DOI: 10.1590/S1413-41522015020000113620

Artigo Técnico

Comportamento e avaliação de metais potencialmente tóxicos (Cu (II), Cr (III), Pb(II) e Fe(III)) em águas superficiais dos Riachos Capivara e Bacuri Imperatriz-MA, Brasil

Behavior and evaluation of potentially toxic metals (Cu(II), Cr(III), Pb(II) and Fe(III)) in surface waters of streams Capivara and streams Bacuri Imperatriz-MA, Brazil

Bruno Lucio Meneses Nascimento[1], Dianna Rayla Carneiro de Souza Gomes[2], Gleison Pereira Costa[2], Suely Silva Araújo[2], Luiz Carlos Araújo dos Santos[3], Jorge Diniz de Oliveira[4]

RESUMO

Esta pesquisa avaliou a dinâmica e a distribuição dos metais Cu (II), Cr (III), Pb (II) e Fe (III), em amostras de água superficiais no Riacho Capivara e Riacho Bacuri na cidade de Imperatriz, Maranhão. As amostras de água foram coletadas em 2 pontos de amostragem à montante e jusante da cidade de Imperatriz para avaliar a influência da urbanização. Foram analisados os metais potencialmente tóxicos Cu (II), Cr (III), Pb (II) e Fe (III) e os seguintes parâmetros físicos e químicos: pH, sólidos totais dissolvidos, turbidez, e condutividade elétrica. As determinações dos metais foram feitas por meio de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). As variações observadas para os parâmetros físico-químicos (pH, Condutividade Sólidos Totais Dissolvidos e Turbidez) indicam alterações na qualidade da água em virtude de ações antrópicas. Foi observada a presença sistemática de todos os metais investigados durante todo o período amostrado. Os resultados obtidos demostraram que Cu (II), Cr (III), Pb (II) e Fe (III) encontram-se preferencialmente associados a material particulado em suspensão (MPS). As variações observadas para os parâmetros físico-químicos e nas concentrações dos metais investigados indicam haver contribuição de caráter antropogênico associada à litologia da região, o que juntamente com a sazonalidade e fontes difusas e pontuais, contribuem, para a deterioração das águas superficiais desses corpos hídricos.

Palavras-chave: águas superficiais; metais totais; metais dissolvidos.

ABSTRACT

This research evaluated the dynamics and distribution of Cu (II), Cr (III), Pb (II) and Fe (III) in samples of surface water in the streams Capivara and streams Bacuri in Imperatriz city, Maranhão state, Brazil. There were two water sampling points upstream and downstream of the city of Imperatriz to evaluate the influence of urbanization. Were analyzed the potentially toxic metals (Cu (II), Cr (III), Pb(II) and Fe(III)) and the following physical and chemical parameters: pH, total dissolved solids, turbidity and electrical conductivity. Measurements of Cu(II), Pb(II) and Fe(III) were made by means of atomic absorption spectrometry in the flame (FAAS). The variations observed for the physical and chemical parameters (pH, Conductivity and Total Dissolved Solids Turbidity) indicate changes in water quality due to human actions. We observed the systematic presence of all metals investigated over the sampling points. The results showed that Cu (II), Cr (III), Pb (II) and Fe (III) are preferentially associated with suspended particulate matter (SPM). The variations observed for the physical and chemical parameters and concentrations of the metals investigated indicate a contribution of anthropogenic character associated with the lithology region, which along with the seasonality and diffuse and point source contribute to the deterioration of surface water body of water

Keyword: surface water; total metals; dissolved metals.

Trabalho realizado na Universidade Estadual do Maranhão (UEMA) – Imperatriz (MA), Brasil.
[1]Doutorando em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Ceará (UFC) – Fortaleza (CE), Brasil.
[2]Graduados em Química pela UEMA – Imperatriz (MA), Brasil.
[3]Doutor em Geografia. Professor Adjunto do Departamento de História e Geografia da UEMA – Imperatriz (MA), Brasil.
[4]Doutor em Química. Professor Adjunto do Departamento de Química e Biologia da UEMA – Imperatriz (MA), Brasil.
Endereço para correspondência: Bruno Lucio Meneses Nascimento – Rua Godofredo Viana, 1300 – 65900-000 – Imperatriz (MA), Brasil – E-mail: brunoimpma@hotmail.com.
Recebido: 17/01/13 – **Aceito:** 27/06/14 – **Reg. ABES:** 113620

INTRODUÇÃO

As principais fontes de metais potencialmente tóxicos são classificadas como pontuais e não pontuais ou difusas, dentre as quais destacam-se os resíduos líquidos urbanos e industriais, deposição atmosférica, o deflúvio superficial urbano, o deflúvio superficial agrícola (SABIN *et al.*, 2005; ZARAZUA *et al.*, 2006, JORDÃO *et al.*, 2007; ZIMMERMANN *et al*,, 2006; POLETO & MARTINEZ, 2011). Essas fontes estão associadas ao tipo de uso e ocupação do solo. Os metais podem também ser incorporados em sistemas aquáticos a partir das águas de drenagem urbana, que contêm, geralmente, todos os poluentes que se depositam na superfície do solo urbano.

A origem desses poluentes é bastante diversificada, como por exemplo: lixo acumulado nas ruas, resíduos orgânicos de animais, resíduos provenientes de construção civil, partículas resultantes de desgaste de pneus, de lonas de freio e de asfalto, resíduos de combustíveis, óleos e graxas deixados por veículos, ligações incorretas ou clandestinas de resíduos sanitários na rede de drenagem pluvial, e poluente do ar (JESUS *et al.*, 2004; BELLUTA *et al.*, 2008; POLETO & MARTEN, 2008). O processo de urbanização desordenado na maioria das cidades brasileiras vem ocasionando alterações no ambiente, alterando processos biológicos, físicos e químicos dos sistemas naturais, influenciando direta ou indiretamente na qualidade de vida da população.

Os metais potencialmente tóxicos são contaminantes químicos não biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos, provocando distúrbios e doenças variadas, e têm sido sistematicamente lançados no ambiente, afetando a qualidade de solos e águas (OLIVEIRA & SILVA, 2013). Os metais tóxicos são transportados principalmente pelas águas, sob duas formas físicas: as espécies dissolvidas e as espécies associadas às partículas sólidas (MIRANDA *et al.*,2009; PEREIRA & EBECKEN, 2009).

