

VARIABILIDADE ESPAÇO-TEMPORAL DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS PESADOS NO RIO SÃO PAULO, MUNICÍPIO DE CANDEIAS, BAHIA

Antonio Bomfim da Silva RAMOS JUNIOR¹ & Manoel Jerônimo Moreira CRUZ²

(1) Doutorando em Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos (IGEO - UFBA), Mestre em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO), Instituto de Geociências- Universidade Federal da Bahia (IGEO - UFBA). Rua Barão de Geremoabo S/N, Campus Ondina, CEP 40170-115 – Salvador, Ba. Endereço eletrônico: bomfilhojr@yahoo.com.br

(2) Doutor em Geologia. Professor associado III – Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Rua Barão de Geremoabo S/N, Campus Ondina, CEP 40170-115 – Salvador, Ba. Endereço eletrônico: jeronimo@ufba.com.br

Introdução
Área de estudo
Materiais e métodos
 Amostragem
 Análises químicas
 Integração dos dados
Resultados e discussão
Conclusão
Agradecimentos

Resumo - O presente trabalho demonstra a importância da análise das concentrações de metais pesados e parâmetros físico-químicos nas águas do rio São Paulo, município de Candeias, Bahia, possibilitando o modelamento de estratégias de controle e que podem trazer contribuições para a preservação e conservação desse ecossistema e outros relacionados. A amostragem foi realizada em dois períodos (seco/chuvoso) sendo coletadas amostras em 30 pontos, ao longo do rio São Paulo. Os resultados demonstraram que as variáveis, de modo geral, tiveram diferenças significativas ou extremamente significativas indicando elevada diferença entre o período seco e chuvoso. Além do mais, o Alumínio apresentou altas concentrações, estando acima do CONAMA 357/05. Entretanto, existe de forma bem caracterizada uma variabilidade espacial dos parâmetros físico-químicos e do Al nos pontos amostrados.

Palavras chaves: Parâmetros físico-químicos, metais pesados, sazonal, ecossistema

Abstract - This work demonstrates the importance of analyzing the concentrations of heavy metals and physico-chemical parameters in São Paulo river, Candeias municipality, Bahia, enabling the modeling and control of the strategies that can bring contributions to the preservation and conservation of this and other related ecosystems. The sampling was conducted in two periods (dry / rainy) in which were sampled 30 points along São Paulo river. The results showed that the variables, in general, had significant or extremely significant differences between the dry and rainy periods. Furthermore, the aluminum concentrations were high, above the CONAMA 357/05. However, there is a well characterized form of spatial variability of physico-chemical parameters and Al in the sampled points.

Keywords: Physico-chemical parameters, heavy metals, seasonal, ecosystem

INTRODUÇÃO

A água é o componente mais importante para a sobrevivência da vida no planeta. É o bem natural mais valioso de qualquer nação. A água cobre cerca de 70% da superfície da terra

e as propriedades desse líquido e de seu vapor controlam as condições climáticas, tornando possível a vida na terra. A vida, todas as atividades do homem, a sua saúde e bem estar,

como também o desenvolvimento e o progresso das regiões dependem dos recursos hídricos (Tundisi, 2003).

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

A qualidade da água é resultante de fenômenos naturais e da atuação do homem. Geralmente a qualidade de uma determinada água é função do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica, dependente do clima e do solo da região, da vegetação circundante, dos ecossistemas aquáticos dependentes da influência do homem. Portanto sofre variações temporais e espaciais em decorrência de processos internos e externos ao corpo de água (Sperling, 1996; Rodrigue, 2001).

Miranda et al. (2002) argumentam que somente nos últimos cinquenta anos o estudo do ambiente estuarino, o qual comporta ecossistemas muito vulneráveis à influência do homem, passou a ser pesquisado mais intensamente. O conhecimento científico com o objetivo de compreender como esses complexos sistemas funcionam, é de fundamental importância para o manejo dos ecossistemas costeiros, além do que, a poluição hídrica é um dos principais problemas que acometem o estuário, oriundas do lançamento de esgotos domésticos e industriais no seu principal afluente.

A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma região que abriga diversos tipos de ecossistemas onde pode-se encontrar uma biodiversidade de fauna e flora. Contudo, as

inúmeras atividades industriais que acarretam valores econômicos para a sociedade, em contrapartida vem contribuindo para a deterioração do meio ambiente (Queiroz & Celino, 2008). Essa degradação pode, no futuro próximo, vir a causar prejuízos diretos para a biota dessa região e de regiões próximas, atingindo direta ou indiretamente os seres humanos.

Um importantíssimo ecossistema que sofre com essas atividades são os manguezais, zonas costeiras que servem de transição entre ambientes terrestres e marinhos, onde há o encontro de águas do mar, com vegetação formada por poucas espécies de vegetais, mas caracteriza-se por uma grande produtividade primária devido ao acúmulo de matéria orgânica, fazendo com que seja um respeitável segmento da cadeia alimentar (Rodrigues & Farrapeira, 2008). Os manguezais são fontes naturais de recursos, onde as populações ribeirinhas encontram nestes sítios os seus meios de sobrevivência. As atividades antrópicas lançam diversos poluentes industriais nessa região, os quais podemos destacar a presença de metais pesados, elementos de alta densidade com potenciais riscos ao meio ambiente e muitos deles nocivos à espécie humana (Pekei et al., 2004). As contaminações por metais pesados nesses ambientes são crônicas e persistem por longos períodos (Otero et al., 2008).

A identificação desses metais e o conhecimento do comportamento e impactos gerados por esses elementos são de extrema importância para preservar e conservar o ecossistema manguezal e suas regiões próximas. Parâmetros como biodisponibilidade, mobilidade, especiação, destino e a determinação de valores orientadores são algumas variáveis que podem ajudar a entender esse ecossistema (Hatje, 2009).

É importante salientar que fatores como pluviosidade, temperatura, regime de marés, por exemplo, exercem um forte controle sobre a distribuição e concentração dos metais no ecossistema. Por isso um estudo sazonal (seco e chuvoso) é importante neste tipo de trabalho (Nizoli & Luiz-Silva, 2009).

A dinâmica abrange as mudanças das variáveis no tempo e no espaço, enquanto o espaço incorpora também as características do sistema (solo, cobertura vegetal, oceano, etc...) que apresentam poucas variações em curtos espaços de tempo, definindo-se como processos extremamente não lineares. Consequentemente, o conhecimento da forma de representação de variáveis e parâmetros em escalas diferentes e de como estabelecer as funções de transferência entre essas escalas surgem como questões importantes (Mendonça et al., 2004).

Vale ressaltar que os processos hidrológicos apresentam também propriedades e características que variam com as escalas espaço-temporais em consequência da grande

heterogeneidade observada tanto no sistema quanto nos processos estudados, sendo, portanto, necessário conhecer essas variações temporais e espaciais do regime hidrológico para se obter uma melhor caracterização da área de estudo, possibilitando verificar como o ambiente está se comportando sob a influência de atividades antrópicas e dessa forma propor medidas mitigatórias. Entretanto, o presente trabalho vem demonstrando a importância da análise das concentrações de metais pesados e parâmetros físico-químicos em águas superficiais, possibilitando o modelamento de estratégias de controle e que podem trazer contribuições para a preservação e conservação desse ecossistema e muitos outros relacionados.

