

MARCUS VINICIUS SILVA SANTOS

**METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E
MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NO RIO
ITAPICURU-MIRIM EM JACOBINA, BAHIA, BRASIL**

Feira de Santana, BA

2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA

Departamento de Exatas

Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente

MARCUS VINICIUS SILVA SANTOS

**METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E
MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NO RIO
ITAPICURU-MIRIM EM JACOBINA, BAHIA, BRASIL**

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente da Universidade Estadual de Feira de Santana como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho

Feira de Santana, BA

2015

Ficha Catalográfica – Biblioteca Central Julieta Carteado

Santos, Marcus Vinicius Silva
S236m Metais pesados em sedimentos superficiais e material particulado em
suspensão no rio Itapicuru-Mirim em Jacobina, Bahia, Brasil / Marcus
Vinicius Silva Santos. – Feira de Santana, 2015.
122 f. : il.

Orientador: Carlos Eduardo Veiga de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do
Ambiente) – Universidade Estadual de Feira de Santana, Programa de Pós-
Graduação em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente, 2016.

1. Geoquímica ambiental. 2. Elementos químicos – Metais pesados - Rio
Itapicuru-Mirim - Jacobina, Ba. I. Carvalho, Carlos Eduardo Veiga de, orient.
II. Universidade Estadual de Feira de Santana. III. Título.

CDU: 550.4:504(814.22)

MARCUS VINICIUS SILVA SANTOS

**METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E
MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NO RIO
ITAPICURU-MIRIM EM JACOBINA, BAHIA, BRASIL**

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente da Universidade Estadual de Feira de Santana como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho

Banca Examinadora

Professor Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho (UEFS)

Orientador e Presidente da Banca

Professora Dra. Taíse Bomfim de Jesus

Coorientadora

Professora Dra. Cristina Maria Magalhães de Souza (UENF)

Professor Dr. Thomas Vincent Gloaguen (UFRB)

Dedico este trabalho a Jacobina, município que adotei e representei em eventos científicos pelo país.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sabedoria, a meus pais Renô e Giova por terem me proporcionado educação, conhecimento e valores, meus irmãos Carol e Pedro por quebrar meu galho realizando minhas matrículas e trazendo livros da capital, meus alunos do IFBA Jacobina, que fazem meu trabalho profissional ter sentido, e desta forma dando sentido à vida.

Aos meus colegas de trabalho, em especial aos meus amigos Birágua, Jackson e Talita (Fuleragem) por me acompanharem em coletas, viagens de eventos e tomar conta das minhas provas quando eu precisei, além de me ajudar na elaboração de mapas.

Aos meus avós pelos almoços fornecidos quando do meu retorno do campo. Aos meus tios pelo companherismo.

Ao meu orientador Carlos Eduardo Veiga de Carvalho e minha coorientadora Taíse Bomfim de Jesus pelas ideias trocadas e pelos conhecimentos sem os quais este trabalho não teria caminhado.

A professora Dr^a Cristina Maria Magalhães de Souza, por ter facilitado minhas análises junto ao Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, onde passei horas e horas realizando procedimentos.

Em especial a minha mulher Cíntia, por me incentivar nos momentos mais difíceis, e por compreender minha ausência durante o (muito) tempo em que estive fora em eventos, em campo, em laboratório ou simplesmente atracado à tela do computador. Não poderia deixar de agradecer ao meu pinscher Tom, que pernitoou madrugadas comigo enquanto eu me dedicava a pesquisar e escrever esta dissertação.

*“Rodeada de serras majestosas
Dos Payayás herdamos Jacobina
A mais linda terra entre as formosas
Na encosta da Chapada Diamantina*

*Tua história de fatos trepidantes
De civismo, grandeza e tradição
Glória aos bravos bandeirantes
Que te fizeram "Rainha do Sertão"
Aos missionários dedicados
Nosso preito de eterna gratidão
Pelos seus feitos denodados
A prova é a igreja da missão*

*Rodeada de serras majestosas
Dos Payayás herdamos Jacobina
A mais linda terra entre as formosas
Na encosta da Chapada Diamantina*

*Tuas serras, teus rios unidos
Encerram em profusão toda riqueza
Teus bravos filhos destemidos
Em luta pela tua grandeza
Nós nos ufanamos com ardor
Por Jacobina nobre e senhoril
Que a todos recebe com amor
Pedaço da Bahia e do Brasil*

*Rodeada de serras majestosas
Dos Payayás herdamos Jacobina
A mais linda terra entre as formosas
Na encosta da Chapada Diamantina”*

Poema: Doracy Araújo Lemos

Música: Amado Honorato de Oliveira

RESUMO

Metais pesados ou elementos metálicos possuem massa específica acima de 5g/cm^3 e número atômico maior que vinte, sendo que vários deles podem ser motivos de preocupações. A presença de metais no ambiente pode estar relacionada a fatores naturais ou antrópicos, como atividade industrial, mineração, fundição, agricultura ou despejo de esgotos domésticos. Normalmente, os metais se apresentam adsorvidos a sedimentos ou material particulado, preferencialmente de granulometria fina, e sua disponibilização é determinada por aspectos físico-químicos, complexação com matéria orgânica e associação a outros metais. O município de Jacobina é conhecido historicamente pelas reservas de ouro, que desde o século XVII tem provocado modificações na paisagem. O rio Itapicuru-Mirim, um afluente do rio Itapicuru, cruza a zona urbana de Jacobina recebendo efluentes domésticos e industriais sem tratamento prévio. O objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações dos metais pesados As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim, em sedimentos superficiais e material particulado em suspensão, bem assim como o Índice de Geoacumulação. Foram determinados cinco pontos de coleta, as quais ocorrer de forma trimestral, entre novembro de 2013 a novembro de 2014. Após a coleta dos sedimentos, procedeu-se a secagem, peneiramento, análise de granulometria por difração a laser, análise de matéria orgânica total pelo método da ignição, digestão pseudototal para os elementos As e Hg, digestão total e pseudototal para os demais elementos. As amostras de água foram coletadas com garrafas plásticas previamente lavadas e acondicionadas em caixas térmicas para o transporte ao laboratório. Realizou-se a filtração e determinação da massa do particulado, em triplicatas. A determinação de metais foi realizada através de ICP-AES para As, analisador de mercúrio para Hg e ICP-OES para os demais metais. Para avaliação de riscos à biota usou-se como referência para os sedimentos os valores guia TEL e PEL determinados pelo Canadian Council of Ministers of the Environmental. Os resultados revelaram que nos sedimentos superficiais os elementos Cu, Hg e Zn estiveram acima de TEL e Cr, Ni e Pb estiveram acima de PEL. O Igeo apontou poluição nível 3 para o Pb no ponto mais próximo da mina a céu aberto, nível 2 para o Cr, e nível 1 para Hg e Zn. No material particulado, a maioria dos metais apresentaram as maiores concentrações nas coletas realizadas no período seco, entretanto, foi no período chuvoso que houve maior fluxo de metais por conta do aumento da concentração de material particulado na água.

Palavras chave: Metais pesados, Itapicuru-Mirim, Jacobina.

ABSTRACT

Heavy metals or metallic elements have density above 5g/cm^2 and atomic number greater than twenty, and several of them can be reasons for concern. The presence of metals in the environment may be related to natural or human factors, such as industrial activity, mining, smelting, agriculture or dump wastewater. Typically, the metals present adsorbed to sediment or particulate material, preferably fine-grained, and its availability is determined by physicochemical aspects, complexation with organic matter and association with other metals. The Jacobina city is known historically for gold reserves, which since the seventeenth century has caused changes in the landscape. The Itapicuru-Mirim, a tributary of Itapicuru, crosses the urban area of Jacobina receiving domestic and industrial effluents without treatment. The objective of this study was to determine the concentrations of heavy metals As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn in the upper basin of Itapicuru-Mirim River in surface sediments and particulate matter suspension, as well as geoaccumulation index. Were determined five sampling points, which occur on a quarterly basis, from November 2013 to November 2014. After collecting the sediment carried by drying, sieving, particle size analysis by laser diffraction, analysis of the total organic matter by the method of ignition, pseudototal digestion for As and Hg elements, the total digestion and pseudototal for the other elements. Water samples were collected with plastic bottles previously washed and packed in coolers for transport to the laboratory. Filtration was carried out and determination of the particulate mass in triplicate. The metal determination was performed by ICP-AES for As, Hg mercury analyzer for ICP-OES and for other metals. For risk assessment biota was used as reference for sediment TEL guide values and PEL determined by the Canadian Council of Ministers of the Environmental. The results revealed that the superficial sediment elements Cu, Hg and Zn were above TEL and Cr, Ni and Pb were above the PEL. The Igeo pointed pollution level 3 to Pb at the closest point of the open pit, level 2 to Cr, and level 1 to Hg and Zn. The particulate matter most metals showed the highest concentrations in samples taken in the dry season, however, was in the rainy season there was greater flow of metals due to the increase of the concentration of particulate matter in the water.

