e colaboradores, 2010; VAROL e colaboradores, 2012).

A presença de metais e/ou metaloides no esgoto doméstico tem sido motivo de preocupação para as agências de controle de poluição ambiental em todo o mundo devido aos efeitos adversos potencialmente causados nos ecossistemas e também sobre a saúde humana (ISLAM e colaboradores, 2015). As alterações físicas e químicas decorrentes do aporte de esgoto urbano, associadas à ação de outros fatores antrópicos influenciam a concentração e biodisponibilidade de metais (KUUSISTO-HJORT, 2009). Para alguns autores estações de tratamento de esgoto podem representar fontes de metais para corpos hídricos receptores, (CARBANILLA e colaboradores, 2012), podendo até mesmo bioacumular em peixes e chegar ao homem pela cadeia alimentar, (MACEDA-VEIGA, MONROY, e DE SOSTOA, 2012). No Brasil, apenas cerca de 55,2% dos municípios tem rede coletora de esgoto. No Nordeste 45,7% e na Bahia 51,3% dos municípios possuem rede coletora de esgoto. (IBGE, 2008).

Defensivos agrícolas e fertilizantes também são fontes importantes de metais tóxicos. Segundo vários autores (GIMENO-GARCIA, ANDREU, BOLUDA, 1996; NOURI e colaboradores, 2008), os metais presentes em fertilizantes são resultado da presença de várias impurezas na matéria prima. Gimeno-Garcia, Andreu, Boluda (1996) realizaram a quantificação de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn em fertilizantes, pesticidas e no solo de áreas de plantação de arroz. Os fertilizantes

fosfatados utilizados continham vários contaminantes metálicos tais como Cd, Cu, Zn. (NOURI e colaboradores, 2008).

Outro processo antrópico importante, que é fonte de metais, é a urbanização, acompanhada pelo aumento de automóveis, o que corrobora com a emissão de metais para os corpos d'água adjacentes as cidades e rodovias (GAN e colaboradores, 2008; WIJAYA e colaboradores, 2013). Em bacias hidrográficas urbanizadas o aporte de águas pluviais poderá conter uma variedade de contaminantes antrópicos naturalmente ausentes nos corpos hídricos. Durante períodos de maiores índices pluviométricos, uma grande quantidade de metais pode ser incorporada nas águas de escoamento superficial de locais como: estradas, parques de estacionamento, telhados, construções e áreas pavimentadas (BIBBY e WEBSTER-BROWN, 2005). O escoamento superficial em áreas urbanas é uma fonte de contaminação não pontual do ambiente, representando uma fonte de metais de difícil controle e gestão pública, sendo causa de grande preocupação. Estudos avaliaram a concentração de contaminantes (e.g. nutrientes e metais) em MPS durante eventos de chuva em bacias urbanizadas (WEI e colaboradores, 2010; CHEN, e colaboradores, 2014).

Coynel e colaboradores (2007) diz a importância em se realizar maiores frequências de amostragem em eventos de inundações uma vez que a qualidade da água dos sistemas aquáticos é alterada.

1.2. EXTRAÇÃO PARCIAL

Em muitos trabalhos é realizada a extração parcial para ser avaliada a fração disponível à biota, podendo utilizar ácido fraco, ácido forte diluído, soluções de agentes complexantes fortes ou agentes redutores entre outros como solução extratora, uma vez que ao se determinar a fração total são avaliados metais ligados a silicatos que não se encontram disponíveis à biota. (AGEMIAN e CHAU, 1977).

A concentração de metais na fração biodisponível é interessante nas pesquisas, pois esta fração pode ser susceptível a ser tóxica e causar impacto à biota. (SNAPE e colaboradores, 2004). Alguns trabalhos avaliam a fração biodisponível utilizando solução de ácido clorídrico diluído, em apenas uma etapa, na literatura existem poucos trabalhos relacionando extração na fração biodisponível utilizando ácido clorídrico diluído com metais na fração adsorvidos no MPS, a maioria é realizada em solo e/ou sedimentos de rios.

Scouller e colaboradores (2006) dizem que a digestão total de metais em sedimentos não fornecerá diferenças nas concentrações dos elementos quando comparados locais contaminados e locais de background, podendo ser detectada esta diferença através da fração biodisponível, a extração total poderá ocasionar o erro tipo II, ou seja, um local contaminado será avaliado como não contaminado.

Agemian e Chau (1977) avaliaram quatro tipos de extrações parciais, entre elas utilizando solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a digestão total de metais em sedimentos do rio Rideau no Canadá em cada um dos pontos de amostragem, foi verificado que nas extrações parciais, foram obtidas maiores variações nas concentrações de alguns metais em relação à alguns pontos de amostragem, chamados de anômalos, que eram regiões próximas a áreas urbanas quando comparadas com áreas de background. Este fato não foi observado na digestão total e na extração que utilizou a mistura de ácido nítrico $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico $0,7 \text{ mol L}^{-1}$.

Agemian e Chau (1976) estudando sedimentos de vários ambientes mostrou baixa porcentagem de extração de alumínio quando utilizou solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, quando comparado com a fração total, evidenciando-se que este tipo de extração não ataca efetivamente estrutura cristalina dos alumino-silicatos.

Scouller e colaboradores (2006) compararam a extração utilizando HCl 1 mol L^{-1} e digestão total em locais de referencia e impactados na Antártica, usando as frações ($<2\text{mm}$) para solos e ($<63 \mu\text{m}$) para sedimentos lamoso, a extração com HCl 1 mol L^{-1} em solos permitiu distinguir locais contaminados e locais de background.

Choi, Kim e Chon (2012), determinaram as concentrações de metais: Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb em sedimentos superficiais e sedimentos mais profundos em 11 áreas costeiras da Coreia do Sul, utilizou como solução extratora HCl 1 mol L^{-1} , comparando também com a digestão total usando mistura de ácidos concentrados HNO_3 , HClO_4 , e HF.

Dabrin e colaboradores (2014) realizaram digestão total e extração parcial dos metais Cd, Pb, Cu, V, As, Th utilizando HCl 1 mol L^{-1} em amostras de sedimentos superficiais e MPS de dois rios da França (rios Garrone e Charente) e estuários e zonas costeiras próximas sendo avaliada diferentes condições hidrológicas.

1.3. ESTUDO DA VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Em todo e qualquer estudo que prevê a caracterização de padrões de distribuição espaço-temporal e monitoramento de parâmetros físicos, químicos e biológicos de sistemas fluviais é necessária definição de um robusto desenho ou delineamento amostral. O delineamento amostral define as estratégias de coleta, número e localização de pontos amostrais e frequência de amostragens. Um bom desenho amostral, o qual deve ser desenvolvido baseado nas hipóteses, nos objetivos do trabalho e nas análises estatísticas a serem utilizadas na análise dos dados, garante a obtenção de resultados representativos na escala espacial ou temporal que está sendo avaliada (UNDERWOOD, 1997).

Apesar da escolha do delineamento amostral ser de fundamental importância, o desenvolvimento desta etapa em projetos de pesquisa é, muitas vezes, negligenciado. Como resultado, vários fatores podem causar confusão, ou artefatos na análise e na interpretação dos dados.

Segundo Morrissey e colaboradores (1994), existem duas fontes de dúvida que devem ser levadas em consideração quando objetiva-se identificar variações temporal ou espacial em dados físicos, químicos e/ou biológicos. A primeira consiste em demonstrar a importância da localização da estação amostral comparando com a variação temporal. Krumpalz e colaboradores, (1989) demonstraram a importância deste tipo de problema ao realizar repetidas amostragens em um mesmo local/sítio de coleta. Concentrações de metais determinadas em sedimentos mostraram variações significativas entre as réplicas de amostras coletadas simultaneamente para cada tempo de amostragem. Entretanto, variações ainda maiores foram observadas entre os resultados para diferentes tempos de amostragem ao longo do mesmo dia. Os autores relataram que se tais variações fossem observadas ao longo de um intervalo de tempo de vários meses, ao invés de poucas horas, teria havido uma tentativa para interpretar tal variação como sendo devida a variações ocorridas na escala de meses. Na maioria dos estudos de determinação de metais em sedimentos ou MPS só é avaliada a variabilidade em termos de preparo e análise da amostra em laboratório (*i.e* precisão e exatidão), sem haver a preocupação com a mensuração da variabilidade natural do local de amostragem. Para estimar a variabilidade natural no momento da coleta é necessário obter réplicas

independentes do ponto de amostragem, para então obter a variabilidade entre as subamostras (BIRCH, TAYLOR e MATTHAI, 2001). A segunda fonte de dúvida, e neste caso a mais importante, está na detecção de variabilidade temporal, quando são desconsideradas as variabilidades decorrentes de escalas de tempo menores que a escala de interesse (MORRISEY e colaboradores, 1994).

Para resolver estes problemas de dúvidas na interpretação de resultados obtidos em escalas de tempo distintas, poderá ser utilizado um delineamento amostral hierárquico aninhado. Este desenho consiste na repetição da amostragem em diferentes escalas de tempo, cuja variabilidade na escala de interesse pode ser testada contra variações em escalas menores (MORRISEY e colaboradores, 1994; UNDERWOOD, 1997). Para verificar, por exemplo, se há variações significativas entre períodos do ano: seco e chuvoso é necessário testar a significância da variabilidade em escalas de tempo menores que a escala de interesse (*i.e.* meses, semanas, dias e horas). Assim, as variações observadas de uma semana para outra podem ser tão grandes como de uma estação do ano para outra. As consequências de interpretação de dados errônea podem acarretar muitos prejuízos. (MORRISEY e colaboradores, 1994).

A maior parte dos estudos publicados na literatura descreve variabilidade temporal usando amostragem em tempo fixo, estes estudos objetivam a determinação de variação ambientais em escalas mensal e sazonal, com apenas uma amostragem realizada em cada mês, por vários meses, sem qualquer consideração das variações em pequena escala. Sendo comum, no entanto, observarmos estudos ditos de avaliações de sazonalidade, com amostras coletadas uma vez em cada estação ou período do ano. A amostragem neste caso, porém, revelará apenas o que se acontece naquele momento de coleta, sem poder inferir se há ou não variabilidade temporal (UNDERWOOD, 2000) e neste caso pode haver dúvida na interpretação dos resultados obtidos. Devem ser realizadas amostragens múltiplas para que se detectem tendências temporais, e para ter certeza de que diferenças temporais identificadas na amostragem são realmente associadas com a escala temporal de interesse e não apenas variabilidade que ocorre no próprio sistema de estudo. Neste caso, deve-se realizar a amostragem múltipla em cada estação de amostragem sobre um extenso período de tempo para evitar tais problemas de interpretação de escala de tempo com a variabilidade espacial do próprio ponto de amostragem (UNDERWOOD, 1997). Em cada tempo de

amostragem, várias amostras independentes e representativas são coletadas e analisadas para verificar tendências de variações temporais. Segundo Underwood (1997), estas amostras são na realidade réplicas espaciais e não existe replicação temporal nestes dados que permita discernir variações sazonais de flutuações mais rápidas.

Portanto é necessário analisar a variabilidade entre as escalas pequenas para que seja conhecida a importância destas variações de modo a subsidiar a interpretação correta e estimar a variabilidade em cada escala temporal de interesse (HATJE, RAE e BIRCH, 2001; HATJE, BIRCH, e HILL, 2001).

A avaliação nas mudanças das concentrações de metais em MPS e sedimentos inclui fatores antrópicos como alguma atividade específica, podendo também a variabilidade em uma estação amostral estar associada a processos naturais como físicos (vento, maré, aporte de rios), biológicos e químicos (BIRCH, TAYLOR e MATTHAI, 2001). A identificação das escalas relevantes de variabilidade espacial e temporal é um pré-requisito para a compreensão dos fatores e processos geradores dos padrões de distribuição dos componentes bióticos e abióticos dos ecossistemas (LEVIN, 1992).

Os problemas acima relatados devem-se, em grande parte, devido à dificuldade de se conhecer em que escala (temporal e/ou espacial) um ou mais processos estão operando no meio ambiente de estudo (UNDERWOOD, 1997).

O uso do delineamento amostral hierárquico aninhado para avaliar variações temporais é mais aplicado na Ecologia. Na literatura, existem poucos estudos que abordem a questão da variabilidade intra-anual e uma quantidade de estudos menor sobre variabilidade de curta escala de tempo utilizando delineamentos hierárquicos em relação a parâmetros físico-químicos e mais escassos ainda sobre as variações das concentrações de metais em MPS em rios (Tabela 1). Entretanto, a informação de variações de escalas menores, possivelmente, beneficiaria programas de monitoramento ambiental por indicar intervalos apropriados de amostragem (HATJE, RAE e BIRCH, 2001).

Morrisey e colaboradores (1994) foram pioneiros em realizar o delineamento amostral hierárquico aninhado temporal para espécies químicas. Este trabalho teve como objetivo avaliar a variabilidade nas concentrações de metais em sedimentos marinhos em escalas de tempo menores que a sazonal. Para tanto, foi considerado que dias, semanas e meses foram representativas.

Hatje, Rae e Birch (2001) utilizaram o delineamento amostral hierárquico aninhado para avaliar a variação da concentração de metais traço e MPS em quatro escalas temporais (horas, dias, semanas e meses) em três bacias de drenagem no estuário Porto Jackson, Austrália. Foi encontrada variação significativa na escala de horas até a escala de meses. Em muitos casos diferenças entre pequenas escalas temporais foram tão importantes quanto às diferenças entre os meses. Os resultados obtidos sugeriram a influência antrópica como causa da alta variabilidade observada em pequenas escalas temporais.

Elsdon e Gillanders (2006) avaliaram as variações temporais de parâmetros físico-químicos (temperatura, salinidade) e a concentração de Ba, Ca, Sr e Mn em três estuários. Para a realização da avaliação temporal foram utilizadas várias escalas temporais aninhadas (estações do ano, meses, semanas, dias e ciclos de maré). Foram encontradas variações nas concentrações dos elementos entre estações do ano, semanas e dias para elementos majoritários, mas entre os meses não foram observadas variações significativas. Os resultados obtidos demonstraram que amostras coletadas em uma escala de tempo grande, podem, na realidade, refletir a variabilidade da composição química da água em pequenas escalas temporais.

Elsdon e Connell (2009) realizaram estudos de avaliação da variabilidade temporal e espacial da concentração de nutrientes e clorofila em ambientes costeiros (recifes). A escala de tempo dia teve a maior variação quando comparada com escalas maiores (semana e mês). Os resultados sugeriram que no monitoramento de tendências de longo período de tempo, a variação devido à pequena escala temporal pode ser fonte de confusão na análise e interpretação dos dados.

Tabela 1 - Estudos que utilizaram desenho amostral hierárquico aninhado para avaliação de variação temporal em monitoramento em ambientes aquáticos.

Ambiente	Compartimento	Parâmetros físico-químicos	Analito	Técnica de determinação	Referência
Marinho	Sedimento		Zn, Cu, Pb.	FAAS	Morrisey e colaboradores 1994
Estuários e locais costeiros	Fração dissolvida		Ba, Ca, Mn e Sr.	ICP OES (Ca) ICP-MS (Ba, Mn e Sr).	Elsdon e Gillanders, 2006.
Rios	Material Particulado	MPS	Cu, Pb, Zn.	ICP OES	Hatje e colaboradores 2001
Canais urbanos	Material Particulado/ Fração Dissolvida	MPS	Cu, Pb, Zn.	ICP OES	Beck e Birch, 2012.
Estuário	MPS da água superficial e de fundo	MPS, clorofila a, e COT.	Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn e Al.	ICP-MS (Cu, Zn, Cr, Pb e Ni). ICP OES (Al, Fe e Mn).	Hatje, 2003
Marinho	Fração dissolvida e total.	Clorofila a, amônia, nitrogênio total Kjeldahl, nitrogênio total, nitrogênio oxidável e turbidez.			Elsdon e Connell, 2006
Canais urbanos	Fração Total (Nutrientes), Fração particulada (metais).	MPS, Nitrogênio Total e Fósforo total.	Cu, Pb, Zn	ICP OES	Beck e Birch, 2012.

MPS= Material particulado em suspensão, COT= Carbono orgânico total.

2. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

A Bacia do rio Grande localizada na região oeste do estado da Bahia é de extrema importância no cenário nacional, uma vez que contribui com a vazão do rio Francisco, mas informações sobre a geoquímica desta bacia e sub-bacias são escassas, sendo necessário conhecer a dinâmica dos elementos em suas águas em especial os metais, o MPS tem a capacidade de adsorver metais e cerca de 90% da carga dos metais transportados pelos rios são nesta fase.

Um fator a ser avaliado é o comportamento dos metais adsorvidos no MPS em diferentes períodos: seco e chuvoso é importante avaliar a variabilidade dos elementos dentro de cada período estudado, já que na maioria das vezes existe a preocupação de avaliar a variabilidade sazonal sem levar em consideração variabilidades em menor escala temporal, um trabalho dessa natureza é inédito nesta bacia. Existe a necessidade de saber, por exemplo, se no período seco ou chuvoso existir variabilidade importante em escala de tempo menor como, por exemplo: mês, semana, dia ou hora, servindo também para planejamentos amostrais futuros escolhendo uma frequência de amostragem adequada para determinado parâmetro e prever se as influências antrópicas em relação aos metais estão interferindo na qualidade das águas do rio e ter uma fonte de dados que possa servir para estudos futuros em relação aos elementos estudados. O estudo foi realizado num trecho do rio localizado no município de Barreiras, local que tem forte pressão antrópica por conta da urbanização no período que foram realizadas as coletas, o município possuía cerca de apenas de 8% do esgotamento doméstico tratado, e a maioria das casas do município tinha como destino de seus esgotos as fossas e em proporção menor os sistemas de águas pluviais atualmente está sendo realizada a construção da rede de esgoto do município que tratará o esgoto doméstico e será lançado no rio, esgoto doméstico pode ser fontes de metais tóxicos.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAL

Avaliar a concentração de metais associados ao material particulado em suspensão em diferentes escalas temporais (horas, dias, semanas, meses e estações do ano) e a relação com as características físico-químicas da água, em dois pontos de amostragem no rio Grande, Barreiras, Bahia.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a variabilidade de parâmetros físico-químicos no rio Grande em diferentes escalas de tempo (desde horas até estações do ano);
- Avaliar as correlações entre parâmetros físico-químicos e metais (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg e Mn);
- Comparar as variabilidades temporais entre duas estações de amostragem no rio Grande, nas proximidades da cidade de Barreiras BA;
- Contribuir com informações quantitativas de monitoramento ambiental para avaliação da qualidade de corpos hídricos pertencentes à bacia do rio Grande.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. AMOSTRAGEM

4.1.1. Área de estudo

O presente estudo foi desenvolvido na bacia do rio Grande, nas proximidades do município de Barreiras, BA, localizada entre 10°10' e 13°20'S e entre 43°08' e 46°37'W. O rio Grande possui 502 km de extensão sua bacia ocupa uma área total de aproximadamente 75.000 km². A bacia do rio Grande é a maior bacia de drenagem da margem esquerda do rio São Francisco, contribui com aproximadamente 25% da vazão. Os tributários mais importantes na margem esquerda são os rios das Fêmeas, de Ondas, Branco e Preto, com 6.211 km², 5.391 km², 8.045 km², 22.091 km². Na margem direita o afluente mais importante é o rio São Desidério, com 4.480 km², seguido pelos rios Tamanduá e Boa Sorte que juntos possuem 2.436 km² (MOREIRA E SILVA, 2010). Os afluentes situados à margem esquerda possuem maior disponibilidade hídrica, por haver maior concentração de chuvas deste lado da bacia e, também, devido à alimentação que estes rios recebem pelos aquíferos da região, em especial, o arenito Urucuia (SRHS, 1993). A bacia localiza-se totalmente no estado da Bahia, mais especificamente no médio São Francisco, e delimita-se ao norte pelo Estado do Piauí, a oeste pelo estado de Goiás e Tocantins e a leste pelas bacias da Calha e do médio São Francisco, como ilustrado na Figura 1 abaixo.

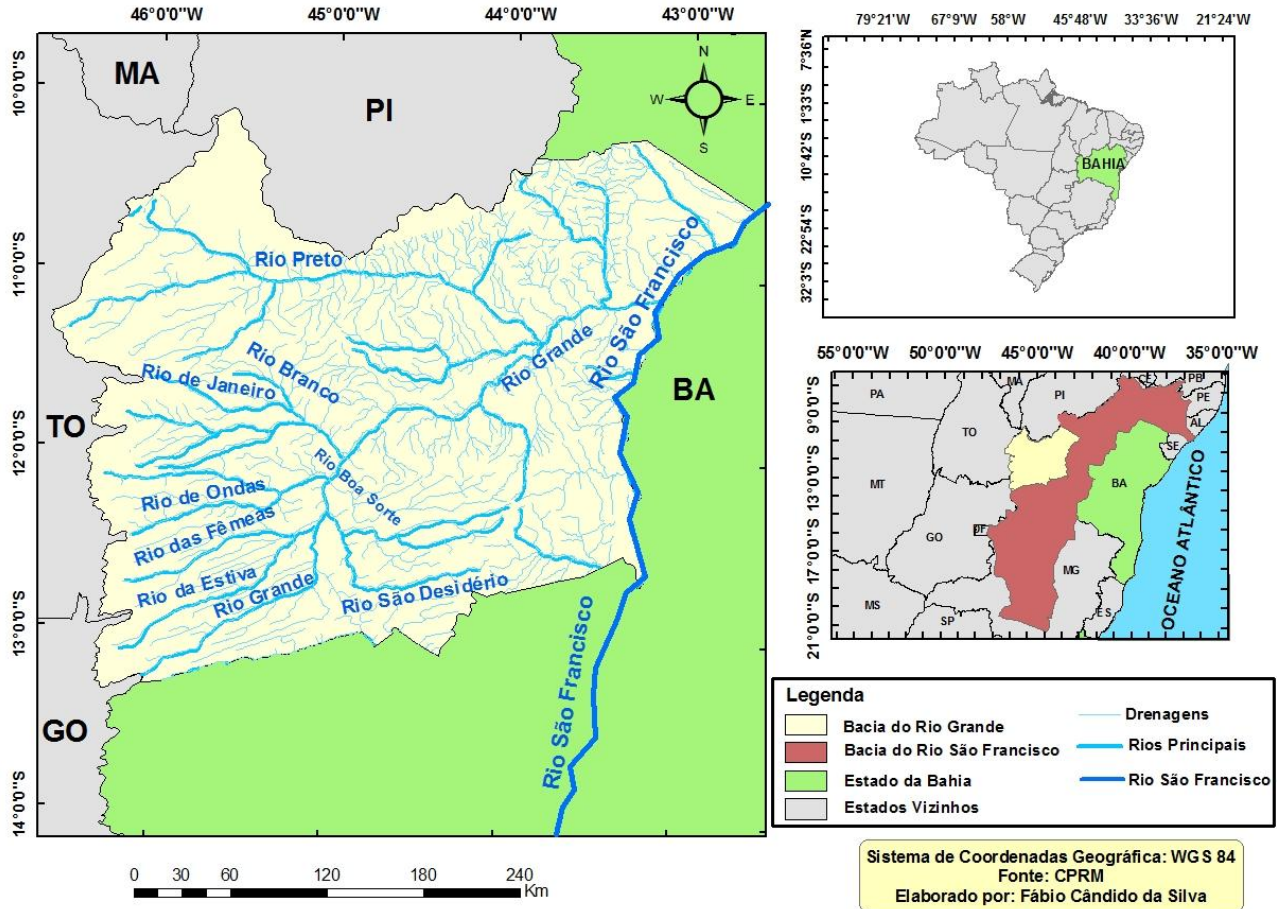


Figura 1- Mapa de localização da bacia do rio Grande. (Fonte: Fábio Cândido da Silva).