Algumas espécies metálicas são essenciais à vida em pequenas quantidades; no entanto, grandes quantidades podem comprometer a qualidade do curso hídrico e ocasionar danos à saúde (BARROS *et al.*, 2009). Os altos índices de toxicidade de alguns metais para os organismos, mesmo em baixas concentrações, associados a sua relativa facilidade de entrar e permanecer nas cadeias tróficas por longos períodos, reforça a importância de estudos que determinem suas concentrações em ambientes aquáticos (BARROS *et al.*, 2009).

A presença de metais potencialmente tóxicos em ecossistemas aquáticos urbanos tem despertado interesse sob vários aspectos, sobretudo em relação ao destino e os possíveis efeitos desses contaminantes sua ciclagem biogeoquímica e seus comportamento e/ou distribuição na cadeia alimentar. Espécies metálicas como Cu, Pb, Cr e Fe, têm sido frequentemente utilizados para caracterizar e avaliar problemas de contaminação em águas superficiais em área urbanizadas (GUEDES *et al.*, 2005; BELLUTA *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2012, MIRANDA *et al.*, 2009; OLIVEIRA & SILVA, 2013)

Considerando que o Riacho Capivara e Riacho Bacuri nascem nas proximidades da cidade de Imperatriz-MA, depois de percorrer o perímetro urbano da cidade, pode-se admitir que as fontes pontuais e não pontuais associadas ao tipo de uso e ocupação do solo nesses corpos hídricos podem estar contribuindo com o aporte de espécies metálicas como o Cu (II), Pb (II), Cr (III) e Fe (III) além do intemperismo e da erosão de solos na área de influência desse ambiente aquático. O presente estudo teve como objetivo determinar as concentrações de metais (Cu (II), Pb (II), Cr (III) e Fe (III)) nas frações dissolvidas e totais em águas superficiais do Riacho Capivara e Riacho Bacuri.

METODOLOGIA

A cidade de Imperatriz, localizada na mesorregião oeste maranhense, a 5º31'33" de latitude sul e 27º28'33" longitude oeste, em uma altitude de 95 metros, se estende pela margem direita do rio Tocantins e é atravessada pela Rodovia Belém-Brasília, possui (segundo os últimos dados disponíveis) 247.553 habitantes, dos quais 234.671 habitantes (98,80%) residem na zona urbana e área 1.367,901 km^2, sendo que 15,480 km^2 estão em zona urbana segundo dados estatísticos do IBGE (2010). Os Riachos Capivara e Bacuri, que pertencem a sub-bacia 23 Tocantins-Araguaia, são representados na Figura 1. Ambos nascem próximo ao perimetro urbano da cidade de Imperatriz (MA). O riacho Capivara corta a cidade na região norte–leste, segue um percurso de 15,08 km e se junta com o Riacho Santa Tereza; possui a maior parte do seu percurso dentro do perimetro urbano.

Ambos os corpos hídrico ao longo do perímetro urbano recebem alta carga de resíduos líquidos domésticos e industriais sem tratamento prévio e pontos de rede de drenagem pluviais. No perímetro estudado, observam-se atividades econômicas irregulares na medida de que se consideram suas respectivas localizações, como postos de gasolina, postos de lavagem de veículos, criação de porcos, empresas de produção de concreto e existência de atividade de hortifruticultura, a qual é realizada sem acompanhamento técnico, podendo contaminar os riachos pelas aplicações de agroquímicos e adubações nitrogenadas desordenadas, seguida da possibilidade de eutrofizar corpos hídricos.

Foram escolhidos dois pontos de amostragem, o primeiro ponto foi localizado na entrada do perímetro urbano considerado como estação de controle do background natural, ou seja, menos impactada pelo aporte de resíduos líquidos urbanos e industriais, e o segundo ponto na saída do perímetro urbano para ambos os rios (Figura 1). As coordenadas dos pontos de coleta no Riacho Capivara, o ponto 1 possui latitude de 05°29.291´ S e longitude 47°29´230´´ W Gr, enquanto o ponto 2 tem latitude 05° 30' 419" S e a longitude 47° 27' 002" W Gr. No Riacho Bacuri, o ponto 1 possui latitude 05° 29' 494" S e a longitude 47° 27' 002" W Gr. Ponto 2, latitude 05° 32´419´´ S e longitude 47º29´230´´ W Gr.

Toda a água utilizada no estudo foi previamente destilada e purificada em sistema deionizador de água Milli-Q® Gradiente A 10® Millipore® (resistividade 18,2 MW.cm^{-1}). A limpeza de toda vidraria e do material de coleta foi feita com detergente neutro, água de torneira e por cinco vezes com água destilada, sendo posteriormente submersa em solução de ácido nítrico a 10% (v/v) e mantida por 24 horas nessas condições. Em seguida, retirado do banho, o material foi lavado com água destilada e enxaguado com água desionizada.

Foram realizadas 6 coletas entre outubro de 2011 a novembro de 2012, sendo três no período chuvoso três no período não chuvoso. As amostras de água foram coletadas em frasco de polietileno de 2 litros em duas porções, uma das porções foi acidificada para determinar metais totais e dissolvidos, e a outra porção, não acidificada, foi utilizada na determinação de pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD) e turbidez. As amostras foram transportadas para o laboratório sob resfriamento. Todas as amostras foram coletadas em triplicata. A preparação das amostras para as determinações dos parâmetros físico-químicos, metais dissolvidos e totais foram realizadas de acordo com fluxograma da Figura 2.