Key words: Heavy metals, Itapicuru-Mirim, Jacobina.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Vista superior do topo da Mina de João Belo, Jacobina-BA..... | 19 |
| Figura 2 – Ciclo global do mercúrio | 35 |
| Figura 3 – Fluxograma da metodologia adotada na pesquisa | 38 |
| Figura 4 – Vista aérea do município de Jacobina, Bahia..... | 39 |
| Figura 5 – Mapa da área de estudo e pontos de coleta | 42 |
| Figura 6 – Ponto de coleta ITM – 01 | 43 |
| Figura 7 – Ponto de coleta ITM – 02 | 44 |
| Figura 8 – Ponto de coleta ITM – 03 | 44 |
| Figura 9 – Ponto de coleta ITM – 04 | 45 |
| Figura 10 – Ponto de coleta ITM – 05 | 46 |
| Figura 11 – Diagrama de Shepard gerado a partir das análises granulométricas dos sedimentos superficiais da bacia superior do rio Itapicuru-Mirim | 53 |
| Figura 12 – Porcentagem de grãos nas amostras de sedimentos superficiais.... | 54 |
| Figura 13 – Porcentagem de matéria orgânica nos sedimentos superficiais do rio Itapicuru-Mirim..... | 56 |
| Figura 14 – Variação dos valores de parâmetros físico-químicos nas coletas realizadas: Temperatura, pH, Condutividade Elétrica e Sólidos Totais Dissolvidos | 58 |
| Figura 15 – Liberação de efluentes à montante na margem direita do ponto ITM – 03 | 59 |
| Figura 16 – Variação dos valores de parâmetros físico-químicos nas coletas: Potencial Redox (Eh), Oxigênio Dissolvido e Turbidez | 62 |
| Figura 17 – Concentração dos elementos Al, As, Ba, Cd, Pb e Cr nos superficiais em ambas as frações analisadas e seus VGQS, quando aplicáveis..... | 66 |
| Figura 18 – Concentração dos elementos Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni e Zn nos superficiais em ambas as frações analisadas e seus VGQS, quando aplicáveis. 67 | |
| Figura 19 – Quartizitos e formações ferro-manganesíferas próximo ao ponto ITM – 04 | 72 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 – Localização dos pontos de coleta e de garimpagem de ouro na bacia do rio Itapicuru-Mirim, Bahia..... | 73 |
| Figura 21 – Lodo de esgoto e sedimento presente em ITM – 03 no período seco | 74 |
| Figura 22 – Vista aérea do município de Jacobina-BA, destacando a região de localização de empresa de curtição de couro | 77 |
| Figura 23 – Diagrama pH – Eh de especiação de cromo (modificado de Deutsh, 1997) com indicação das características da água em dois pontos de coleta..... | 78 |
| Figura 24 – Diagrama de pH x Eh de Hg no momento da coleta, destacando as condições que favorecem a formação de metilmercúrio | 80 |
| Figura 25 – Vista superior da área de estudo, destacando a área da Mina de João Belo, a localização da barragem de rejeitos da mineração de ouro, o curso d'água e dois pontos de coleta | 81 |
| Figura 26 – Índices pluviométricos da região de Jacobina – BA nos anos 2013 (A) e 2014 (B), com destaque aos meses de coleta de água. Fonte: www.inmet.gov.br | 82 |
| Figura 27 – Concentração de material particulado em suspensão em cinco coletas na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim..... | 83 |
| Figura 28 – Ponto de coleta ITM – 05 destacando a vegetação presente no corpo hídrico | 84 |
| Figura 29 – Concentrações totais de metais no MPS nas cinco coletas e análise de Cluster..... | 87 |
| Figura 30 – Área de manobra de veículos pesados na mina de João Belo e a menor distância até o curso d'água | 89 |
| Figura 31 – Variação sazonal em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos metais pesados no material particulado em suspensão na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim, BA..... | 90 |
| Figura 32 – Concentração média de metais transportados no MPS nas coletas realizadas no rio Itapicuru-Mirim | 93 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Concentração de metais em diferentes compartimentos ambientais . | 25 |
| Tabela 2 – Espécies químicas do arsênio de interesse toxicológico | 29 |
| Tabela 3 – Pontos de coleta de água e sedimentos superficiais na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim..... | 40 |
| Tabela 4 – Limites de detecção do ICP-OES em mg.Kg^{-1} para os metais a partir da extração total..... | 49 |
| Tabela 5 – Escala de intensidade do Índice de Geoacumulação..... | 51 |
| Tabela 6 – Limite de detecção pela técnica do ICP-OES para os metais extraídos através de água régia, em mg.Kg^{-1} | 52 |
| Tabela 7 – Resultados de “p” e “r” da correlação de Pearson entre as concentrações de metais na fração < 2 mm e o teor de matéria orgânica nos sedimentos superficiais | 57 |
| Tabela 8 – Concentração de metais pesados em sedimentos superficiais da bacia superior do rio Itapicuru-Mirim..... | 64 |
| Tabela 9 – Resultados do Índice de Geoacumulação – Igeo (Muller, 1979), nos sedimentos superficiais nos pontos de amostragem da bacia superior do Rio Itapicuru-Mirim..... | 76 |
| Tabela 10 – Igeo máximo encontrado no presente trabalho em comparativo aos estudos de Luiz-Silva (2002)..... | 79 |
| Tabela 11 – Distribuição da concentração de metais pesados no material particulado em suspensão e seu respectivo desvio-padrão na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim, BA..... | 85 |
| Tabela 12 – Comparação entre a concentração de material particulado em suspensão no Rio Itapicuru-Mirim com outros estudos, em $\mu\text{g.g}^{-1}$ | 85 |
| Tabela 13 – Ponto que apresentou a maior concentração média dos metais analisados no MPS | 86 |
| Tabela 14 – Concentração em $\mu\text{g.L}^{-1}$ de metais pesados carregados pelo MPS por litro de água..... | 92 |
| Tabela 15 – Correlação de Pearson entre as médias dos metais presentes no MPS analisados durante as cinco coletas entre novembro de 2013 e novembro de 2014 | 94 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 – Comparativo de teores de arsênio em sedimentos superficiais da bacia superior do rio Itapicuru-Mirim com outros estudos | 69 |
|---|----|

LISTA DE SIGLAS

ASPAFF – Associação de Ação Social e Preservação das Águas, Fauna e Flora da Chapada Norte

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environmental

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente CPRM –

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais EMBASA –

Empresa Baiana de Águas e Saneamento S. A. FENADEF

– Federação Nacional dos Policiais Federais

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

IGDG – Índice Geoquímico de Distribuição Granulométrica

INEMA – Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos

IQA – Índice de Qualidade das Águas - CETESB

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

JMC – Jacobina Mineração e Comércio LTDA

LCA – Laboratório de Ciências Ambientais

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MPS – Material Particulado em Suspensão

ONU – Organização das Nações Unidas

RPGA – Região de Planejamento e Gestão das Águas

UENF – Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro

UEFS – Universidade Estadual de Feira de Santana

USEPA – United States Environmental Protection Agency

VGQS – Valores Guia Para Qualidade dos Sedimentos

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.1. Justificativa..... | 17 |
| 1.2. Objetivos | 20 |
| 1.2.1. Geral..... | 20 |
| 1.2.2. Específicos | 20 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO..... | 21 |
| 2.1. Metais pesados e Biodisponibilidade | 21 |
| 2.2. Sedimentos e metais pesados | 23 |
| 2.3. Metais..... | 26 |
| 2.3.1. Alumínio..... | 26 |
| 2.3.2. Arsênio | 27 |
| 2.3.3. Bário | 30 |
| 2.3.4. Cádmio | 31 |
| 2.3.5. Cromo..... | 32 |
| 2.3.6. Ferro..... | 33 |
| 2.3.7. Manganês..... | 34 |
| 2.3.8. Mercúrio..... | 34 |
| 2.3.9. Níquel | 35 |
| 2.3.10. Chumbo | 36 |
| 2.3.11. Zinco..... | 37 |
| 3. METODOLOGIA..... | 38 |
| 3.1. Área de Estudo | 39 |
| 3.2. Pontos de Coleta..... | 40 |
| 3.3. Coleta das amostras | 46 |
| 3.4. Análise granulométrica dos sedimentos..... | 47 |
| 3.5. Determinação do teor de matéria orgânica nos sedimentos superficiais | 48 |
| 3.6. Digestão química das amostras de sedimento e filtros GFF para metais totais | 48 |
| 3.7. Digestão química das amostras de sedimentos e MPS para Hg _t e As _t ... | 49 |
| 3.8. Digestão com água | 50 |

| | |
|--|-----------|
| 3.9. Determinação do Índice de Geoacumulação | 50 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 53 |
| 4.1. Análise granulométrica dos sedimentos superficiais | 53 |
| 4.2. Teor de matéria orgânica nos sedimentos superficiais | 56 |
| 4.3. Parâmetros físico-químicos da água | 58 |
| 4.4. Metais Pesados em sedimentos | 63 |
| 4.4. Índice de Geoacumulação de metais pesados nos sedimentos superficiais | 75 |
| 4.5. Material particulado em suspensão..... | 82 |
| 4.5.1. Concentração de MPS..... | 82 |
| 4.5.2. Variação sazonal de metais pesados no material particulado em suspensão | 84 |
| 4.5.3. Correlação de Pearson entre a Variação sazonal de metais no MPS e parâmetros físico-químicos da água..... | 93 |
| 5. CONCLUSÕES | 96 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 99 |

1. INTRODUÇÃO

Os elementos químicos metálicos estão localizados à esquerda na tabela periódica, compreendendo diferentes famílias, possuindo representantes desde a família I (ainda designado 1A), até a família X. Por terem tendência em perder elétrons na busca de estabelecer o equilíbrio eletrônico, apresentam a capacidade de serem bons condutores elétricos, sendo, portanto, utilizados em diferentes aplicações industriais (PERUZZO, 2007).