Ao longo da bacia são identificadas quatro unidades morfoestruturais principais, provenientes de processos de agradação e denudação, ocorridos ao longo do tempo geológico, devido à ação de variações climáticas e movimentos tectônicos. As unidades morfoestruturais são: planalto, planalto em patamar, depressão e serras (MOREIRA e SILVA, 2010).

Na bacia existe a ocorrência de alguns minérios tais como o calcário dolomítico, o manganês, que é o mineral com maior ocorrência, e a turfa. Em relação ao tamanho da bacia há ocorrência de minérios é pouco expressiva (SRHS, 1993).

A vegetação de cerrado predomina na região central da bacia. Ambientes de transição são observados, incluindo a caatinga e florestas estacionais. Segundo o critério de classificação climática de Thorntwaite, são identificados três tipos climáticos na região: úmido, no extremo oeste da bacia, com índices pluviométricos que podem ultrapassar 1.700 mm anuais; subúmido, na região central da bacia; semiárido na parte oriental da bacia com índices pluviométricos inferiores a 800 mm

anual. O regime pluviométrico na bacia é caracterizado por dois períodos bem distintos, o chuvoso, que se estende de outubro a abril, quando a precipitação média anual varia entre 900 mm a 1500 mm e o período seco, que se estende de maio a setembro (SRH, 1993; MOREIRA e SILVA, 2010).

O estudo foi realizado no município de Barreiras, que na década de 1970 possuía cerca de 20 mil habitantes, atualmente, possui aproximadamente 137 mil habitantes, sendo o centro urbano, político, tecnológico e econômico da região Oeste do estado da Bahia (IBGE, 2014). O crescimento do município foi impulsionado pela agricultura, principal setor econômico, que foi desenvolvida a partir da década de 1980, com a chegada de imigrantes em sua maioria do sul do país (BRANNSTROM, 2002). Desde então, Barreiras passou a ser uma zona produtora de grãos (soja, milho, café irrigado e algodão), cujos principais impactos são a utilização de pivôs centrais, a degradação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas devido ao uso de defensivos agrícolas e fertilizantes. Outros impactos a serem destacados na bacia hidrográfica são: *i)* a erosão dos solos, provocando o assoreamento dos cursos d'água; *ii)* a degradação da cobertura vegetal com perdas de matas ciliares, fauna e flora local; *iii)* a ocupação urbana nas margens dos rios; *iv)* a piscicultura que, potencialmente, promove a introdução de espécies exóticas; *v)* atividades industriais; *vi)* centrais hidroelétricas (Plano Diretor Urbano de Barreiras, 2003; MOSS e MOSS, 2007).

Uma atividade importante a montante de Barreiras é a extração de calcário dolomítico. Esta é responsável pelas atividades de lavra e beneficiamento. Os principais produtos da mineradora são o corretivo de solo agrícola, a brita, o pó de brita e a areia industrial. A produção de calcário é da ordem de 120 mil ton/ano (SRHS, 1993; FIEB, 2012).

O município de Barreiras não possui um sistema de esgotamento sanitário eficiente, o que produz uma elevada carga de esgoto doméstico, que é lançada nas ruas, em redes coletoras de águas pluviais, em canais de esgoto, e fossas. Apenas 8% do município possui coleta e tratamento de esgoto com algumas lagoas de estabilização.

A área de estudo, ilustrada na Figura 2, está situada no município de Barreiras, e abrange um trecho de aproximadamente 8,7 km de comprimento, ao longo do rio Grande. Nesta área, foram selecionadas duas estações amostrais denominadas: Ribeirão (12° 09' 39" S e 45° 00' 42" W) e Vila Nova (12° 07' 22" S e 44° 58' 51" W).

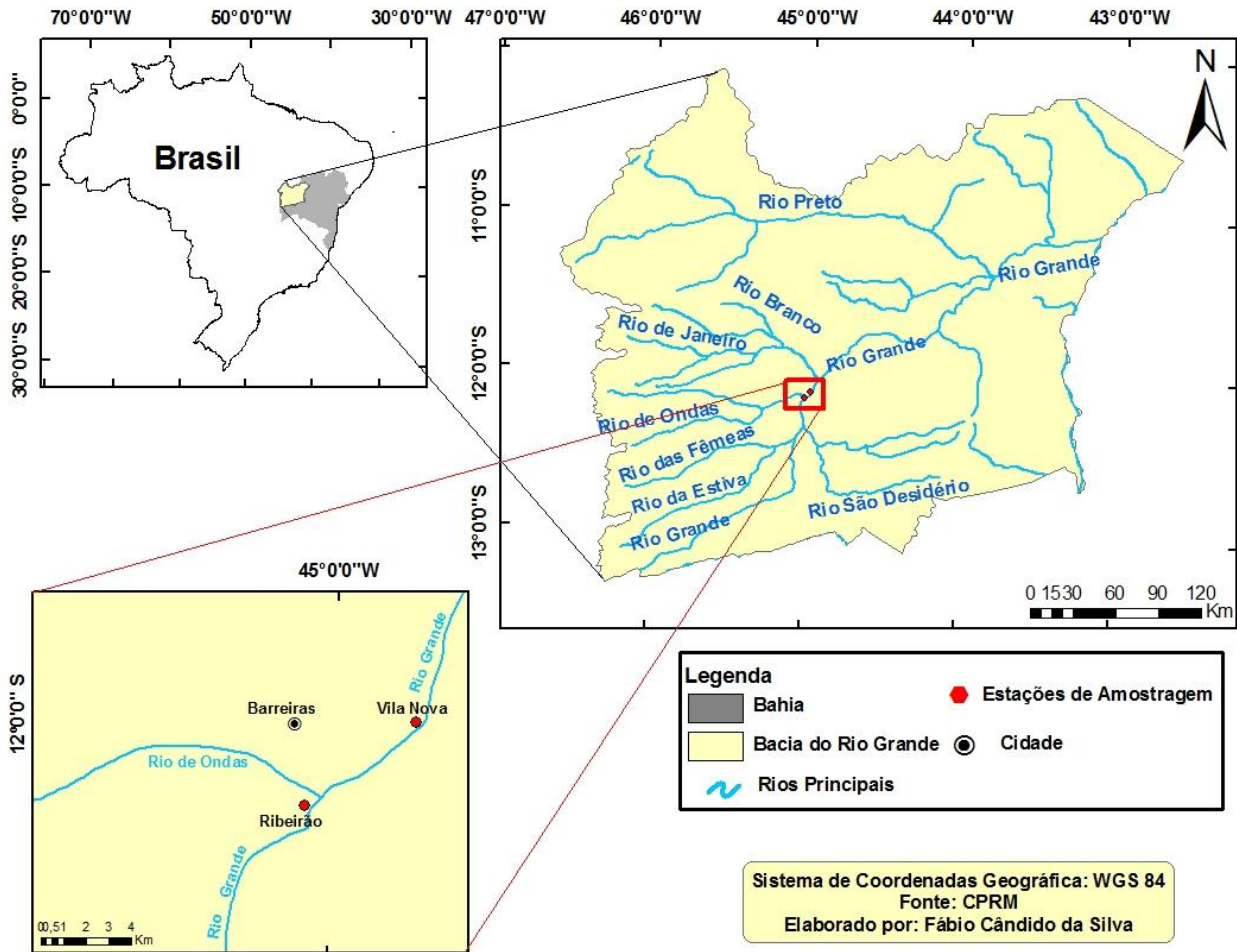


Figura 2 - Mapa ilustrando a localização das estações amostrais. (Fonte: Fábio Cândido da Silva).

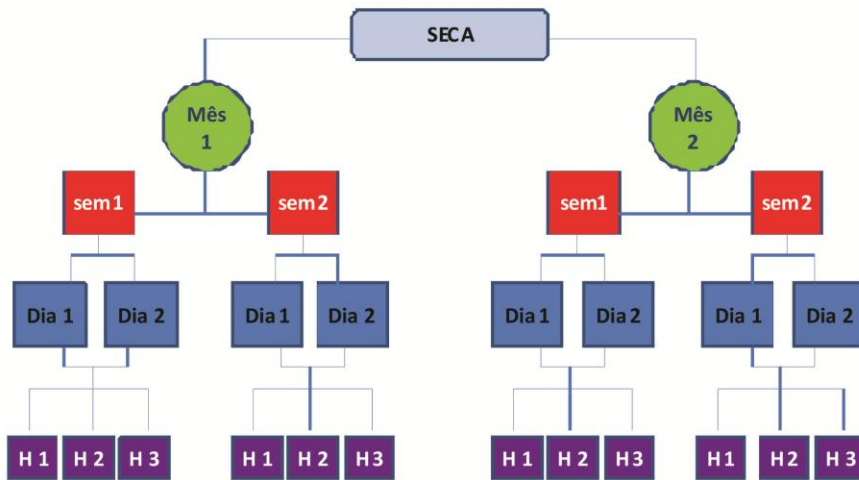
A estação Ribeirão recebe menor influência antrópica, pois está localizada a montante dos pontos de lançamento de esgotos domésticos, bem como das estações de tratamento de esgoto do município de Barreiras. a estação amostral de Vila Nova localiza-se a jusante das estações de tratamento de esgoto e a jusante da confluência do rio de ondas, que abastece a cidade de Barreiras. Esta estação amostral é um local do rio que está sujeito aos aportes de lançamentos de efluentes domésticos e efluentes das estações de tratamento de esgoto do município. No trecho de estudo, pôde-se observar uma diversidade de atividades, tais como, pesca, dragagem de areia por canoeiros, lavagem de automóveis, dessedentação de animais, lavagem de roupas e atividades de lazer (pessoas e veículos náuticos). Foram escolhidas estas duas estações pelo fato da estação Ribeirão está a montante dos principais lançamentos de esgotos tendo, portanto uma menor

influencia dos lançamentos domésticos e para verificar se existem diferenças nas concentrações dos elementos nas duas estações amostrais.

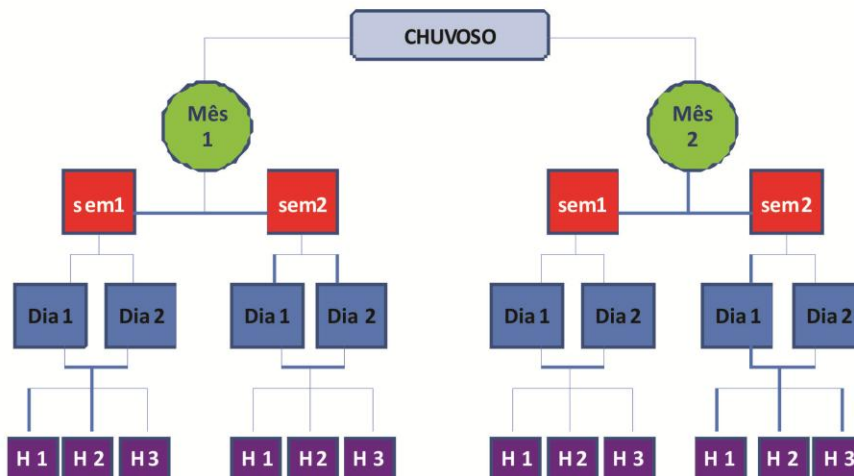
4.1.2. Delineamento amostral e coleta das amostras

A coleta das amostras de águas superficiais foi realizada em períodos distintos de aporte pluviométrico, e em dois locais distintos; um a montante (Ribeirão, 12° 09' 39''S e 45°00'42''W) e outro a jusante (Vila Nova, 12°07'22'' S e 44°58'51'' W) do município de Barreiras. A primeira campanha de amostragem foi realizada no período de seca, entre os meses de setembro e outubro de 2010, enquanto que a segunda etapa de coleta foi realizada no período de maior índice pluviométrico, entre os meses março e abril de 2011. O desenho amostral objetivou avaliar a significância de variações de diferentes escalas temporais com relação à concentração de metais associados ao material particulado em suspensão. Foram definidas cinco escalas temporais (horas, dias, semanas, meses e períodos do ano). Foi considerado que horas, dias, semanas, meses e períodos do ano são representativas de tais escalas de tempo e poderão ser analisadas como aleatórias. Em cada dia de amostragem, foi realizada a coleta de amostras de água, em três momentos diferentes, escolhidos de forma aleatória, ao longo do mesmo dia. Este procedimento foi repetido em dois dias consecutivos, em duas semanas consecutivas, em dois meses consecutivos durante as estações seca e chuvosa. O delineamento amostral encontra-se ilustrado na Figura 3. Para cada momento de amostragem foram coletadas três réplicas independentes, em frascos diferentes, sendo que a média da triplicata foi considerada como valor para o respectivo momento amostral.

As amostras correspondentes à estação amostral Ribeirão foram simbolizadas com R e as correspondentes à estação amostral Vila Nova foram representadas por V, e foram enumeradas sequencialmente, obtendo-se um total de 96 amostras, sendo 48 amostras para cada ponto amostral (Tabelas 2 e 3), os códigos que originaram as Tabelas 2 e 3 e todos os resultados das medidas e concentrações dos metais encontram-se no Apêndice A. Para fins da análise descritiva foram obtidas as médias de cada dia de coleta, através das três horas escolhidas no dia aleatoriamente, sendo ilustrado com a representação gráfica sendo numeradas de 1 a 16, para cada ponto amostral.



Seco: setembro e outubro de 2010



Chuvoso: março e abril de 2011

LEGENDA:

- Dia
- Hora
- Semana

Figura 3 - Delineamento amostral hierárquico aninhado para coleta das amostras nos dois pontos selecionados.

Tabela 2 - Delineamento amostral hierárquico aninhado para o ponto amostral Ribeirão.

Período	Mês	Semana	Dia	Hora	Códigos das amostras para PCA	Códigos para análise descritiva	
Seco	Setembro de 2010	1	09/09	15:31	R1	R1'	
				19:04	R2		
				22:05	R3		
			10/09	06:46	R4		
				15:10	R5		
				18:15	R6		
		2	16/09	16:32	R7	R3'	
				19:50	R8		
				22:33	R9		
			17/09	15:43	R10		R4'
				18:00	R11		
				22:08	R12		
	Outubro de 2010	1	08/10	06:25	R13	R5'	
				15:06	R14		
				22:59	R15		
			09/10	10:42	R16		R6'
				14:36	R17		
				16:59	R18		
		2	15/10	15:10	R19	R7'	
				17:23	R20		
				22:36	R21		
			16/10	08:27	R22		R8'
				16:20	R23		
				18:06	R24		

Tabela 2 - Continuação.

Período	Mês	Semana	Dia	Hora	Códigos das Amostras para PCA	Códigos para análise descritiva
Chuva	Março/Abril2011	1	26/03	09:16	R25	
				14:27	R26	R9'
				18:43	R27	
		2	27/03	07:30	R28	
				14:34	R29	R10'
				17:52	R30	
		2	02/04	10:26	R31	
				15:31	R32	R11'
				18:33	R33	
		1	03/04	10:01	R34	
				14:06	R35	R12'
				18:04	R36	
		1	27/04	07:22	R37	
				13:01	R38	R13'
				20:08	R39	
		2	28/04	07:17	R40	
15:13	R41			R14'		
19:06	R42					
2	07/05	14:42	R43			
		19:15	R44	R15'		
		22:23	R45			
2	08/05	11:00	R46			
		16:10	R47	R16'		
		21:55	R48			

Tabela 3 - Delineamento amostral hierárquico aninhado para o ponto amostral Vila Nova.

Período	Mês	Semana	Dia	Hora	Códigos das Amostras para PCA	Códigos para análise gráfica
Seco	Setembro de 2010	1	09/09	16:12	V1	V1'
				19:44	V2	
				22:44	V3	
			10/09	07:21	V4	
				15:32	V5	
				19:10	V6	
		2	16/09	15:52	V7	V3'
				18:37	V8	
				22:03	V9	
			17/09	15:16	V10	
				18:25	V11	
				22:32	V12	
	Outubro de 2010	1	08/10	06:50	V13	V5'
				14:41	V14	
				23:26	V15	
			09/10	10:09	V16	
				14:08	V17	
				17:30	V18	
		2	15/10	15:30	V19	V7'
				17:56	V20	
				23:05	V21	
			16/10	08:53	V22	
				16:52	V23	
				18:40	V24	

Tabela 3 - Continuação.

Período	Mês	Semana	Dia	Hora	Códigos das Amostras para PCA	Códigos para análise gráfica	
Chuva	Março/Abril2011	1	26/03	09:53	V25		
				14:58	V26	V9'	
				18:09	V27		
			27/03	06:54	V28		
				13:57	V29	V10'	
				17:15	V30		
		2	02/04	11:03	V31		
				14:48	V32	V11'	
				19:02	V33		
			03/04	10:35	V34		
				14:38	V35	V12'	
				17:27	V36		
		Abril/maio 2011	1	27/04	07:55	V37	
					12:32	V38	V13'
					19:28	V39	
				06:45	V40		
2	28/04		14:41	V41	V14'		
			18:31	V42			
	07/05		14:08	V43			
			18:47	V44	V15'		
08/05	22:55	V45					
	10:35	V46					
		15:40	V47	V16'			
		21:25	V48				

A coleta de amostras de água foi realizada no centro do rio, com o auxílio de um barco motorizado. Utilizou-se para coleta frascos de polietileno com capacidade de 5 litros. Antes da coleta, os frascos previamente descontaminados, foram imersos na coluna d'água e ambientados este procedimento foi repetido por três vezes. Após a ambientação, o frasco de coleta foi imerso à cerca de 30 cm de profundidade, na direção do fluxo do rio, sendo esta oposta ao motor do barco, com o intuito de evitar a contaminação da amostra devido à influência do motor (Figura 4). Após a coleta de água, os frascos devidamente identificados, foram acondicionados em dois sacos plásticos limpos e colocados em uma caixa térmica. As amostras foram transportadas para o Laboratório de Química Analítica (Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável) da Universidade Federal da Bahia, Campus de Barreiras.



Figura 4 - Fotos ilustrando os procedimentos de coleta das amostras de água. (Fonte: Arquivo pessoal).

Durante as coletas foram medidos *in situ* os seguintes parâmetros físico-químicos do corpo d' água: temperatura, pH, oxigênio dissolvido e condutividade

(Figura 5). Todos os equipamentos utilizados no campo foram devidamente calibrados e todas as informações de campo, como os valores dos parâmetros físico-químicos, horário da coleta, condição do tempo e outras observações de campo foram registradas em uma planilha de campo.



Figura 5 - Medida de parâmetros físico químicos no momento da coleta das amostras.

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Equipamentos, reagentes e outros materiais

- Sonda multiparamétrica para medida de oxigênio dissolvido, temperatura e condutividade elétrica modelo Multi 340i, WTW, Alemanha.
- GPS modelo Etrex Legend, Garmin, USA.
- Balança analítica Modelo AY220, Shimadzu, Japão.
- Bomba de vácuo pressão 20/25 PSI, Vácuo 685,8 mmHg/27” modelo 132, Primatec, Brasil.
- Agitador de frascos com movimento orbital de bancada modelo 109, Nova Ética, Brasil.
- Centrifuga modelo 5804, Eppendorf, Alemanha.
- ICP OES modelo Vista Pro, Varian, Austrália.
- Materiais de Referência Certificados de sedimento marinho (MESS-2 e PACS 3), *National Research Council of Canada*, Canadá.
- Sistema de purificação de água Milli-Q acadêmico, Millipore, USA.

- Ácido Nítrico, PA, 15 mol L⁻¹, Merck, Alemanha.
- Ácido clorídrico, PA, 12 mol L⁻¹, Merck, Alemanha.
- Soluções padrões de referência de 1000 mg L⁻¹ dos elementos: Al, As, Be, Ba, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Pb. Titrisol, Merck, Alemanha.
- Detergente Extran, Darmstadt, Alemanha.
- Frascos de polietileno de 5 litros;
- Sistema de filtração de vidro sinterizado modelo Manifold Q414-1, Quimis, Brasil.
- Filtros de acetato celulose de poros de tamanho 0,45 µm e placas de Petri plásticas 47 mm, Millipore, Brasil.

No laboratório todos os utensílios utilizados na coleta e preparo das amostras foram lavados com água destilada e submersos em solução aquosa de detergente Extran 2% (v/v), por um período mínimo de 24 horas. Após esta etapa, os materiais foram enxaguados com água corrente, lavados com água destilada e sucessivamente lavados três vezes com água deionizada. Posteriormente, os materiais foram imersos em solução de ácido nítrico 10% v/v por pelo menos 24 horas. Após este período, o material foi enxaguado três vezes com água deionizada.

Com a finalidade de evitar contaminação, as vidrarias foram secas em ambiente livre de poeira e emborcadas sobre papel toalha, em bandejas previamente descontaminadas. Os frascos de polietileno foram mantidos tampados até secagem externa dos mesmos e, posteriormente, armazenados em dois sacos plásticos limpos até o momento das coletas.

4.2.2 Preparo das amostras

No laboratório, as amostras foram armazenadas em refrigerador à 4°C e o processo de filtração foi imediatamente iniciado, a fim de preservar a integridade da amostra e evitar fenômenos de sorção dos elementos da fração dissolvida para a fração suspensa e para o interior dos frascos.

Antes de iniciar a filtração, as amostras foram agitadas vigorosamente por aproximadamente um minuto. Após a homogeneização das amostras, realizou-se a filtração a vácuo, em membrana pré-pesadas. Após a filtração, as membranas com o material particulado em suspensão (MPS) foram secas em dessecador, a

temperatura ambiente, até atingir massa constante. Para o controle de qualidade das filtrações foram realizados brancos de filtração no início e no final dos trabalhos laboratoriais diários. Uma vez que os filtros atingiram peso constante, os mesmos foram pesados e a quantidade do material particulado em suspensão (MPS) foi calculada. A Figura 6 ilustra o processo de filtração e armazenamento das amostras.