ÁREA DE ESTUDO

A Bahia, o maior estado da região nordeste, abrange uma área de 561.026 km², e possui a maior extensão costeira do Brasil, com cerca de 1.200 km de costa atlântica. Nesse estado se encontra o estuário do rio São Paulo, localizado no município de Candeias, que integra a região metropolitana de Salvador, no Recôncavo baiano, porção interna superior da BTS (Fig. 1). O município de Candeias fica a 46,1 km da capital do estado da Bahia, Salvador. Limita-se com São Francisco do Conde a oeste, Simões Filho a sudeste, São Sebastião do Passe ao norte e Salvador ao sul. Além da sede, possui os aglomerados de Passagens dos Teixeiras, Passe e o povoado de Caboto, no litoral (Bahia, 1994).

A bacia hidrográfica do rio São Paulo limita-se ao norte (N) com a bacia do rio Joanes, ao Sul (S) com a BTS, ao leste (E) com as bacias dos rios Bonessu, Petecada e Jacarenga, e a oeste (W) com as bacias dos rios Paramirim e Mataripe. Apresenta uma área de drenagem de 37 km², vazão média de 0,3 m³. s⁻¹, uma extensão total de 17 km, sendo que 9 km do seu curso médio são margeados por manchas de manguezais. Deságua na BTS no sentido nortesul, abrangendo os municípios de São Francisco e Candeias, os povoados de Querente, Dendê e Caboto. O Rio São Paulo não é tributário de nenhum outro rio, nem possui grande afluente (Bahia, 2000).

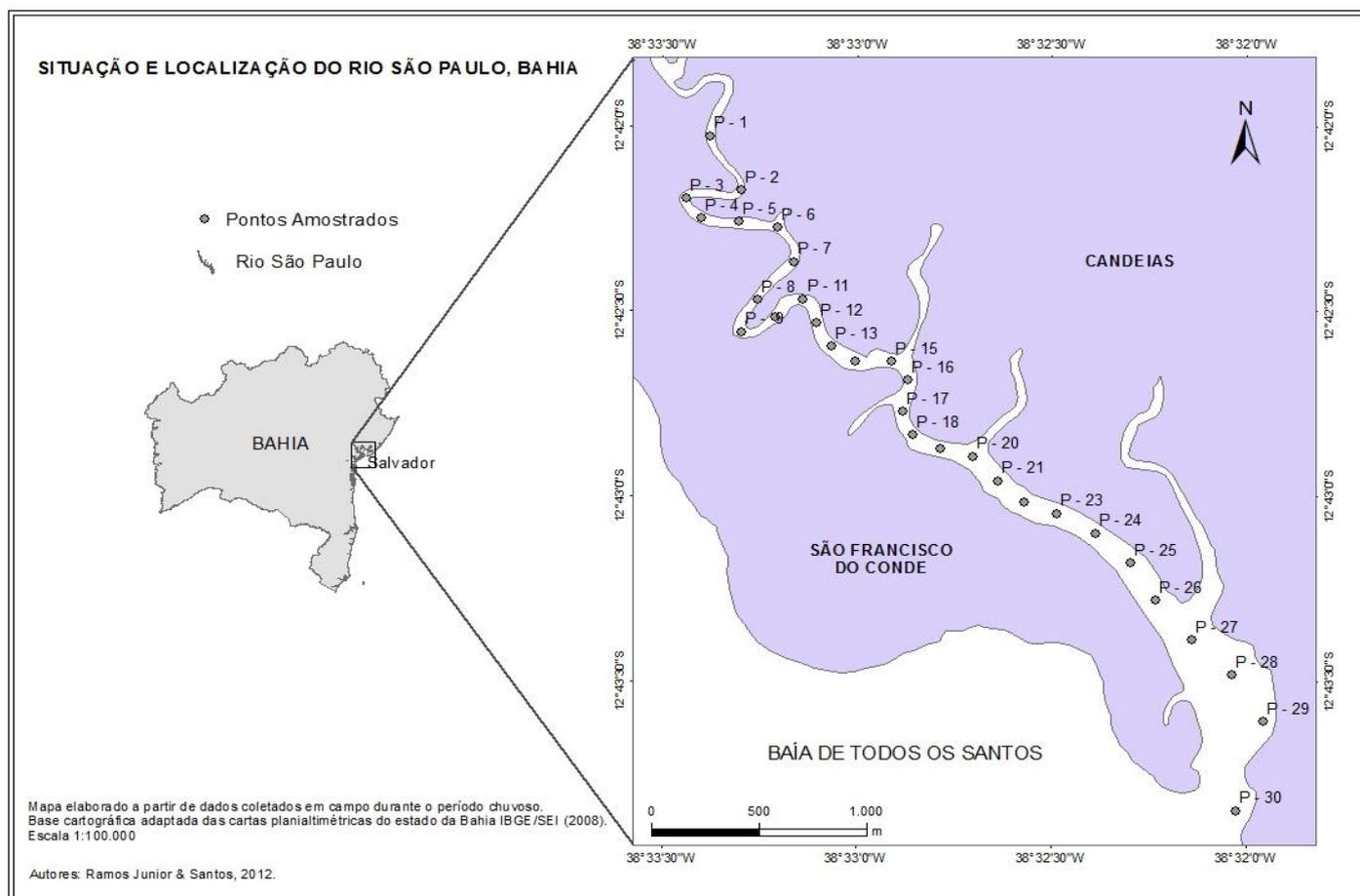


FIGURA 1. Mapa de situação e localização do rio São Paulo, Candeias, Bahia, com os 30 pontos amostrados.

A caracterização hidrogeológica para os terrenos em estudo demonstra que dois domínios podem ser individualizados para a referida região: o domínio dos sedimentos recentes, que envolve os aluviões e coluviões, com permeabilidade média elevada, abundante alimentação e espessura de até dez metros; e o macro domínio das rochas sedimentares cretáceas, subdividido em domínio das formações Barreiras, Marizal, São Sebastião e Ilhas, que apresenta uma permeabilidade variável de média a alta, recarga abundante, fluxo rápido e espessura de até 100 m, 300 m e 500 m, respectivamente (Bahia, 1994).

O clima da área em estudo é do tipo úmido, caracterizado pela constante umidade, sem uma estação seca bem definida com a precipitação

em torno de 300 mm/mês entre abril a julho. Já entre os meses de janeiro, fevereiro e março as chuvas são menos intensas, com uma precipitação que fica em torno de 125 mm/mês. A temperatura média anual fica em torno de 25 °C (Kirimurê, 2011).

Entre as principais atividades econômicas desenvolvidas nesta região podem-se destacar as atividades industriais. São exemplos de complexos industriais a Refinaria Landulfo Alves de Mataripe – Complexo petrolífero, Fábricas de Asfalto, o Pólo petroquímico de Camaçari. Já foram registrados casos de derrames de óleo decorrentes de vazamentos, além de contribuições industriais e efluentes domésticos dos municípios em torno da região (Jesus, 2011).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem

Foi realizado um planejamento prévio ao processo amostral, com a finalidade de dispor

dos materiais a serem utilizados, sendo efetuado em diferentes etapas:

Inicialmente houve a lavagem e a descontaminação das vidrarias e dos frascos de polietileno a serem utilizados, seguindo a orientação do Guia e Preservação de amostras de água (São Paulo, 1988) e do APHA (1995) onde todos os materiais foram deixados no banho com detergente a 5% por 24h, posteriormente enxaguados com água destilada, concluindo assim o processo de limpeza. Para descontaminação, os materiais foram deixados no banho com HCl a 10%, posteriormente enxaguadas 3 vezes com água destilada e 3 vezes com água deionizada, finalizando a descontaminação.