Os resultados obtidos na avaliação dos parâmetros físico-químicos e na análise dos elementos químicos foram tratados utilizando-se estatística descritiva como ferramenta auxiliar e os programas

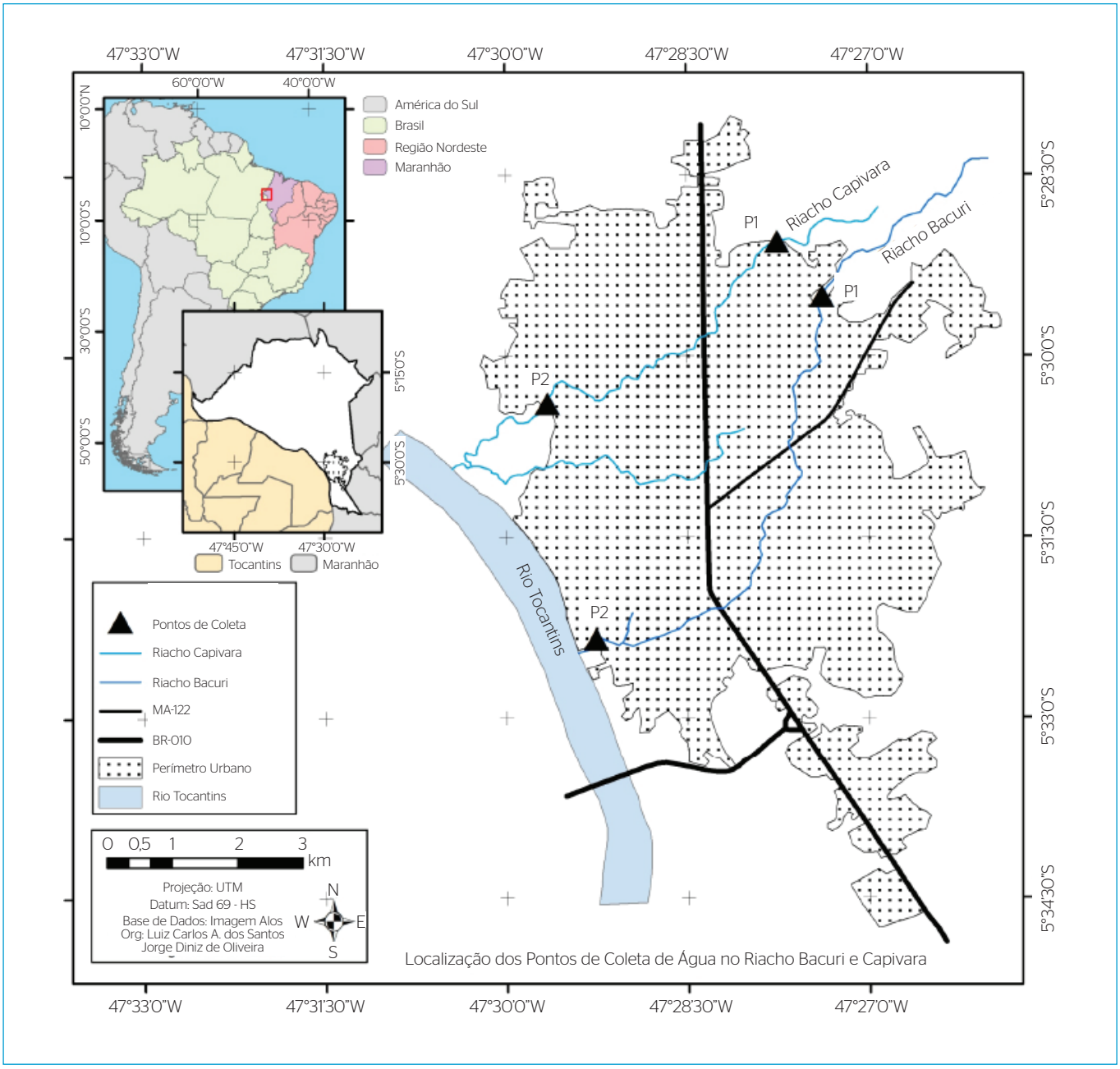

Figura 1 – Mapa de localização dos pontos de amostragem dos riachos Capivara e Bacuri no perímetro urbano de Imperatriz, Maranhão.

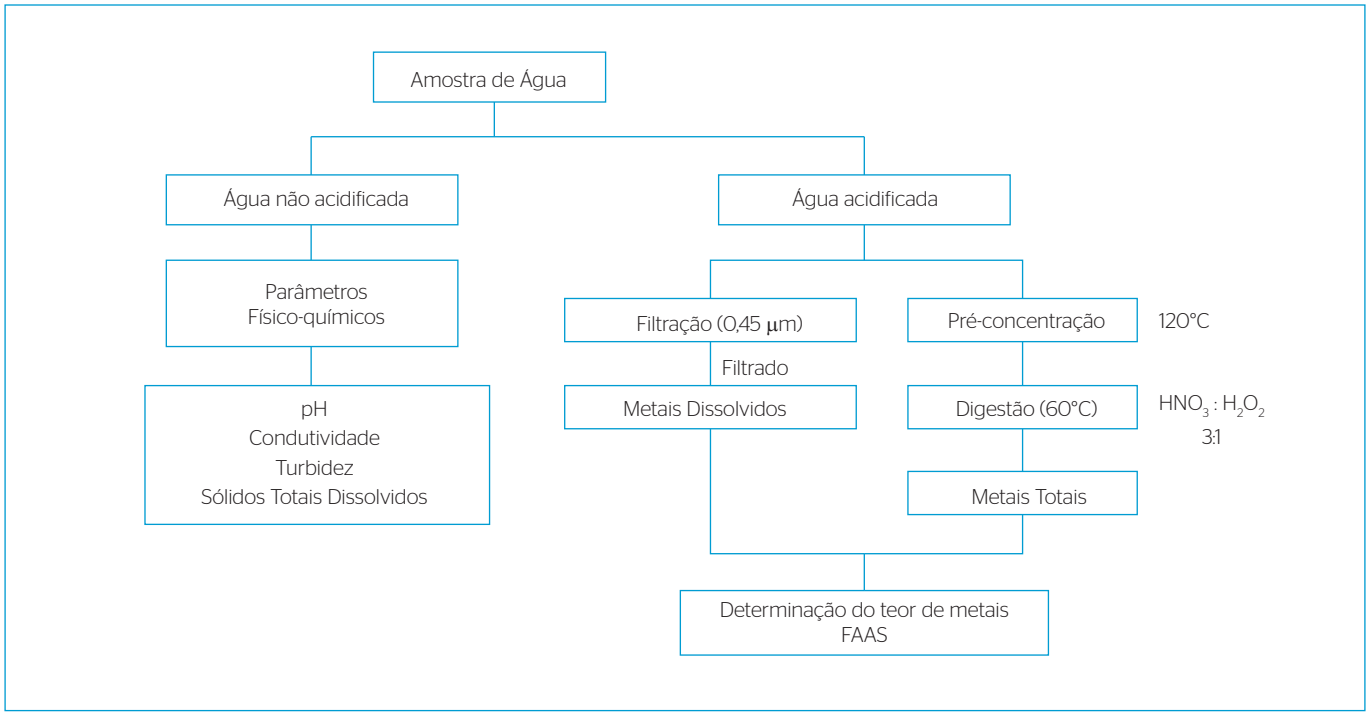

Figura 2 – Fluxograma das etapas de preparação da amostra de água para determinação dos parâmetros físico-químicos e metais.