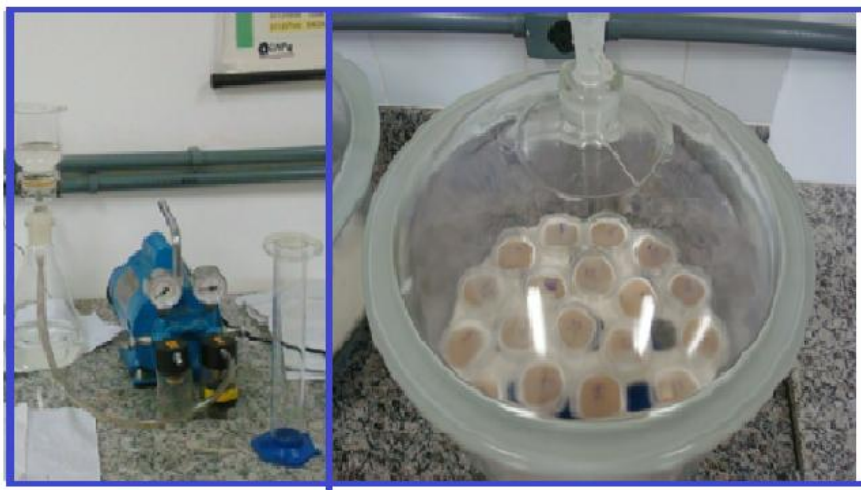


Figura 6 - Filtração e armazenamento das amostras de MPS (Fonte: arquivo pessoal).

Foi realizada uma extração dos metais associados ao MPS para estimar a fração biodisponíveis para a biota. A extração foi realizada com 10 mL HCl 1 mol L⁻¹, com agitação por 12 horas a 200 RPM, em temperatura ambiente. Após o período de agitação, a solução foi centrifugada por dez minutos a 2000 rpm, para a separação do sobrenadante. O sobrenadante foi separado e refrigerado à 4°C até o momento da análise. Os equipamentos utilizados para a realização da extração dos metais no MPS estão ilustrados na Figura 7.



Figura 7 - Equipamentos utilizados para a extração de metais (Fonte: arquivo pessoal).

4.2.3 Determinação dos elementos e parâmetros analíticos

A quantificação dos analitos foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES modelo Vista Pro, Varian, Austrália). O alinhamento da tocha foi feito com solução de Mn $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e a calibração do instrumento foi realizada com solução multielementar $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. As linhas espectrais foram selecionadas considerando-se as intensidades dos sinais de emissão dos analitos, da razão sinal/ruído, o desvio padrão das medidas, a sensibilidade adequada para a determinação dos elementos presentes em altas e baixas concentrações na matriz, bem como o perfil dos espectros e a possibilidade de interferências. As condições operacionais do equipamento estão apresentadas na Tabela 4.

Os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) para cada elemento estudado foram calculados de acordo com Mermet (2008), e são apresentados na Tabela 5.

Uma solução estoque multi-elementar contendo Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Mn e Pb, foi preparada a partir de soluções padrões estoque de concentração de 1000 mg L^{-1} . Todas as soluções das curvas analíticas foram preparadas com água ultrapura. A faixa de trabalho das curvas analíticas para Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Mn e Pb foi preparada em concentrações entre $0,10$ e 30 mg L^{-1} , para o Fe, a faixa de trabalho foi de 10 a 200 mg L^{-1} . Para os analitos As, Be, Cd, Cu, Cr, Mo e Pb as concentrações obtidas nas amostras foram abaixo do LOQ.

Aparentemente a influencia na bacia do rio Grande, no trecho estudado está mais relacionado com aporte litogênico que antrópico uma vez que elementos geralmente associado à atividades antrópicas (As, Be, Cd, Cu, Cr, Mo, Pb) , apresentaram concentrações abaixo dos limites detecção e quantificação.

Tabela 4 - Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

PARÂMETRO	CARACTERÍSTICAS	CONDIÇÕES
	Policromador	Grade de difração <i>Echelle</i> e prisma de dispersão de CaF ₂
Sistema óptico	Densidade da grade de difração (linhas mm ⁻¹)	95
	Faixa de comprimento de onda (nm)	167 – 785
	Distância focal (nm)	400
	Fenda de entrada (mm)	Altura = 0,029; Largura = 0,051
Sistema de introdução de amostras	Câmara de nebulização Nebulizador	<i>Struman-Masters</i> <i>V-Groove</i>
Operacionais	Potência de medida (W)	1200
	Tempo de integração do sinal (s)	1
	Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
	Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
	Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,80
	Vazão de bombeamento da amostra (L min ⁻¹)	0,70
Linhas de Emissão dos elementos quantificados (nm)	Al (I) 396,152; Ba (II) 455,403; Ca (II) 396,847; Fe (II) 259,940; K (I) 769,897; Mg (II) 280,270; Mn (II) 257,610.	

* (I) e (II) representam linhas de emissão atômica e iônica, respectivamente.

Tabela 5 - Limites de detecção e quantificação dos analitos em mg L⁻¹.

Elementos	LOD (mg L⁻¹)	LOQ (mg L⁻¹)
Al	0,023	0,075
Ba	0,001	0,005
Ca	0,020	0,067
Fe	0,035	0,116
K	0,008	0,026
Mg	0,003	0,011
Mn	0,0008	0,003

4.2.3.1 Precisão e exatidão

A precisão e exatidão foram avaliadas pelo emprego de Materiais de Referência Certificados (MRC) de sedimentos marinhos (MESS-2 e PACS-3, *National Research Council of Canada*). As amostras foram extraídas em triplicata. Foram calculados a média das concentrações de cada analito, o desvio padrão e o desvio padrão relativo (RSD) das medidas. Sendo aceito valores de RSD menores que 12%.

Como foi realizada uma extração e não uma digestão total do MPS, as recuperações, como esperado foram inferiores aos valores certificados. Os resultados obtidos foram comparados com trabalhos publicados na literatura científica em condições semelhantes. Os valores das concentrações dos analitos nos MCRs e o desvio padrão encontram-se na Tabela 6 e as comparações realizadas com outros trabalhos encontram-se nas Tabelas 7 e 8. Considerando que foram realizadas extração, pode-se afirmar que foram obtidos resultados concordantes entre este estudo e a literatura.

Tabela 6 - Médias e desvios padrão das concentrações (mg Kg^{-1}) obtidas para os MCR.

PACS 2	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Al
Valor certificado	-	19600 \pm 1800	40900 \pm 600	12400 \pm 500	14700 \pm 1300	440 \pm 19	66200 \pm 3200
Média\pm (DP)	98,9 \pm 10,7	5310 \pm 146	11871 \pm 649	2621 \pm 124	4720 \pm 167	75,8 \pm 3,8	5129 \pm 242
CV(%)	10,8	2,7	5,5	4,7	3,5	5,1	4,7
MESS 3	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Al
Valor certificado	-	14700+600	43400 \pm 1100	26000	16000	324 \pm 12	85900 \pm 2300
Média\pm (DP)	192,4 \pm 7,4	-	15079 \pm 475	2724 \pm 92	7945 \pm 276	160 \pm 11,7	3747 \pm 201
CV (%)	3,8	-	3,1	3,4	3,5	7,3	5,4

Tabela 7 - Comparação da recuperação de alguns analitos no MCR PACS-2 com alguns trabalhos existentes na literatura, realizados com extração HCl 1 mol L⁻¹.

Analito	No presente trabalho (%)	Townsend, 2007 (%)	Larner, 2006 (%)	Scouller, 2006, (%)
Mn	17	12	13	13
Fe	29	20	18	18
Al	8	5	--	--
Ca	27	29	--	--
K	21	17	--	--
Mg	32	31	--	--

Tabela 8 - Comparação da recuperação de alguns analitos no MCR MESS-3 com alguns trabalhos existentes na literatura, realizados com extração HCl 1 mol L⁻¹.

Analito	No presente trabalho (%)	Townsend, 2007 (%)	Scouller, 2006, (%)
Mn	49	55	50,5
Fe	35	21	17,5
Al	4,0	2,0	--
Ca	--	102	--
K	10	9,0	--
Mg	50	62	--

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Métodos de análise exploratória multivariada como Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA), são amplamente utilizadas para detectar semelhanças entre amostras e/ou variáveis. A PCA é usada para diminuir a dimensionalidade do conjunto de dados, explicando a correlação entre várias variáveis em termos de componentes principais sem perder a informação. As novas variáveis (componentes principais ou fatores) são calculadas a partir de combinações lineares das variáveis originais, a primeira componente

principal contém a maior variabilidade dos dados, e pode possuir várias componentes cada uma com menor variabilidade que a anterior. A HCA é uma ferramenta que realiza a organização de amostras ou variáveis de forma hierárquica. A representação dos resultados é realizada através de dendogramas. Frequentemente essas ferramentas são utilizadas para a análise dos dados gerados em monitoramentos de corpos hídricos (RAZMKHAH, ABRISHAMCHI e TORKIAN, 2010; VAROL e colaboradores, 2012).

4.3.1 Análise de componentes principais (PCA)

Para a realização das análises multivariadas os dados foram organizados em uma matriz, onde cada amostra corresponde à média diária das variáveis medidas nas três horas de coleta, em cada dia. O tipo de processamento dado a matriz para PCA foi o autoescalamento, pois este fornece o mesmo peso a todas variáveis. Neste tipo de tratamento, a média e o desvio padrão de cada variável são calculados e os parâmetros originais de amostra são subtraídos da média e divididos pelo desvio padrão. Assim, os dados autoescalados terão média igual a zero e desvio padrão igual a 1. O programa *Statistics 7.0* foi utilizado para a realização das análises.

4.3.2 Análise por agrupamento hierárquico (HCA)

Foi utilizado o método que calcula as distâncias euclidianas, o qual consiste no cálculo da distância direta entre dois pontos num plano cartesiano. Também foi utilizado o critério de Ward, o que aumenta a variância com a qual as amostras são agrupadas. Foi utilizado o programa *Statistics 7.0* para a realização das análises.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DADOS HIDROLÓGICOS SECUNDÁRIOS: VAZÕES, COTAS DO RIO E PRECIPITAÇÃO.

Os dados de precipitação, vazão e cotas diárias do rio, durante o período de amostragem foram obtidos junto a Agência Nacional das Águas (ANA), sendo a Estação Barreiras, Código 46550000, escolhida para ilustrar as condições na área de estudo em relação à vazão e cota do rio. Esta se encontra localizada entre as estações Ribeirão e Vila Nova. Para os dados de precipitação foi utilizada a estação Fazenda Redenção (código 1245004), por ser a mais próxima com estes dados. A localização das estações encontra-se disponível na Figura 8.

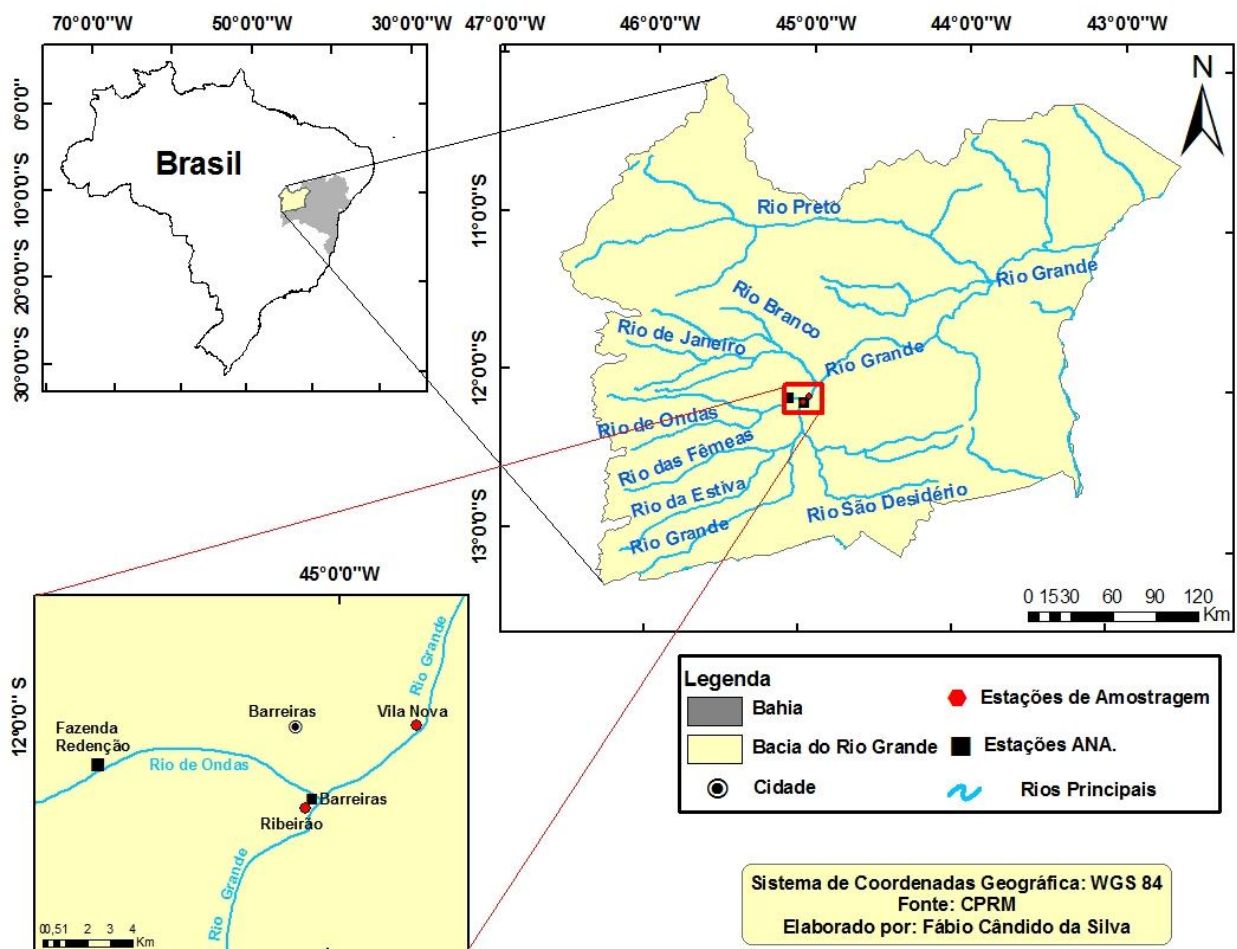


Figura 8 - Localização das estações da Agência Nacional das Águas. (Fonte: Fábio Cândido da Silva).

Os dados de vazão e cotas do rio no período seco e no período chuvoso encontram-se ilustrados na Figura 9. Nesta verifica-se que no período seco, a vazão do rio na estação escolhida variou de 31 a 55 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ com valor médio de 51 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. Na estação chuvosa a vazão do rio na estação da Agência Nacional das Águas variou de 67 a 111 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, com valor médio de 89 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, nos dias do mês de março o rio possuiu maiores vazões, observando um decréscimo das vazões no mês posterior, o perfil de cotas do rio foi semelhante ao da vazão. Os valores da cota do rio na estação escolhida, no período seco, variaram de 174 até 206 cm, com o valor médio de 203 cm, já no período chuvoso variaram de 218 a 300 cm, com valor médio dos de 263 cm.

A Figura 10 mostra os dados de precipitação da estação Fazenda Redenção (código 1245004), a mais próxima dos locais de amostragem. No período seco em que foi realizada a coleta observa-se que houve chuva nesta estação apenas no dia 01/10/10, enquanto no mês de setembro não houve registro de precipitação. Em relação às coletas realizadas no período chuvoso foi observado que no mês de março ocorreram maiores precipitações quando comparado com o segundo mês.

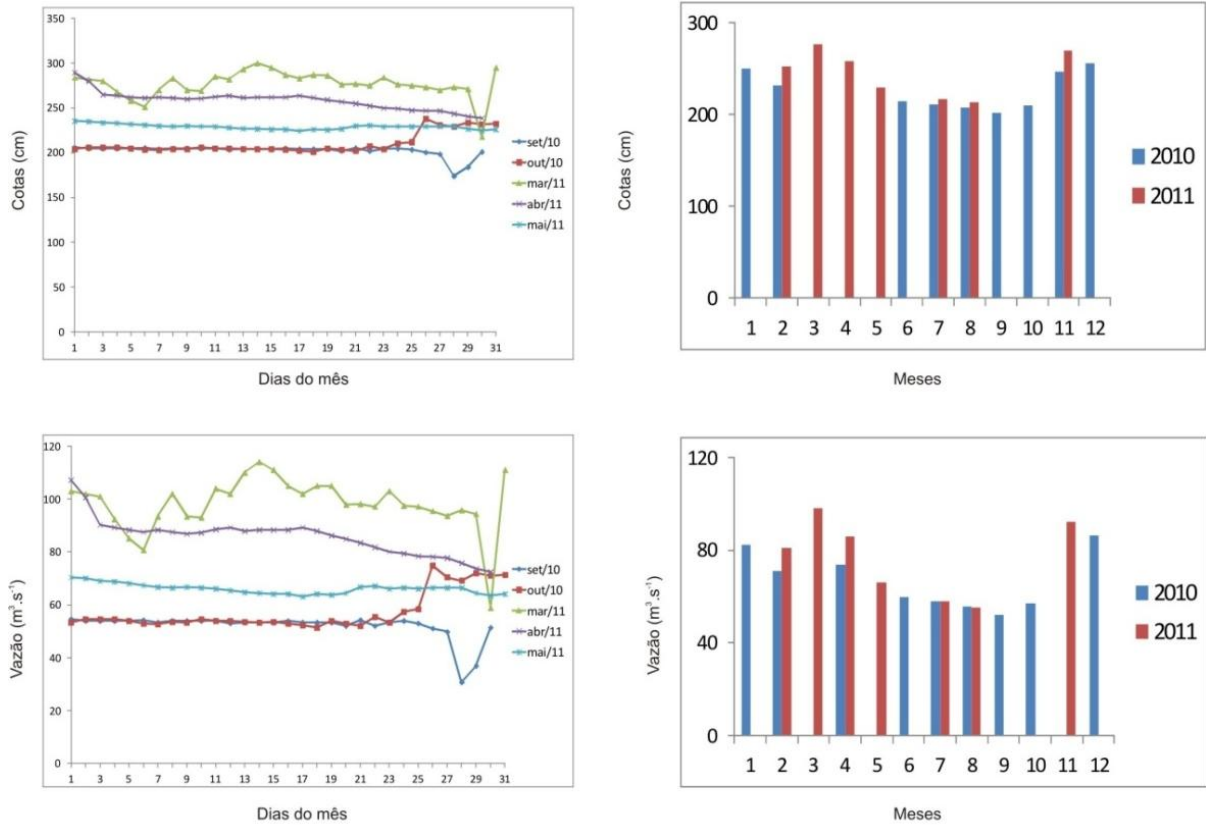


Figura 9 - Dados hidrológicos de cota e vazão nos anos de 2010 e 2011 obtidos na Agência Nacional das Águas.

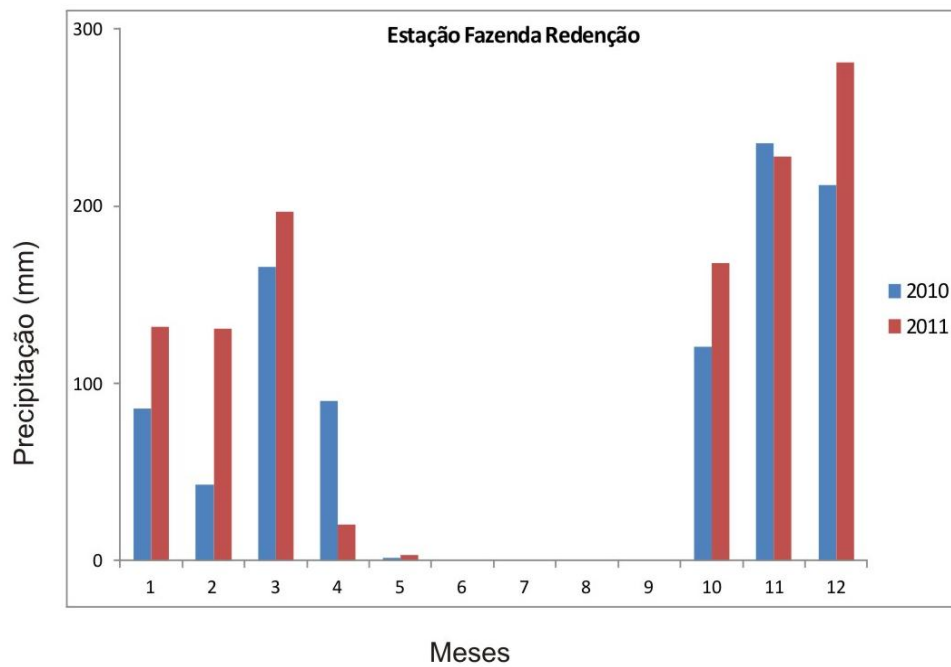


Figura 10 - Dados hidrológicos de precipitação média para cada mês, nos anos de 2010 e 2011 obtidos na Agência Nacional das Águas (ANA).

5.2. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS

Os resultados dos parâmetros físico-químicos e metais estão apresentados nas Figuras de 11 a 22 sendo que cada barra representa a média diária das três diferentes amostras (i.e 3 horas distintas), ao longo de um dia de coleta, com os respectivos desvios padrão. Esses resultados foram obtidos no Apêndice A que possui todos os resultados disponíveis dos diferentes horários de coleta para as estações Vila Nova e Ribeirão.

5.2.1 pH

Os valores de pH da água variaram de 6,45 até 8,87 sendo 7,38 a média obtida para todas as medidas. Não foram observadas diferenças entre os valores nos dois pontos amostrais. O período chuvoso apresentou maior variabilidade entre as medidas, e um valor médio de 7,85, quando comparado com o período de seca (pH 6,91), ilustrado na Figura 9 e Tabelas 9 e 11. Mesmo comportamento foi observado por Pehlivan (2010) ao estudar alguns pontos amostrais o rio Duzce, na Turquia, por Yu e colaboradores (2016) ao avaliar o rio Wei na China, e por Kottwitz (2012) o rio Dourados no Mato Grosso do Sul. Carvalho. Schlittler, Tornisielo (1999) observaram relação do pH com a pluviosidade, afirmam que com aumento da pluviosidade ocorre maior lavagem do solo (mais diluição de compostos dissolvidos) o volume e a velocidade da água (escoamento mais rápido), estes processos somados podem diminuir a acidez, resultando em aumento do pH que se aproxima da neutralidade.

A maioria dos corpos d' água continentais tem pH variando entre 6 e 8, no entanto pode-se encontrar ambientes mais ácidos ou alcalinos, o pH pode ser considerado uma das variáveis ambientais mais importantes, ao mesmo tempo uma das mais difíceis de interpretar (ESTEVES, 1988)

Medidas realizadas em nove pontos amostrais ao longo da bacia rio do Grande obtiveram valores de pH entre 5,3 a 7,4 sendo que o pH encontrado no cais de Barreiras, local mais próximo das duas estações amostrais foi de 7,3 (SRHS, 1993). Em setembro de 2006, Moss e Moss (2007) realizaram medidas de pH e outros parâmetros físico-químicos nas águas superficiais do rio Grande e afluentes e obtiveram valores de pH entre 6,3 a 8,2.