Elaboração de uma ficha de campo contendo: local, coordenadas geográficas (UTM), data, hora e resultados dos parâmetros considerados não conservativos, temperatura (°C), salinidade, potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxi-redução (mV), condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$), oxigênio dissolvido (mg/L), turbidez (NTU), oxigênio dissolvido saturado (%), cloreto (mg/L) e sólidos totais dissolvidos (STD).

O equipamento utilizado para determinação dos parâmetros considerados não conservativos (sonda multiparâmetro / Manta 2) foi devidamente verificado e calibrado seguindo as especificações da Eureka Environmental Engineering, 2008.

Para definição e análise do local a ser amostrado, inicialmente foram utilizados fotografias, imagens de satélites, além de mapas topográficos e hidrológicos e levantamento de bibliografias básicas e específicas sobre a região do Rio São Paulo, BA. Além do mais, foram consultados trabalhos de diagnósticos e monitoramento da região com ênfase em qualidade ambiental, em bibliotecas da UFBA e com pesquisadores ligados à área, porém a escolha dos trinta pontos foi realmente definida em campo, levando em consideração as condições de navegabilidade do rio São Paulo e, sobretudo, de áreas que representam as influências urbanas e industriais, permitindo uma melhor avaliação da qualidade ambiental das águas.

O processo de amostragem foi realizado em duas campanhas englobando os meses de janeiro/2011(seco) e maio/2011 (chuvoso), sempre na preamar.

Foram coletadas amostras em 30 pontos, ao longo do rio São Paulo (Fig. 1) com análises pontuais dos parâmetros não-conservativos medidos *in situ*, onde em cada ponto foi coletado uma amostra de 500 mL de água tomada por imersão dos frascos de polietileno devidamente etiquetados à aproximadamente 20 cm da superfície.

Para locomoção de um ponto de amostragem para outro, no interior do rio, foi utilizado um barco motorizado. Além do mais, as coordenadas de cada ponto amostral foram obtidas utilizando um GPS (Global Positioning System) da marca GARMIM, com precisão de 10 m, que também auxiliou na definição dos intervalos entre os pontos.

Todas as amostras coletadas foram devidamente identificadas, acidificadas com 1 mL ácido nítrico (HNO_3), acondicionadas em uma caixa térmica com gelo e conduzidas ao laboratório do Departamento de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFBA para a determinação dos seguintes metais pesados: Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Zinco (Zn), Níquel (Ni) e Alumínio (Al).

Análises químicas

No laboratório, foram utilizadas as técnicas mais difundidas, cientificamente, para determinação de metais pesados, englobando técnicas para tratamentos preliminares de amostras, conforme descrito em APHA (1995).

Após retirar as amostras do refrigerador, efetuou-se o processo de filtração por bomba a vácuo e em seguida o processo de digestão para liberação dos metais supracitados na forma atômica ou iônica. Para o processo de digestão, uma alíquota de 100 mL da amostra bruta foi transferida para um béquer de teflon de 200 mL e, em capela de exaustão adicionou-se 5 mL de HNO_3 65% P.A. Esta amostra foi submetida a aquecimento inferior a 70° C, em placa de aquecimento, por 3 horas.

Após resfriamento, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL (descontaminados) e levados a volume com água ultra pura. Estas foram transferidas para frascos de polietileno devidamente etiquetados, e encaminhadas para análise.

Os padrões para obtenção das curvas analíticas foram preparados utilizando água do

mar sintética, preparada no próprio laboratório, conforme Tabela 1, de forma a representar a salinidade encontrada nas amostras e corrigir interferências de matriz na análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para o

controle de qualidade dos resultados analíticos, um terço das amostras foi duplicado e leituras de brancos e padrões de controle da calibração do instrumento foram realizadas.

TABELA 1. Composição da água do mar sintética, referência ASTM D1141-90

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (g/L)
NaCl	24,53
MgCl₂	5,2
Na₂SO₄	4,09
CaCl₂	1,16
KCl	0,695
NaHCO₃	0,201
KBr	0,101
H₃BO₃	0,027
SrCl₂	0,025
NaF	0,003

Segundo Nolte (2003), o ICP OES possui boa sensibilidade, faz medições precisas e exatas, proporcionando baixos limites de detecção (LDs), sendo essas características essenciais para a obtenção de resultados satisfatórios nas determinações analíticas efetuadas.

Integração dos dados

Após a determinação dos metais pesados e obtenção dos dados, os mesmos foram integrados aos parâmetros físico-químicos e comparados com os valores de referência estabelecidos pelos principais órgãos vigentes, e demais trabalhos desenvolvidos na mesma área, resultando em diferentes etapas de desenvolvimento:

- Tabulação dos dados em planilhas utilizando-se o software Microsoft Excel, versão 2010;
- Enquadramento dos corpos d'água;
- Verificação das diferenças significativas entre os períodos

estudados (seco/chuvoso), realizando a comparação entre as médias (ou medianas), através do software Graph Pad Instat_[DATASET.1SD] (1998);

- Elaboração dos Box-plots no Microsoft Excel, versão 2010, a partir dos dados obtidos no Graph Pad Instat_[DATASET.1SD];
- Realização de análise multivariada empregando a Análise de Componentes Principais (PCA), que permite hierarquizar os fatores responsáveis pela variância dos dados e sintetizar as principais tendências através da sua representação gráfica em um número reduzido de planos fatoriais (componentes ou eixos), através do software STATISTICA 7.0; (Statistica, 2004).
- Exportação da matriz de dados para o software ArcGIS 9.3, definição dos

semivariogramas e confecção dos mapas por Krigagem Ordinária;

- Interpretação e descrição dos resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A salinidade é definida como a quantidade total de sais inorgânicos dissolvidos contidos na água do mar, quando todos os brometos e iodetos são trocados por uma quantidade equivalente de óxidos, e toda matéria orgânica oxidada (Chester,1990 ; Silva, 2004).

Veiga (2003) revela que o aumento da salinidade dos corpos d'água leva a uma competição entre cátions dissolvidos e íons metálicos adsorvidos, e resulta em uma parcial substituição dos íons metálicos. Foi demonstrado que o decréscimo na concentração de íons metálicos, na interface rio-mar, é causado por processos de misturas das partículas do rio poluído com sedimentos marinhos, mais do que pela solubilização ou desabsorção.

A Resolução 375/05 do CONAMA (Brasil, 2005) dispõe sobre as diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, e classifica as águas do território brasileiro, de acordo com sua salinidade na qual define que águas com salinidade superior 0,5‰

e inferior a 30‰ são classificadas como águas salobras.

Os valores registrados para salinidade variaram de 9,50 a 30,10 ‰ nos dois períodos analisados, classificando as águas do rio São Paulo como salobras e enquadrando-as na classe 2 de acordo com a Resolução citada, possibilitando a comparação e descrição dos demais parâmetros.

O pH é a expressão numérica da acidez ou da alcalinidade relativa de um sistema aquoso, e se refere à atividade dos íons hidrogênio (H⁺) e hidroxila (OH⁻) em escala logarítmica; desse modo, a variação de uma unidade de pH representa um aumento ou diminuição de dez vezes da concentração dos íons hidrogênio (Carvalho,1995).

Os valores de pH da água do rio São Paulo oscilaram de 6,9 a 8,1 entre os dois períodos analisados, estando dentro da faixa referenciada pela Resolução 357/05 do CONAMA (Fig. 2). É possível verificar uma maior alcalinidade a jusante do rio.