Microsoft Office Excel 2007 e ASSISTAT, versão 7.6 Beta conforme demonstram Silva e Azevedo (2002). A determinação da turbidez foi realizada utilizando-se um turbidímetro plus microprocessador da Alfakit calibrado com padrões variando de 50,8 a 545,0 NTU. O pH da água foi medido utilizando um pHmetro de bancada digital modelo pH 300M da Analyser, previamente calibrado com padrões 4,7 e 9,0. A condutividade foi determinada utilizando-se um condutivímetro de bancada modelo Q-405-M da Quimis calibrado com soluções 0,1 e 0,5 mols.L^{-1}. Na determinação de sólidos totais dissolvidos utilizou-se o método proposto por Silva (1997), uma alíquota de 50 mL da amostra foi transferida para uma cápsula de porcelana limpa e seca a 105°C na estufa por 24 horas e esfriada em dessecador e pesada. O material foi evaporado até a secura em banho-maria. Após a evaporação a cápsula com os resíduos foram submetidos a aquecimento a 105°C até peso constante. O teor de sólidos totais dissolvidos foi determinado por diferença de peso.

Uma alíquota de 1 litro da amostra acidificada foi filtrada a vácuo utilizando-se membranas de acetato de celulose com porosidade 0,45 μm (PARKS *et al.*, 2004) para a separação da fração dissolvida do material particulado. O restante da amostra foi pré-concentrada uma temperatura de 120ºC±1 (REIS *et al.*, 2011), em bloco digestor até o volume 50 mL O volume restante foi digerido com uma mistura de 3:1 de HNO_3 concentrado e H_2O_2 até o volume de 25 mL. Após a digestão, a amostra foi transferida para balão volumétrico de 25 mL (metais totais), e armazenado sob refrigeração até a ocasião das análises. Para estimar percentagem de metal adsorvido no material particulado foi empregado a Equação 1 desenvolvida por Oliveira (2006):

$$\%Mad = \frac{Mt - Md}{Mt} \times 100 \quad (1)$$

onde:

% Mad = percentagem de metais adsorvidos

Mt = metais totais

Md = metais dissolvidos

A quantificação de Cu (II), Pb (II), Cr (III) e Fe (III) foram feitas por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) da VARIAN modelo AA240, para as determinações dos parâmetros instrumentais foram feitas curvas no intervalo de concentração recomendada pelo fabricante. As condições instrumentais foram: chama do tipo ar/acetileno, lâmpada de deutério para correção de background (fundo), taxa de aspiração de 2,0 mL.min^{-1} lâmpada de catodo oco monoelementar com comprimento de onda 324,7 nm para o Cu, 357,9 nm para o Cr, 217,0 nm para o Pb e 248,3 nm para o Fe. Todas as determinações foram feitas em triplicatas (n=3) e acompanhadas de um branco analítico

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos estão representados na Tabela 1. Estão mostrados juntamente com os valores estabelecidos para alguns parâmetros pela resolução 357/05 do

CONAMA. Durante o período estudado os valores do pH no Riacho Capivara não diferiram muito em sua amplitude nas seis coletas realizadas apresentando uma variação de 6,8 a 7,9, estando, portanto, próximo da neutralidade e com tendência ligeiramente básica. No Riacho Bacuri os valores tiverem entre 7,1 a 8,2, apresentando predominância de neutralidade com tendência a alcalinidade. Os mesmo valores de pH do Riacho Bacuri foram encontrados por Krupeck *et al.* (2008) no preservado riacho Guabiroba, localizado na região Centro-sul do Estado do Paraná, que não guardavam relação com a presença de esgoto na água.

Por outro lado, corpos hídricos sobre influência de despejos domésticos apresentaram caráter ligeiramente alcalino, sendo esse comportamento provavelmente pela a presença de materiais orgânicos presentes nos mesmos (MIRANDA *et al.*, 2009; NETA PINTO *et al.*, 2009; ALBERTO & RIBEIRO FILHO, 2012). Ambos os corpos hídricos apresentaram, o pH com valores dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (pH 6,0 – 9,0), mesmo estando associado a fontes de lançamento de resíduos líquidos domésticos.

O teor de sólidos totais no Riacho Capivara e Riacho Bacuri variaram de 76,0 a 520,0 mg.L $^{-1}$ e 86,0 a 568,0 mg.L^{-1} respectivamente (Tabela 1). Esta variabilidade pode ser atribuída tanto a processos naturais, como também a erosão causada pelo desmatamento das margens e principalmente, resíduos domésticos que são despejados in natura ao longo dos Riachos Capivara e Bacuri.

A turbidez de uma água indica o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la, devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila), detritos orgânicos, algas, bactérias e, plânctons em geral (CETESB, 2008). Uma elevação nessa variável pode causar modificações nos ciclos biodinâmicos, interferindo na velocidade e intensidade da ação fotossintética. Os valores obtidos para a turbidez no Riacho Capivara estiveram entre de 8,1 a 36,9 NTU no Riacho Bacuri apresentaram valores de 4,8 a 44,9 NTU (Tabela 1) e podem ser considerados relativamente baixo quando comparados com os resultados obtidos por Falqueto (2008) no rio Corumbataí que apresentou valores médios de 36,3 NTU, valores bem próximos dos encontrados por Cruz (2002) no Riacho Água da Cachoeira que apresentou valor médio de 18,9 NTU e relativamente alto quando comparado com o valor médio obtido por Belluta et.al (2008) no Córrego do Cintra 8,5 NTU. Para o Riacho Capivara e Riacho Bacuri os resultados estão apresentados dentro do limite estabelecido pelo CONAMA (BRASIL 2005).