No site disponibilizado pela ANA foi escolhida a estação de código 46550000 para avaliação de alguns parâmetros físico-químicos. Dados de pH para as águas superficiais foram 7,14, em fevereiro de 2012, 7,95, em julho de 2012, e 8,11 em outubro de 2012, 7,3 em abril de 2011, 7,2 em outubro de 2011, 7,1 em fevereiro de 2010, 6,28 em abril de 2010, e 7,0 em outubro de 2009. Esses valores são muito próximos dos valores obtidos no presente trabalho, e pode-se inferir que não há muita variabilidade no pH e que os valores obtidos correspondem uma água neutra.

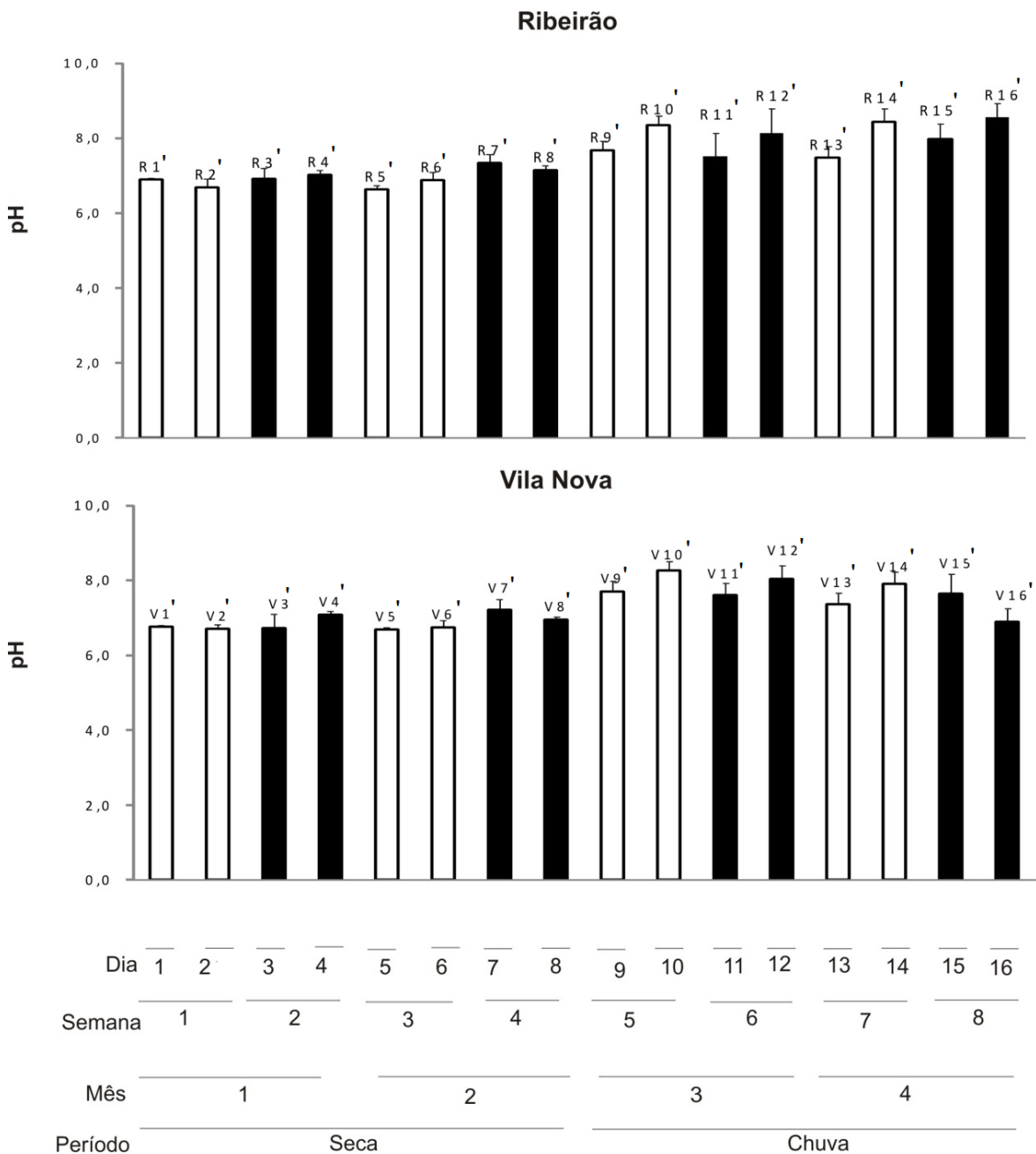


Figura 11 - Valores de pH (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas (estações do ano, meses, semanas e dias) em Vila Nova e Ribeirão.

5.2.2 Temperatura

A temperatura da água nos pontos amostrais variou entre 23,3°C e 28,5°C, com valor médio de 26,3 °C. Observando a Figura 12, os valores médios de 26,2°C e 26,5°C para os períodos seco e chuvoso, respectivamente, foram muito próximos, ilustrados na Figura 12 e Tabelas 9 e 11. Entretanto, observa-se que no segundo mês do período de seca (setembro) e no primeiro mês do período chuvoso (março) as temperaturas medidas foram maiores (R5' à R12'), devido a maior intensidade de radiação solar nesse período. Não foi observada diferença na temperatura entre os dois pontos amostrais.

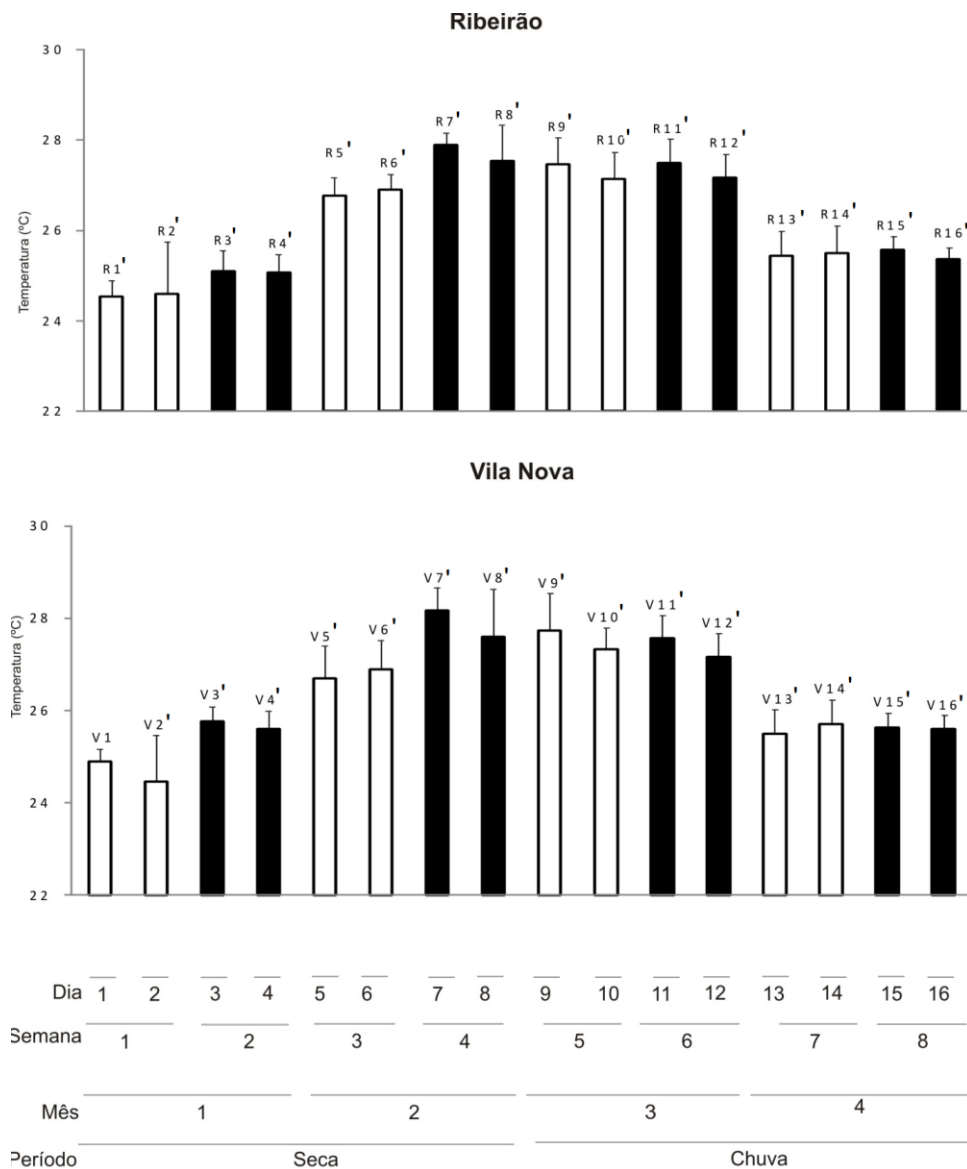


Figura 12 - Valores de temperatura (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas de: estações do ano, meses, semanas e dias, nos pontos amostrais.

5.2.3 Condutividade elétrica

As condutividades mínimas e máximas nos pontos amostrais foram de $17,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $40,0 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente, e sendo $27,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ o valor médio. Conforme ilustrado na Figura 13 e nas Tabelas 9 e 11, a média da condutividade no período chuvoso foi de $33,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ e no período da seca foi de $20,8 \mu\text{S cm}^{-1}$.

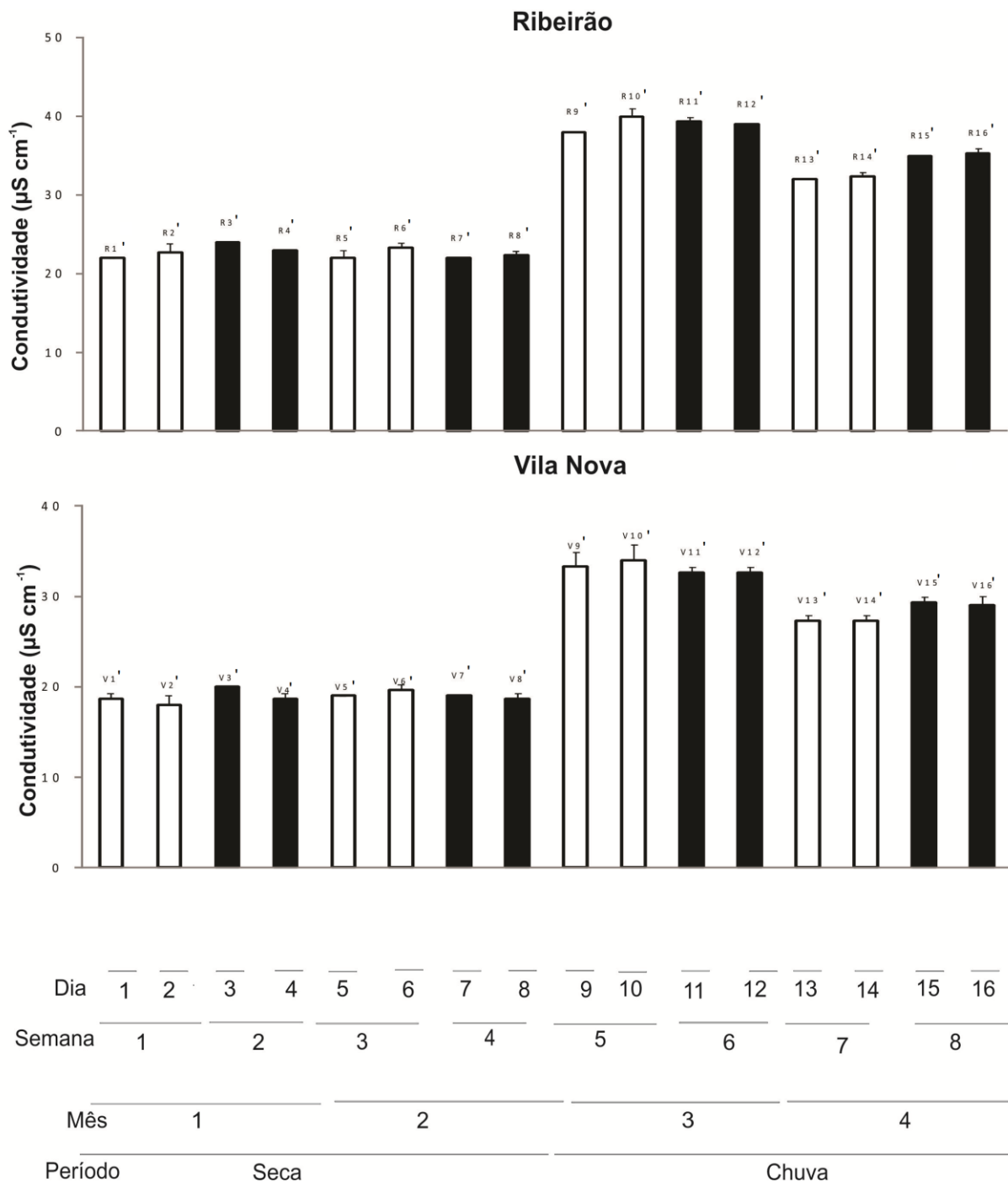


Figura 13 - Valores de condutividade elétrica (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas (estações do ano, meses, semanas e dias).

Em diferentes períodos sazonais (seca, chuvosa), a condutividade elétrica em águas superficiais pode ter comportamento distinto. Santi e colaboradores (2012) verificaram que ocorre uma diminuição no valor deste parâmetro em épocas chuvosas devido ao efeito de diluição de sais dissolvidos com aumento de lâmina da água do rio. Inversamente, pode ocorrer o aumento da condutividade elétrica no período chuvoso devido ao intemperismo de rochas, lixiviação de espécies químicas dos solos e, posteriormente, transporte para águas superficiais, resultando no aumento da condutividade elétrica. Este comportamento foi observado no presente trabalho e em outros estudos (SARDINHA e colaboradores, 2008; BARRETO, ROCHA, OLIVEIRA, 2009).

Aquino (2003), estudando águas subterrâneas e superficiais da bacia do rio das Fêmeas (sub-bacia do rio Grande), encontrou valor médio de $19 \mu\text{S cm}^{-1}$ no período de setembro de 2001 e obteve valor médio de $12,04 \mu\text{S cm}^{-1}$ em junho de 2002. O monitoramento realizado nas águas superficiais na bacia do rio Grande, pelo Projeto Monitora, obteve valores de condutividade elétrica variando de 4,4 a $31,4 \mu\text{S cm}^{-1}$, em janeiro de 2009, de 4,1 a $30,6 \mu\text{S cm}^{-1}$ em maio de 2009, e de 6,1 a $98,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ em outubro de 2009. Já os dados disponibilizados pela ANA apresentaram valores de $27,8 \mu\text{S cm}^{-1}$ em fevereiro de 2012, $6,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ em julho de 2012, $6,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ em outubro de 2012, $6,14 \mu\text{S cm}^{-1}$ em outubro de 2011, $34 \mu\text{S cm}^{-1}$ em fevereiro de 2010 e $34 \mu\text{S cm}^{-1}$ em outubro de 2009. Dos Santos, Leite, Viera (2014) encontraram valores de condutividade elétrica nas águas do Rio Grande variando de 14,8 a $38,8 \mu\text{S cm}^{-1}$ em junho e julho de 2012. Comparando os dados obtidos com os citados no texto acima, percebe-se que a condutividade da água depende do índice pluviométrico, pois em período chuvoso a condutividade é maior; depende também da ocupação da área às margens do rio, pois se a mesma for de mata preservada o aporte de sais dissolvidos será menor que em regiões com maior ocupação e atividade urbana; da profundidade e da composição do sedimento de fundo, pois a ressuspensão e dissolução dos sais dissolvidos e adsorvidos no sedimento depende desses fatores. Assim, não basta apenas indicar a data em que a medida foi realizada, mas também o local amostral.

5.2.4 Oxigênio Dissolvido

A concentração de oxigênio dissolvido na água variou de 6,04 a $10,1 \text{ mg L}^{-1}$, sendo $7,66 \text{ mg L}^{-1}$ o valor médio medido. O CONAMA estabelece que o valor de OD

não deve ser inferior a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ para água doce de classe 1, o que enquadra todas as amostras analisadas nessa classe, para esse parâmetro. Não foram observados padrões claros entre o período de seca e o período chuvoso ou entre os pontos amostrais ilustrados na Figura 14 e nas Tabelas 9 e 11.

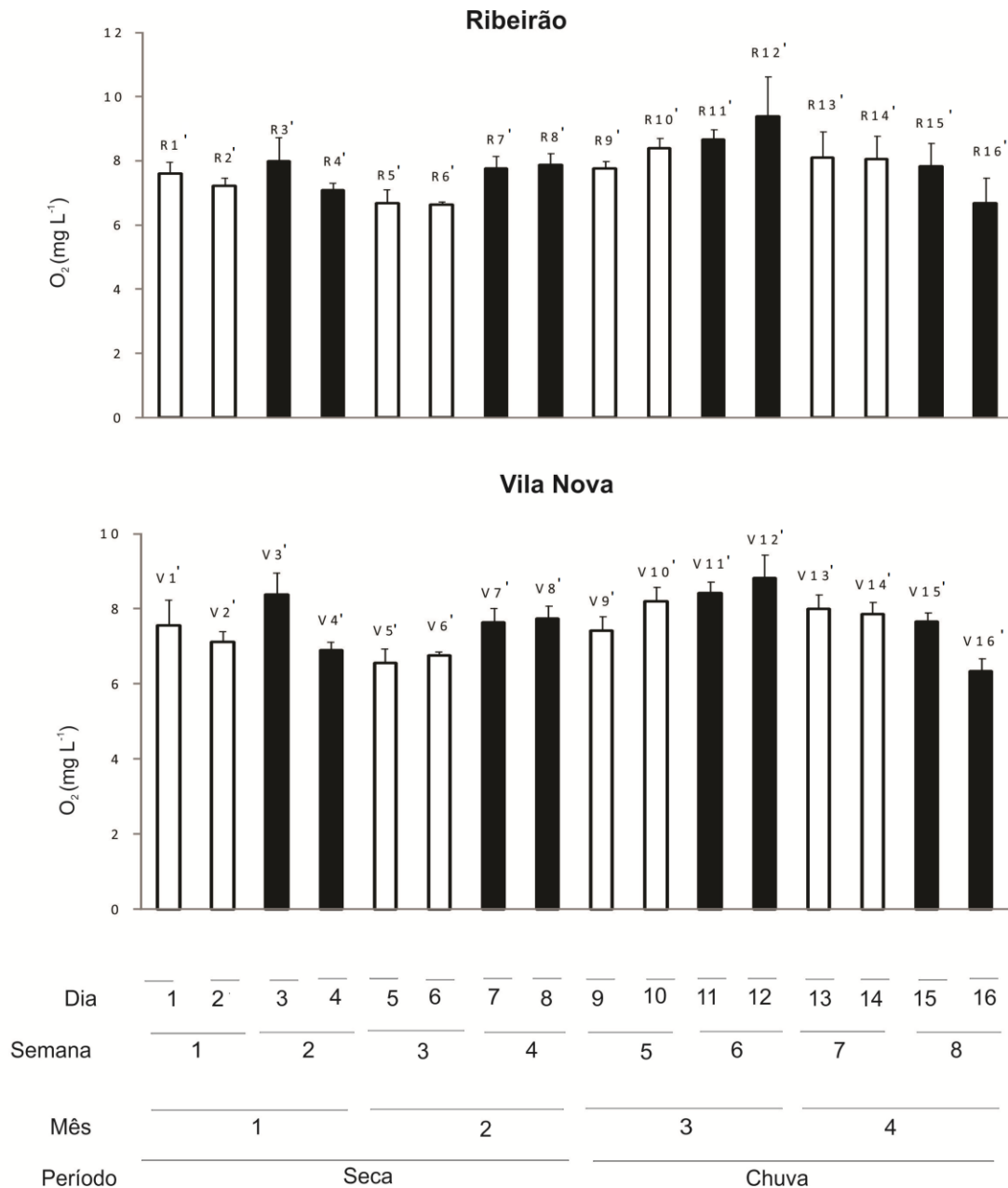


Figura 14 - Valores de oxigênio dissolvido (média diária \pm desvio padrão) nas escalas temporais estudadas (estações do ano, meses, semanas e dias).

5.2.5 MPS

Durante o período seco, as concentrações foram inferiores aquelas observadas no período chuvoso, nos dois pontos amostrais. A concentração variou de 2,10 a 14,7 mg L⁻¹, com valor médio de 8,4 mg L⁻¹. No período de seca os valores variaram de 2,10 a 4,69 mg L⁻¹ (média de 3,24 mg L⁻¹), enquanto no período chuvoso a variação foi de 3,91 a 14,7 mg L⁻¹ (média de 6,85 mg g⁻¹). A variação na concentração de MPS apresentou comportamento muito semelhante entre os dois pontos amostrais. Estes resultados mostraram claramente a importância da amostragem temporal para o estudo das concentrações de MPS. Dentre todos os parâmetros físico-químicos estudados, o MPS foi a que mostrou maior variação sendo ilustrado na Figura 15 e nas Tabelas 9 e 11. As maiores concentrações foram no mês de março, período que houve maiores precipitações e maiores vazões do rio (Figura 8). Observando o período chuvoso, verifica-se uma maior variabilidade devido a aportes de solo das margens do rio, rochas onde está inserida a bacia de drenagem, e devido a um fluxo maior, há também ressuspensão do sedimento de fundo fazendo com que a concentração de MPS aumente (ALMEIDA, REZENDE e SOUZA, 2007), indicando que um estudo em escalas de tempo menor, como horas e dias é necessário em períodos mais chuvosos.

