

## CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS

Alexandre Dacorso Daltro MILAZZO<sup>1\*</sup>  
Mariana Cruz RIOS<sup>2</sup>  
Olga Maria Fragueiro OTERO<sup>3</sup>  
Manoel Jerônimo Moreira da CRUZ<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Mestrando em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, - IGEO-UFBA. E-mail: alexandre.milazzo@ufba.br

<sup>2</sup> Graduada em Oceanografia, IGEO-UFBA. E-mail: mariana.rios@hotmail.com

<sup>3</sup> Doutora em Geologia. Professora Adjunto do Departamento de Geoquímica, IGEO-UFBA. E-mail: olgaotero@ufba.br

<sup>4</sup> Doutor em Geologia. Professor Associado III, IGEO-UFBA. E-mail: jeronimo@ufba.br.

**RESUMO.** As atividades antrópicas vêm cada vez mais a causar danos aos ambientes naturais. Um importante ambiente que tem sofrido com essas agressões são os estuários ao longo do litoral brasileiro. Por conta disso o estudo da qualidade dessas áreas se faz necessário para que se possa tentar algumas medidas de recuperação. O presente trabalho estudou as concentrações totais e parciais de metais (Fe, Zn, Mn e Cu) e também variáveis físico-químicas pH, Eh, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido nas águas superficiais do estuário do rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos. Alguns resultados encontrados, 0,25 mg L<sup>-1</sup> para Mn na fração total e 0,12 mg L<sup>-1</sup> para Cu na fração dissolvida, mostraram que o estuário se encontra num estado que requer a atenção e o monitoramento da área para que as concentrações encontradas não venham a aumentar e causar sérios danos a este ecossistema.

**Palavras chave:** Atividades antrópicas, metais, estuário.

**ABSTRACT.** *Metal concentration in surface waters of the São Paulo river, Todos os Santos Bay. Human activities are increasingly causing damage to natural environments. One important environment that has suffered from these attacks are the estuaries along the Brazilian coast. Because of this the study of the quality of these areas is necessary so that we can try some recovery measures. This paper studied the total and partial concentrations of metals (Fe, Zn, Mn and Cu) and physico-chemical variables pH, Eh, temperature, salinity and dissolved oxygen in surface waters of the estuary of the river São Paulo, located in the Todos os Santos Bay. Some results, 0.25 mg L<sup>-1</sup> for Mn in the total and 0.12 mg L<sup>-1</sup> for Cu in the dissolved fraction showed that the estuary is in a state that requires the attention and monitoring the area for the concentrations found will not increase and cause serious damage to this ecosystem.*

**Keywords:** Human activities, Metals, Estuaries.

### INTRODUÇÃO

A Baía de Todos os Santos é uma região que abriga diversos ecossistemas onde podemos encontrar uma biodiversidade de fauna e flora associadas, mas também é uma região com inúmeras atividades industriais. Essas atividades acarretam valores econômicos para a sociedade, em contrapartida vem contribuindo para a deterioração do ambiente (QUEIROZ; CELINO, 2008). Essa degradação pode causar prejuízos diretos para toda a biota dessa região e de regiões próximas, atingindo direta ou indiretamente os seres humanos.

Nessa baía encontra-se o estuário do rio São Paulo, local onde ocorre um importantíssimo ecossistema que sofre com as atividades antrópicas, o manguezal (CARVALHO, 2007). Os manguezais são ecossistemas localizados em regiões de zonas costeiras que servem de transição entre os ambientes terrestres e marinhos (RODRIGUES; FARRAPEIRA, 2008),

situação que favorece grandes variações de pH e Eh e também proporcionam condições permanentemente redutoras para os sedimentos (MASUTTI et al, 2000). Possui uma vegetação com poucas espécies, mas caracteriza-se por uma área de grande produtividade primária devido ao acúmulo de matéria orgânica, fazendo com que seja um respeitável segmento da cadeia alimentar (RODRIGUES; FARRAPEIRA, 2008).

A biodiversidade de fauna dos manguezais também é bastante importante. Nesse ecossistema se alimentam e reproduzem aves, peixes, moluscos e crustáceos, sendo que muitos animais são recursos pesqueiros indispensáveis para as populações próximas a essas localidades (CARVALHO, 2007).