O termo “metal pesado” é comumente encontrado na literatura ambiental em referência a elementos químicos metálicos ou não, que, devido à sua toxicidade causam reações biológicas adversas. O termo foi originalmente designado para fazer referência a metais como o chumbo, de massa atômica $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$, e mercúrio, de massa atômica $200,59 \text{ g.mol}^{-1}$. Contudo, é aplicado indiscriminadamente a outros elementos, tais como alumínio, de massa atômica $26,98 \text{ g.mol}^{-1}$, e ametais, a exemplo do arsênio (VANLOO e DUFFY, 2005).

Os metais pesados estão presentes naturalmente no meio ambiente, sendo o intemperismo de rochas um processo natural que provoca a liberação destes, enquanto a extração e beneficiamento de minerais, rejeitos industriais e domésticos, descartes de produtos comerciais, além de queima de combustíveis fósseis como gasolina e óleo diesel, são atividades relacionadas à contaminação ao meio ambiente por origem antropogênica (GONÇALVES JUNIOR *et al.*, 2009). Embora a presença dos metais pesados na água esteja comumente associada a poluentes presentes neste compartimento, muitas vezes é através da atmosfera que estes elementos são transportados de um lugar para o outro, seja na forma gasosa, ou adsorvida em material particulado (BAIRD e CANN, 2011).

Dentre os metais “pesados”, Malavolta (1994) aponta que o cobre (Cu), o zinco (Zn), o molibdênio (Mo), o ferro (Fe) e o manganês (Mn) são classificados como essenciais ao metabolismo; cobalto (Co), níquel (Ni) e vanádio (V) são classificados como benéficos; os elementos alumínio (Al), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb) são classificados como não essenciais ou tóxicos. Para o ser humano, os metais pesados são requeridos em pequenas quantidades, recebendo a denominação de micronutrientes, embora, segundo Macêdo (2006), mesmo os benéficos ou essenciais podem se tornar perigosos para saúde em

quantidades elevadas. O cobre em altas doses pode causar irritação das mucosas; o zinco provoca dores de estômago, náuseas, enjojo, diarreias, anemia, danos ao pâncreas e arteriosclerose; o ferro pode causar conjuntivite, caroidite e rinite, além de câncer de pulmão pela inalação de seus óxidos; o manganês está relacionado a alucinações, perda de memória, Mal de Parkinson, embolia pulmonar e dores nas pernas; o níquel está relacionado ao câncer de pulmão, nariz, laringe e próstata (CASTRO, 2006).

Em suas formas eletronicamente neutras, os metais pesados não costumam apresentar toxicidade, mas sim, quando em suas formas iônicas ligados à cadeias curtas de carbono (BAIRD e CANN, 2011). Em água livre os teores de metais pesados normalmente são baixos, podendo estar presentes em maiores concentrações em solos e sedimentos. Muniz *et al.* (2006) destacam que a depender da espécie química, a contaminação destes compartimentos constitui risco à saúde do homem e de outros seres vivos ao afetar a qualidade ambiental.

Em ambientes aquáticos, o material particulado constitui uma importante fonte de transporte e acumulação de metais em sistemas fluviais, principalmente por conta da alta superfície de contato e presença de revestimentos óxidos (WARREN e ZIMMERMAN, 1993). A análise do material particulado em suspensão é imprescindível para fornecer informações acerca do transporte de metais e outros poluentes, sinalizando que em casos de contaminação, esta pode seguir o curso do rio, atingindo locais distantes da área de estudo (JORDÃO *et al.*, 1999). Salomão *et al.* (2001) apontam que os rios apresentam maiores concentrações de materiais particulados em suspensão nos meses com maiores índices pluviométricos.

Por conta destes motivos, nota-se grande volume de pesquisas realizadas nos últimos anos para estimar a dimensão dos impactos que os metais pesados acarretam ao ambiente.

1.1. Justificativa

Ainda que se registrem problemas ambientais provocados por diversos empreendimentos e projetos, há uma preocupação ambiental em promover o crescimento econômico através do desenvolvimento de atividades que preservem

o meio ambiente, conservando os recursos naturais para as gerações presente e futura (BITENCOURT *et al.*, 2007). Segundo Alcoforado (2008), a necessidade pela busca de preservar ou minimizar os impactos ambientais relacionam-se ao ritmo atual de consumo de recursos naturais, que dobrou nos últimos 45 anos graças ao aumento da população mundial.

A atividade de mineração extrai recursos naturais para a produção de manufaturas, que serão empregadas nas mais diversas áreas de produção, atendendo a demanda industrial e doméstica, e gerando preocupação a respeito da qualidade ambiental. CETEM (2014) aponta que a visão degradadora associada às minerações está relacionada ao apelo da mídia, e que, vários benefícios podem ser gerados a partir da sua instalação, como geração de emprego e renda, melhoria da infraestrutura local, crescimento econômico e desenvolvimento da cadeia produtiva. Entretanto, é notório que tais empreendimentos podem provocar impactos ambientais, os quais as extensões podem ser locais ou atingir outras localidades, gerar conflitos sociais na disputa por terras, desapropriações, contaminações ao meio ambiente pelo descarte de materiais perigosos a partir de acidentes ou negligência durante o processamento do minério.

O município de Jacobina-BA, assim como vários outros do Brasil, teve seu povoamento estimulado pela mineração de ouro, o qual oferecia a possibilidade de geração de renda em troca de trabalho árduo, como descrito por Silva *et al.* (1999):

[...] Jacobina tornou-se, no conjunto da Chapada Diamantina, um desses lugares mágicos no qual se pode, por um golpe de sorte, enriquecer em um dia, de uma hora pra outra. Milhares de pessoas tomaram Jacobina como destino. Revolver as entranhas dos rios, buscar nos córregos nervosos que descem das serras as pepitas de ouro. O Rio do Ouro, tributário do Rio Itapicuru-Mirim, foi um desses pródigos alimentadores de riquezas e ilusões. O brilho do ouro no sol do sertão era algo para além de mágico, uma vez que exigia trabalho árduo, dedicação quase que excessiva daqueles que tinham a esperança e a cobiça, esse não querer ser o que era, não estar onde estava, na busca de mudar de vida.

Desta forma, a paisagem natural de Jacobina foi se modificando, tanto pela ação de garimpo como pela implantação de mineração mecanizada, devido a necessidade de áreas para a extração de minérios. Embora atualmente a mineração mecanizada ocorra somente em minas subterrâneas, no passado era

realizada a céu aberto, como pode ser visualizada pelo topo recortado da mina de João Belo (Figura 1):

Figura 1 – Vista superior do topo da Mina de João Belo, Jacobina-BA.



Fonte: http://almacks.blogspot.com.br/2011_03_01_archive.html

Na literatura é possível encontrar pesquisas desenvolvidas a partir do estudo nas diferentes matrizes ambientais, como água, solo, sedimentos, biota, e atmosfera, descrevendo a presença de metais pesados, tais como os estudos de Rhodes (2010), e de Borba *et al.* (2004) na região de mineração em Minas Gerais; os estudos de Lacerda e Malm (2008), acerca do uso do mercúrio na região Amazônica; e de Jesus *et al.* (2008), acerca de metais pesados no sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES.

No entorno de minerações, metais pesados podem ser disponibilizados a partir da lavra das rochas, somando-se aos elementos naturalmente presentes no ambiente, podendo atingir concentrações prejudiciais ao meio ambiente, e acarretar problemas de saúde na população local a médio e longo prazo. Desta forma, verificar a concentração de diferentes metais pesados no material particulado em suspensão e sedimentos ao longo do período de um ano é importante para identificar potenciais riscos para a comunidade biológica e compreender o transporte de metais pelo corpo hídrico.

1.2. Objetivos

1.2.1. Geral

- Avaliar as concentrações dos elementos metálicos As, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, e Zn em sedimentos superficiais e material particulado em suspensão na bacia superior de drenagem do rio Itapicuru-Mirim na região de Jacobina, Bahia.