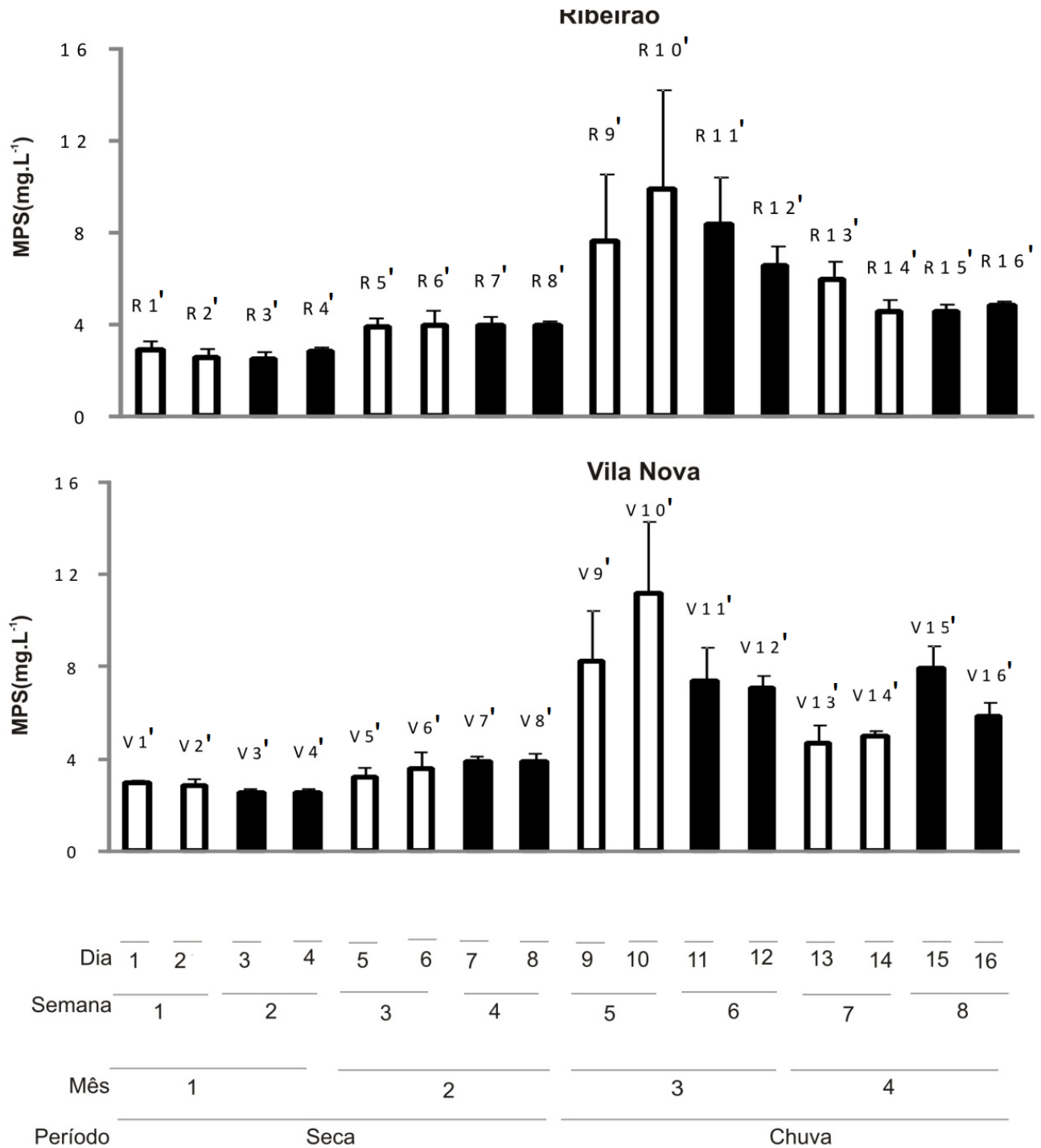


Figura 15 - Concentração de material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão).

5.2.6 Alumínio

Martin e Meybec (1979) afirmam que o alumínio é um elemento pouco solúvel que pode ser incorporado a minerais secundários como argila, oxi-hidróxidos metálicos e óxidos metálicos que são acumulados nos solos, o alumínio é um dos elementos majoritários da composição da crosta terrestre, muitas vezes sendo

utilizado como normalizador por estar em maior quantidade em relação aos outros elementos. Sutherland e Tack (2000), afirmam que a concentração do alumínio é controlada por processos litogênicos naturais.

Agemian e Chau (1976) realizaram estudos de sedimentos utilizaram a digestão total, foi constatado que no sedimento do lago Ontário, as concentrações totais de Al foram de 43 mg g^{-1} , ao realizar a extração com HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, obtiveram concentração de $4,0 \text{ mg g}^{-1}$ para o Al, o autor justificou que isso se deve ao fato do alumínio está mais fortemente ligado à rede cristalina dos silicatos, pois o Al é o metal predominante nos argilo- aluminosilicatos e está ligado principalmente nas redes cristalina do sedimento, mostrando que a extração com HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ não ataca a estrutura cristalina consideravelmente.

Sutherland e Tolosa (2000) obtiveram $6,2 \text{ mg g}^{-1}$ correspondendo a 9% da extração de alumínio utilizando HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ quando comparada com a digestão total em sedimento de background do rio Manoa, Honolulu, Hawaii. Sutherland (2002) também obteve a porcentagem de extração de alumínio próxima a 9% em solo com diferentes profundidades e sedimentos depositados em estradas coletadas, próximo à entrada de bueiros no Hawaii.

A concentração de alumínio associado ao material particulado em suspensão variou de $2,34 \text{ mg g}^{-1}$ a $4,29 \text{ mg g}^{-1}$, com valor médio de $3,31 \text{ mg g}^{-1}$. Não houve variação relevante na concentração de Al entre os períodos seco e chuvoso. Como ilustrado na Figura 16 e nas Tabelas 10 e 12.

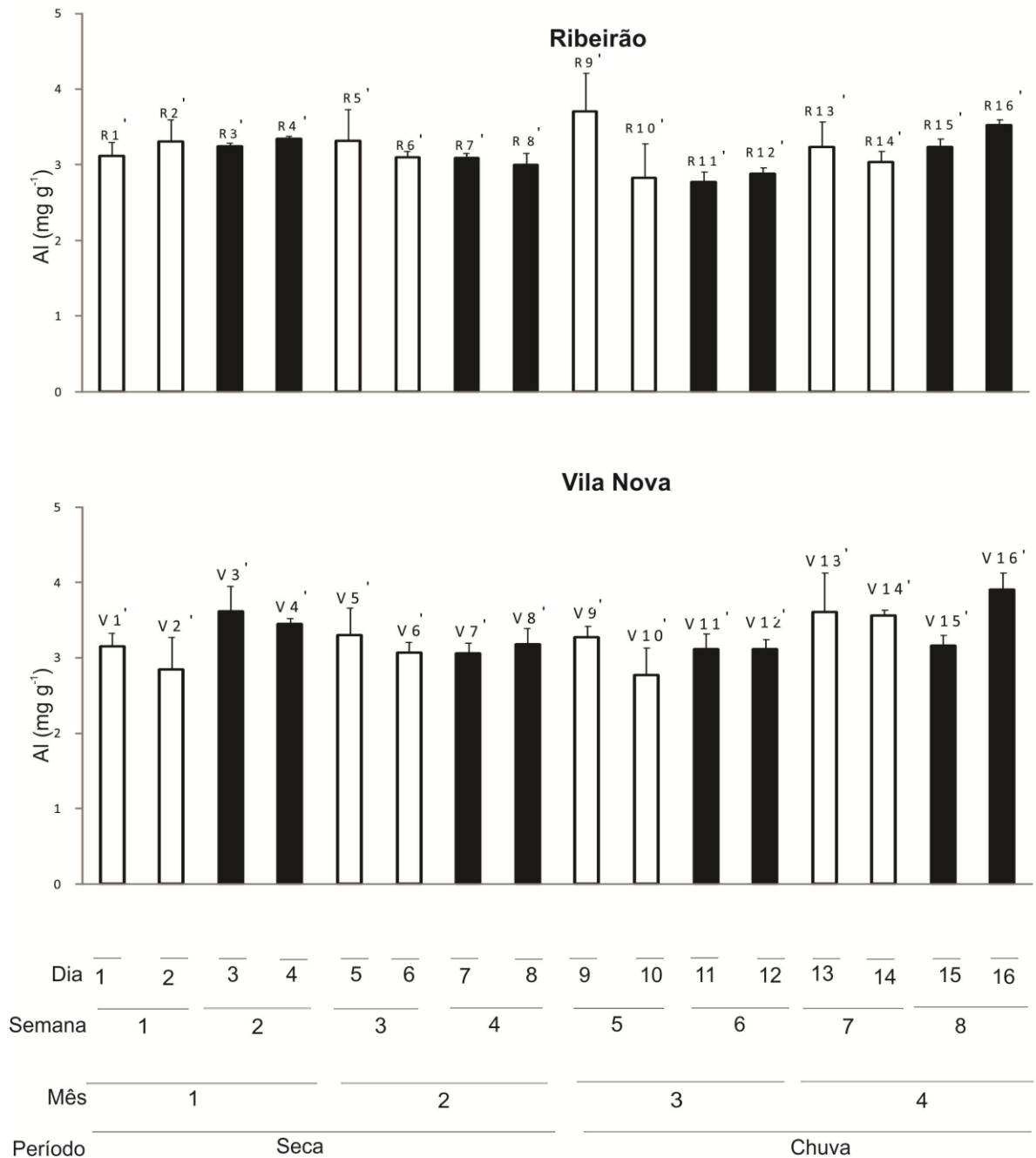


Figura 16 - Concentração de alumínio associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão).

Viers, Dupré e Gaillardet (2009) considerou que a média mundial da concentração de alumínio adsorvido em MPS de rios foi de $87,2 \text{ mg g}^{-1}$, comparando com os valores obtidos, é verificado que as concentrações obtidas foram baixas, isto se deve ao tipo de extração que foi realizada no presente trabalho.

5.2.7 Bário

Agemian e Chau (1976) obtiveram a concentração de $0,1 \text{ mg g}^{-1}$ de bário no sedimento do lago Ontario Canadá, utilizando a extração com $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Sutherland e Tolosa (2000) obtiveram concentração de bário de $0,079 \text{ mg g}^{-1}$, em sedimento de background do rio Manoa, Honolulu, Hawaii utilizando a extração com $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A concentração de bário no presente trabalho variou de $0,15 \text{ mg g}^{-1}$ até $0,32 \text{ mg g}^{-1}$, com valor médio de $0,23 \text{ mg g}^{-1}$. Comparando os períodos de amostragem (Figura 17) e nas Tabelas 10 e 12, verifica-se que durante o período da seca as concentrações são, em geral, ligeiramente inferiores em relação ao período chuvoso. Quando comparadas as duas estações amostrais, verifica que a estação Ribeirão apresentou concentrações ligeiramente maiores que a Vila Nova.

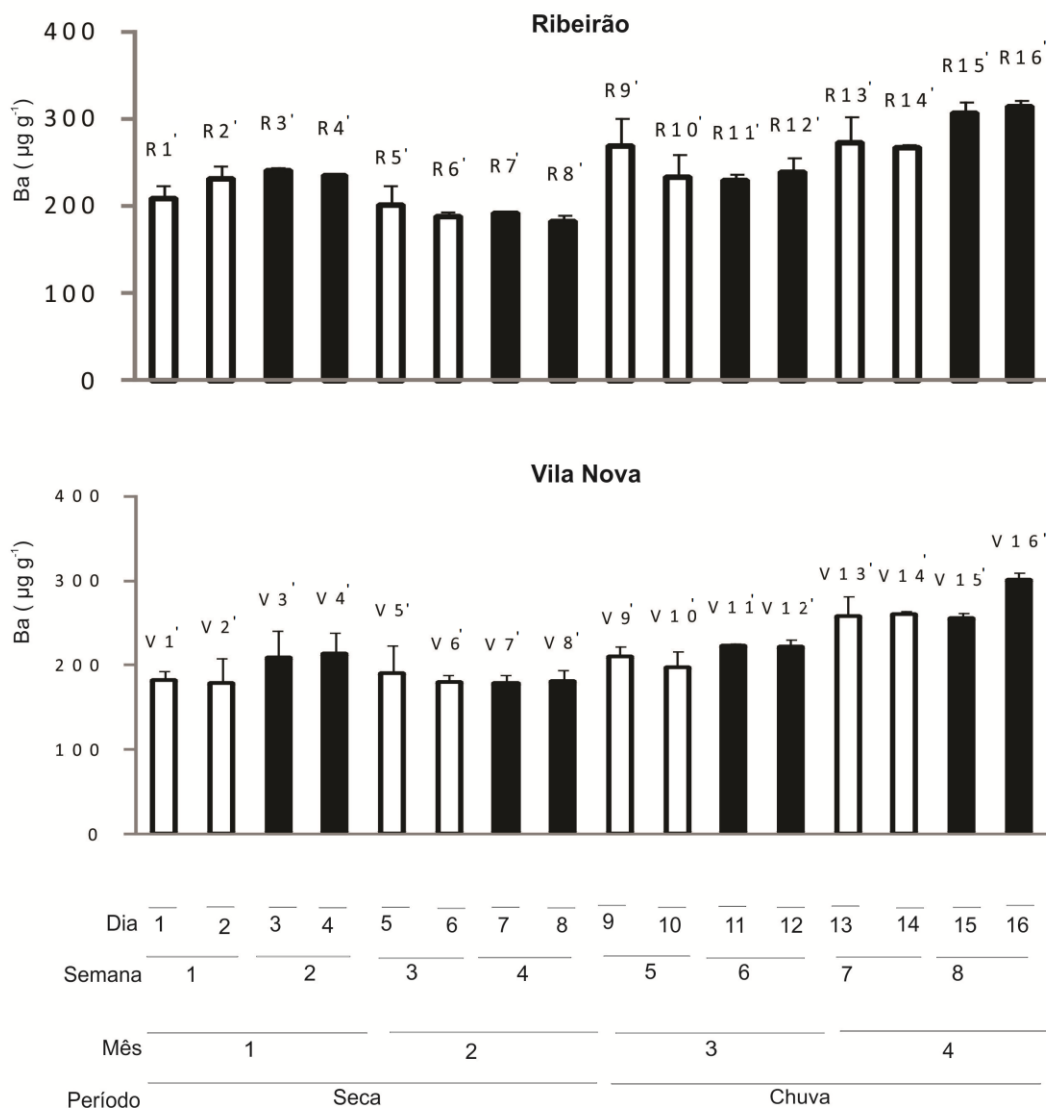


Figura 17 - Concentração de bário associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão).

Viers, Dupré e Gaillardet (2009) considerou como valor médio, a concentração de bário adsorvida no MPS mundial de $0,52 \text{ mg g}^{-1}$ os valores obtidos no presente trabalho foram ligeiramente menores, que a média mundial.

Comparando os valores obtidos com os trabalhos citados verifica que as concentrações de bário apresentam relativamente altas.

5.2.8 Cálcio

Martin e Meybec (1979) afirmam que geralmente é esperado haver baixas concentrações de cálcio adsorvido em MPS de rios, mas há exceções quando a bacia está inserida em um ambiente que possui concentração elevada de carbonato.

Agemian e Chau (1976) obtiveram concentração de cálcio utilizando HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no sedimento do lago Ontario no Canadá de $23,1 \text{ mg g}^{-1}$.

Sutherland e Tolosa (2000) obtiveram concentração de cálcio de $3,8 \text{ mg g}^{-1}$, em sedimento de background do rio Manoa, Honolulu, Hawaii, utilizando HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na extração.

Viers, Dupré e Gaillardet (2009) considera a média mundial da concentração de cálcio adsorvida no MPS de rios é de 25 mg g^{-1} .

A concentração do cálcio obtida variou de $3,97 \text{ mg g}^{-1}$ a $10,9 \text{ mg g}^{-1}$, com valor médio de $6,80 \text{ mg g}^{-1}$. Observa-se uma tendência de aumento da concentração no período chuvoso em relação ao período de seca, provavelmente devido a maior lixiviação no período chuvoso de partículas de rochas carbonáticas que também compõe a bacia. Comparando os dois pontos amostrais, observa-se que Ribeirão apresenta concentrações médias maiores que a Vila Nova. Como ilustrado na Figura 18 e Tabelas 10 e 12.

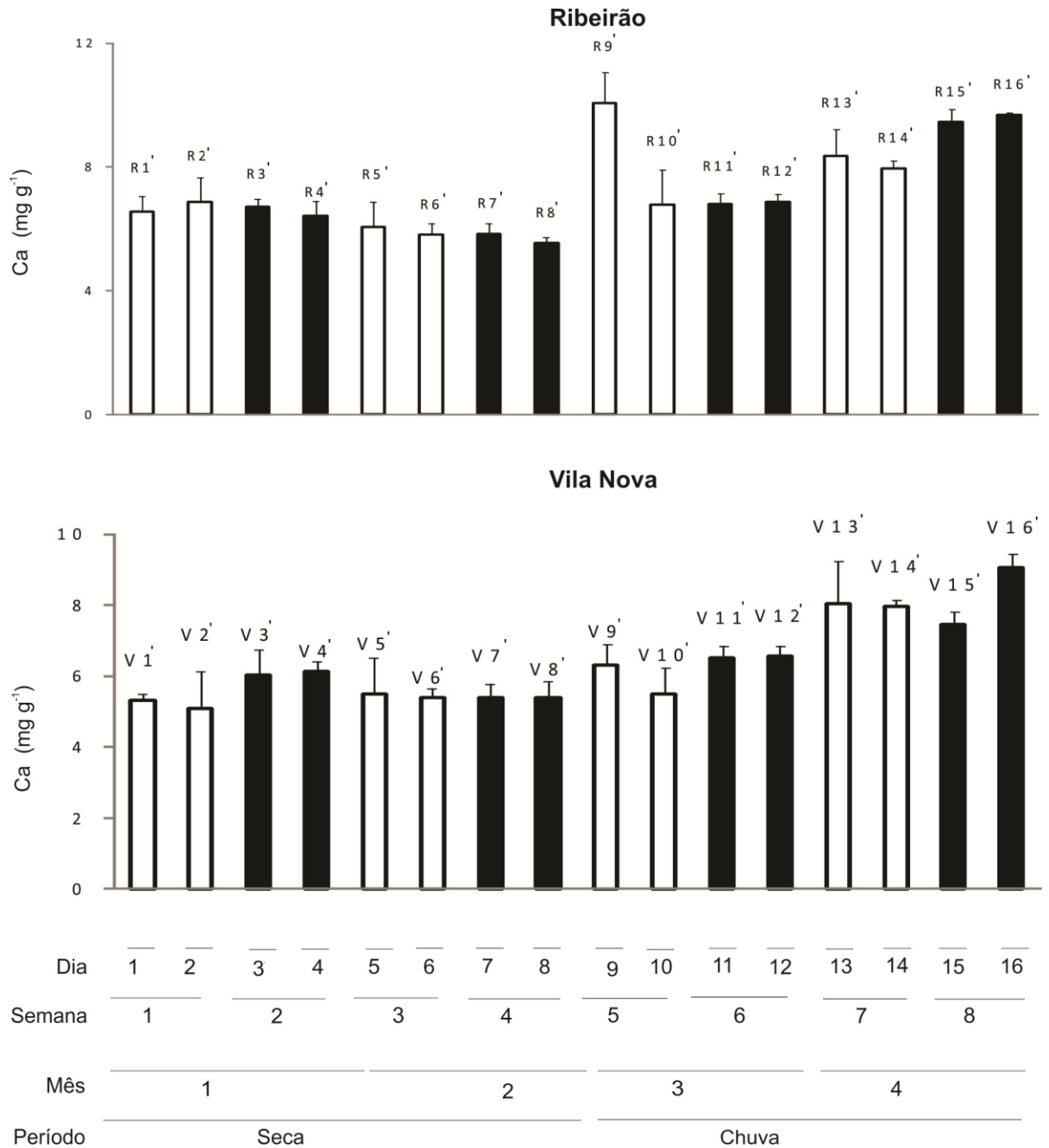


Figura 18 - Concentração de cálcio associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão).

A montante das estações amostrais, no município de São Desidério, há atividades de mineradoras que realizam a extração de calcário dolomítico. (SRHS, 1993). A região que está inserida a bacia do rio Grande é formada por rochas sedimentares carbonáticas.

5.2.9 Ferro

Sutherland (2000) diz que o ferro, além do alumínio e titânio pode ser considerado um elemento normalizador geoquímico por apresentar maiores concentrações no solo.

Agemian e Chau (1976) obtiveram a concentração de $12,5 \text{ mg g}^{-1}$ de ferro em sedimento no lago Ontario Canadá utilizando a extração com $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, neste mesmo trabalho foram avaliados sedimentos de treze ambientes diferentes cujo valores variaram de $1,59$ a $17,5 \text{ mg g}^{-1}$.

Sutherland e Tolosa (2000) obtiveram $10,4 \text{ mg g}^{-1}$ de ferro utilizando $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em sedimento de background do rio Manoa, Honolulu, Hawaii.

Madrid e colaboradores (2007) utilizando a extração com ácido clorídrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ estudando três solos urbanos obtiveram concentrações de ferro que variaram de $0,171$ a $3,45 \text{ mg g}^{-1}$.

Dentre os metais estudados o ferro foi o que apresentou maiores concentrações e maior variação de concentração ao longo do tempo. A concentração de Fe variou de $15,1 \text{ mg g}^{-1}$ a $97,4 \text{ mg g}^{-1}$, com valor médio de $35,9 \text{ mg g}^{-1}$, sendo que a concentração média no período de seca ($20,5 \text{ mg g}^{-1}$) foi menor que no período chuvoso ($51,4 \text{ mg g}^{-1}$). A concentração de ferro apresentou um comportamento diferente dos outros parâmetros e elementos estudados. Para o período de seca, não houve variação significativa da concentração de Fe entre os períodos amostrados. Entretanto, no período chuvoso foi observado um padrão de crescimento de concentração de Fe ao longo do tempo. Este padrão foi observado tanto para Vila Nova como para Ribeirão, ilustrado na Figura 19 e Tabelas 10 e 12.

Para este elemento, as escalas de tempo dias e semanas, são importantes para o monitoramento ambiental na época chuvosa, uma vez que ocorre alta variabilidade nestas escalas de tempo em função da intensidade de chuva. Este é possivelmente, o resultado de alterações geoquímicas na água superficial devido aos aportes do solo, rochas da região, das águas subterrâneas, escoamento superficial, aporte da drenagem urbana. Assim, amostragens pouco frequentes, restritas a um mês específico poderá não ser representativa para todo o mês no período chuvoso.