Neste ecossistema encontram-se elementos químicos que são de extrema importância para a manutenção de condições favoráveis para os meios bióticos e abióticos, os metais. Elementos que são bons condutores de eletricidade, com alta densidade e que em concentrações ideais

contribuem para atividades de vários organismos (PEKEY et al, 2004). Além de já se encontrarem naturalmente no ambiente esses elementos também podem ser introduzidos antropicamente, o que pode modificar as concentrações naturais, acarretando sérios problemas ao ecossistema (COSTA, 2007). O conhecimento do comportamento destes metais de acordo com suas características e essencialidade a matéria viva é de muita relevância. Sendo necessários estudos para estes elementos e suas implicações aos ecossistemas.

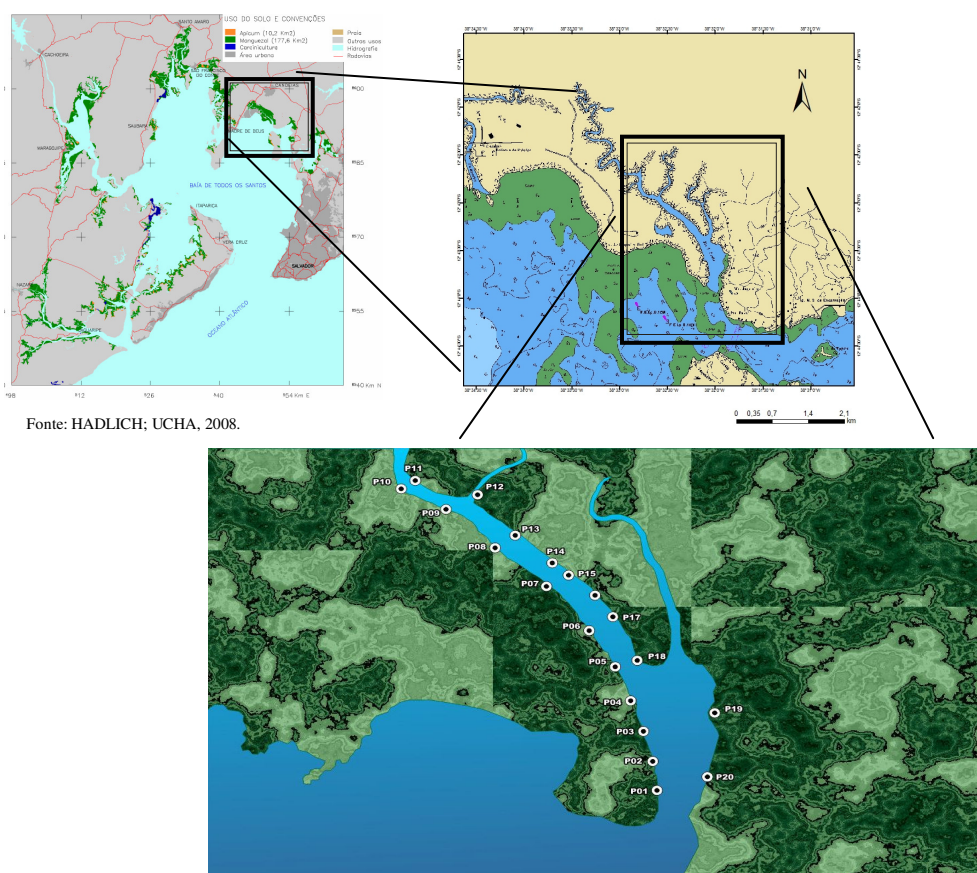
O constante crescimento das atividades antrópicas nas localidades próximas ao estuário do rio São Paulo tem feito com que uma série de resíduos, tanto de indústrias, quanto das residências das população ribeirinha cheguem as águas deste estuário, o que provoca alterações das condições naturais da localidade (QUEIROZ; CELINO, 2008).

Uma das formas de estudar esses metais é verificar as concentrações nas águas superficiais no ambiente que se encontram. Com as concentrações pode-se ter uma determinada avaliação da qualidade do ecossistema estudado e assim possibilitar, com um certo grau de confiança, emitir afirmações sobre tal ecossistema (VINCENTE-MARTEORELL et al, 2009).