1.2.2. Específicos

- Determinar as concentrações dos metais pesados nos sedimentos superficiais da bacia superior do rio Itapicuru-Mirim;
- Avaliar o potencial tóxico dos sedimentos superficiais para população local e biota através de comparações aos valores estipulados nos referenciais de TEL e PEL;
- Determinar o índice de Geoacumulação (Igeo) a partir dos valores de concentração dos metais nos sedimentos superficiais;
- Estudar a variação espacial e sazonal de metais pesados no material particulado em suspensão;
- Correlacionar as concentrações de metais pesados no material particulado em suspensão com os parâmetros físico-químicos da água.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Metais pesados e Biodisponibilidade

Os metais pesados, diferentemente de outros potenciais poluentes não são biodegradáveis, e sua toxicidade está relacionada às suas propriedades físico-químicas, destacando principalmente seu estado de oxidação, que determinará também sua biodisponibilidade e mobilidade (COSTA, 2005).

Entre os metais pesados, as intoxicações mais frequentes são aquelas causadas por alumínio, bário, berílio, cádmio, mercúrio e níquel. Estes elementos substituem metais cofatores, alterando as atividades de enzimas celulares. Outros metais como cromo, cobre e zinco, são microelementos importantes ao metabolismo dos organismos, podendo ser encontrados nos solos, ar, água e alimentos. Ainda que essenciais, estes elementos podem causar distúrbios de saúde quando em excesso, e em casos extremos até mesmo a morte (VIRGA *et al.*, 2007).

Na literatura, consideram-se metais pesados elementos químicos que possuem massa específica maior que 5g/cm^3 e/ou número atômico igual ou maior que 20. Apesar desta definição, o conceito de metal pesado tem sido utilizado em publicações e legislações como um grupo de metais e semimetais relacionados à contaminações e potencial de toxicidade. O descarte de metais que provocam impactos ao meio ambiente e à saúde humana, fez com que fatores ambientais e toxicológicos fossem associados ao conceito de metal pesado.

Os termos “metais traço” e “elementos traço” são usados no mesmo contexto do termo “metal pesado”. Os dois primeiros referem-se a elementos químicos em que suas concentrações estejam extremamente baixas, podendo estes ser metais pesados ou quaisquer outros elementos. Em Química Analítica Quantitativa o termo “traço” é usado quando os métodos empregados não conseguem determinar sua concentração por ser demasiadamente baixa (MALAVOLTA, 1994).

Em um estudo de concentração de metais pesados ou elementos traço em um determinado ambiente, seja água ou solo, é necessário compreender o conceito de biodisponibilidade, tendo em vista que a presença de determinado elemento químico não necessariamente significa riscos à saúde humana ou biota.

Santos *et al.* (2009) apontam que o conceito de biodisponibilidade inicialmente estava associado ao estudo de nutrição vegetal, sendo expandido para estudos de contaminação em água e solos. Tais autores sugerem que biodisponíveis são as frações de metais que podem ser absorvidos por uma planta. Em um ambiente aquático pode-se entender que biodisponíveis são os elementos presentes na fração dissolvida da água ou em material particulado em suspensão, enquanto elementos aderidos fortemente ao sedimento não se encontram biodisponíveis.

Para análise de biodisponibilidade, torna-se necessário aferir parâmetros físico-químicos, dentre os quais destacam-se pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos, condutividade elétrica, e potencial de óxi-redução. Machado Nascimento *et al.* (2013) apontam maior biodisponibilidade dos metais Al, Cd, Cr, Fe e Pb amostrados no rio Murucupi, em Barcarena-PA, em baixo pH. A acidificação do meio tem a capacidade de liberar metais do sedimento, disponibilizando-os na coluna d'água.

O estado de oxidação e especiação do metal determinam sua biodisponibilidade. Embora não seja tão simples determinar as diferentes espécies químicas dos elementos em solução aquosa, são estas as características que influenciam na transferência do metal, desde suas fontes até as cadeias alimentares (LAYBAUER e BIDONE, 1998).

A biodisponibilidade dos elementos chumbo, mercúrio e cádmio, depende não apenas de sua presença no ambiente, mas da presença de ligantes que interferem em sua solubilidade, precipitação e adsorção em superfícies. Tais ligantes incluem substâncias orgânicas, tais como húmus, matéria orgânica, partículas coloidais e outras macromoléculas ou substâncias inorgânicas, como hidróxidos, carbonatos, cloretos, sulfatos e fosfatos (SIGG e BEHRA, 2005).

A maioria dos metais pesados não são tóxicos enquanto em seu estado elementar, mas sim quando ionizados ou ligados a cadeias curtas de carbono. Quando ligados a grupos sulfidrilas, sua ação tóxica é aumentada, pois tais grupos controlam reações enzimáticas no metabolismo, e neste caso, a enzima perde a capacidade de agir corretamente, afetando a saúde humana (BAIRD e CANN, 2011).

2.2. Sedimentos e metais pesados

Sedimento é o termo utilizado para os materiais minerais e orgânicos presentes no fundo dos corpos hídricos. Possuem normalmente fina granulometria, como silte e argila, ou maior, como areia (>63 µm). Sua importância reside no fato de servir de depósitos para várias substâncias, em especial metais pesados e compostos orgânicos, podendo ser transferidos para organismos aquáticos (BAIRD e CANN, 2011; SANTOS *et al.*, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2001). Robaina *et al.*, (2002) e Jesus *et al.*, (2004), apontam que sedimentos de rio representam uma área de amostragem química da área drenada, pois a água transporta partículas químicas que se depositarão sobre estes. Vasconcelos *et al.*, (2010) salientam que sedimentos são capazes de criar situação potencial de degradação da coluna d'água, mesmo que os corpos hídricos apresente boa qualidade, um vez que servem de depósitos para compostos químicos. Diferentes autores têm publicado sobre concentração e distribuição de metais pesados em sedimentos (SANTOS *et al.*, 2014; AGUIAR NETO *et al.*, 2012; RIBEIRO *et al.*, 2006; JESUS *et al.*, 2004; SAMPAIO, 2003; SANTOS *et al.*, 2002;).

Quando presentes em sedimentos, os metais pesados tem sua mobilidade reduzida por conta de sua adsorção às suas partículas. A disponibilidade do elemento dependerá de fatores físico-químicos, tais como oxigênio, dissolvido, pH, e dureza da água (AZEVEDO e CHASIN, 2003). Santos *et al.* (2002), apontam que a fração mais fina do sedimento concentra a maioria dos metais pesados devido à grande relação área de superfície/tamanho do grão. Robaina *et al.* (2002), descrevem a fração silte-argilosa com a mais fácil de encontrar metais pesados por ter granulometria mais próxima à fração em suspensão.

É possível estimar a tendência de um metal se concentrar em grão mais finos ou mais grossos através da determinação do Índice Geoquímico de distribuição Granulométrica (IGDG), definido pela equação

$$\text{IGDG (\%)} = \frac{\% \text{ grãos finos}}{\% \text{ grãos finos} \times \% \text{ grãos grossos}} \times 100,$$

onde grãos finos correspondem à fração até 0,063 mm e grãos grossos representam a fração entre 0,180 à maior que 0,063 mm. Através desta fórmula,

Santos *et al.* (2002), analisaram a distribuição da concentração dos elementos Cu, Pb, Zn, Mo, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Hg e S nos sedimentos de fundo do Rio Pitambú, na região sul de Natal, demonstrando comportamento irregular destes metais, exceto manganês, que ao possuir tendência em formar óxidos secundários, ocorrendo como capeamento das frações entre 0,180 mm a 0,063 mm, apresentou valores de IGDG relativamente baixos em todas as nove estações amostrais.

As concentrações de metais pesados nos sedimentos podem sofrer influência do índice pluviométrico local e do teor de matéria orgânica nestes sedimentos. Ribeiro *et al.* (2006) apontam maiores valores dos metais Al, Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Pb nos sedimentos do Rio Paraíba do Sul na estação seca, frente à estação chuvosa. No estudo destes autores, os teores de matéria orgânica foram maiores nos sedimentos coletados durante estação seca.

Em sedimentos e em solos, os principais minerais inorgânicos são os silicatos, nos quais o átomo de silício apresenta estrutura tetraédrica ligada à 4 átomos de oxigênio. Por vezes, posições tetraédricas podem ser ocupadas por íons de alumínio, polímeros de SiO₂, ou por metais, tais como H⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺, Ca⁺ e Fe⁺ (BAIRD e CANN, 2011).

Sedimentos apresentam matéria húmica, que possui afinidade por íons cátions. Aguiar Neto *et al.*, (2012) apontam que os elementos Ni, Cr, V e Fe apresentaram maiores afinidades com matéria orgânica quando comparados à Cu, Zn, Pb, Mn e Al em manguezais de Icapuí, Ceará, sendo o motivo o fato deste primeiro grupo de elementos possuírem fontes similares e influência direta dos óxidos-hidróxidos de ferro.