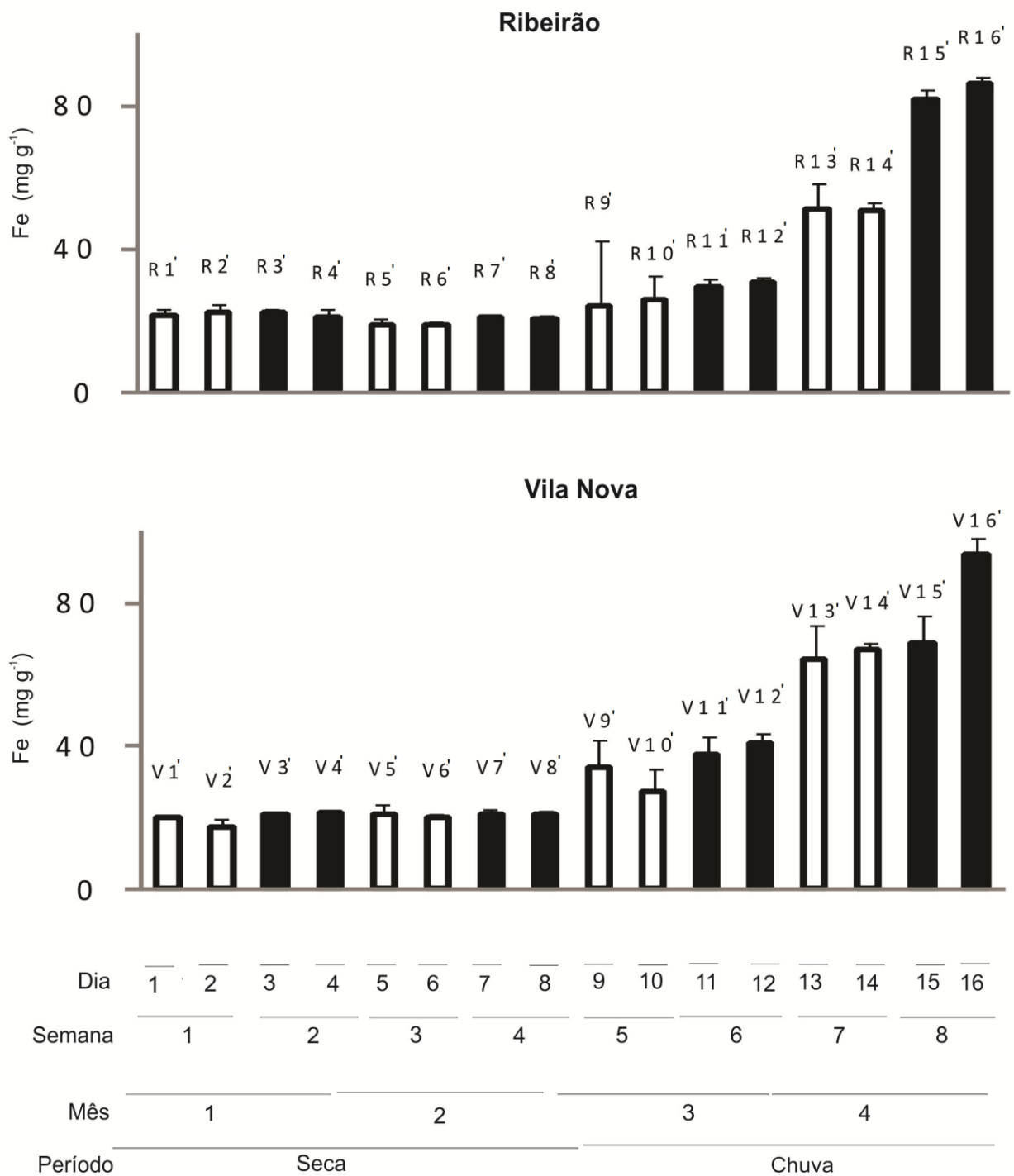


Figura 19 - Concentração de ferro associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão).

A concentração média de ferro mundial no MPS em rios citada por Viers, Dupré e Gaillardet (2009) foi de $58,1 \text{ mg g}^{-1}$. Verifica que no período chuvoso a concentração de ferro apresenta muito elevada, fato que não é verificado no período seco.

5.2.10 Magnésio

Viers, Dupré e Gaillardet (2009), consideram a concentração média mundial de magnésio de $12,6 \text{ mg g}^{-1}$ adsorvidos em MPS de rios.

Agemian e Chau (1976) obtiveram a concentração de $6,9 \text{ mg g}^{-1}$ de magnésio em sedimento no lago Ontario Canadá utilizando a extração com $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Sutherland e Tolosa (2000) obtiveram $1,9 \text{ mg g}^{-1}$ de magnésio utilizando $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em sedimento de background do rio Manoa, Honolulu, Hawaii.

Neste trabalho a concentração de magnésio variou de $0,43 \text{ mg g}^{-1}$ a $2,49 \text{ mg g}^{-1}$, com valor médio de $0,66 \text{ mg g}^{-1}$. Para o magnésio não se percebe distinção entre o período seco e chuvoso, ilustrado na Figura 20 e Tabelas 10 e 12. Entretanto o primeiro dia do segundo mês do período chuvoso apresentou valores elevados (amostra R9') obtidos os valores de ($2,36 \text{ mg g}^{-1}$, $2,49 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,28 \text{ mg g}^{-1}$), mostrado no Anexo 1, quando comparado com as outras médias diárias. Com as replicas em menores escalas (horas), verifica-se que esses valores não foram devido a erro experimental e/ou amostral, mas podem estar associados a variações ambientais, observando se a importância de escalas de tempo menores.

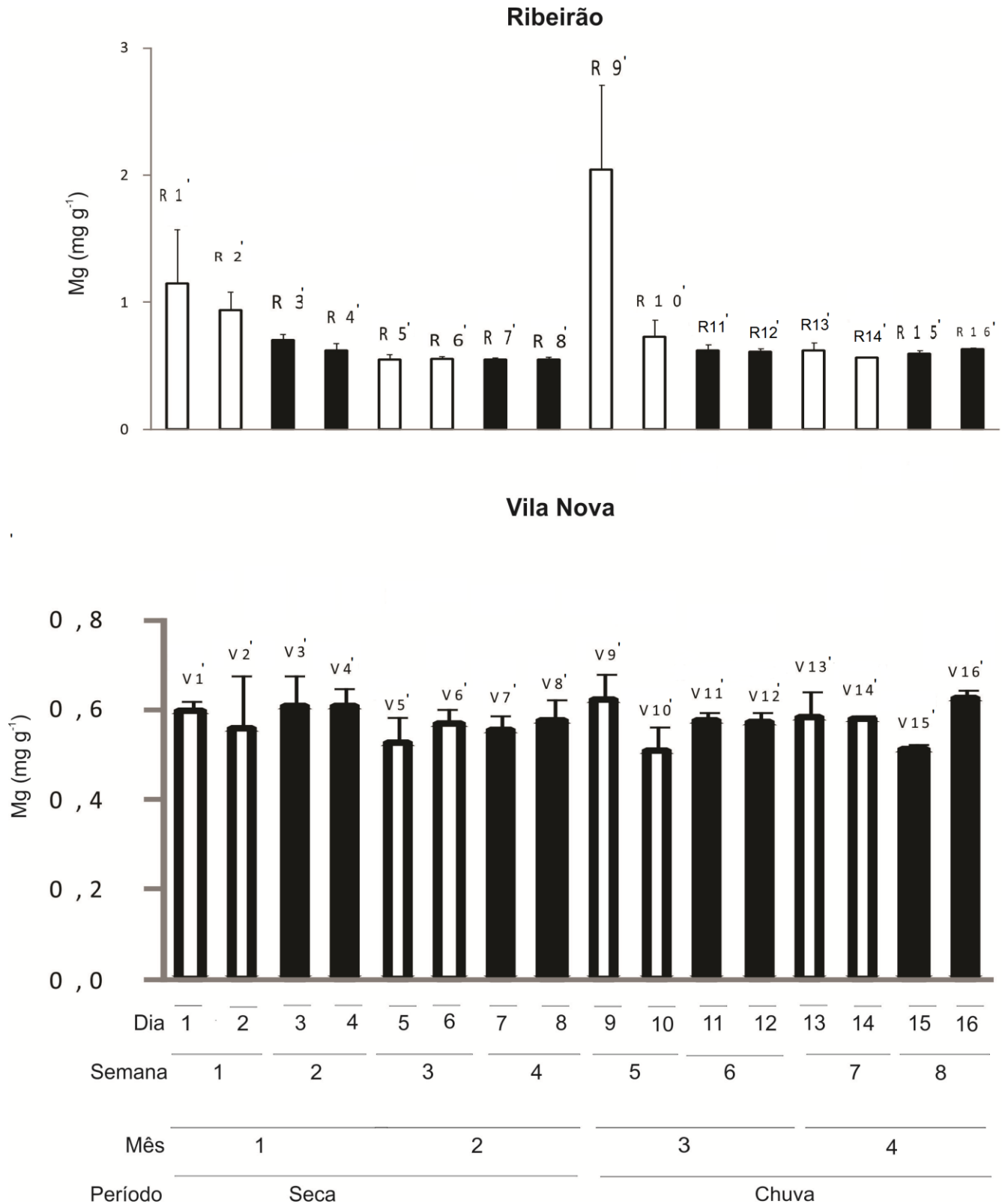


Figura 20 - Concentração de magnésio associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão).

5.2.11 Manganês

Agemian e Chau (1977) obtiveram a concentração de $0,62 \text{ mg g}^{-1}$ de manganês em sedimento do lago Ontário Canadá, utilizando solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, ao avaliar treze diferentes sedimentos de ambientes diversos obtiveram a concentrações variando de $0,12$ a $1,17 \text{ mg g}^{-1}$.

Madrid e colaboradores (2007) obtiveram concentrações que variaram de $0,019$ a $0,582 \text{ mg g}^{-1}$ em sedimentos em três solos urbanos utilizando HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Sutherland e Tolosa (2000) obtiveram $1,41 \text{ mg g}^{-1}$ de manganês utilizando HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em sedimento de background do rio Manoa, Honolulu, Hawaii. A concentração de manganês variou de $1,10 \text{ mg g}^{-1}$ a $3,22 \text{ mg g}^{-1}$, com valor médio de $1,99 \text{ mg g}^{-1}$. A concentração média em cada período foi de $1,80 \text{ mg g}^{-1}$ no período chuvoso e $2,18 \text{ mg g}^{-1}$ para o período seco, ilustrado na Figura 21 e Tabelas 10 e 12.

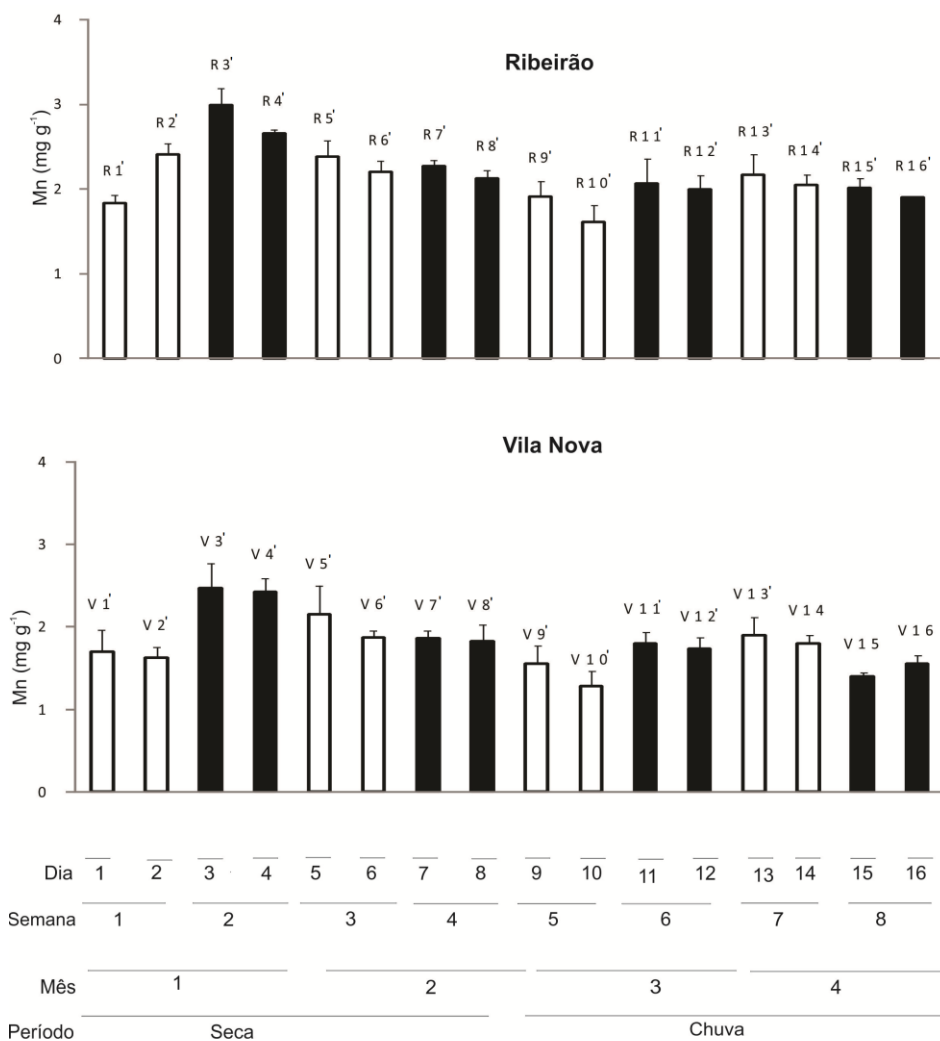


Figura 21 - Concentração de manganês associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão).

Os valores utilizados por Viers, Dupré e Gaillardet (2009), foi a média da concentração de manganês adsorvido em MPS de rios do mundo de $1,68 \text{ mg g}^{-1}$. Comparando os valores obtidos e o tipo de extração realizado neste trabalho com os trabalhos acima verifica que as concentrações obtidas foram relativamente elevadas. SRHS (1993) fala sobre a existência da ocorrência de alguns minerais existentes ao longo da bacia entre eles, o manganês, que é o mineral com maior ocorrência.

5.2.10. Potássio

Em águas naturais o potássio é encontrado em baixas concentrações uma vez que rochas que o contém são resistentes às ações intempericas. Mas sais de potássio são usados na indústria e na atividade agrícola sendo fonte antrópica para o curso d'água pelas descargas industriais e lixiviação das terras agrícolas (MEGER, 2007).

As concentrações obtidas de potássio nos solos, podem estar relacionadas a possível efeito do homem ou da agricultura do local, podendo estar associado à adição de fertilizantes, uma vez que em ambientes cultivados possuíam teores de potássio trocável em solos cultivados com diferenças significativas entre os períodos de coleta (FREIRE, 2011).

Falqueto, 2008 obteve concentrações de potássio na fração biodisponível utilizando HCl 1 mol L^{-1} em sedimento que variaram de $0,009$ a $0,209 \text{ mg g}^{-1}$.

Sutherland e Tolosa (2000) obtiveram $0,6 \text{ mg g}^{-1}$ de potássio utilizando HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em sedimento de background do rio Manoa, Honolulu, Hawaii.

Viers, Dupré e Gaillardet (2009) citam valores na faixa de $16,9 \text{ mg g}^{-1}$, como média mundial de potássio em MPS em rios do mundo.

No presente trabalho a concentração de potássio variou de $0,26 \text{ mg g}^{-1}$ a $3,32 \text{ mg g}^{-1}$, com concentração média de $0,69 \text{ mg g}^{-1}$, para todas as determinações. Para os dois pontos amostrais, a primeira semana do primeiro mês do período da seca apresentou concentrações e desvios padrão bastante elevados quando comparadas aos demais períodos. No período de seca a concentração variou de $0,45 \text{ mg g}^{-1}$ a $3,32 \text{ mg g}^{-1}$ (média de $0,95 \text{ mg g}^{-1}$), valores que são maiores que os do período chuvoso, que variaram de $0,26 \text{ mg g}^{-1}$ a $1,11 \text{ mg g}^{-1}$ (média de $0,43 \text{ mg g}^{-1}$), ilustrado na figura 22 e Tabelas 10 e 12.

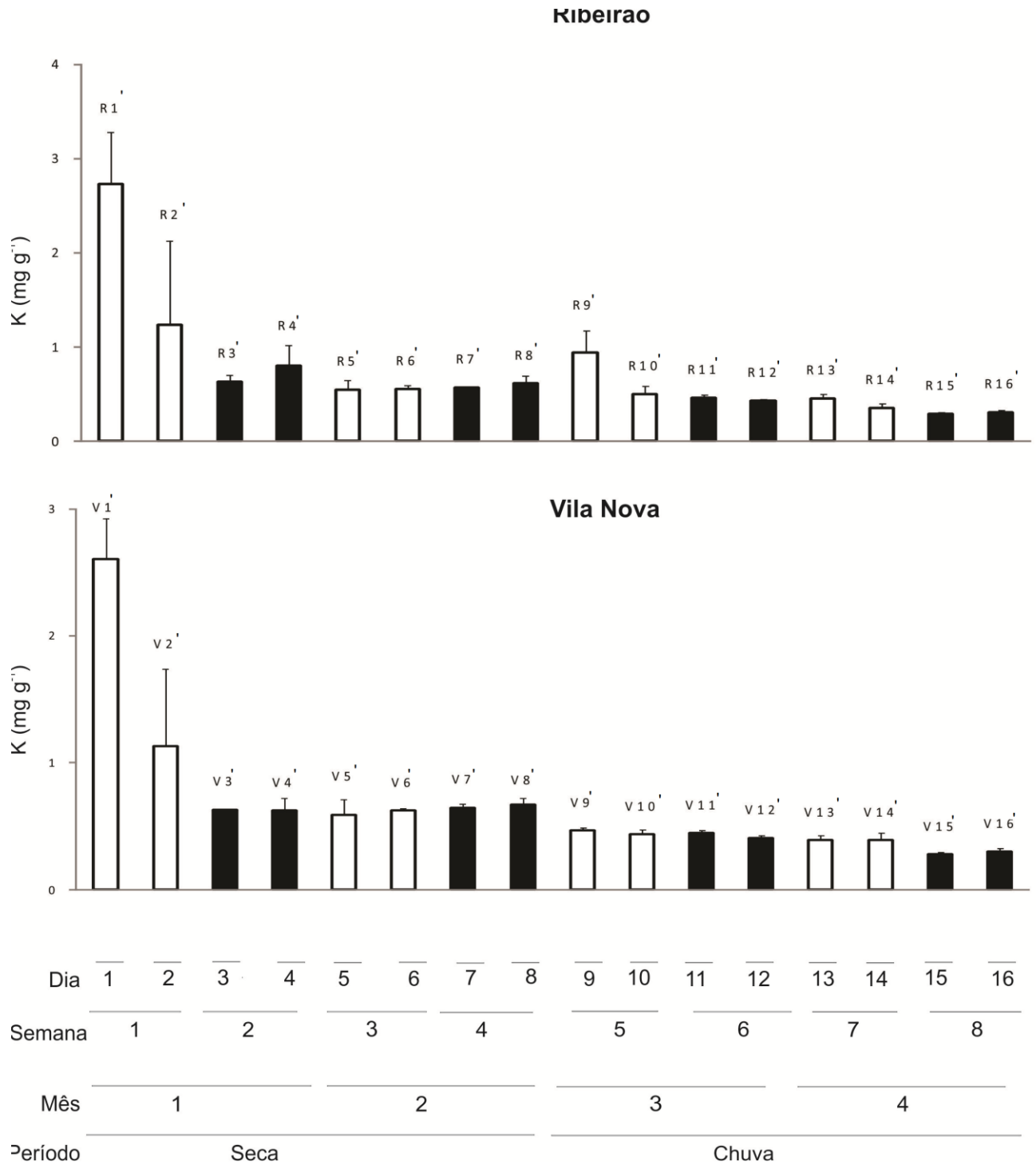


Figura 22 - Concentração de potássio associado ao material particulado em suspensão na água (média diária \pm desvio padrão).

Houve variabilidade elevada entre horas no mesmo dia no período seco, assim, faz necessário um estudo mais detalhado para este elemento, pois o comportamento pode ser devido a fatores naturais, provenientes do solo, rochas e águas subterrâneas que abastecem o rio, ou ainda fatores antrópicos, por conta de elevada

quantidade de fertilizantes a base de potássio que são utilizados nas plantações da região.

5.3. VARIABILIDADE DOS RESULTADOS:

As Tabelas 9 e 10 apresentam os valores mínimos, médios, máximos, a faixa e o coeficiente de variação (CV) de cada parâmetro estudado, representando as médias diárias de todos os períodos de amostragem, totalizando as 48 amostras.

Tabela 9 - Variação nos valores dos parâmetros físico-químicos obtidos para todas as amostras.

	pH	Temperatura (°C)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	Material particulado Suspenso (mg L^{-1})
Mínimo	6,45	23,3	17,0	6,04	2,10
Médio	7,38	26,3	27,2	7,66	5,04
Máximo	8,87	28,5	41,0	10,5	14,7
Faixa	2,42	5,2	24,0	4,5	12,6
CV (%)	8,6	4,6	26,3	10,7	50,6

A variabilidade observada para os parâmetros físico-químicos, considerando todas as amostras analisadas, teve a seguinte ordem: MPS > Condutividade elétrica > Oxigênio Dissolvido > pH > Temperatura. Como a concentração de material particulado em suspensão e a condutividade elétrica dependem muito do escoamento superficial e aporte de material do solo às margens do rio, além dos processos de ressuspensão e dissolução do sedimento, esses dois parâmetros são muito influenciados pelas chuvas, é esperado variações maiores nos valores.

Tabela 10 - Variação das concentrações de metais no MPS (mg g⁻¹) obtidos para todos os períodos de amostragem.

	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn
Mínimo	2,34	0,15	3,97	15,1	0,26	0,43	1,10
Médio	3,21	0,23	6,80	35,9	0,69	0,66	1,99
Máximo	4,29	0,32	10,9	97,4	3,32	2,49	3,22
Faixa	1,95	0,17	6,88	82,3	3,06	2,06	2,12
CV (%)	10,3	18,3	21,2	62,0	85,5	45,7	19,8

Para os metais a variabilidade teve a seguinte ordem: K > Fe > Mg > Ca > Mn > Ba > Al. Não é possível explicar essa ordem uma vez que não obtivemos informações acerca da composição química do solo e das águas dos aquíferos que abastecem o rio. Foi observado que o Alumínio possui menor variabilidade devido ser mais difícil sua extração na fração utilizando HCl 1 mol L⁻¹, este metal está ligado mais forte ao silicato (AGEMIAN e CHAU, 1976,1977), indicando que o mesmo não possui aporte antrópico, o potássio apresentou maior variabilidade entre os elementos podendo ser proveniente de influencia antrópica.

As Tabelas 11 e 12 apresentam os valores mínimos, médios, máximos, a faixa e o coeficiente de variação de cada parâmetro estudado, representando separadamente cada período sazonal de coleta, totalizando 24 amostras em cada período (seca e chuva).

Tabela 11 - Variação nos valores dos parâmetros físico-químicos obtidos nos períodos sazonais de amostragem.

		pH	Temperatura (°C)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	MPS (mg L^{-1})
Seca	Mínimo	6,45	23,3	17,0	6,29	2,10
	Médio	6,91	26,2	20,8	7,34	3,24
	Máximo	7,54	28,5	24,0	9,01	4,69
	Faixa	1,09	5,2	7,0	2,72	2,59
	CV (%)	3,7	5,2	9,8	8,6	20,9
Chuva	Mínimo	6,48	24,80	27,00	6,04	3,91
	Médio	7,85	26,46	33,54	7,98	6,85
	Máximo	8,87	28,30	41,00	10,53	14,70
	Faixa	2,39	3,50	14,00	4,49	10,79
	CV (%)	6,8	3,9	12,1	11,0	35,9

Tabela 8 - Variação das concentrações de metais no MPS (mg g^{-1}) nos períodos sazonais de amostragem.

		Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn
Seca	Mínimo	2,34	0,15	3,97	15,1	0,45	0,43	1,45
	Médio	3,19	0,20	5,88	20,5	0,95	0,64	2,18
	Máximo	3,99	0,25	7,72	24,9	3,32	1,62	3,22
	Faixa	1,65	0,10	3,75	9,80	2,87	1,19	1,77
	CV (%)	8,6	12,5	12,1	8,7	77,2	30,1	18,2
Chuva	Mínimo	2,37	0,18	4,78	20,50	0,26	0,46	1,10
	Médio	3,23	0,25	7,71	51,41	0,43	0,69	1,80
	Máximo	4,29	0,32	10,8	97,40	1,11	2,49	2,40
	Faixa	1,92	0,14	6,07	76,90	0,85	2,03	1,30
	CV (%)	12,6	14,5	18,3	44,0	37,2	55,9	15,9

Em geral, a variabilidade intrassazonal foi baixa para o período de seca e mais elevada para o período chuvoso. O que indica grande influência da chuva nos parâmetros físicos e químicos da água na área estudada. Assim, um programa de monitoramento ambiental que emprega menores escalas temporais é importante, fato que só foi observado a partir do delineamento amostral temporal aninhado, evitando interpretações errôneas dos resultados obtidos em relação à variabilidade temporal. Foi observado uma variabilidade para os metais na seguinte ordem $K > Mg > Mn > Ba > Ca > Fe > Al$, no período seco o potássio apresentou uma variabilidade que merece destaque em relação aos outros elementos podendo esta variabilidade está associada à ação antrópica.

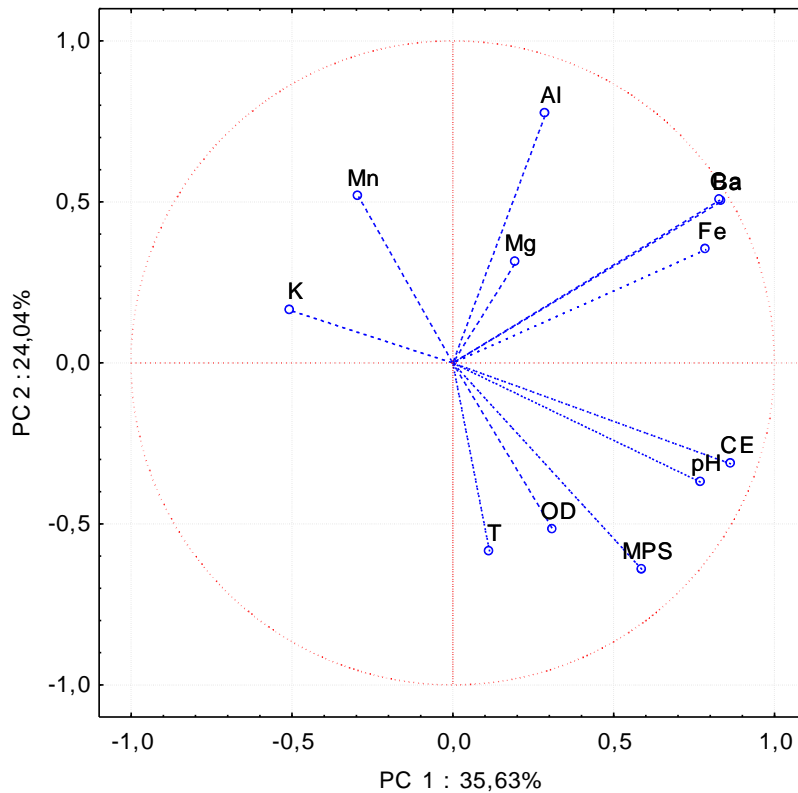
No período chuvoso observa-se uma variabilidade na seguinte ordem: $Mg > Fe > K > Ca > Mn > Ba > Al$. O Magnésio apresentou uma maior variabilidade este fato foi associado a maior variabilidade que houve nas amostras da estação Ribeirão no primeiro dia da chuva R9 (figura 19), o segundo elemento foi o ferro provavelmente associado ao solo proveniente das margens do rio que são carregados com as chuvas e são associados ao MPS, a extração com $HCl\ 1\ mol^{-1}$, promove a extração de ferro proveniente de óxido-hidróxido de ferro.

5.4 ANALISE MULTIVARIADA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos foram analisados empregando-se PCA e HCA. A partir de uma matriz de dados (96 x 12), ilustrada no anexo I. As concentrações dos analitos e os parâmetros físico-químicos foram pré-processados através de autoescalamento. Neste tratamento os dados foram centrados na média e, em seguida, divididos pelo desvio padrão. Duas componentes principais da PCA (PC1 e PC2) explicam 59,3% da variância total dos dados (Figura 23). A Figura 23 mostra que no eixo da PC1 as propriedades Ca, Ba, CE, Fe, MPS, Al, Mg, OD, T e pH possuem valores de pesos positivos e as propriedades Mn e K possuem os pesos negativos. Os pesos absolutos de cada variável são apresentados na Tabela 13, indicado que as variáveis pH, CE, Ba, Ca e Fe tiveram maior contribuição neste PC. As variáveis, temperatura, oxigênio dissolvido e material particulado em suspensão apresentaram correlações negativas e bem significativas com a PC2, enquanto Al e Mn estiveram positivamente associados a este PC.

Tabela 13 - Influência das variáveis sobre as componentes principais.

Variáveis	PC1	PC2	PC3
pH	0,77	-0,37	-0,00
T	0,11	-0,59	0,11
CE	0,87	-0,32	-0,18
OD	0,31	-0,52	-0,24
MPS	0,59	-0,64	-0,11
Ba	0,84	0,50	0,02
Al	0,29	0,77	0,06
Ca	0,83	0,50	-0,12
Fe	0,79	0,35	0,25
K	-0,51	0,16	-0,70
Mg	0,19	0,31	-0,80
Mn	-0,29	0,52	0,16

**Figura 23** - Gráfico de pesos obtidos para as componentes principais 1 e 2.

No gráfico de escores, ilustrado na Figura 24 observa-se que a PC1 possui habilidade para classificar as diferentes campanhas de amostragem em estações do ano, pois as amostras da campanha no período chuvoso, simbolizadas pelas cores verde, amarelo, vermelho e azul, tiveram os valores de escores mais positivos, indicando que estas amostras possuem maiores concentrações de Ba, Ca, Fe e MPS, e maiores valores de pH e condutividade elétrica, por conta das chuvas que aportam o material sólido para o rio. As amostras da campanha da seca, simbolizadas pelas cores lilás e preta, apresentaram os escores mais negativos, atribuídos a concentrações mais elevadas de K e Mn.

Em relação a PC2, esta apresentou habilidade para classificar as amostras em relação aos meses de coleta. No período chuvoso, as amostras coletadas no primeiro mês (final de março e início de abril) apresentaram valores de escores negativos, indicando principalmente maiores concentrações de MPS, pois foi o período de amostragem com maior quantidade de chuva. Já as amostras coletadas no segundo mês (final de abril e início de maio) apresentaram valores de escores positivos, indicando maiores concentrações de metais, devido ao acúmulo de sedimento no rio após o período de maior chuva, que vai do mês de outubro até o mês de março. Para as amostras coletadas no período seco, apresentaram maiores concentrações de K e Mn, indicando que durante o período de seca esses metais tendem a ter a concentração aumentada.

Através da PCA se observa pequena diferença entre as amostras do primeiro mês e do segundo mês, do período chuvoso, a diferença nos valores dos parâmetros estudados em escalas de tempo menores não foi percebida, nem entre os dois locais de amostragem.

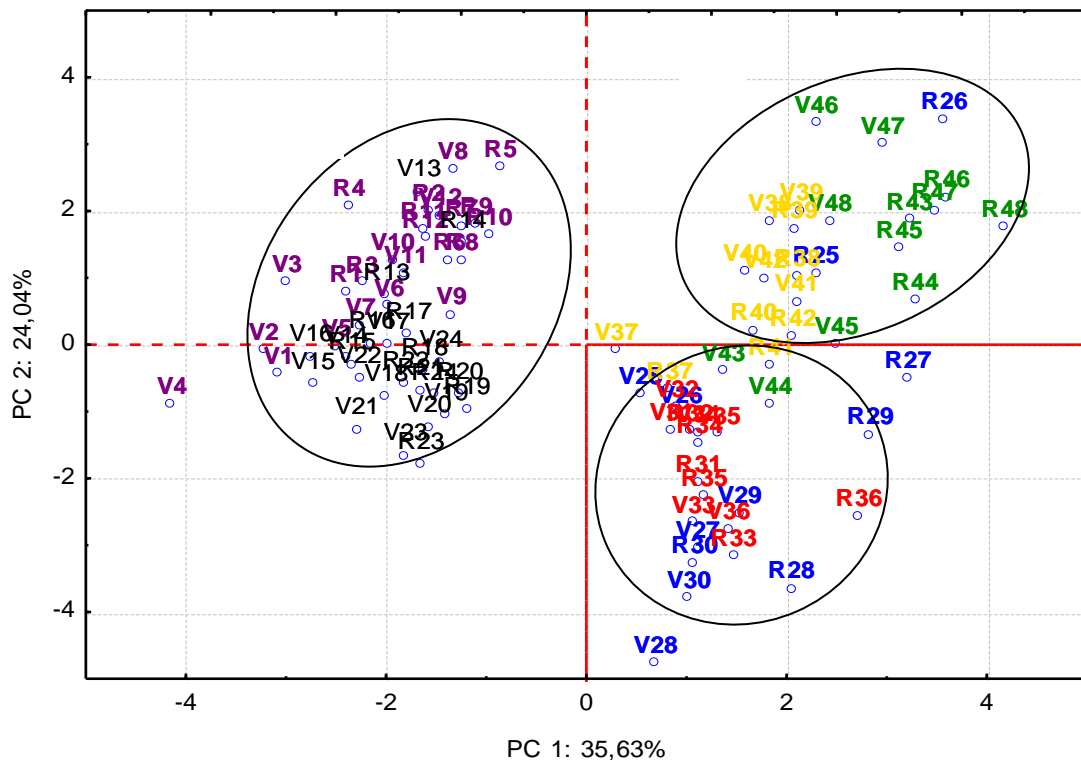


Figura 24 - Gráfico de escores obtidos para as componentes principais 1 e 2. As cores lilás e preta representam as amostras coletadas no primeiro e segundo mês da seca, respectivamente. As cores azul e vermelha representam as amostras coletadas na primeira e segunda semanas, respectivamente, do primeiro mês do período chuvoso, e as cores amarelo e verde representam as amostras coletadas na primeira e segunda semanas, respectivamente, do segundo mês do período chuvoso.

Com os resultados da PCA, verifica que as características da água do rio Grande no trecho em estudo são diferenciadas por características hidrológicas, foi observado que no período seco a água apresenta uma característica diferenciada em relação ao período chuvoso. Neste período na Fração MPS biodisponível não seria necessário uma frequência amostral grande uma vez que não há diferença, não existe diferença espacial clara entre as duas estações amostrais. No período chuvoso existe uma divisão em dois grupos correspondendo aos dois meses de amostragem, a precipitação na bacia é diferenciada e a vazão do rio também, pode inferir que o índice pluviométrico muda a qualidade da água do rio Grande verifica um grupo formado correspondendo ao primeiro mês que apresenta maior índice pluviométrico, maiores vazões do rio, porém o segundo grupo que representa o final do período chuvoso apresenta outras características, verifica que neste período pode haver mudanças da qualidade da água em escalas de tempo menores neste caso observa a necessidade de um estudo mais detalhado no período chuvoso.

O dendograma da HCA (*Ward's method e Euclidean distances*), ilustrado na Figura 25, corrobora com as informações da PCA formando três grandes grupos, que correspondem ao período da seca (lilás e preto), ao primeiro mês do período chuvoso (azul e vermelho), e ao segundo mês do período chuvoso (verde e amarelo).

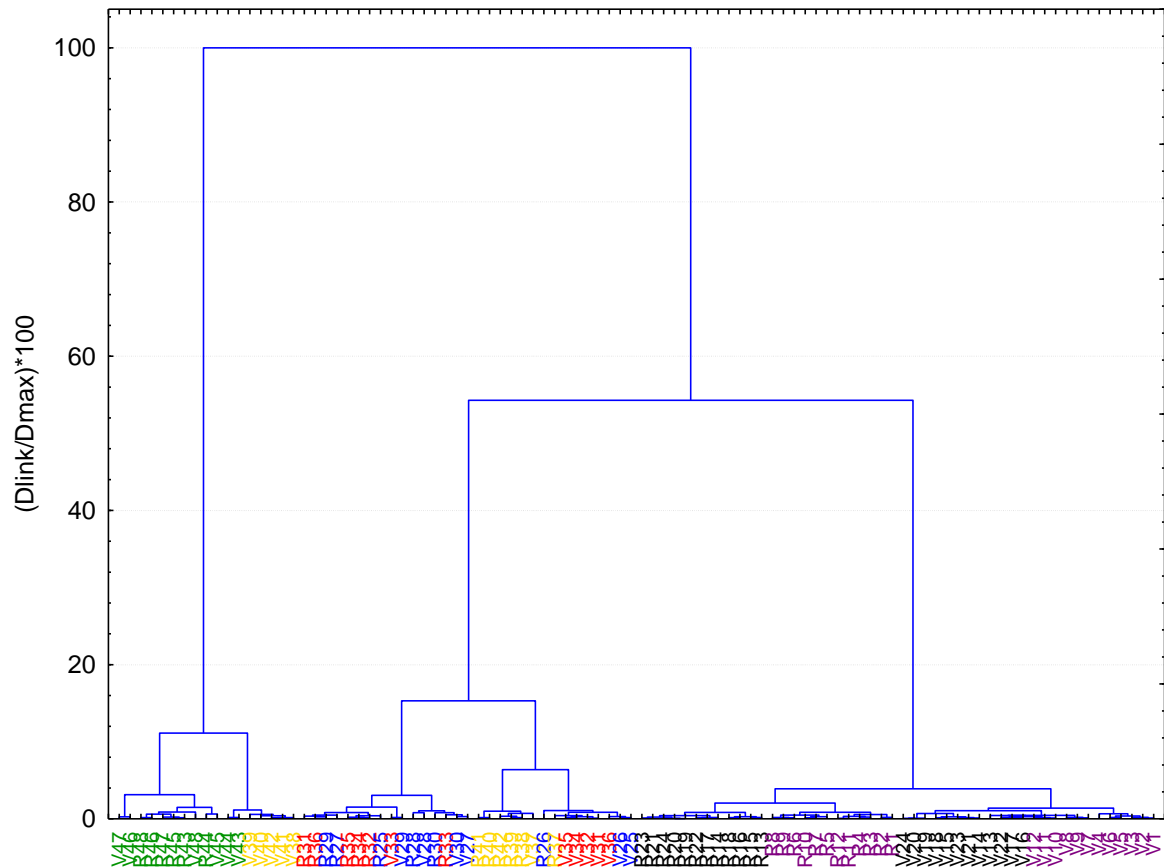


Figura 25 - Dendrograma obtido na HCA.

6. CONCLUSÕES

Estudou-se o padrão de distribuição temporal de elementos na fração biodisponível do MPS e parâmetros físico-químicos da água no rio Grande, município de Barreiras, utilizando-se um desenho amostral aninhado. Através do delineamento amostral empregado foi possível avaliar diferentes escalas de tempo de amostragem, observando-se que pequenas escalas temporal são importantes, principalmente para o MPS, K, Fe, Mg que apresentaram elevada variabilidade. Foi verificado que a precipitação influencia de forma considerável na concentração de alguns elementos, como Fe e Mg além de influenciar na concentração do MPS e na condutividade elétrica. Não foram observadas distinções em nenhuma escala de tempo para pH, OD, Al e Ba.

Através da análise multivariada foi verificado a inexistência da variabilidade espacial entre os dois locais selecionados para amostragem, indicando que a atividade urbana não influencia sobre os parâmetros estudados. Adicionalmente, foi observada diferença na composição físico-química da água do rio Grande durante o período seco e chuvoso. As amostras do período seco foram agrupadas, sendo que o resultado indicou menores concentrações de MPS, Ca, Ba, Fe e menores valores de condutividade elétrica. As amostras do período chuvoso foram agrupadas em dois grupos, correspondendo aos dois meses de amostragens, devido a diferença da quantidade de chuva nos meses de março, abril e maio.

Este trabalho foi importante pelo fato das sub-bacias do rio Grande terem poucos estudos realizados, principalmente sobre o comportamento de íons metálicos. Pelo fato de existirem poucos trabalhos divulgados sobre a composição de elementos da região onde está inserida esta bacia, deve ser criado um banco de dados para o futuro monitoramento ambiental desta região. Os dados produzidos neste estudo poderão ser utilizados para comparações futuras, após a implantação do esgotamento em todo município.

REFERÊNCIAS

Agencia Nacional das Águas (ANA). Disponível em <http://www2.ana.gov.br/Paginas/default.aspx> acessado em 20/05/2012.

AGEMIAN, H.; CHAU, A.S.Y. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. **Analyst**, v.101, n° 1207, p.761-767, (1976).

AGEMIAN, H.; CHAU, A.S.Y. A study of different analytical extraction methods for nondetrital heavy metals in aquatic sediments. Archives of **Environmental Contamination and Toxicology**. v.6, p. 69-82, (1977).

ALI, K.F.; DE BOER, D.H. Spatial patterns and variation of suspended sediment yield in the upper Indus River basin, northern Pakistan. **Journal of Hidrology**, v. 334, p 368-387, (2007).

ALMEIDA, M. G.; REZENDE, C.E. SOUZA, C.M.M. Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferior do rio Paraíba do sul, RJ, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21 (1), p.111 -128, (2007).

AQUINO, R. F. de; NASCIMENTO, K. R. F.; RODRIGUES, Z. R.; VIEIRA, C.; MAIA, P. H. P. e COSTA, A. B. Caracterização hidrogeoquímica e isotópica das águas superficiais e subterrâneas do oeste baiano – Bacia do rio das Fêmeas – Bahia. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 15, 2003, Curitiba (PR). Anais... Curitiba: ABRH, 2003. CDROM.

BARRETO, L. V. ROCHA, F. A.; OLIVEIRA, M.S.C. Monitoramento da qualidade da água na microbacia hidrográfica do rio Catolé, em Itapetinga-BA. Centro Científico Conhecer - **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.5, n.8, (2009).

BECK, H. J.; BIRCH, G. F. Spatial and Temporal Variance of Metal and Suspended Solids Relationships in Urban Stormwater—Implications for Monitoring. **Water Air Soil Pollution**, v.223, p.1005–1015, (2012).

BECK, H., BIRCH, G. Metals, nutrients and total suspended solids discharged during different flow conditions in highly urbanised catchments. **Environmental Monitoring and Assessment**, V.184 n.2, p. 637-653, (2012).

BIBBY,R.L.; WEBSTER-BROWN, J.G. Characterization of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non-urban SPM. **Science of the Total Environment**, v.343, p.177– 197, (2005).

BIRCH, G.F.; TAYLOR, S.E.; MATTHAI, C. Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some concepts. **Environmental Pollution**, v.113, p.357-372, (2001).

BRANNSTROM, C. PROJETO MARCA D'ÁGUA RELATÓRIOS PRELIMINARES 2001 A Bacia do rio Grande, Bahia. Junho, (2002).

CANFIELD, D.E. The geochemistry of river particulates from the continental USA: Major elements, **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 61, N. 16, p. 3349-3365, (1997).

CARVALHO, A. R.; SCHLITTLER, F. H. M.; TORNISIELO, V. L. Relações da atividade agropecuária com parâmetros físicos químicos da água, **QUÍMICA NOVA**, v. 23 n.(5), p. 618 – 622, (2000).

CHEN, J.; BOUCHEZ, J.; GAILLARDET, J.; LOUVAT, P. Behaviors of major and trace elements during single flood event in the Seine River, France. Behaviors of major and trace elements during single flood event in the Seine River, France. **Procedia Earth and Planetary Science** 10, p.343 – 348, (2014).

CHESTER, R. 1993. *Marine Geochemistry*. London, Unwin Hyman. 698f.

CHOI, K. Y.; KIM, S. H.; CHON, H. T. Relationship between total concentration and dilute HCl extraction of heavy metals in sediments of harbors and coastal areas in Korea. **Environmental Geochemistry and Health** v.34, p.243–250, (2012).

COYNEL, A.; SCHÄFER, J.; BLANC, G.; BOSSY, C. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 821–836, (2007).

DABRIN, A.; SCHÄFER, J.; BERTRAND, O.; MASSON, M.; BLANC, G. Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France. **Continental Shelf Research**, v.72, p.119–130, (2014).

DAVIDE, V.; PARDOS, M.; DISERENS, J.; UGAZIO, G.; THOMAS, R.; DOMINIK, J. Characterization of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. **Water Research**, v.37, p.2847-2864, (2003).

DOMAGALSKI, J. Results of a prototype surface water network design for pesticides developed for the San Joaquin River Basin, California, **Journal of Hydrology** v.192, p.33-50, (1997).

DOS SANTOS, J.S.; DE SOUZA, F. M.; DOS SANTOS, M.L.P. Distribuição de Zn, Pb, Ni, Cu, Mn e Fe nas frações do sedimento superficial do rio Cachoeira na região sul da Bahia, Brasil. **Química Nova**, v.36, n.2, p.230-236, (2013).

DOS SANTOS, C. A. P.; LEITE, O. D.; VIEIRA, A. D. M. Diagnóstico preliminar de parâmetros físico - químicos das águas superficiais e subterrâneas do município de Barreiras - BA antes da ampliação do saneamento básico. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais** n. 32 (2014).

ELSDON, T.S.; GILLANDERS, B.M. Temporal variability in strontium, calcium, barium, and manganese in estuaries: Implications for reconstructing environmental

histories of fish from chemicals in calcified structures. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.66, p.147-156, (2006).

ELSDON, T.S.; CONNELL, S.D. Spatial and temporal monitoring of coastal water quality: refining the way we consider, gather, and interpret patterns. **Aquatic Biology**, v. 5, p.157–166, (2009).

EMBASA- Empresa Baiana de Saneamento disponível em <http://www.embasa.ba.gov.br/content/autorizada-maior-obra-de-saneamento-de-barreiras>.

ESTEVEES, F.A. Fundamentos da limnologia. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FALQUETO, M. A. **Avaliação do Índice de Qualidade (IQA) e dos elementos químicos nas águas e nos sedimentos Corumbataí São Paulo**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, 2008.

FIEB Federação das Indústrias do Estado da Bahia disponível em http://www.fieb.org.br/guia/dados_industria.asp?industria=2129 acessado em 15/10/2013.

FILELLA, M.; BUFFLE, J (1999) Colloids, In: Marshall CP & Fairbridge RD (Eds) **Encyclopedia of Geochemistry** (pp 98–99). Kluwer, Dordrecht.

FOSTER, D.L.; CHARLESWORTH, S.M. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. **Hydrological Processes**, v.10, p. 227-261, (1996).

FREIRE, G. M. **Caracterização química, física e teores de elementos-traço em solos de diferentes ambientes no Rio Grande do Norte**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

GAILLARDET, J.; DUPRÉ, B e ALLÈGRE, C.J. Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.63, n. (23/24), p. 4037–4051.

GAN,H., ZHUO,M. ,LI,D.,ZHOU,Y. Quality characterization and impact assessment of highway runoff in urban and rural area of Guangzhou, China, **Environmental Monitoring and Assessment**, v.140, p.147-159, (2008).

GIMENO-GARCIA, E.; ANDREU , V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils, **Environmental Pollution**, v.92, n.1, p.19-25, (1996).