Com os fatos apresentados acima este presente artigo tem por objetivos estimar a concentração de metais (Zn, Cu, Mn e Fe) nas águas superficiais em diferentes pontos do estuário do rio São Paulo, assim como realizar a medição das variáveis físico-químicas e determinação de fósforo total. Tais resultados serão comparados aos limites máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 de 2005 afim de que se possa verificar a qualidade deste ecossistema.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras das águas superficiais do estuário do rio São Paulo foram coletadas em 20 diferentes pontos, 10 em cada margem, na região da desembocadura do rio. Duas alíquotas foram amostradas, uma contendo 500 mL e outra contendo 200 mL. As coletas foram feitas com o auxílio de um barco a motor e as coordenadas dos pontos amostrais foram obtidas utilizando-se de um aparelho Global Position System (GPS), os pontos amostrais foram selecionados levando em consideração a presença de residências próxima às margens do estuário e podem ser observados na figura 1.



Fonte: HADLICH; UCHA, 2008.

**Figura 1.** Localização da área de estudo na Baía de Todos os Santos e dos pontos amostrais no rio São Paulo.

As amostras das águas foram acondicionadas em frascos devidamente pré-limpados e submetidas a temperaturas em torno de 0° C, em caixa térmica com gelo, até a chegada ao laboratório seguindo-se a metodologia descrita por VINCENTE-MARTORELL et al, 2009.

Em laboratório as amostras de água foram acidificadas com HNO<sub>3</sub>, seguindo um padrão de 10% em relação ao volume total de cada amostra (CARVALHO, 2007).

Uma alíquota de água contendo 200 mL foi utilizada para análises dos metais na fração total e outra amostra contendo 500 mL para análises na fração dissolvida e para a determinação de fósforo. Em cada um desses pontos também foram realizadas análises de variáveis não conservativas pH, Eh, e temperatura utilizando o pHmetro/mV HandyLab1, Schott Glaswerke Mainz; salinidade utilizando refratômetro portátil Atogo S/Mill-E e oxigênio dissolvido (O.D.) com auxílio de medidor micro-processado portátil, com precisão de +/- 0,05%.

As análises químicas de digestão dos íons metálicos totais e na fração dissolvida foram realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), no Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) localizados no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia e seguiram a metodologia da ASTM (1992), que consiste nos procedimentos a serem realizados para análises em águas.

A leitura dos metais foi feita num Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS), marca VARIAN, modelo AA 220FS e corretor de fundo com lâmpada de deutério.

As análises de fósforo total foram realizadas seguindo a metodologia de Grasshoff (1983) e a leitura feita por determinação espectrofotométrica em 880nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Variáveis não conservativas

Na tabela 1 podem ser observadas as médias dos valores relacionados a pH, Eh, Temperatura, Salinidade e O. D. nas águas superficiais do estuário do rio São Paulo.

**Tabela 1.** Média e desvio padrão (SD) das variáveis físico-químicas das águas superficiais do estuário do rio São Paulo.

Variável	pH	Eh	Temperatura °C	Salinidade	Oxigênio Dissolvido mg L <sup>-1</sup>
Média	7,53	-38,9	32,7	37,6	4,5
SD	0,27	9,11	1,11	1,22	0,7

Tais resultados mostram que a única variável que se encontra fora dos limites da Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005) é o O. D. A resolução estabelece que para esses tipos de ambientes o valor não deve ser inferior a 6 mg L<sup>-1</sup>. As outras variáveis estão com valores adequados para ambientes com as mesmas características.

De acordo com os resultados para a variável salinidade podemos enquadrar as águas desta região do estuário como águas salinas de classe 1 (BRASIL, 2005).

### Fósforo assimilável em água

Os valores encontrados para o fósforo nas águas superficiais do estuário do rio São Paulo tiveram um valor máximo de concentração de 0,16 mg L<sup>-1</sup> na estação 15, sendo que na maioria dos pontos estudados os resultados estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado, que é de 0,02 mg L<sup>-1</sup>. Segundo a resolução Conama 357 o valor máximo permitido para a concentração do fósforo é de 0,062 mg L<sup>-1</sup> em águas salinas. É importante ressaltar que os pontos onde foram encontradas concentrações elevadas são pontos próximos das residências que jogam os resíduos exatamente nesses pontos do estuário.

Tais resultados podem ser melhor observados na figura 2 que mostra a dispersão e valores das concentrações de fósforo, e também mostra o valor tolerável segundo a resolução CONAMA 357.