As fontes dos metais incluem compartimentos como as rochas ígneas (ultramáficas, máficas ou graníticas), metamórficas e sedimentares, tais como carbonatos, arenitos e folhelhos, sendo também encontrados na precipitação atmosférica, em cinzas, em calcários, adubos e fertilizantes (OLIVEIRA e MARINS, 2011). Os teores dos metais nas rochas estão ainda relacionados a textura destas, e segundo Baggio e Horn (2012), concentrações maiores de metais estão relacionadas a texturas mais delgadas, enquanto texturas mais espessas normalmente apresentam menores concentrações de metais. A Tabela 1 apresenta a concentração média de metais em diferentes compartimentos no ambiente:

Tabela 1 – Concentração de metais em diferentes compartimentos ambientais

| Metal | Crosta terrestre | Sedimento | Folhelho | Argila Oceano Profundo | Sedimento Costeiro | Sedimento Fluvial Superficial | Arenito | Calcário |
|-----------------------|-------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------|-----------------|
| Al¹ | 8,20 | 7,20 | 8,00 | 8,40 | 8,40 | 9,40 | 4,35 | 0,70 |
| Fe¹ | 4,10 | 4,10 | 4,70 | 6,50 | 6,50 | 4,80 | 2,90 | 1,70 |
| Ca¹ | 4,15 | 6,60 | 2,20 | 2,90 | 2,90 | 2,20 | 3,10 | 34,00 |
| Mg¹ | 2,30 | 1,40 | 1,50 | 2,10 | 2,10 | 1,20 | 1,20 | 0,60 |
| Na¹ | 2,30 | 0,60 | 1,00 | 4,00 | 4,00 | 0,70 | 1,00 | 0,10 |
| K¹ | 2,10 | 2,00 | 2,70 | 2,50 | 2,50 | 2,00 | 1,50 | 0,30 |
| Ti¹ | 0,60 | 0,40 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,60 | 0,40 | 0,03 |
| Mn² | 950 | 770 | 850 | 6700 | 850 | 1050 | 460 | 620 |
| Ba² | 500 | 460 | 580 | 2300 | - | 600 | 320 | 90 |
| Sr² | 370 | 320 | 140 | 110 | 160 | 150 | 320 | 610 |
| Zr² | 190 | 150 | 160 | 150 | 240 | - | 220 | 20 |
| V² | 160 | 105 | 130 | 120 | 145 | 170 | 20 | 45 |
| Cr² | 100 | 72 | 90 | 90 | 60 | 100 | 35 | 11 |
| Ni² | 80 | 52 | 68 | 250 | 35 | 90 | 9 | 7 |
| Zn² | 75 | 95 | 95 | 165 | 92 | 350 | 30 | 20 |
| Cu² | 50 | 33 | 45 | 250 | 56 | 100 | 30 | 5,1 |
| Co² | 20 | 14 | 19 | 74 | 13 | 20 | 0,3 | 0,1 |
| Li² | 20 | 56 | 66 | 57 | 77 | 25 | 38 | 7,5 |
| Pb² | 14 | 19 | 20 | 80 | 22 | 150 | 10 | 5,7 |
| Cs² | 3 | 4,2 | 5 | 6 | - | 6 | 0,5 | 0,5 |
| Be² | 2,6 | 2 | 3 | 2,6 | 3 | - | < 1 | 1 |
| Sn² | 2,2 | 4,6 | 6 | 1,5 | 2 | - | 0,5 | 0,5 |
| Mo² | 1,5 | 2 | 2,6 | 27 | 1 | 5 | 0,2 | 0,2 |
| Cd² | 0,11 | 0,17 | 0,22 | 0,42 | - | - | 0,05 | 0,03 |
| Ag² | 0,07 | 0,06 | 0,07 | 0,11 | - | - | 0,25 | 0,12 |
| Hg² | 0,05 | 0,19 | 0,18 | 0,08 | - | - | 0,29 | 0,16 |

Fonte: Adaptado de Salomons e Fostner (1984)

¹ Concentração em g.Kg⁻¹

² Concentração em mg.Kg⁻¹

2.3. Metais

2.3.1. Alumínio

O alumínio é o terceiro metal mais abundante da crosta terrestre, compreendendo cerca de 8% da crosta terrestre (WOUNDON, 2006), sendo um elemento localizado na família III (ou 3A) na tabela periódica. Foi isolado em 1825 e apresentado ao público em 1855. Por não ocorrer naturalmente em sua forma metálica, apresenta-se normalmente combinado com oxigênio, formando óxido duro, denominado alumina (Al_2O_3) (MÁRTIRES, 2001). Ocorre em sua maioria nos aluminossilicatos, como argilas micas e feldspatos. O mineral de alumínio mais abundante é a bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sendo separado de impurezas, como dióxido de silício e óxido de ferro III pelo processo Bayer, o qual dissolve-se o óxido de alumínio em hidróxido de sódio (SAMPAIO, 2003).

Os níveis máximos permitidos pela resolução CONAMA 357/05 para alumínio dissolvido em águas doces classes I e II, e para águas doces classes III e IV são, respectivamente 0,1 mg/L e 0,2 mg/L, sendo sua ingestão fatores de risco para problemas de saúde, como danos ao sistema nervoso central, perda de memória, surdez, tremores, fibrose pulmonar e danos renais. Tem-se sugerido relação do alumínio com mal de Alzheimer, hipótese ainda não comprovada (SARKAR, 2002; PRIEST, 2004).

Em lençóis freáticos, os níveis de alumínio costumam ser baixos, na ordem de centésimos ou décimos de mg/L graças a sua baixa solubilidade, entretanto, verifica-se maior dissolução de hidróxidos de alumínio e óxidos de alumínio em solos com pH inferior a 5. A solubilidade e deslocamento da forma Al^{3+} dependerá do pH e da concentração de ânions inorgânicos, como fluoretos, fosfatos e sulfatos (MACHADO, 1997).

Apesar de ser bastante reativo, as ligas de alumínio são resistentes à corrosão, sendo empregado na construção civil, fabricação de utensílios domésticos e eletrodomésticos. Algumas montadoras de veículos aumentaram as quantidades de alumínio em detrimento do aço na fabricação de automóveis. Embora o Brasil não esteja entre os cinco países mais produtores de alumínio, existem importantes reservas de bauxitas, bem como jazidas onde ocorrem outros

compostos de alumínio especialmente nos estados da Bahia, Minas Gerais e região Amazônica (PEIXOTO, 2001).

2.3.2. Arsênio

Localizado na família 15 (também denominada 5A) da tabela periódica, o arsênio é um elemento químico que pode ser disponibilizado ao ambiente através do processo de lavra na mineração do ouro. Segundo Silva e Fiúza (2011), o arsênio é o vigésimo elemento mais abundante da crosta terrestre e pode ser encontrado na forma elementar ou em compostos. Os números de oxidação do As podem variar entre -3, 0, +3 e +5 a depender das condições de óxido redução do ambiente, sendo comum encontrar As(III) em ambientes redutores e As(V) em ambientes oxidantes.

O arsênio se apresenta no estado gasoso como trióxido volátil (As_2O_3), arsina (AsH_3), arsinas metilizadas e haletos arsênios. Quando dissolvido apresenta-se nas espécies As (III) e As (V). Como sólido, é encontrado em seu estado elementar ou em compostos de enxofre. Altas concentrações de arsênio podem ser encontradas em água, sedimento e solos em localidades que existam rochas ricas nesse mineral, e sua liberação pode ser proveniente de processos de oxidação provocados por mineração, contribuindo para tornar o ambiente redutor. (SILVA, 1997).

O arsênio se apresenta em diferentes espécies químicas, que incluem espécies inorgânicas e orgânicas, participando de processos biológicos e químicos industriais, tais como a fabricação de vidro, condutores e fotocondutores. Barra *et al.* (2000), destacam que os níveis de toxicidade do arsênio são bem conhecidos devido sua fácil absorção por inalação ou via oral. Algumas doenças estão relacionadas ao arsênio, tais como conjuntivite, doenças cardiovasculares e do sistema nervoso, câncer de pele, gangrena de membros, dentre outras. A toxicidade do arsênio depende sua espécie química, sendo que em águas naturais pode ocorrer como As (III), As(V), íon monometilarsênico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA) (ANDERSON *et al.* 1996, *apud* BARRA *et. al.*, 1999). A ordem decrescente de toxicidade de espécies químicas de arsênio segue a seguinte escala: compostos de As^{3+} inorgânico > compostos de As^{5+}

inorgânico > compostos de As^{3+} orgânico > compostos de As^{5+} orgânico (USEPA, 2000 *apud* BORBA *et al.*, 2004).