GUSTAFSSON, C.; GSCHWEND, P. M. Aquatic colloids: Concepts, definitions, and current challenges **Limnology and Oceanography**. v.42, n.(3), p. 519-528, (1997).

HATJE, V.; BIRCH, G.F.; HILL, D.M. Spatial and Temporal Variability of Particulate Trace Metals in Port Jackson Estuary, Australia, **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, p.63–77, (2001).

HATJE, V.; RAE, K.; BIRCH, G.F. 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).

HATJE, V. Particulate trace metal and major element distributions over consecutive tidal cycles in Port Jackson Estuary, Australia. **Environmental Geology**, v.44, p 231–239, (2003).

HILLIER, S. Particulate composition and origin of suspended sediment in the R. Don, Aberdeenshire, UK, **The Science of the Total Environment**, v.265, p. 281-293, (2001).

HUANG, W.W.; ZHANG, J. e ZHOU, Z H. Particulate element inventory of the Huanghe (Yellow River): A large, high-turbidity river. **Geochimica et Cosmochimica Acta** Vol, 56, p.3669-3680, (1992).

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2008). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Brasil.

IBGE acessado em 12/02/2014 no site: <http://www.cidades.ibge.gov.br/painel/painel.php?lang=&codmun=290320&search=barreiras|barreiras|infograficos:-dados-gerais-do-municipio>

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) ORIENTAÇÕES SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS DOQ-CGCRE-008 Revisão: 01 – MARÇO/2003.

ISLAM, M.S.; AHMED, M. K.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; MASUNAGA, S. Assessment of trace metals in fish species of urban rivers in Bangladesh and health implications. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 39, p.347–357, (2015).

KOTTWITZ, J. Avaliação espacial e sazonal da qualidade da água do rio Dourados, dissertação de mestrado, Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologias – FACET, 2012.

KUUSISTO-HJORT, P. Controls on trace metals in urban stream sediments—implications for pollution monitoring using sediment chemistry data. Department of Geography Faculty of Science University of Helsinki Finland, Dissertação acadêmica, 2009.

KRUMGALZ, B. S.; FAINSHTEIN, G.; SAHLER, M.; GORFUNKEL, L. 'Field Error' related to marine sediment contamination studies. **Marine Pollution Bulletin**, V.20, N. 2, p. 64-69, (1989).

LARNER, B.L.; SEEN, A.J.; TOWNSEND, A.T. Comparative study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711, **Analytica Chimica Acta**, v.556, p.444–449, (2006).

LE PAPE, P.; AYRAULT, S.; QUANTIN, C. Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France), **Journal of Hydrology**, v.472, p. 99–110, (2012).

LEVIN, S. A. The problem of pattern and scale in Ecology: The Robert H. MacArthur Award Lecture. **Ecology**, v.73, p. 1943-1967, (1992).

LI, Y.; LIU, J.; CAO, Z.; CHAO, L.; YANG, Z. Spatial distribution and health risk of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in the water of Luanhe River Basin, China, **Environmental Monitoring and Assessment**, v.163, p.1-13, (2010).

LIU, J.; LI, Y.; ZHANG, B.; CAO, J.; CAO, Z.; DOMAGALSKI, J. Ecological risk of heavy metals in sediments of the Luan River source water. **Ecotoxicology**, v.18, p.748-758, (2009).

LUOMA, S.N.; RAINBOW, P.S. Metal contamination in aquatic Environments Science and Lateral Management Cambridge, 2008.

MACEDA-VEIGA, A.; MONROY, M.; DE SOSTOA, A. Metal bioaccumulation in the Mediterranean barbel (*Barbus meridionalis*) in a Mediterranean River receiving effluents from urban and industrial wastewater treatment plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 76, p.93–101, (2012).

MADRID, F.; REINOSO, R.; FLORIDO, M.C.; BARRIENTOS, E.D.; AJMONE-MARSAN, F.; DAVIDSON, C.M.; MADRID, L. Estimating the extractability of potentially toxic metals in urban soils: A comparison of several extracting solutions. *Environmental Pollution*. v.147, p. 713-722, (2007).

MARTIN, J.M.; MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. **Marine Chemistry**, v.7, p.173–206, (1979).

MEGER, D. G. **Material particulado suspenso e macroconstituintes iônicos em um reservatório de abastecimento: o caso do rio Passaúna, Curitiba, Paraná, Brasil**, Centro Universitário Positivo - UNICENP, 2007.

MERMET, J. Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept? **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, p.166–182, (2008).

MILLER, J.R. The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 58, p.101–118, (1997).

MOREIRA, M. C.; SILVA, D. D. Atlas Hidrológico da Bacia Hidrográfica do rio Grande, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável – ICADS, Editora Gazeta, (2010).

MORRISEY, D.J.; UNDERWOOD, A.J.; STARK, J.S.; HOWITT, L.; Temporal variation in concentrations of heavy metals in marine sediments, **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.38, p.271-282, (1994).

MOSS, G.; MOSS, M. PROJETO BRASIL DAS ÁGUAS Sete Rios Brasília DF 2007.

MUKHERJEE, D.P. Dynamics of metal ions in suspended sediments in Hugli estuary, India and its importance towards sustainable monitoring program, **Journal of Hydrology**, v.517, p.762–776, (2014).

NOURI, J.; MAHVI, A. H.; JAHED, G. R.; BABAEI, A. A. Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from agricultural activities, **Environmental Geology**, v.55, p.1337–1343, (2008).

PANDEY, S.K.; SINGH, A. K.; HASNAIN, S.K. Weathering and Geochemical Processes Controlling Solute Acquisition in Ganga Headwater–Bhagirathi River, Garhwal Himalaya, **India Aquatic Geochemistry**, v.5, p.357–379, (1999).

PEHLIVAN, R. The effect of weathering in the Buyukmelen River basin on the geochemistry of suspended and bed sediments and the hydrogeochemical characteristics of river water, Duzce, Turkey. **Journal of Asian Earth Sciences**, v.39, p.62-75, (2010).

Plano Diretor Urbano de Barreiras programa de desenvolvimento municipal e infraestrutura urbana. Planos Consultores associados dezembro 2003.

RAZMKHAH, H.; ABRISHAMCHI, A.; TORKIAN, A. Evaluation of spatial and temporal variation in water quality by pattern recognition techniques: A case study on Jajrood River (Tehran, Iran). **Journal of Environmental Management**, v.91, p.852–860, (2010).

SANTI, G.M.; FURTADO, C.M.; DE MENEZES, R.S.; KEPPELER, E.C. Variabilidade espacial de parâmetros e indicadores de qualidade da água na sub-bacia hidrográfica do igarapé São Francisco, rio Branco, Acre, Brasil. **ECOLOGIA APLICADA**, v.11, n.1, p 23-31, (2012).

SANTOS, A.; ALONSO, E.; CALLEJON, M.; JIMENEZ, J.C. Distribution of Zn, Cd, Pb and Cu metals in groundwater of the guadamar river basin. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 134, p. 275–286, (2002).

SARDINHA, D.S.; DA CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M.; DE SALLES, M.H.D.; ANGELUCCI, V.A. Avaliação de balanço anual de cátions e ânions na bacia do Alto Sorocaba (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v.38, n.4, p.730-740, (2008).

SCOULLER, R.S.; SNAPE, I.; STARK, J.S.; GORE, D.B. Evaluation of geochemical methods for discrimination of metal contamination in Antarctic marine sediments: A case study from Casey Station. **Chemosphere**, v.65, p.294–309, (2006).

SINGH, K.P.; MALIK, A.; MOHAN, D.; SINHA, S. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India), a case study. **Water Research**, v.38, p. 3980–3992, (2004).

SKOOG D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Princípios de Análise Instrumental, 6ª edição. Porto Alegre: Bookman. 2009.

SNAPE, I.; SCOULLER, R.C. ; STARK, S.C. ; STARK J.; RIDDLE, M.J.; GORE D.B. Characterization of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. **Chemosphere**, v.57, 491–504, (2004).

SRHS Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Habitação. Documento Síntese. In: Plano Diretor de Recursos Hídricos: Bacia do rio Grande. Salvador Higesa, 1993.

STORDAL M. C.; SANTSCHI P. H.; GILL G. A. Colloidal pumping: Evidence for the coagulation process using natural colloids tagged with ^{203}Hg . **Environmental Science & Technology**, v.30, p.3335-3340, (1996).

SUTHERLAND, R.A. A comparison of geochemical information obtained from two fluvial bed sediment fractions, **Environmental Geology**, v.39 (3–4), (2000).

SUTHERLAND, R.A. TOLOSA, C.A. Multi-element analysis of road-deposited sediment in an urban drainage basin, Honolulu, Hawaii, **Environmental Pollution**, v.110, p. 483-495, (2000).

SUTHERLAND, R. A.; TACK, F.M.G. Metal phase associations in soils from an urban watershed, Honolulu, Hawaii, *The Science of the Total Environment*, v.256, p. 103- 113, (2000).

SUTHERLAND, ROSS A. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. **Applied Geochemistry** v. 17, p. 353–365, (2002).

SUTHERLAND, R. A.; TACK, F.M.G.; TOLOSA, C.A.; VERLOO, M.G.; Metal extraction from road sediment using different strength reagents: impact on anthropogenic contaminant signals, **Applied Geochemistry**, v.19, p.947–955, (2004).

TOWNSEND, A.T.; PALMER, A.S.; STARK, S.C.; SAMSON, C.; SCOULLER, R.C.; SNAPE, I. Trace metal characterisation of marine sediment reference materials MESS-3 and PACS-2 in dilute HCl extracts. **Marine Pollution Bulletin**, v.54, p.226–246, (2007).

TYE R.; JEPSEN R.; LICK, W. Effects of colloids, flocculation, particle size, and organic matter on the adsorption of hexachlorobenzene to sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.15, p.643-651, (1996).

UNDERWOOD, A. J. Importance of experimental design in detecting and measuring stresses in marine populations. **Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery**, v.7, p.3–24, (2000).

UNDERWOOD, A. J. Experiments in ecology. Their logical design and interpretation using analysis of variance, Cambridge University press, (1997).

VAN PUT, A.; VANGRIEKEN, R.; WILKEN R-D.; HUDEC, B. Geochemical characterization of suspended matter and sediment samples from the Elbe River by EPXMA, **Water Research**, v.28, p.643– 655, (1994).

VAROL,M.; GÖKOT,B.; BEKLEYEN,A.; ŞEN,B. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turke, **Catena**, v.92, p.1-10, (2012).

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

WEI, Q.; ZHU, G.; WU, P.; CUI, L.; ZHANG, K.; JINGJING, Z.; ZHANG, W. Distributions of typical contaminant species in urban short-term storm runoff and their fates during rain events: A case of Xiamen City Qunshan. **Journal of Environmental Sciences**, v.22, n.4, p. 533-539, (2010).

WIJAYA, A. R.; OUCHI, A.K.; TANAKA, K.; COHEN, M. D.; SIRIRATTANACHAI,S.; SHINJO, R., S OHDE,S. Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: Implication for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok, **Journal of Geochemical Exploration** v. 126–127, p;.45–54, (2013).

Yu, S.; Xu, Z.; Wu, W.; Zuo, D. Effect of land use types on stream water quality under seasonal variation and topographic characteristics in the Wei River basin, China. **Ecological Indicators**, v. 60, p.202–212, (2016).

Apêndice A
Resultados obtidos em todos os momentos de coleta (matriz 96 x 12).

Código	pH	T	CE	OD	MPS	Ba	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn
V1	6,74	25,1	19	8,32	2,77	0,18	2,87	5,32	19,6	2,94	0,62	1,45
V2	6,75	25,0	19	7,33	3,03	0,18	2,83	5,18	19,4	2,57	0,58	1,67
V3	6,81	24,6	18	7,00	3,03	0,19	3,15	5,50	20,4	2,31	0,60	1,98
V4	6,67	23,5	17	6,91	2,70	0,15	2,34	3,97	15,1	1,83	0,43	1,47
V5	6,65	25,5	18	7,43	2,55	0,18	3,08	5,29	18,9	0,76	0,60	1,73
V6	6,83	24,4	19	6,99	3,18	0,20	3,10	6,03	18,1	0,79	0,65	1,67
V7	6,58	26,0	20	8,27	2,50	0,18	3,34	5,41	20,6	0,63	0,55	2,32
V8	6,45	25,9	20	7,83	2,26	0,24	3,99	6,82	21,4	0,64	0,68	2,82
V9	7,15	25,4	20	9,01	2,74	0,20	3,52	5,88	21,3	0,63	0,60	2,29
V10	7,09	25,6	18	7,06	2,51	0,21	3,37	5,86	20,6	0,57	0,57	2,56
V11	7,18	26,0	19	6,98	2,40	0,19	3,50	6,20	20,9	0,73	0,65	2,24
V12	6,99	25,2	19	6,67	2,70	0,24	3,48	6,37	21,9	0,57	0,60	2,47
V13	6,65	26,0	19	6,29	2,82	0,23	3,67	6,68	24,1	0,72	0,59	2,55
V14	6,69	27,4	19	7,00	3,15	0,18	3,28	4,91	19,8	0,57	0,50	2,02
V15	6,75	26,7	19	6,40	3,66	0,16	2,95	4,90	18,3	0,48	0,49	1,89
V16	6,54	26,2	19	6,67	3,09	0,17	2,93	5,18	20,6	0,63	0,54	1,94
V17	6,82	27,1	20	6,74	3,22	0,19	3,20	5,69	20,6	0,64	0,60	1,89
V18	6,90	27,4	20	6,86	4,40	0,18	3,07	5,35	18,6	0,61	0,57	1,78
V19	7,40	28,4	19	7,92	3,64	0,19	3,17	5,60	22,2	0,63	0,58	1,93
V20	7,35	28,5	19	7,78	3,82	0,18	3,11	5,63	21,3	0,68	0,57	1,89
V21	6,90	27,6	19	7,19	4,15	0,17	2,91	4,97	19,5	0,63	0,52	1,77
V22	6,92	26,4	18	7,40	3,46	0,18	3,01	5,10	21,5	0,61	0,53	1,93
V23	7,05	28,3	19	8,05	4,22	0,17	3,09	5,18	19,9	0,68	0,58	1,59
V24	6,89	28,1	19	7,79	3,94	0,20	3,43	5,92	21,6	0,71	0,62	1,95

V25	7,57	26,8	32	6,98	6,97	0,21	3,31	6,48	38,5	0,45	0,57	1,64
V26	7,53	28,1	33	7,59	6,94	0,22	3,39	6,80	38,4	0,46	0,61	1,72
V27	8,02	28,3	35	7,69	10,80	0,20	3,11	5,68	24,7	0,49	0,69	1,31
V28	8,03	26,8	33	7,80	14,70	0,19	2,37	4,78	20,5	0,44	0,46	1,10
V29	8,52	27,6	33	8,22	8,76	0,22	3,07	6,26	33,3	0,47	0,57	1,46
V30	8,24	27,6	36	8,56	10,14	0,18	2,88	5,43	27,5	0,40	0,49	1,29
V31	7,42	27,0	33	8,44	6,64	0,22	3,17	6,64	40,3	0,46	0,59	1,69
V32	7,41	27,9	33	8,12	6,45	0,23	3,28	6,79	40,5	0,45	0,59	1,96
V33	7,98	27,8	32	8,70	9,10	0,22	2,89	6,14	31,9	0,42	0,56	1,75
V34	8,01	26,6	33	8,13	6,87	0,22	3,13	6,53	41,6	0,41	0,58	1,77
V35	7,69	27,3	33	9,04	6,61	0,23	3,23	6,88	43,0	0,43	0,59	1,85
V36	8,42	27,6	32	9,29	7,67	0,21	2,99	6,29	37,3	0,39	0,55	1,58
V37	7,11	24,9	27	7,74	5,60	0,23	3,02	6,69	54,2	0,36	0,52	1,66
V38	7,32	25,7	27	8,44	4,11	0,27	3,84	8,81	67,6	0,43	0,61	2,01
V39	7,70	25,9	28	7,84	4,42	0,27	3,97	8,67	71,7	0,38	0,62	2,04
V40	8,01	25,1	27	7,48	4,96	0,26	3,49	7,74	64,8	0,45	0,58	1,86
V41	8,16	25,9	27	8,06	5,23	0,26	3,60	8,03	67,5	0,39	0,57	1,69
V42	7,56	26,1	28	8,04	4,84	0,26	3,61	8,12	68,4	0,33	0,58	1,85
V43	7,13	25,5	29	7,39	8,27	0,25	3,03	7,34	65,1	0,30	0,51	1,41
V44	7,60	26,0	30	7,77	8,69	0,25	3,14	7,16	63,6	0,28	0,50	1,35
V45	8,20	25,4	29	7,83	6,83	0,26	3,31	7,87	77,9	0,26	0,52	1,44
V46	6,48	25,3	28	6,30	5,31	0,30	3,96	9,28	97,4	0,28	0,63	1,67
V47	7,16	25,9	29	6,04	5,76	0,31	4,09	9,29	94,9	0,29	0,64	1,49
V48	7,04	25,6	30	6,70	6,50	0,29	3,66	8,62	88,4	0,33	0,61	1,52
R1	6,94	24,9	22	7,97	2,41	0,20	3,09	6,67	21,6	3,32	0,81	1,73
R2	6,89	24,5	22	7,61	2,97	0,22	3,31	6,99	23,1	2,62	1,62	1,92
R3	6,87	24,2	22	7,23	3,27	0,21	2,95	5,99	19,0	2,23	1,01	1,87
R4	6,69	23,3	22	6,96	2,93	0,22	3,15	6,19	21,3	2,26	0,96	2,26
R5	6,49	25,5	22	7,45	2,13	0,25	3,64	7,72	24,9	0,83	1,07	2,47

R6	6,92	25,0	24	7,24	2,60	0,22	3,12	6,71	20,4	0,63	0,79	2,49
R7	6,80	25,6	24	8,16	2,10	0,24	3,21	6,98	23,2	0,70	0,76	3,22
R8	6,74	25,0	24	8,64	2,65	0,23	3,23	6,65	21,9	0,62	0,68	2,90
R9	7,24	24,7	24	7,16	2,73	0,24	3,29	6,54	21,8	0,57	0,67	2,86
R10	7,17	25,5	23	7,29	2,53	0,24	3,33	6,94	23,3	0,64	0,68	2,69
R11	6,93	25,0	23	7,14	2,78	0,23	3,39	6,32	19,8	1,04	0,60	2,67
R12	6,99	24,7	23	6,86	3,05	0,23	3,32	6,02	19,2	0,73	0,58	2,62
R13	6,75	26,4	21	6,40	3,89	0,20	3,26	5,91	18,6	0,57	0,55	2,38
R14	6,54	27,2	23	7,17	3,54	0,22	3,76	6,92	20,8	0,63	0,59	2,58
R15	6,62	26,7	22	6,49	4,27	0,18	2,95	5,35	17,1	0,45	0,50	2,19
R16	6,71	26,5	24	6,55	3,51	0,18	3,01	5,70	18,4	0,51	0,54	2,25
R17	6,84	27,1	23	6,71	3,71	0,19	3,13	6,20	19,7	0,58	0,57	2,30
R18	7,12	27,1	23	6,65	4,69	0,19	3,16	5,52	18,6	0,57	0,56	2,05
R19	7,40	28,0	22	8,10	3,78	0,19	3,05	6,16	21,0	0,57	0,56	2,22
R20	7,54	28,1	22	7,85	3,58	0,19	3,16	5,84	21,2	0,57	0,56	2,35
R21	7,10	27,6	22	7,36	4,42	0,19	3,07	5,49	20,5	0,57	0,53	2,24
R22	7,05	26,6	23	7,45	3,80	0,18	3,00	5,54	20,3	0,60	0,55	2,13
R23	7,30	28,0	22	8,16	4,22	0,17	2,84	5,35	19,9	0,54	0,52	2,04
R24	7,10	28,0	22	8,00	3,78	0,19	3,15	5,71	21,5	0,70	0,57	2,22
R25	7,60	26,8	38	7,61	6,82	0,25	3,48	8,97	29,7	1,03	2,36	1,74
R26	7,50	27,9	38	7,66	5,09	0,31	4,29	10,85	38,7	1,11	2,49	2,09
R27	7,96	27,7	38	8,02	10,90	0,25	3,34	10,40	32,3	0,68	1,28	1,91
R28	8,10	26,5	41	8,05	14,70	0,22	2,62	6,37	23,1	0,54	0,76	1,44
R29	8,45	27,7	39	8,62	8,76	0,26	3,35	8,06	33,2	0,56	0,84	1,83
R30	8,54	27,2	40	8,54	6,18	0,21	2,50	5,91	21,7	0,40	0,58	1,55
R31	6,88	26,9	39	8,96	9,58	0,23	2,84	6,90	30,6	0,47	0,65	1,88
R32	7,60	27,9	39	8,37	5,92	0,24	2,86	7,08	30,8	0,49	0,64	2,40
R33	8,10	27,7	40	8,70	9,54	0,22	2,62	6,41	26,5	0,42	0,57	1,92
R34	7,92	26,6	39	8,07	6,37	0,23	2,86	6,77	30,3	0,44	0,62	1,99

R35	7,63	27,3	39	9,56	5,71	0,23	2,80	6,70	29,3	0,42	0,59	1,85
R36	8,87	27,6	39	10,53	7,50	0,26	2,97	7,15	32,1	0,44	0,63	2,17
R37	7,13	24,8	32	8,96	6,33	0,24	2,84	7,36	43,3	0,42	0,56	1,89
R38	7,64	25,7	32	7,99	6,49	0,28	3,41	8,76	55,0	0,44	0,64	2,27
R39	7,67	25,8	32	7,35	5,08	0,30	3,44	8,92	55,9	0,50	0,67	2,34
R40	8,58	24,8	32	7,48	4,99	0,26	3,00	7,71	49,3	0,40	0,57	2,08
R41	8,70	25,9	32	7,80	3,91	0,26	2,91	7,93	49,9	0,34	0,56	1,91
R42	8,04	25,8	33	8,88	4,69	0,27	3,19	8,21	53,3	0,33	0,57	2,15
R43	7,55	25,9	35	7,61	4,76	0,32	3,34	9,90	83,4	0,31	0,60	2,14
R44	8,10	25,5	35	8,63	4,68	0,30	3,13	9,37	78,7	0,28	0,57	1,93
R45	8,32	25,3	35	7,23	4,17	0,30	3,25	9,08	83,1	0,29	0,62	1,98
R46	8,57	25,1	35	6,30	4,68	0,31	3,52	9,65	86,6	0,31	0,63	1,90
R47	8,30	25,6	36	6,17	5,02	0,31	3,46	9,61	84,4	0,28	0,63	1,89
R48	8,83	25,4	35	7,58	4,78	0,32	3,59	9,76	87,6	0,33	0,64	1,91

Unidades de medidas: T (°C), CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$), OD e MPS (mg L^{-1}), Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg e Mn (mg g^{-1}).