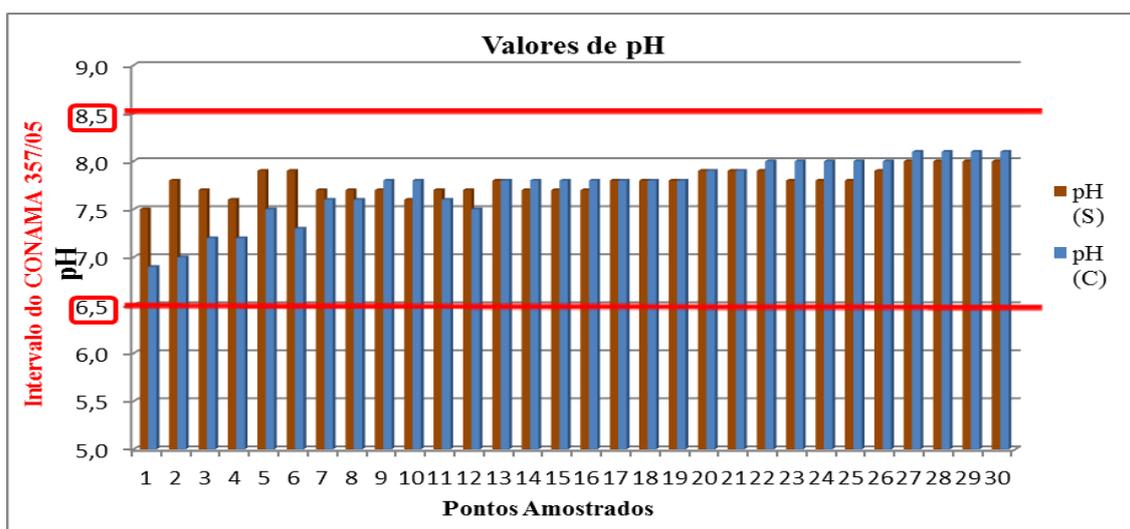


FIGURA 2. Valores de pH nos períodos seco (S) e chuvoso (C), com valor de referência do CONAMA, ao longo dos 30 pontos amostrados.

Segundo Silva (2004), as medições de pH são importantes em estudos ambientais envolvendo as águas naturais. O pH, por

exemplo, é importante na geoquímica do sistema CO₂, e atua como indicador dos processos envolvendo a produção e a respiração

biológica no equilíbrio ácido-base. As taxas das reações químicas são também dependentes do pH, que é também uma variável importante para descrever a especiação dos metais em sistemas aquáticos.

As perdas dos níveis naturais de oxigênio dissolvido em um corpo hídrico são atribuídas ao consumo pela decomposição da matéria orgânica (oxidação), perda para atmosfera,

respiração dos organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos (Bahia, 2000).

Os valores registrados para oxigênio dissolvido nas águas estudadas nos dois períodos amostrais foram superiores a 4 mg/L O₂, estando todos os pontos amostrais dentro do limite estabelecido pela Resolução 357/05 do CONAMA (Fig. 3).

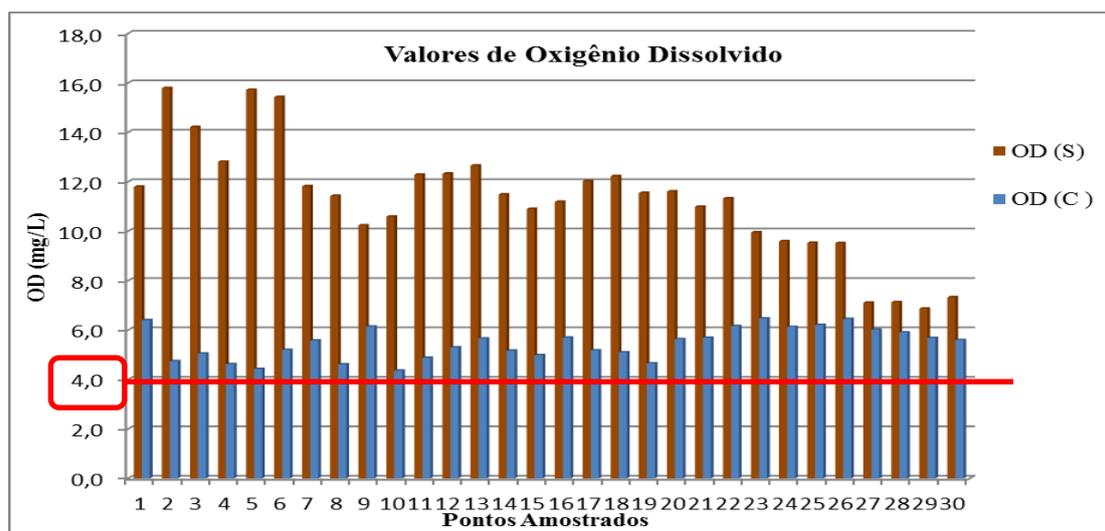


FIGURA 3. Valores de Oxigênio Dissolvido nos períodos (S) e (C), com valor de referência do CONAMA, ao longo dos 30 pontos amostrados.

A análise de teor de oxigênio dissolvido pode fornecer informações a respeito da forma de degradação da matéria orgânica presente na água, determinando se o processo é aeróbico ou anaeróbico. Isto é de grande importância, uma vez que os produtos obtidos por degradação aeróbica são inócuos, enquanto que a degradação por processo anaeróbico, além de ser mais lenta, gera compostos mais nocivos, como gás sulfídrico e metano (Oliveira, 2000). A Resolução 357/05 do CONAMA (Brasil, 2005) não estabelece limite para os demais parâmetros amostrados em águas superficiais salobras, classe 2. As temperaturas registradas entre os pontos amostrais no período seco e chuvoso com máxima de 29, 97°C, nas águas no rio São Paulo se assemelha com valores obtidos por Bahia (2002), Carvalho (2007) e Milazzo (2011) ao estudarem a mesma área. A temperatura influencia os processos biológicos, reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água e também outros processos, como solubilidade dos gases dissolvidos. A

solubilidade dos gases decresce e a dos sais cresce com o aumento da temperatura da água, enquanto a maior parte dos organismos possui faixas determinadas de temperatura adequadas para sua reprodução (Britto, 2003). A temperatura no período seco é superior ao período chuvoso na área estudada. Turbidez é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar certa quantidade de água, conferindo-lhe uma aparência turva. A turbidez ocorre devido à presença de sólidos em suspensão, que pode ser de origem natural, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) ou antropogênica (despejos domésticos e industriais, microrganismos e erosão) (Sperling, 1996; São Paulo, 2003). O resultado médio de turbidez foi de 7,84 NTU no período seco e 14,29 NTU no período chuvoso (Fig. 4), sendo superior aos resultados obtidos por Bahia (2002) de 6,3 NTU e Carvalho (2007) de 7,6 NTU, ao estudarem a mesma região. Cabe ressaltar que no período chuvoso obteve-se uma maior turbidez por conta do aumento dos

índices pluviométricos e por consequência maiores taxas de lixiviação. O resultado acima de 10 NTU pode interferir no processo de fotossíntese, pois dificulta a passagem da luz solar (Batalha & Parlato, 1977). O ORP (Potencial de oxi-redução) expressa a capacidade intrínseca de espécies químicas presentes em uma solução de agir como agentes oxidantes ou redutores de outras espécies químicas (Romanoski & Benabou, 2003). Os resultados encontrados para ORP nas águas do rio São Paulo, com valor máximo de

98,0 mV entre os dois períodos estudados (Fig. 4), apresentam um decréscimo nesse potencial à medida que tende para a desembocadura do rio, onde aumenta a alcalinidade, demonstrando uma forte interação com o pH. O ORP é um parâmetro muito importante na delimitação das condições de oxi-redução do meio, pois uma boa parte das reações observadas na natureza (25°C e atm de pressão) envolvem processos de oxidação e redução. Para valores positivos de potencial redox o ambiente é oxidante (Santos Júnior, 2005).