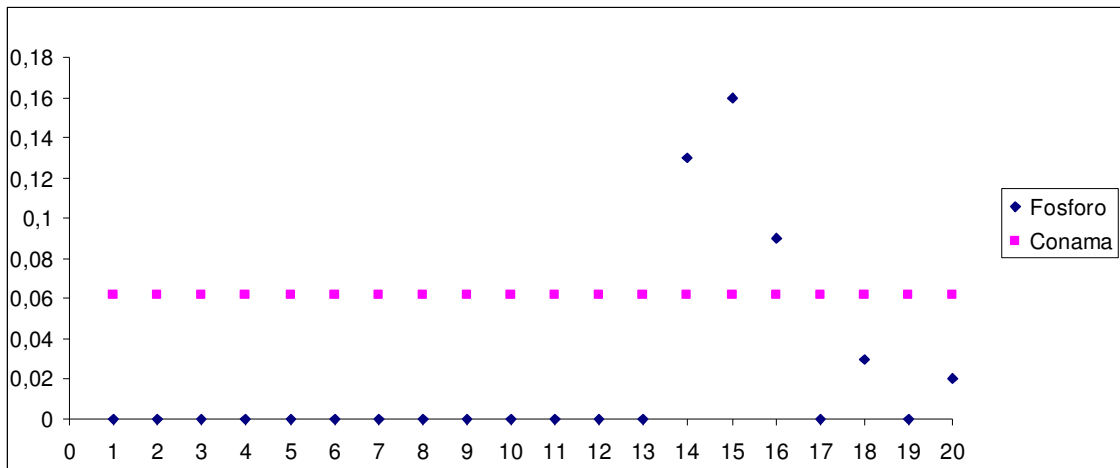
### Metais nas águas superficiais

Na tabela 2 são apresentados os valores dos metais Fe, Zn, Mn e Cu em mg L<sup>-1</sup> na fração total nos 20 pontos estudados no estuário do rio São Paulo.

A Resolução CONAMA 357 não estabelece valores máximos para os elementos Fe e Cu na fração total. Para o elemento Zn a Resolução estabelece como valor máximo a concentração de 0,09 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2005). Nos pontos estudados o valor máximo encontrado foi de 0,10 mg L<sup>-1</sup> no ponto P12, sendo que na maioria dos pontos as concentrações estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho, que é de 0,03 mg L<sup>-1</sup>.

Para o elemento Mn a Resolução estabelece como valor máximo de concentração deste elemento 0,1 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2005). Para os pontos estudados, 14 estiveram acima do estabelecido, sendo que o valor máximo encontrado foi de 0,25 mg L<sup>-1</sup> na estação P20.

Com relação à fração dissolvida a Resolução CONAMA 357 de 2005 não estabelece valores máximos para os elementos Zn e Mn na forma dissolvida. O elemento Ferro esteve abaixo do limite de detecção em todos os pontos estudados.



**Figura 2.** Dispersão fósforo assimilável nas águas superficiais do estuário do rio São Paulo. Para valores iguais a 0 (zero), considerar abaixo do limite de detecção do aparelho.

**Tabela 2.** Concentração dos metais na fração total do estuário do rio São Paulo.

Ponto	Fe	Zn	Mn	Cu
P01	1,94	< LDM	0,10	0,09
P02	1,10	< LDM	0,11	0,11
P03	0,77	< LDM	0,08	0,09
P04	0,46	< LDM	0,09	0,10
P05	0,78	< LDM	0,07	0,07
P06	0,55	< LDM	0,11	0,10
P07	2,74	< LDM	0,12	0,12
P08	0,88	< LDM	0,10	0,11
P09	0,50	< LDM	0,13	0,10
P10	0,56	< LDM	0,12	0,11
P11	0,81	< LDM	0,13	0,10
P12	1,21	0,10	0,14	0,20
P13	2,69	0,05	0,13	0,14
P14	2,00	0,03	0,13	0,10
P15	3,49	0,04	0,18	0,10
P16	3,40	0,09	0,16	0,18
P17	2,23	< LDM	0,13	0,10
P18	0,54	< LDM	0,10	0,11
P19	3,72	< LDM	0,20	0,11
P20	8,63	0,03	0,25	0,11

LDM: Limite de Detecção

Com relação ao elemento Cu na forma dissolvida, a Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece como valores máximos toleráveis para águas salinas da classe 1 a concentração de 0,005 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2005). A concentração desse elemento dos pontos estudados variaram de 0,09 mg L<sup>-1</sup> a 0,12 mg L<sup>-1</sup> nos pontos P09 e P07, P12 e P15 respectivamente. Tais resultados podem ser facilmente observados na tabela 3.