Em relação aos efeitos na saúde humana a médio e longo prazo da exposição ao arsênio, novos estudos são necessários para um levantamento mais preciso. Segundo Rodrigues e Malafaia (2008), a ingestão de arsênio pela água contaminada tem surgido como uma questão de saúde pública. Para estes autores, embora os efeitos específicos da exposição ao arsênio não estejam completamente elucidados, riscos atribuídos são o desenvolvimento de cânceres e de doenças cutâneas, gastrointestinais, neuropatias e diabetes.

Straskraba e Moran (1990) indicam que o arsênio é um elemento natural no meio ambiente e comumente encontrado em depósitos de ouro, geralmente na forma de arsenitos, sulfitos e sais sulfatados. O arsênio pode ser mobilizado em ambientes aquáticos onde cianetos foram utilizados na lavra das rochas, resultando em alto pH da água, e concentrações tóxicas para humanos. Valores acima de 0,05 mg/L ingeridos através da água podem apresentar efeitos danosos a saúde. Tal índice foi adotado tanto pela Organização Mundial de Saúde (ONU) como pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA. Embora intoxicações por água contaminada pelo arsênio sejam raras, casos foram registrados em Nova Escócia, Canadá (Grantham e Jones, 1977), Silésia e Chile. (EPA, 1976).

As concentrações das espécies químicas do arsênio, bem como outros elementos químicos presentes em água depende do equilíbrio químico estabelecido, definido pelo pKa. Tal equilíbrio sofre influência de fatores, como pH da água, e potencial redox. A Tabela 2 representa as especiações de interesse do arsênio:

fígado ocorre detoxicação, pois o arsênio é metilado, perdendo a capacidade de se ligar às enzimas.

Segundo Silva (2007), a presença do As merece atenção especial devido aos efeitos danosos ao meio ambiente. Segundo este autor, na província aurífera do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, fábricas de óxido de arsênio funcionaram durante décadas nas cidades de Nova Lima e Passagem de Mariana, que aproveitavam este elemento químico a partir dos subprodutos do minério. Os rejeitos estocados às margens de riachos ou nos locais de drenagem provocaram comprometimento ambiental da água e do solo. Na Serra de Santa Cruz, bacia de Jacobina, estudos mostram que o processo de mineralização está contido num sistema Au-As subverticais, com presença de ouro, pirita, raro arsenopirita, clorita e mica branco (LIMA, BERNARDÉZ e BARBOSA, 2007). Segundo Borba *et al.* (2004), processo de oxidação natural da arsenopirita e da pirita presente em rochas auríferas sulfetadas promove formação de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou arsenato de ferro de baixa cristalinidade, liberando arsênio para água subterrânea.

Altas concentrações por arsênio em área de mineração foram descritas por diversos autores. Mattos (2004), atribui ao passivo da mineração altos valores deste metal nas águas do rio das Velhas, região metropolitana de Belo Horizonte nos anos noventa e dois mil. Borba *et al.* (2000, 2003a, 2004), apontam altos valores de arsênio em solo, água e sedimentos no quadrilátero ferrífero de Minas Gerais relacionados principalmente à atividade antrópica. Borba *et al.* (2000), estimam que pelo menos 390000 toneladas de As foram lançadas às águas dos rios do quadrilátero ferrífero em 300 anos de exploração mineral.

2.3.3. Bário

O bário é um elemento localizado na família II (IIA) na tabela periódica, e no sexto período. Corresponde a 0,0425% dos componentes da crosta terrestre. Faz parte do grupo dos metais alcalinos terrosos, sendo um elemento altamente reativo, porém, menos reativo que os metais do grupo I (IA). Possui coloração prateada, e seus sais diminuem a solubilidade com aumento do peso atômico.

Segundo Savazzi (2008), o bário é insolúvel na forma de sulfatos e carbonatos, porém, solúvel quando em cloretos, nitratos e hidróxidos.

Na natureza, o bário ocorre na forma da barita (sulfato de bário) e whiterita (carbonato de bário), sendo ainda encontrado traços em rochas ígneas e sedimentares. O bário metálico é obtido principalmente a partir da barita, sendo empregado na fabricação de ligas metálicas, borrachas, sabão, vidros, cerâmicas, eletrônicos, lubrificantes, e plásticos, e usado em clínica médica para exames de contraste na forma de sulfato de bário (CETESB, 2012).

Em águas naturais, o bário é encontrado em concentrações que variam entre 0,0007 a 0,9 mg/L. Sua presença pode estar relacionada ao intemperismo e erosão de fontes naturais de barita e feldspatos ricos em bário, ou introduzidos no ambiente como resíduos da produção de vidros, defensivos agrícolas, fogos de artifício e o uso em lamas de perfuração de poços (CETESB, 2009).

A resolução CONAMA 357/05 estabelece os níveis máximos 0,07 mg/L e 1 mg/L para águas doces classes I e II, e classes III e IV, respectivamente. Em casos de intoxicação por bário, os sintomas são retardo mental em crianças e perda de memória em adultos, comprometimento das artérias predispondo as vítimas a derrames e aneurismas, enfraquecimento do fêmur e destruição da estrutura óssea do maxilar (TEIXEIRA, 2014). Sene *et al.* (2006) relata intoxicações por lote contaminado por carbonato de bário, ao invés de sulfato de bário em exames de contraste. Nestes, os íons Ba^{2+} atravessaram membranas digestivas alcançando a corrente sanguínea e atingindo todos os órgãos, provocando a morte.

2.3.4. Cádmio

O cádmio ocupa o grupo XII (IIB) na tabela periódica, e sexto período. Na natureza ocorre como sulfeto ou combinado em minério de zinco e chumbo. É maleável, brilhante, sendo um metal branco (SAMPAIO, 2003).

As contaminações ambientais por cádmio são comumente encontradas próximos a locais de fundição do zinco, cobre e chumbo. É comumente utilizados como eletrodos de baterias recarregáveis, juntamente com o zinco, havendo dissolução, formando hidróxido de cádmio ($Cd(OH)_2$) quando a bateria está em

uso, e sendo novamente convertido em cádmio metálico quando a bateria está sendo recarregada (BAIRD e CANN, 2011).

As concentrações máximas toleradas pela resolução CONAMA 357/05 para águas doces classes I e II, e águas doces classes III e IV são respectivamente 0,001 mg/L e 0,1 mg/L. Segundo Sampaio (2003), o cádmio se apresenta solúvel em água quando combinado com sulfeto, nitrato e cloreto, e insolúvel quando na forma de óxidos ou hidróxidos, sendo precipitado em altos valores de pH. Baird e Cann (2011) apontam que em casos de intoxicação ao organismo humano, o cádmio é complexado pela enzima metaloneíma, rica em enxofre, e eliminado pela urina. Desta forma, baixas doses de cádmio não provocarão grandes problemas, desde que a dosagem não supere a capacidade de complexação metabólica, sendo considerada letal a dosagem de 1 grama. Sintomas de intoxicação inicial por cádmio acarretam náuseas, câibras, vômitos e diarreias (SAMPAIO, 2003), enquanto exposição crônica aumentam as chances de problemas renais (BAIRD e CANN, 2011).

2.3.5. Cromo

Presente no grupo VIB da tabela periódica, o cromo é comumente encontrado na natureza na forma de cromita (FeCr_2O_4), sendo extraído na indústria por processos eletrolíticos ou térmicos. Foi identificado pela primeira vez na Sibéria, em 1918, a partir de um mineral chamado crocoíta (SANTOS, 2014).

O cromo é amplamente utilizado nas indústrias, comumente nas que envolvem galvanoplastia e curtimento de couro. Devido a alta toxicidade que este elemento pode representar no ambiente, níveis máximos são fixados. Quando em solução, o cromo pode ser apresentar nas formas trivalentes ou hexavalentes, sendo esta última reconhecidamente cancerígena (ANDREIS, 2011).

A resolução CONAMA 357/05 estabelece as concentrações máximas toleráveis 0,05 mg/L para águas doces de todas as classes. Segundo Ribeiro *et al.* (2009), a presença do cromo na água pode ser atribuída à atividade humana, pois o efluente contendo este elemento é transportado direta ou indiretamente para os corpos hídricos.

A solubilidade do cromo em água depende de sua especiação. Em condições oxidantes prevalece o cromo no estado Cr(VI), normalmente como íon

cromato (CrO_4^{-2}) altamente solúvel em água. Em condições redutoras prevalece o estado Cr(III), sendo sua solubilidade não tão alta quando a espécie VI. Esta diferença é importante, pois a forma hexavalente é extremamente tóxica e um forte suspeito carcinogênico, ao passo que a forma III age como nutriente traço (BAIRD e CANN, 2001).

2.3.6. Ferro

Localizado no grupo VIII, ou VIIIA, o ferro é o elemento metálico mais utilizado na indústria, e muito abundante na crosta terrestre, ocupando cerca de 5% de sua massa. Pode ser obtido facilmente a partir dos seus minerais, sendo os principais a hematina (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3), pirita (FeS) ou ainda como impurezas de outros minerais (RUSSELL, 1994).