A condutividade elétrica (CE) depende do número de íons em solução presente no corpo hídrico, ou seja, quanto maior a concentração de íons, maior será a condutividade. O Riacho Capivara apresentou uma variação na condutividade elétrica de 182,8 a 293,0 µmS.cm^{-1} (Tabela 1). O Riacho Bacuri exibiu valores de 70,4 a 377,0 µmS.cm^{-1}, indicando um alto teor de sais dissolvidos. De acordo com Paláez-Rodrigues *et al.* (2000) em ambientes lóticos não contaminados a CE varia entre 6 a 30 µmS.cm^{-1}. A CETESB (2010) considera como indicativo de ambiente impactado níveis de condutividade superiores a 100 µS.cm^{-1}, dessa forma pode-se inferir que o Riacho Capivara em todo o período amostrado e o Riacho Bacuri na maioria das coletas podem ser considerados contaminado em relação à presença de sais dissolvidos, tanto pela classificação de Paláez-Rodrigues *et al.* (2000) quanto pela classificação da CESTEB (2010). Ao considerarmos a classificação de Paláez-Rodrigues, pode-se inferir que ambos os corpos hídricos são considerados contaminados em relação à presença

Tabela 1 – Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos para as amostras de água dos Riachos Capivara e Bacuri.

P.A	Medidas	Riacho Capivara				Riacho Bacuri			
		pH	STD	Turbidez	Cond	pH	STD	Turbidez	Cond
1	Max	7,9	520,0	36,9	273,0	7,9	420,0	19,1	341,0
	Min	6,9	76,0	18,0	182,3	7.1	86,0	4,8	70,4
	Médias	7,3	273,3	28,1	210,3	7,3	178,0	13,4	161,2
	Sd	0,7	224,9	9,5	27,1	0,5	123,6	7,6	155,7
	C.V	9,6	82,3	33,9	12,9	6,7	74,5	56,6	96,6
2	Max	7,7	410,0	13,8	293,0	8,2	568,0	44,9	377,0
	Min	7,6	196,0	8,1	238,0	7,0	166,0	16,1	148,5
	Médias	7,3	278,0	11,2	268,3	7,4	395,0	25,8	238,9
	Sd	0,4	138,7	2,7	27,9	0,7	101,9	16,5	121,6
	CV	6,2	49,9	23,9	10,4	9,0	25,8	64,1	50,9
	CONAMA357/05	6 a 9		<100		6 a 9		< 100	

P.A: Ponto de amostragem; Turb: Tubidez; STD: sólidos totais dissolvidos; Cond: Condutividade; Max: Maximo; Min; Mínino; C.V: Coeficiente de variação; Sd: Desvio padrão Média.

de sais dissolvidos provavelmente devido ao descarte de resíduos domésticos, agrícolas de atividade de hortifruticultura no perímetro periurbano e área erodidas ao longo de todo percurso amostrado.

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos, utilizou-se a estatística descritiva para compreensão da variabilidade dos mesmos em torno da média, desvio padrão e coeficiente de variação (Tabela 1). Esses dados revelaram para o pH baixa flutuação nos valores entre os pontos amostrados. A baixa flutuação entre os pontos amostrados sugere que os corpos hídricos possuem um sistema eficiente de tamponamento ou acelerada dinâmica de metabolismo. Os parâmetros que apresentaram maior valor para o coeficiente de variação no Riacho Capivara foram os sólidos totais dissolvidos e turbidez. Para o Riacho Bacuri, os maiores valores foram para os sólidos totais dissolvidos, turbidez e condutividade. Desse modo, pode se admitir que esses parâmetros estejam sendo fortemente influenciados pelo processo erosivo e pelos despejos de resíduos líquidos domésticos, industriais e águas pluviais que arrastam resíduos sólidos presente nas vias públicas para esses corpos hídricos.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores médios, máximos e mínimos obtidos das concentrações, desvio padrão e o coeficiente de variação das espécies metálicas dissolvidas e totais nas águas superficiais do Riacho Capivara e Riacho Bacuri. Ao comparar as concentrações médias do Cu (II), e Pb (II) dissolvidos no ponto 1 e no ponto 2 no Riacho Capivara (Tabela 2) observa-se que a concentração desses metais aumentaram. Aumento de Cu e Pb após um corpo hídrico atravessar uma área urbana também foi observado por Gomes *et al.*(2013).

Esse comportamento indica que houve um enriquecimento de Cobre e Chumbo na carga dissolvida, que pode está relacionado ao

Tabela 2 – Concentração de metais dissolvido e totais em amostra de águas superficiais no Riacho Capivara (n=6).

P.A	Medidas	Cu (µg.L^{-1})		Cr (µg.L^{-1})		Pb (µg.L^{-1})		Fe (µg.L^{-1})	
		Dissol.	Totais	Dissol.	Totais	Dissol.	Totais	Dissol.	Totais
1	Max	13,6	80,0	346,5	1100,0	13,4	180,0	5000,0	5130,0
	Min	0,5	23,5	0,5	34,5	0,5	100,0	1400,0	1700,0
	Médias	6,8	51,8	116	392,7	4,7	130,0	4885,2	3360,0
	Sd	9,3	40,0	199,6	609,0	6,6	50,0	789,9	292,1
	CV	136,2	77,1	172,1	155,1	150,8	38,5	16,2	8,7
2	Max	74,0	130,0	171,5	902,0	100,0	135,0	120,0	3410,0
	Min	0,6	22,5	0,3	28,0	0,5	98,0	4,0	880,0
	Médias	37,3	64,5	57,7	326,3	36,7	121,7	54,5	870,0
	Sd	9,3	57,3	98,5	498,5	55,4	18,9	59,4	16,0
	CV	136,2	88,2	58,6	152,8	151,0	15.6	109,0	184,2

Dissol: Dissolvidos; Max: Máximo; Min: Mínimo; Sd: Desvio padrão; CV: Coeficiente de variação.

Tabela 3 – Concentração de metais dissolvidos e totais em amostras de água superficiais no Riacho Bacuri (n=6).