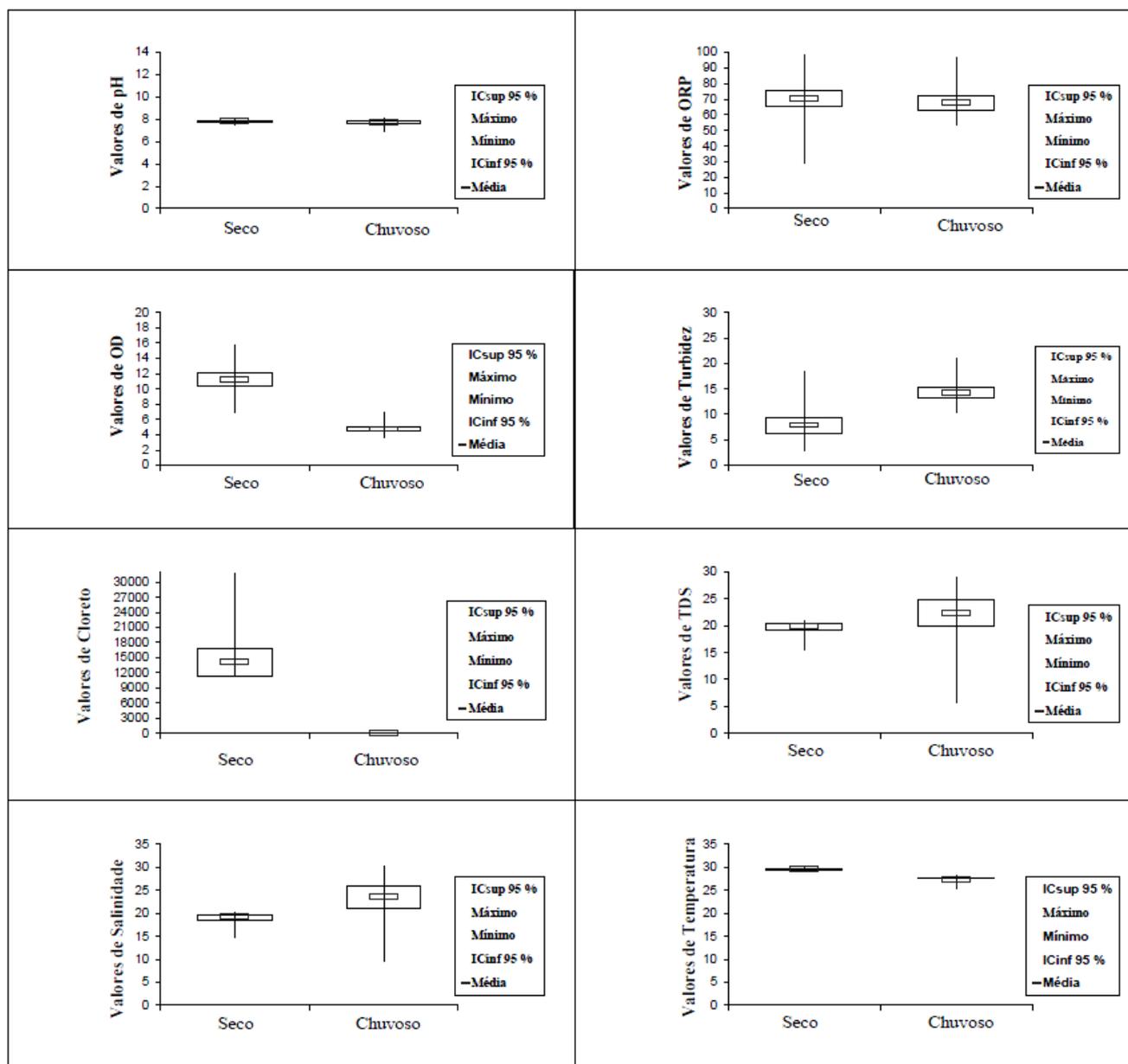


FIGURA 4. Box-plots com valores médios de pH, ORP (mV), OD (mg/L), Turbidez (NTU), Cloreto (mg/L), TDS (mg/L), Salinidade (%) e Temperatura (°C), nos períodos seco e chuvoso.

Os cloretos ocorrem em todas as águas naturais e podem ser resultado do contato da

água com depósitos minerais e com a água do mar, da poluição por esgotos (domésticos e

industriais) ou do retorno de águas utilizadas em irrigação agrícola. Em geral, quantidades razoáveis não são prejudiciais à saúde, mas transmitem à água um sabor salgado, repulsivo (Tucci, 2001). O aumento do teor de cloretos na água indica a presença de esgotos, por causa da excreção do cloreto na urina, ou por despejos industriais, acelerando os processos de corrosão em tubulações de aço e de alumínio, além de alterar o sabor da água (Philippi et al., 2004). Os valores de cloreto encontrados nas águas do rio São Paulo, com concentração média de 14.062,00 mg/L no período seco (Fig. 4), quando confrontados com valores obtidos por Bahia (2002), com média de 15.131,50 mg/L se apresentam bastante próximos. Os maiores valores foram encontrados próximos à zona estuarina. Já no período chuvoso, os valores foram extremamente inferiores, podendo ser atribuídos às taxas de diluição ocasionadas pelos elevados índices pluviométricos.

Os valores encontrados para TDS nos pontos amostrais ao longo do rio São Paulo, com máximas de 20,80 mg/L no período seco e 29,10 mg/L no período chuvoso (Fig. 4), permitem inferir a condutividade já que ambos estão relacionados. A condutividade depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. À

medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (São Paulo, 2003).

Para as variáveis pH ($p=0,9233$) e ORP ($p>0,4505$), os resultados do teste não paramétrico de Mann-Whitney e teste t, respectivamente, indicaram não haver diferença significativa entre os dois períodos analisados. Contudo, para as outras variáveis os resultados foram significativos ou extremamente significativos indicando elevada diferença entre o período seco e chuvoso (Fig. 4).

Em relação aos metais pesados Pb, Cd, Zn, Cr e Ni, todos ficaram abaixo do limite de detecção do método ou foram associados a um erro superior a 20% (Tabela 2), se assemelhando aos resultados referenciados por Bahia (2002) e Carvalho (2007) ao estudarem os mesmos metais nas águas do rio São Paulo, com exceção do Ni.

Já o Al nos dois períodos analisados apresentou altas concentrações com um erro muito baixo, tendo sua concentração máxima de 20,76 mg/L muito acima do permitido (0,1 mg/L) pela Resolução do CONAMA 357, para águas salobras, classe 2. Altas concentrações de Al foram também encontradas por Milazzo (2011) tanto nas águas quanto sedimentos do rio São Paulo, evidenciando a presença do metal no meio.

Tabela 2. Metais pesados analisados com respectivos limites de detecção do método (LDM).