## CONCLUSÕES

Os resultados encontrados mostraram que a região estudada se encontra com algumas adversidades com relação aos valores máximos estabelecidos pelos órgãos oficiais responsáveis por esses tipos de ambientes.

O metal Zn na fração total em um único ponto apresentou um valor acima do limite máximo

**Tabela 3.** Concentração dos metais na fração dissolvida do estuário do rio São Paulo.

Ponto	Fe	Zn	Mn	Cu
P01	< LDM	< LDM	0,08	0,10
P02	< LDM	< LDM	0,09	0,10
P03	< LDM	< LDM	0,08	0,10
P04	< LDM	< LDM	0,08	0,11
P05	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P06	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P07	< LDM	< LDM	0,09	0,12
P08	< LDM	< LDM	0,08	0,11
P09	< LDM	< LDM	0,08	0,09
P10	< LDM	< LDM	0,10	0,10
P11	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P12	< LDM	< LDM	0,09	0,12
P13	< LDM	< LDM	0,07	0,10
P14	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P15	< LDM	< LDM	0,09	0,12
P16	< LDM	< LDM	0,10	0,11
P17	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P18	< LDM	< LDM	0,08	0,10
P19	< LDM	< LDM	0,10	0,10
P20	< LDM	< LDM	0,09	0,11

LDM: Limite de Detecção

tolerável pelo CONAMA. Já com relação ao Mn na fração total dos 20 pontos estudados, 14 pontos estiveram acima dos limites máximos toleráveis. Na fração dissolvida o elemento Cu está bem acima do limite em todos os 20 pontos estudados do estuário.

Os valores das concentrações dos metais analisados devem ser observados e estudados para avaliar o possível impacto neste ecossistema, pois algumas concentrações estão acima do limite máximo tolerável. O que pode estar ou vir a causar problemas aos seres vivos relacionados ao estuário, e causar danos aos seres humanos, já que a população ribeirinha se utiliza deste estuário para realizar atividades de

mariscagem e até pesca artesanal, tanto para o próprio consumo quanto para comercialização.

Também devem ser monitorados os valores das concentrações do fósforo assimilável nos pontos que se encontraram acima dos limites, pois também podem causar prejuízos ao ecossistema e a comunidade da região.

É recomendado também que sejam feitas outras campanhas com o intuito de monitorar tais resultados e comparar os mesmos em relação às normas estabelecidas pelos órgãos responsáveis pela fiscalização destes ambientes.

## REFERÊNCIAS

- ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**. vol.11, n. 2, 1992.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2010.
- CARVALHO, L. V. M. de. **Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do rio São Paulo – região de Candeias – BA**. 2007. 129 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e meio ambiente) – Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.
- COSTA, J. R. da. **Distribuição de metais em peixes marinhos ao longo do litoral sudeste do Brasil**. 2007. 43 f. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências e Biotecnologia. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 2007.
- GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. **Methods of seawater analysis**. 2. ed. Florida: Verlage Chemie, 1983. 417 p.
- HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. **Apicuns e manguezais – Baía de Todos os Santos – 2007**. 1 mapa colorido. Escala 1:100.000. Salvador: UFBA/IGEO/NEA, 2008.
- MASUTTI, M. B.; PANITZ, C. M. N.; PEREIRA, N. C. Biodisponibilidade e bioconcentração de metais-traço no manguezal de Itacorubi (Florianópolis, SC). In: ESPINDÓLA, E. L. G. et al. **Ecotoxicologia: perspectivas para o século XXI**. Editora Rima, 564p, 2000.
- 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**, v. 49, p. 809-818, 2004.
- QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J. Manguezais e Ecossistemas estuarinos na Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ, A. F. DE S.; CELINO, J. J. (Org.). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, 2008. p. 39-58.
- 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. **Investigações em Ensino de Ciências**. v. 13, n. 1, p. 79 – 93, 2008.
- VINÇENTE-MARTORELL, J. J.; GALINDO-RIÑO, M. D.; GARCIA-VARGAS, M.; GRANADO-CASTRO, M. D. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 823-836, 2009.