P.A	Medidas	Cu (µg.L^{-1})		Cr (µg.L^{-1})		Pb (µg.L^{-1})		Fe (µg.L^{-1})	
		Dissol.	Totais	Dissol.	Totais	Dissol.	Totais	Dissol.	Totais
1	Max	8,3	60,0	173,7	1000,0	10,0	140,0	1200	25800
	Min	0,6	24,0	1,1	43,0	0,5	80,0	100	7700
	Medidas	4,5	50,0	58,7	368,7	6,7	110,0	630	15500
	Sd	5,4	43,0	99,6	549,2	5,3	30,0	54,2	4,3
	CV	121,0	86,1	169,8	149	79,6	27,3	85,6	27,7
2	Max	8,4	95,0	160,0	1008,0	12,0	250,0	8720	36600
	Min	0,4	24,0	1,2	22,0	8,5	90,0	2000	8700
	Medidas	4,4	66,0	54,5	361,0	9,0	150,0	3670	18200
	Sd	5,7	37,4	91,5	554,4	0,9	87,2	44,7	17,9
	CV	128,6	56,7	167,9	153,6	9,6	58,1	121,9	98,7

Dissol: Dissolvidos; Max: Máximo; Min: Mínimo; Sd: Desvio padrão; CV: Coeficiente de variação.

processo de ressuspensão de sedimentos de fundo que se acumulam no período de menor corrente, permanecendo maior tempo na superfície d'água ou provavelmente das atividades antrópicas, tais como os resíduos líquidos domésticos e comerciais, deflúvio superficial urbano lixiviado para esse corpo hídrico,

Devemos considerar que teores de pH alcalinos ou ligeiramente alcalinos favorecem a precipitação de íons metálicos sob a forma de hidróxido para o sedimento, diminuindo a concentração dos metais em águas superficiais, por intermédio de deposição e transporte. Assim, justifica-se a redução da carga de metais dissolvida para Cr e Fe no ponto 2 (Tabela 2) e redução dos metais totais para todas as espécies metálicas investigadas

Para os metais totais, apenas o cobre apresentou aumento na concentração no ponto 2, permitindo inferir que haja uma recarga eficiente de cobre gerada por resíduos líquidos domésticos e comerciais, deflúvio superficiais urbanos ao longo do perímetro urbano fazendo com que essa espécie metálica permanece mais tempo na coluna d'água

Os valores das concentrações de cobre totais encontrados nas águas coletadas nos pontos avaliados foram maiores que os valores estabelecidos na Resolução CONAMA n.º 357 para águas de classe 1, 2 e 3, que são, respectivamente, 9, 9 e 13 $\mu g.L^{-1}$ (BRASIL, 2005). A concentração média de cromo total foi superiores aos valores estabelecidos na Resolução CONAMA n.º 357 (BRASIL, 2005), que é de 50 $\mu g.L^{-1}$ para águas de classes 1, 2 e 3.

Verifica-se que as concentrações de chumbo totais foram maiores que o valor estabelecido na Resolução CONAMA n.º 357 (BRASIL, 2005) nessa legislação para águas de classe 3 (33 $\mu g.L^{-1}$).

Os valores das concentrações de ferro dissolvidos encontrados nos pontos avaliados, em todas as épocas, superaram os valores estabelecidos na Resolução CONAMA n.º 357 (BRASIL, 2005) para águas de classe 1, 2 e 3 (300 $\mu g.L^{-1}$).

As concentrações espécies metálicas cromo e ferro dissolvidos a presentaram comportamento similares no Riacho Capivara redução da carga na espécie dissolvida no ponto 2 (Tabela 3). A concentração média do Cobre dissolvidos nos pontos 1 e 2 não apresentaram variação significativa no período amostrado. Embora não tenham sido observadas diferenças significativas na concentração média nos pontos 1 e 2, não houve regularidade na suas concentrações nas realizações da coletas, permitindo deduzir que o chumbo está sendo originado de diversas fontes de dispersão, como exemplo: sedimentos ressuspendido para coluna d'água, deflúvio superficial urbano ou de resíduos líquidos domésticos.

Para os metais totais todas as espécies metálicas tiveram aumento de suas concentrações no ponto 2 (Tabela 2). O aumento na concentração das espécies metálicas após o Riacho Capivara atravessar o perímetro urbano sugere enriquecimento das espécies metálicas na carga de metais totais que pode estar associada a descarga inadequada de resíduos líquidos domésticos, comercias e deflúvios superficiais urbanos. A cidade de Imperatriz ainda possui acumulo de resíduos sólidos urbanos ao longo do percurso do rio e uma grande quantidade de sedimentos urbanos que são arrastados no período chuvoso. Assim como no Riacho Capivara, as espécies cobre total, cromo total, chumbo total e Ferro dissolvidos no Riacho Bacuri, estiveram em desconformidade com a resolução do CONAMA nº 375 (BRASIL 2005). A maior concentração observada para o Cr e Fe para ambos corpos hídricos no ponto 1, definido como área de referência, pode ser explicada lixiviação natural do solo, ou com provável procedência de atividades antrópicas devido a urbanização nesta área.

Embora não tenham sido registrados os índices pluviométricos no período das coletas, verificou-se que os valores mais expressivos na concentração dos metais estiveram associados ao período não chuvoso. O aumento verificado pode ser atribuído à diminuição do volume de água nesse período e com isso há um aumento na concentração dessas espécies metálicas

Fez-se um tratamento estatístico por meio da correlação de Pearson, entre as espécies metálicas dissolvidas e as espécies metálicas totais. As análises das correlações mostraram que no Riacho Capivara o Cu (0,90; $p<0,01$) e Cr (0,95; $p<0,01$) apresentaram uma correlação forte entre suas concentrações. No Riacho Bacuri o Cr apresentou uma correlação forte (0,99; $p<0,01$), o Cu e Fe exibiram uma correlação moderada.

A comparação entre sistemas aquáticos é importante pelo fato de que a concentração de metais em corpos hídricos é fortemente influenciada pela litologia da região, lixiviação natural de sistemas fluviais, tamanho e forma das bacias de drenagem, condições climáticas e prováveis ações antrópicas. A Tabela 4 apresenta uma análise comparativa das concentrações de Cu, Cr, Pb e Fe dissolvidas encontradas no presente trabalho com outros estudos desenvolvidos no Brasil, na Grécia e Republica Tcheca.

Tabela 4 – Concentração média de metais dissolvidos ($\mu g.L^{-1}$) nos Riachos Capivara e Bacuri entre outros rios.

Corpo d'água	Cu	Cr	Pb	Fe	Referência
Rios da República Tcheca*	1,4	0,7	0,4	N.D	Veselý *et al.* (2001)
Ribeirão Campé**	13,4	13,8	531,6	753	Yabe e Oliveira (1998)
Ribeirão Lavapés***	1	3	4	140	Oliveira (2006)
Córrego do Cintra***	162,3	ND	1640	3512	Belluta *et al.*. (2008)
Rio Keritis****	6,6	3,25	2,6	N.D	Papafilippaki (2008)
Riacho Capivara	22,2	86,5	20,7	271,5	neste estudo
Riacho Bacuri	4,5	54,5	7,9	50	neste estudo

*Rios da Republica Theca; **Londrina/ Paraná; ***Botucatu/SP, ****Chainia/Grecia; N.D: não detectado.