Metal	Cu	Al	Cr	Zn	Pb	Ni	Cd
LDM	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,05 mg/L	0,01 mg/L	0,02 mg/L	0,01 mg/L	0,01 mg/L

Houve uma diferença extremamente significativa para o Al entre o período seco e o período chuvoso nas águas do rio São Paulo (Figs. 5 e 6) corroborado pelo teste t, ao comparar suas concentrações médias. No período chuvoso existe uma menor concentração do metal pesado, no qual podemos atribuir as altas taxas de lixiviação caracterizadas pelos maiores índices pluviométricos do período. A utilização da

geoestatística (Figs. 5 e 6) permitiu verificar a tendência da distribuição espacial do Al nos períodos analisados, demonstrando um aumento das concentrações tendendo à desembocadura onde o meio se torna mais alcalino. Entretanto, os valores de pH não explicam o aumento das concentrações de Al, uma vez que a acidez aumenta a solubilidade do metal, possibilitando o aumento de suas concentrações, de acordo com Mendes & Oliveira (2004).

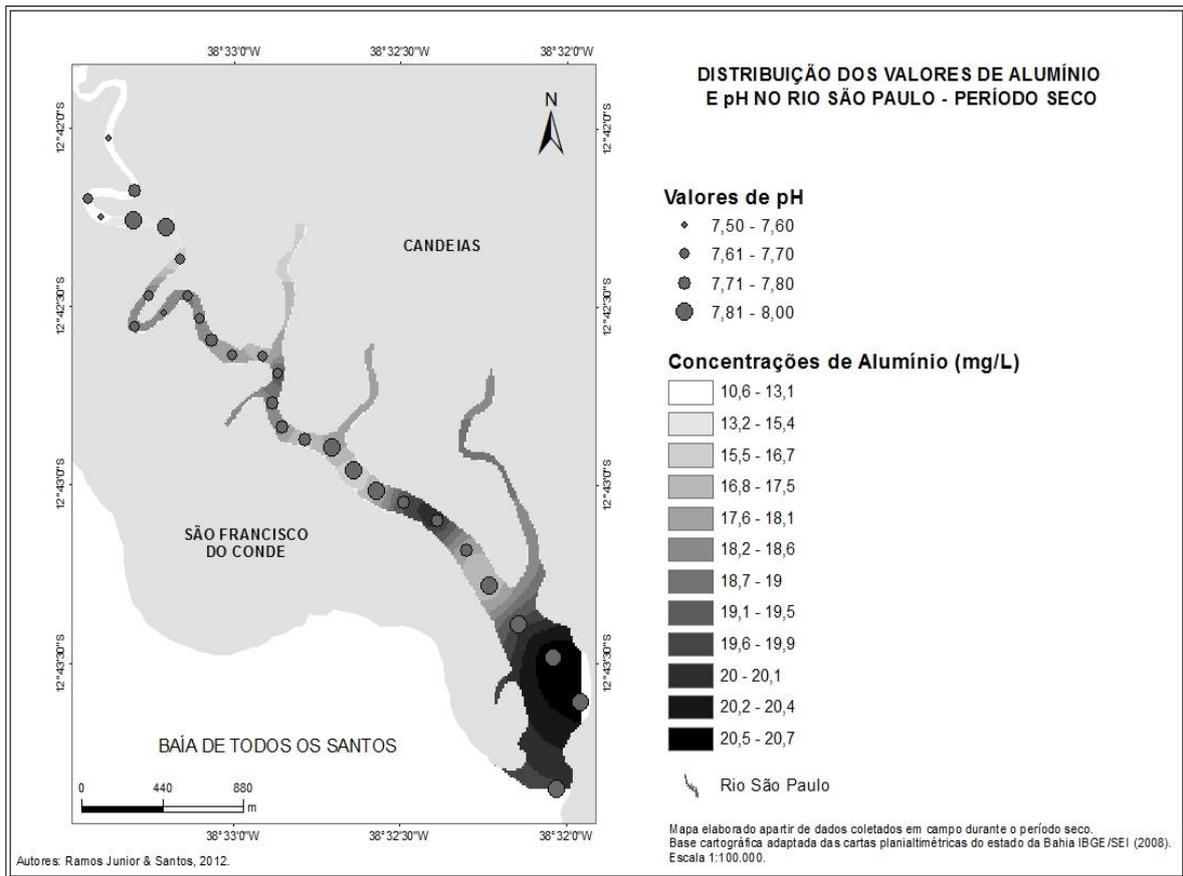


Figura 5. Distribuição dos valores de Alumínio e pH no rio São Paulo, no período seco.

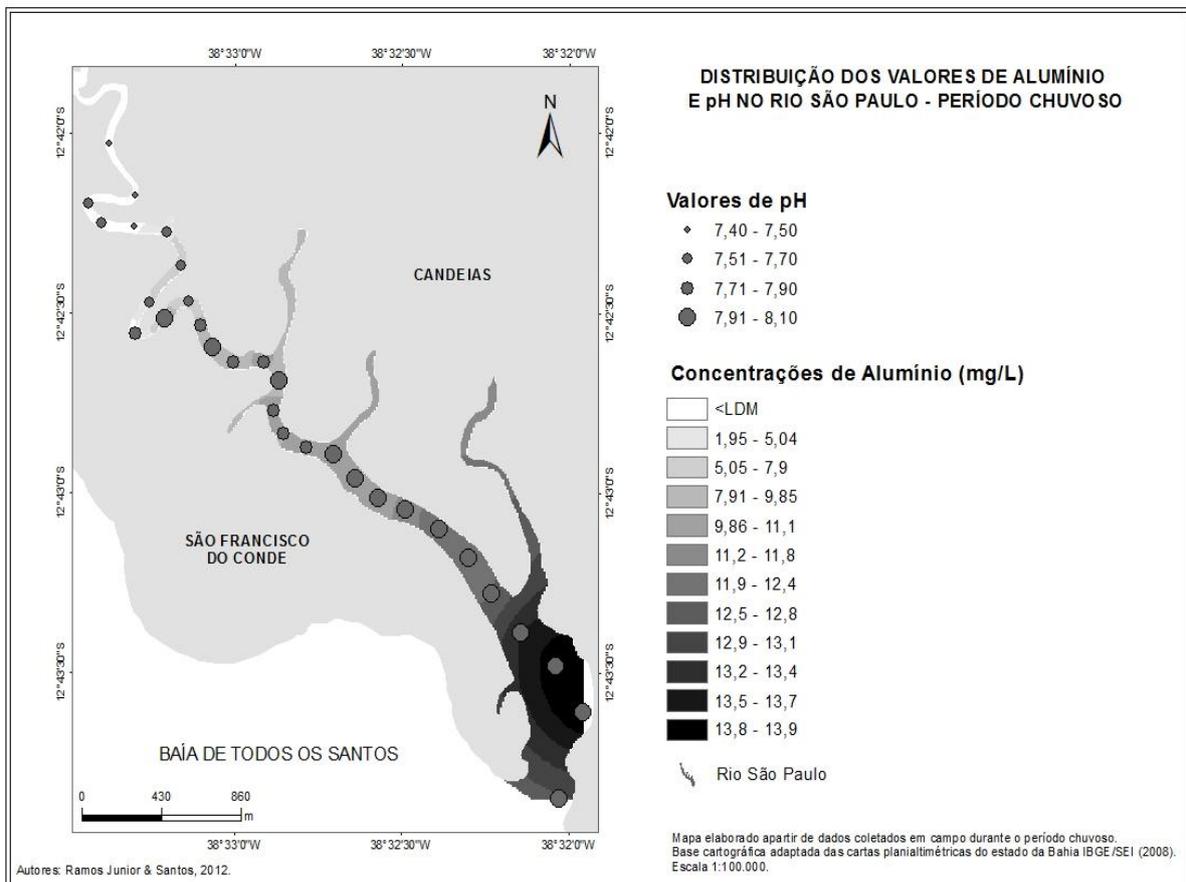


Figura 6. Distribuição dos valores de Alumínio e pH no rio São Paulo, no período chuvoso.