O conteúdo de ferro varia nos diferentes tipos de rochas. Nas sedimentares pode estar entre 3,3 a 4,7%; em sedimentos argilosos entre 4,3 a 4,8% nos folhelhos; entre 10 a 30% nos arenitos; e entre 0,4 a 1% em rochas calcárias. Em rochas magmáticas ultrabásicas seu conteúdo varia entre 9 a 10%, e em magmáticas ácidas varia entre 1,4 a 2,7% (MALAVOLTA, 1994).

Segundo Melo *et al.* (2008), a concentração do ferro relaciona-se a seu material de origem e com poluição antrópica, variando de 0,5 a 5%. Os autores destacam a habilidade deste elemento em formar quelatos com a matéria orgânica, o que facilita a movimentação do elemento no perfil do solo, contribuindo para absorção pelas plantas.

Em água pura, a espécie Fe(III) é insolúvel, tendo sua solubilidade aumentada quando ligantes, geralmente provenientes de matéria orgânica estão presentes. Desta forma, a espécie Fe(II) apresenta maior solubilidade, mas esta é influenciada pelo Eh e por materiais em suspensão, que podem contribuir para uma porção significativa de elementos insolúveis presentes na hidrosfera (VANLOOM, 2005).

2.3.7. Manganês

O manganês é um metal pertencente à família 17 (ou VIIB), no quarto período e de número atômico 25. Seus óxidos são utilizados desde a Idade da Pedra, antes mesmo da descoberta deste elemento, sendo empregado nas pinturas rupestres, e para introduzir ou remover colorações de vidro, além de diversos experimentos pelos alquimistas.

O manganês pode estar presente juntamente com seus compostos na atmosfera, em partículas em suspensão emissões industriais ou vulcânicas, ou queima de gasolina contendo tricarbonil metilciclopentadienil manganês (TMM). Em águas, o Mn pode ser encontrado dissolvido ou em suspensão, variando conforme o pH e potencial de oxido-redução. Em rios, é normalmente transportado em partículas em suspensão, e em águas subterrâneas anaeróbias é comum níveis elevados desde metal (CETESB, 2012).

2.3.8. Mercúrio

O elemento mercúrio está situado na família 12 da tabela periódica, assim como o cádmio e níquel, entretanto, é o único metal líquido a temperatura ambiente. No ambiente, está comumente associado a outros elementos, como o enxofre, com o qual forma o cinábrio (HgS). O aquecimento do cinábrio e posterior condensação é normalmente o processo para obtenção do mercúrio metálico (JARDIM *et al.*, 2000).

O mercúrio é altamente volatilizado, sendo seu vapor extremamente tóxico. Quando inalado, difunde-se para os pulmões chegando a circulação, e pelo fato de serem eletricamente neutros, difundem-se facilmente atravessando a barreira hematoencefálica, provocando danos ao sistema nervoso central, que incluem dificuldades de coordenação, problemas de visão e senso tátil. Quando em estado líquido, o mercúrio não é muito tóxico, sendo em sua maior parte expelido na urina quando ingerido (BAIRD e CANN, 2011).

No meio ambiente, o mercúrio passa por uma série de reações químicas complexas, denominadas ciclo do mercúrio, descrito na Figura 2:

No ambiente, a presença do níquel pode estar relacionada às atividades metalúrgicas, adição de lodo de esgoto, combustão de combustíveis fósseis e compostos industriais. Segundo Berton *et al.* (2006), há uma estimativa que anualmente entre 106 mil a 544 mil toneladas de níquel sejam adicionadas aos solos. Os riscos de altas concentrações no ambiente incluem comprometimento da microbiota, responsável pela ciclagem dos principais nutrientes (JENKINSON e LADD, 1981).

2.3.10. Chumbo

O chumbo ocorre normalmente em minas de galena e nas que contêm zinco, cádmio e cobre, sendo as fontes minerais mais abundantes a galena (PbS), a cerussita (PbCO₃) e a aglesita (PbSO₄).

Os usos do chumbo que acarretam em sua dispersão descontrolada estão reduzindo substancialmente nas últimas duas décadas nos países desenvolvidos, promovendo a redução de suas concentrações em compartimentos ambientais como solos, água e ar. Nos tempos antigos, o chumbo era usado como metal estrutural para proteger construções, tubulações de água e recipientes de cozinha, sendo atualmente ainda utilizado em telhados e isolamentos acústicos. Em combinação com estanho origina uma liga de baixo ponto de fusão, utilizado em equipamentos eletrônicos e em conexões entre sólidos metálicos (BAIRD e CANN, 2011).

As liberações antropogênicas do chumbo ao ambiente ocorrem principalmente pela sua emissão em fundições e fábricas de baterias. Na atmosfera pode ser encontrado na forma particulada, a qual pode transportar partículas pequenas a longas distâncias. Após a proibição da adição do chumbo na gasolina em vários países, incluindo o Brasil, seus níveis diminuíram gradativamente. Pode estar presente na água da torneira devido a corrosão de tubulações e soldas, sendo a quantidade de chumbo dissolvido dependente de parâmetros físico-químicos, como teor de oxigênio dissolvido, pH, temperatura, dureza e presença de cloro na água (CETESB, 2012).

2.3.11. Zinco

O zinco é o nono elemento em abundância média na crosta terrestre, cuja concentração estimada é 70 mg.Kg^{-1} (LAZNICKA, 1985 *apud* TEIXEIRA *et al.*, 2000), e normalmente encontrada sob a forma de sulfetos, a exemplo da esfalerita (ZnS) (WEDEPOHL, 1978). Segundo Medeiros (2012), o zinco é encontrado na natureza combinado com oxigênio e enxofre nas formas de sulfeto e óxido, associado a prata, ferro, chumbo e cobre.

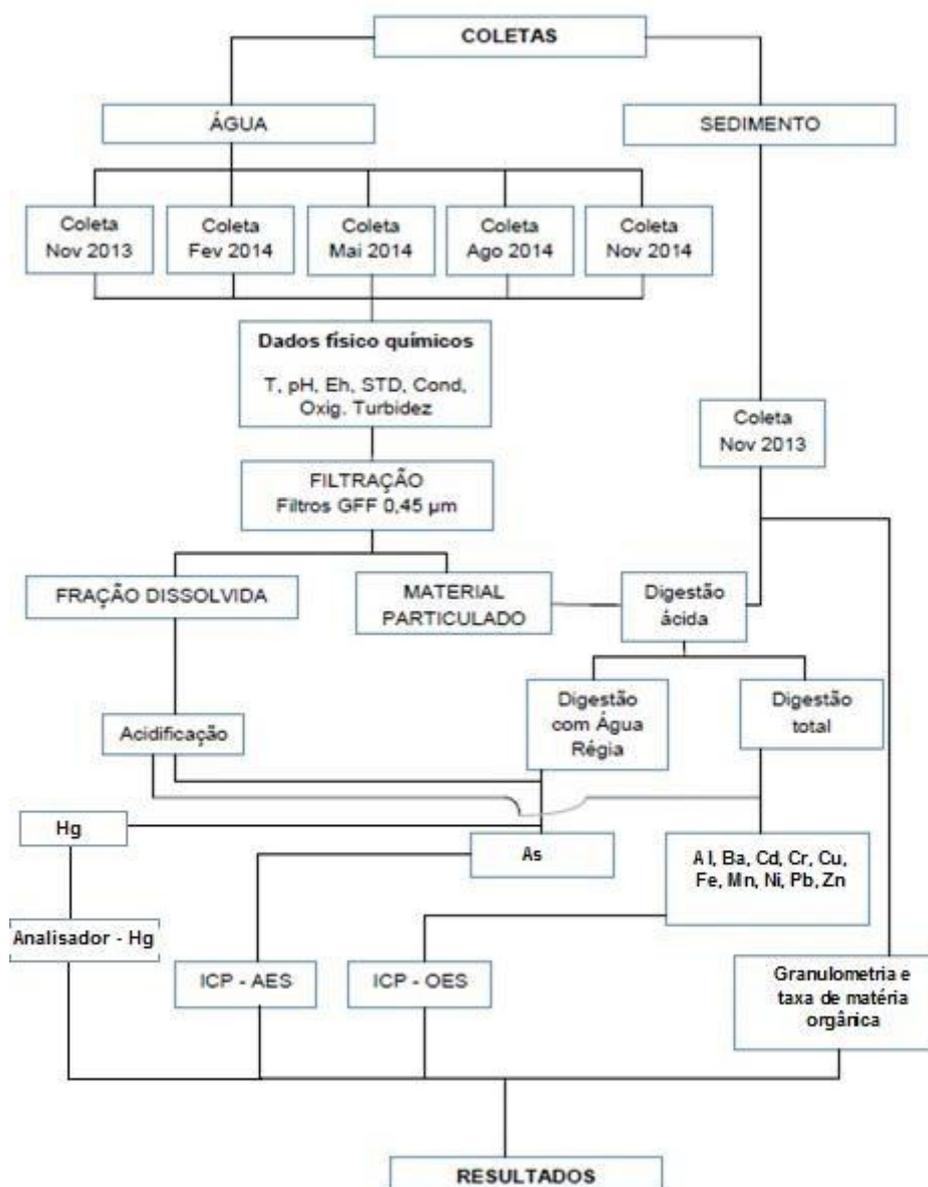
No Brasil e no mundo, a maior aplicabilidade do zinco é na produção do aço, revestindo a superfície deste para proteção contra corrosão, sendo ainda utilizado na fabricação de ligas metálicas, juntamente com alumínio magnésio e cobre, empregadas em terminais elétricos, produção de joias, instrumentos de sopro, armamentos e corpos de cadeados (MEDEIROS, 2012).