De acordo com a Tabela 4, pode-se notar que as concentrações médias da espécie metálica Cr (III) nos Riachos Capivara e Bacuri são superiores àquelas encontradas nos Rios da República Techa, Ribeirão Campé, Ribeirão Lavapés, Rio Keritis. O Cobre presente nas águas dos Riachos Capivara e Bacuri apresentaram valores 15 vezes e 3 vezes maiores, respectivamente, do que aquele encontrado em Rios da República Theca. O Chumbo nos Riacho Capivara e Bacuri exibiram cerca de 25 e 67, vezes menor, respectivamente do que o encontrado no Ribeirão Campé.

Ainda de acordo com a Tabela 4, pode-se verificar que os teores médios observados nos Riachos Capivara e Bacuri foram inferiores aos observados no Córrego do Cintra estudado por Belluta *et al.* (2008). A comparação entre ecossistemas aquáticos de diferentes regiões comprova que a distribuição dos metais nesses ecossistemas é altamente complexa, devido as interação que ocorrem com os componentes dissolvidos e particulados.

Observa-se que os valores das concentrações médias das espécies metálicas dissolvidas no Riacho Capivara estão acima dos valores encontrados no Riacho Bacuri. Quando comparamos os valores obtidos para o Cobre, Chumbo e Ferro nos Riachos Capivara e Bacuri, pode-se observar que o Riacho Capivara apresentou aproximadamente 5 vezes mais Cobre; aproximadamente 1,6 vezes mais Crômio; aproximadamente 2,6 vezes mais Chumbo e aproximadamente 5 vezes mais Ferro que no Riacho Bacuri. No Riacho Bacuri, a redução das concentrações das espécies dissolvidas na coluna d'água pode estar relacionada à deposição e transporte de MPS para o rio Tocantins. A comparação entre esses dois ecossistemas aquáticos comprova que a distribuição dos metais e ecossistema em uma mesma região é fortemente influenciada por atividades antrópicas e processo erosivo que intensifica a carga de MPS no leito do rio, proporcionando adsorção ou dessorção de metais no corpo hídrico devido as interação que ocorrem com os componentes dissolvidos e particulados. Com base nas concentrações apresentadas nas Tabelas 2 e 3, observa-se que os metais analisados tendem a encontrar-se mais fortemente ligados a material particulado, do que na fase dissolvida.

O valor calculado para a percentagem de Mad indica que Cobre, Crômio, Chumbo e Ferro tendem a encontrar-se mais fortemente ligados a material particulado, do que na fase dissolvida em ambos os corpos hídricos. As percentagens calculadas para os metais Cu, Cr, Pb e Fe apresentaram valor médio respectivamente no Riacho Capivara de 70,1, 76,0, 82,5 e 99.0% e para o Riacho Bacuri de 95,1, 84,4, 94,0 e 99,7% nos períodos amostrados.

CONCLUSÕES

As variações dos parâmetros físico-químicos (pH, condutividade, STD e turbidez) indicam haver alteração na qualidade da água e essas variações ocorrem em virtude de ações antrópicas, tais como: o despejo de resíduos domésticos líquidos, deflúvio superficial urbano, assoreamento, disposição inadequada de resíduos sólidos e erosão do solo.

O elevado grau de variabilidade nas concentrações das espécies metálicas (Dissolvidos e Totais) encontradas nas águas dos dois corpos hídricos demonstra a possível contribuição de ação antrópica, lixiviação e hidrodinâmica do fluxo da coluna d'água a qual proporciona alteração na dinâmica da distribuição dos metais.

A pequena variação observada para o Cr na coluna d'água indica que o mesmo é de origem litogênica ou está sendo ressuspendido dos sedimentos e não das partículas que são carreadas para o leito do rio de áreas erodidas.

Os processos de adsorção dos metais Cu (II), Cr (III), Pb (II) e Fe (III) no MPS podem estar relacionada com a faixa de pH encontrada e, provavelmente, com a presença de substâncias húmicas que recobrem o material particulado em suspensão ou com a presença de partículas finas (siltre e argila) em carbonatos e oxihidroxi de Mn e Fe. Dessa forma, pode–se inferir que estes elementos estão sendo carreados para o rio Tocantins na forma de MPS.

As concentrações de todas as espécies metálicas estudadas em todos os pontos no período estudado ficaram acima dos valores estabelecido pela Resolução Conama nº 375 para águas de classes 1, 2 e 3, indicando, dessa forma, uma poluição desses elementos nos Riacho Capivara e Riacho Bacuri, colocando em riscos as populações ribeirinhas que sobrevivem da pesca na foz desses corpos hídrica com o rio Tocantins.

REFERÊNCIAS

ALBERTO, A. & RIBEIRO FILHO, B.G. (2012) Influência do despejo de esgoto doméstico nas características limnológicas do rio Camandocaia, bacia hidrográfica do rio Piracicaba, Estado de São Paulo. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, v. 34, n. 2, p. 173-179.

BARROS, F.M.; MARTINEZ, M.A.; MATOS, A.T.; CECON, P.R.; MOREIRA, D.A.; ROSA, D.R.Q. (2009) Elementos químicos potencialmente tóxicos em diferentes níveis de vazão no rio Turvo Sujo, MG, Brasil. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 4, n. 2, p. 94-105.

BELLUTA, I.; TOFOLI, L.A.; CORRÊA, L.C.; CARVALHO, L.R.; SILVA, A.M.M. (2008) Impactos provocados por metais potencialmente tóxicos dissolvidos em água e me sedimentos no córrego do cintra-Bocutu-SP. *Salusvita*. v. 27, n. 2, p. 99-118.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA. Resolução n.º 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 lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília: MMA, 2005.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB (2008) Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB. 41 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB (2010) Variáveis da qualidade da água. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/109-variaveis-de-qualidade-das-aguas>

CRUZ, S.F.; FARIAS, H.H,; GALBIATTI, J.A. (2002) Caracterização de parâmetros qualitativos e quantitativos da água da microbacia Água da Cochoeira em Paraguaçu, SP. *Engenharia Agrícola*, n.22, v.2, p.258-269.