A presença de elementos potencialmente tóxicos é responsável por efeitos adversos sobre o ambiente, com repercussão na economia e na saúde pública. A introdução de metais nos sistemas aquáticos ocorre naturalmente através de processos geoquímicos devido ao intemperismo e a contribuição atribuída à atividade humana é um reflexo de sua ampla utilização pela indústria (Yabe et al., 1998).

Na região de influência do rio São Paulo, existe uma série de indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, onde é possível destacar a empresa Allog Alumínio Ltda, que pode ser citada como uma possível fonte de contaminação. Porém, infere-se que as altas concentrações encontradas de Al estejam

associadas aos argilominerais presentes nos sedimentos que, com a dinâmica do sistema de maré na interface rio-mar revolvem os sedimentos do fundo, disponibilizando-os na coluna d'água e justificando a tendência do aumento das concentrações voltada para a desembocadura do rio, conforme evidenciado por Moreira (2009).

Conforme a análise multivariada, os dois primeiros Componentes Principais explicaram 82,90 % da variância dos dados ambientais. O primeiro Componente Principal explicou 47,61 % da variância total dos dados, enquanto que o segundo Componente explicou 35,29 % da variância total dos dados (Figs. 7 e 8).

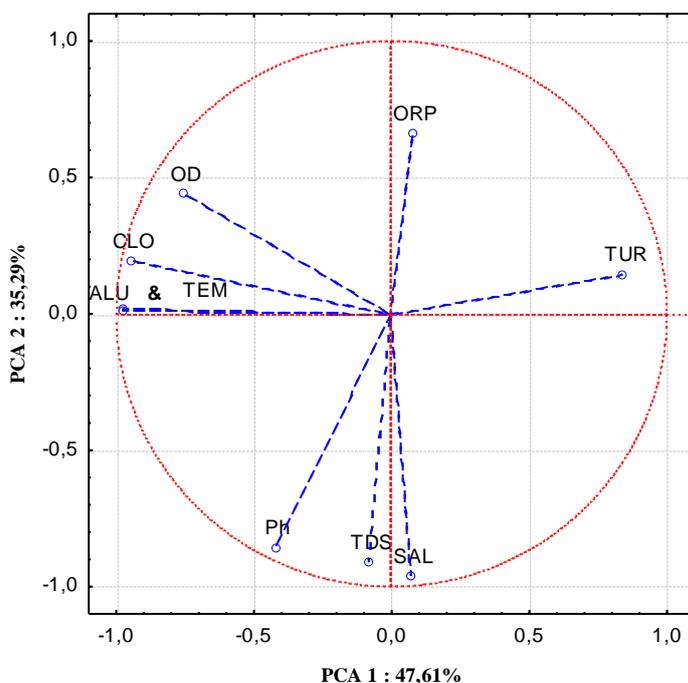


Figura 7. Análise dos Componentes Principais dos parâmetros físico-químicos e concentração de Alumínio no rio São Paulo, nos períodos seco e chuvoso.

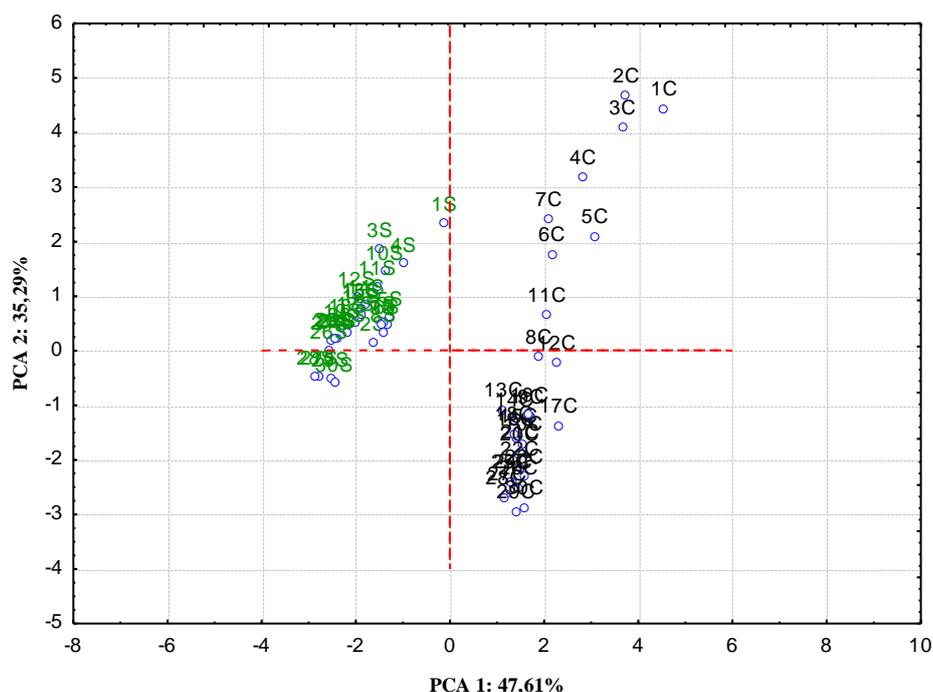


FIGURA 8. Análise das Componentes Principais dos pontos amostrados (casos) no rio São Paulo, nos períodos seco e chuvoso.

A separação espacial dos pontos amostrados foi consequência da variação temporal imposta pelas condições ambientais. Houve a formação de dois grupos distintos e bem característico, o primeiro englobando todos os pontos amostrados do período seco e o outro englobando todos os pontos do período chuvoso. O período considerado seco (em vermelho) esteve posicionado no lado esquerdo do diagrama de ordenação, onde foram

relacionadas com águas de maior temperatura (TEM), cloreto (CLO), oxigênio dissolvido (OD) e Alumínio (ALU). Já o período chuvoso, situaram-se no lado direito, sob influência de águas de maior potencial de oxi-redução (ORP) nos pontos a montante do rio São Paulo e de modo geral uma forte correlação negativa com pH, sólidos totais dissolvidos (TDS) e salinidade.

CONCLUSÃO

Considerando que a bacia hidrográfica do rio São Paulo é composta por ecossistemas abertos, que relacionam ambientes aquáticos distintos, ocorre trocas de nutrientes, energia e água. Onde tudo que ocorrer a montante do sistema influenciará a região a jusante, sejam atividades antropogênicas ou não.

Pode-se dizer que o ambiente é bastante dinâmico sendo influenciado principalmente pelas variações climáticas, além dos aspectos da geologia, geomorfologia, pedologia e vegetação.

Dessa forma é possível comprovar a existência de diferenças sazonais significativas nos parâmetros físico-químicos e metais analisados, sendo que o período seco

apresentou as maiores médias quando comparado ao período chuvoso.

O pH e o ORP, foram os únicos parâmetros que não tiveram diferenças significativas entre suas médias (ou medianas) entre os períodos analisados.

Existe de forma bem caracterizada uma variabilidade espacial dos parâmetros físico-químicos e do Al pelos pontos amostrados com uma tendência crescente a jusante do rio.

As concentrações de Al ficaram acima do permitido pela Resolução 357/05 do CONAMA, se tornando um risco ambiental. Sua origem está relacionada aos processos geoquímicos ocorridos na interface rio-mar.