FALQUETO, M.A. (2008) Avaliação do índice de qualidade da água (IQA) e dos elementos químicos do rio Corumbataí-SP. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada). Escola Superior de Agricultura Luíz de Queiroz, 2008. Piracicaba.

GOMES, O.V.O.; MARQUES, E.D.; SOUZA, M.D.C.; SILVA-FILHO, E.V. (2013) Influência antrópica nas águas superficiais da cidade de Três Rios, (RJ). *Geochimica Brasiliensis*, v. 27, n. 1, p. 77-86.

GUEDES, J.A.; LIMA, R.F.S,; SOUZA, L.C. (2005) Metais pesados em água do rio Jundiaí - Macaíba/RN. *Revista de Geologia*, v. 18, n. 2, p.131-142.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Dados da população do município de Imperatriz, MA. Disponível em: <http://www.cidades.ibge.gov.br/painel/painel.php?lang=&codmun=210530&search=%7C%7Cinfogr%E1ficos:-dados-gerais-do-munic%EDpio>

KRUPEK, R.A.; BRANCO, C.C.Z.; PERES, C.K. (2008) Variação sazonal de alguns parâmetros físicos e químicos em três rios pertencentes a uma bacia de drenagem na região centro-sul do Estado do Paraná, Sul do Brasil. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, v. 30, n. 4, p. 431-438.

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANONADE, E. (2004) Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, v.27, n.3, p.378-385.

JORDÃO, C.P.; RIBEIRO, P.R.S.; MATOS, A.T.; FERNADES, R.B. (2007) Aquatic Contamination of the Turvo Limpo River Basin at the Minas Gerais State, Brazil. *Journal Brazilian Chemistry Society*, n. 18, v. 1, p.116-125.

MIRANDA, R.G.; PEREIRA, S.F.P.; ALVES, D.T.V.; OLIVEIRA, G.R.F. (2009) Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 4, n. 2, p. 75-92.

NETA PINTO, A.G,; SILVA, M.S.R.; PASCOLATO, D.; COSTA SANTOS, H.M. (2009) Efeito da contribuição antrópica sobre as águas do Rio Negro, na cidade de Manaus, Estado do Amazonas. *Caminho da Geografia*, v. 10, n. 29, p. 26-32.

OLIVEIRA, A. & SILVA, N. (2013) Determinação da concentração de metais em águas do córrego Barbado, Cuiabá – MT. *Revista de Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 2, n.1, p. 47- 63

OLIVEIRA, J.D. (2006) Espécies metálicas no Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP: estudos envolvendo a distribuição de Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Mn e Cr em amostras de água e sedimentos. 2006. 166 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

PALÁEZ,-RODRIGUEZ, M.; PERET, A.M.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; ROCHA, O. (2000) Análise da qualidade da água e aplicação do índice de proteção de vida aquática (IVA) em duas sub-bacias da bacia hidrográfica do Rio Jacaré-Guaçu. In: ESPÍNDOLA, E.L.G.; PASCHOAL, C.M.R.B.; ROCHA, O.; BOHRER, M.B.C.; OLIVEIRA-NETO, A.L. (Eds). *Ecotoxicologia – Perspectivas para o Século XXI*. São Carlos: Editora Rima. p. 95-114.

PAPAFILIPPAKI, A.K.; KOTTI, M.E.; STAVROULAKIS, G.G. (2008) Seasonal variations in dissolved heavy metals in the keritis river,Chania, Greece. *Global NEST Journal*. v. 10, n. 3, p. 320-325.

PARKS, J.L.; MCNEILL, L.; FREY, M.; EATON, A.D.; HAGHANI, A.; RAMIREZ, L.; EDWARDS, M. (2004) Determination of total chromium in environmental water samples. *Water Research*, v. 38, n. 12, p. 2827-2838.

PEREIRA, G.C. & EBECKEN, N.F.F. (2009) Knowledge discovering for coastal waters classification. *Expert Systems with Applications*, v. 36, n. 4, p. 8604-8609.

POLETO, C. & MARTINEZ, L.L.G. (2011) Sedimentos urbanos: Ambiente e Água. Holos Environment, v. 11, n. 1, p. 1-15.

POLETO, C. & MERTEN, G.H. (2008) Elementos-traços em sedimentos urbanos e sua avaliação por guidelines. *Holos Environment*, v. 8, n. 2, p. 100-118.

REIS, C.F.; PEGORA, T.; COELHO, S.R.M.; LUCAS, S.D.M.; WTTHIER, E. (2011) Avaliação de Quatro Tipos de Aberturas de Amostras na Determinação de Cromo, Cobre e Zinco em Águas Residuárias. *Engenharia Ambiental*, v. 8, n. 1, p. 17-25.

SABIN, L.D., LIM, J.H., STOLZENBACH, K.D., SCHIFF, K.C. (2005) Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment. *Water Research*, v. 39, n. 16, p. 3929-3937.

SANTOS, J.P.; SOUZA, D.O.; MIRANDA, M.R.; BASTOS, W.R. (2012) Estudos de elementos-traço na cidade de Porto Velho/Rondônia, Amazônia Ocidental. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*. v.7, n. 2, p. 1-9.

SILVA, M.O.S.A. (1997) Análises físico-químicas para Controle das Estações de Tratamento de Esgotos. 1a Edição. São Paulo: CETESB. 225p.

SILVA, F.A.S. & AZEVEDO, C.A.V. (2002) Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 4, n. 1, p. 71-78.

VESELÝ, J.; MAJER, V.; KUCERA, J.; HAVRÁNEK, V. (2001) Solid-water partitioning of elements in Czech freshwaters. *Applied geochemistry*, v. 16, n. 4, p. 437-450.

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

ZARAZUA G., ÁVILA-PÉREZ P., TEJEDA S., BARCELO-QUINTAL I.; MARTÍNEZ T. (2006) Analysis of total and dissolved heavy metals in surface water of a Mexican polluted river by Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,* v. 61, p. 1180-1184.

ZIMMERMANN, C.M.; GUIMARÃES, O.M.; PERALTA-ZAMORA, P.G. (2006) Avaliação da qualidade do corpo hídrico do rio Tibagi na região de Ponta Grossa utilizando análise de componentes principais (PCA). *Química Nova*, v. 31, n. 7, p. 1727-1732.