Entretanto, o período seco foi caracterizado pelo predomínio de massa d'água com elevados valores de Al, temperatura, cloreto e oxigênio dissolvido. Já o período chuvoso foi caracterizado por maiores potenciais de oxidação e turbidez, estabelecendo correlação

negativa com a temperatura, sólidos totais dissolvidos, e pH.

Enfim, recomenda-se que outras pesquisas sejam também realizadas de forma sazonal, a fim de auxiliar na adoção de medidas mitigatórias, contribuindo para direcionar o ambiente a uma situação sustentável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. American Works Association, Water Pollution Control Federation. **Standard Methods for examination water and wastewater. 19.ed.** Washington, 1995.
2. BAHIA. Centro de estatística e informação. **Informações básicas dos municípios baianos:** Recôncavo Sul Salvador. Salvador, 1994.
3. BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte:** relatório técnico, avaliação ambiental. Salvador, 2º semestre 2000.
4. BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte:** relatório técnico, avaliação ambiental. Salvador, 2º semestre 2002.
5. BATALHA, B. L.; PARLATORE, A.C. **Controle da qualidade da água para consumo humano; bases conceituais e operacionais.** São Paulo, CETESB, 1977.
6. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res05/res35705.pdf>> Acessado em 06/07/2010.
7. BRITTO, C. R. **Caracterização geoquímica de substrato lamoso em zonas de manguezal da baía de Aratu – Bahia – Brasil: subsídios a um programa de monitoramento, caracterização e gestão ambiental de zonas de manguezal do estado da Bahia.** Salvador, 2003. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto de geociências, Universidade Federal da Bahia.
8. CARVALHO, I. G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos.** Salvador: Bureau, 1995.
9. CARVALHO, L. V. M. **Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do rio São Paulo- Região de Candeias – BA.** Salvador, 2007. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.
10. CHESTER, R. **Marine geochemistry.** London: Unwin Hyman, 1990.
11. ESRI, Arc Gis, versão 9.3, USA, 1999-2006.
12. EUREKA ENVIRONMENTAL ENGINEERING, Manta 2, USA, 2008.
13. GRAPHPAD INSTAT, versão 3.0, California, 1998.
14. HATJE, V. Speeding up HClExtractions by Employing Ultrasound Energy to Evaluate Trace Elements Bioavailability in Sediments. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Vol. 20, No. 5, 846-852, 2009.
15. IBGE/SEI. **Cartas Plani-Altimétricas do Estado da Bahia.** Escala 1:100.000. 2008.
16. JESUS, R. S. de. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliana* (GMELIN, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia.** 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia.
17. KENNISH, M. J. **Environmental Threats and Future of Estuaries.** Environmental Conservation. Cambridge University Press, V.29, 2002.
18. KIRIMURÊ – Instituto Kirimurê. **Baía de Todos os Santos.** Disponível em: <<http://www.btsinstitutokirimure.ufba.br/?p=4>>. Acesso em: 06 Jul. de 2011.

19. MENDES, B.; OLIVEIRA, J.F.S. **Qualidade da água para consumo humano**. Lidel- edições técnicas, Lda. Lisboa-Porto, 2004.
20. MENDIONDO, E. M., PERES, R., BENINI, R., OHNUMA, JR. Metodologia de cenários de planejamento para a recuperação ambiental de bacias urbanas. In: **XXI Congr. Latino Americano de Hidráulica**. São Pedro, 2004.
21. MICROSOFT OFICCE EXCEL, Microsoft Corporation, versão 2010, São Paulo, 2010.
22. MILAZZO, A. D. C. **Biodisponibilidade e bioconcentração sazonal (seco e chuvoso) de metais no estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**. 2011. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia.
23. MIRANDA, L.B. de CASTRO, B. M. de; KJERFVE, B. **Princípios de oceanografia física de estuários**. SÃO PAULO: EDUSP, 2002.
24. MOREIRA, D.A.C. **Concentração e transformação de elementos traços nas frações particulada, coloidal e verdadeiramente dissolvida de dois estuários do Rio de Janeiro. Brasil**. Niterói, 2009. Tese (Doutorando em geociências – Geoquímica Ambiental) Universidade Federal Fluminense.
25. NIZOLI, E. C.; LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. **Química Nova**, Vol. 32, No. 2, 365-372. 2009.
26. NOLTE, J.; **Emission Spectrometry, A practical Guide**, Willey- VCH: Weinheim, 2003, 267 p.
27. OLIVEIRA, O. M. C. de. **Diagnóstico geoambiental em zonas de manguezal da Baía de Camamu – BA**. 2000. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental), Universidade Federal Fluminense Niterói, RJ.
28. OTERO, O. M. F.; BARBOSA, R. M.; QUEIROZ, A. F. de S.; CASTRO, A. M.; MÂCEDO, B. L. F. **Valores de referência para metais traço nos sedimentos de manguezal da Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador UFBA, 2008. 300p.
29. PEKEY, H.; KARAKAS, D.; BAKOGLU, M.. Source apportionment of metals trace in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses. **Marine Pollution Bulletin**, 49.p. 809-818. 2004.
30. PHILIPPI, A. JR; ROMERO M. A.; BRUNA, G. C. **Curso de gestão ambiental**. Barueri, SP: Manole, 2004.
31. QUEIROZ, A. F DE S.; CELINO, J. J. **Avaliação de ambientes na Baía de Todos Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador UFBA, 2008. 300 p.
32. RAMOS JUNIOR, A.B.S; SANTOS, R.A. **Mapa de situação e localização do rio São Paulo, Candeias, Bahia, com os 30 pontos amostrados**. Salvador UFBA, 2012.
33. RODRIGUES, L. L.; FARRAPEIRA, C.M.R. **Percepção e Educação ambiental sobre o ecossistema manguezal incrementando as disciplinas de ciências e biologia em escola pública do Recife-PE**. Investigação em Ensino de Ciências. V13 (1), PP. 79 – 93, 2008.
34. RODRIGUEZ, M. P. **Avaliação da qualidade da água da bacia do Alto Jacaré – Guaçu/SP (Ribeirão do Feijão e Rio Monjolinho) através de variáveis Físicas, Químicas e Biológicas – SP**. 2001. Tese de doutorado (Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo.
35. ROMANOSKI, M; BENABOU, J. E. **Química**. São Paulo: Atual, 2003.
36. SANTOS JÚNIOR, W. S. de. **Estudos geoquímicos em sedimentos de manguezal, como indicadores de impactos ambientais na região petrolífera de São Francisco do Conde – BA**. Salvador, 2005. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.
37. SÃO PAULO (Estado). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo, 1988.
38. SÃO PAULO. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo de 2002**. São Paulo: Secretaria de Estado e Meio Ambiente, 2003. 2 v.

39. SILVA, C. A. R. **Análises físico-químicas de sistemas marginais marinhos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.
40. SPERLING, V. M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Vol.: 1 e 2. Belo Horizonte: UFMG, 1996.243p.
41. STATISTICA, StatSoft, Inc, versão 7.0, USA, 2004.
42. TUCCI, C.E.M. **Hidrologia: ciência e aplicação**, 2º ed. Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS : ABRH. 2001.1001p.
43. TUNDISI, J. G. **Águas século XXI; Enfrentando a escassez**. Editora Rima. Vol. 8. 2003.
44. VEIGA, G. I., **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos/Bahia**. Macaé, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração), Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense.
45. YABE, Maria Josefa Santos; OLIVEIRA, Elisabeth de. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 21, n. 5, Oct. 1998.

*Manuscrito recebido em: 01 de março de 2012
Revisado e Aceito em: 26 de outubro de 2012*