No ambiente, as fontes antropogênicas do zinco estão relacionadas a processos de mineração, corrosão de estruturas galvanizadas, queima de combustíveis fósseis, resíduos de fertilizantes e agrotóxicos que contém este metal, além da produção de ferro e aço. Na atmosfera, o transporte e distribuição do zinco depende do tamanho das partículas, sendo que a concentração deste metal varia de 100 a 500 ng.m^3 em áreas urbanas e 10 a 100 ng.m^3 em áreas rurais (CETESB, 2012).

3. METODOLOGIA

Inicialmente foram levantados dados bibliográficos de trabalhos similares para auxiliar no delineamento das etapas metodológicas. A escolha dos pontos de coleta foi determinado após análise da viabilidade logística. Determinado os pontos, foram definidas as etapas de trabalho. A Figura 3 apresenta o fluxograma da metodologia adotada:

Figura 3 – Fluxograma da metodologia adotada na pesquisa



3.1. Área de Estudo

Jacobina é uma cidade do interior baiano localizada no Piemonte da Chapada Diamantina, de coordenadas $11^{\circ}10'50''\text{S}$ e $40^{\circ}31'06''\text{W}$ a uma altitude 463 metros (Figura 4). Em 2010 sua população era estimada em 79.285 habitantes (IBGE, 2011). É conhecida como “a Cidade do Ouro”, em referência à grande quantidade deste metal presente em rochas de seu entorno. Possui mais de 40 cachoeiras que servem de ecoturismo, possibilitando a prática de esportes radicais como o rapel.

Figura 4 – Vista aérea do município de Jacobina, Bahia.



Fonte: www.flogao.com.br/armat/24728990

O rio Itapicuru tem sua bacia hidrográfica situada no Estado da Bahia em sua porção nordeste, fazendo limites ao norte com as bacias dos rios Real, Vaza-Barris, Curacá e Poção; a oeste com a bacia do rio Salitre e a sul com as bacias dos rios Inhambupe e Jacuípe. À leste está situado o oceano Atlântico, local de sua desembocadura próximo da cidade de Conde. Três nascentes são responsáveis pelo rio Itapicuru: a nascente Itapicuru presente nas Serras da Tiririca e do Anjo, o Itapicuru-Açu nas Serras do Cantagalo e do Espinhaço, e o

Itapicuru-Mirim, que nasce no município de Miguel Calmon, cruza o centro da cidade de Jacobina, e à jusante se interliga com o rio Itapicuru-Açu, voltando a ser chamado de Itapicuru. O rio Itapicuru possui extensão total de 258 Km, e desnível total de 750 m, representando uma declividade média 2,90 m/Km em todo o seu percurso (BAHIA, 1995).

A bacia do Itapicuru abrange uma área de 38.664 km², ocupando cerca 6,6% da área do estado da Bahia. Das principais fontes de renda desenvolvidas em seu território, destacam-se a mineração, pecuária e agricultura. Abrange um total de 55 municípios, sendo 20 que integram totalmente a bacia, 12 com mais de 60% do território nesta RPGA, 9 com cerca de 40% e 60% do território e 14 município com menos de 40% de área. O clima predominante é o semi-árido, e a pluviometria é inferior a 700 mm por ano em cerca de 81% do seu território. O relevo apresenta quatro ambientes hidrológicos e a cobertura vegetal é composta de remanescentes de florestas estacionais e campos rupestres (INEMA, 2013).

3.2. Pontos de Coleta

Diferentes trechos pela BR-324 e em estradas vicinais na região de Jacobina foram percorridos para a delimitação dos pontos amostrais. Cinco pontos foram selecionados, – possibilitando alcançar o corpo hídrico com os equipamentos de coleta e realizar análise físico-química *in loco* – devido à proximidade com possíveis fontes pontuais de liberação de metais. Os pontos foram distribuídos à montante e à jusante do centro urbano do município de Jacobina, sendo suas coordenadas apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3 – Pontos de coleta de água e sedimentos superficiais na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim

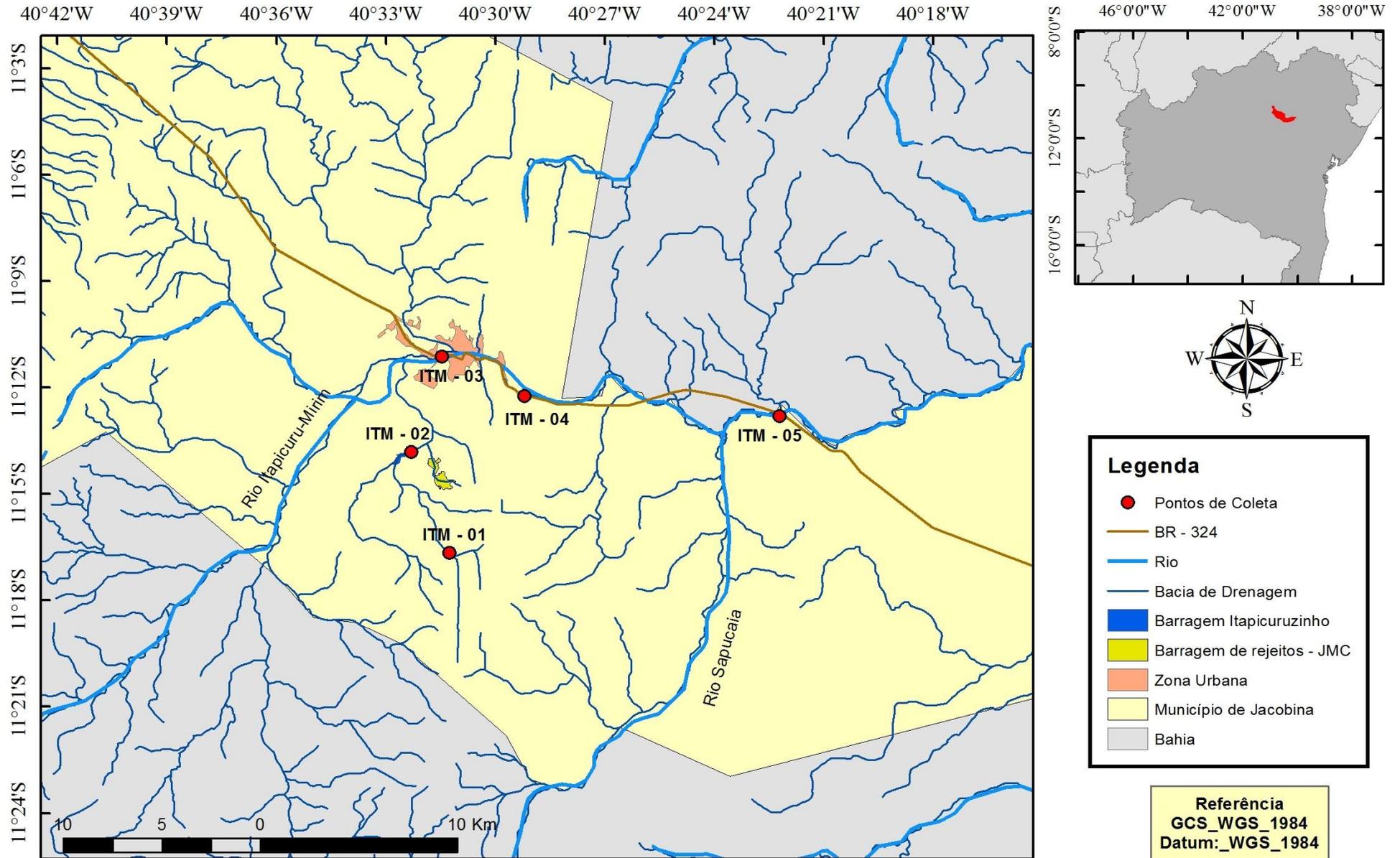
| Ponto | Nome/descrição | Coordenadas |
|----------|--|-------------------------|
| ITM – 01 | Rio do Remo Próximo à via de acesso da Mina “João Belo”. | 11°11'39"S – 40°31'15"W |
| ITM – 02 | Barragem do Itapicuruzinho – Local de captação de água para abastecimento do município de Jacobina | 11°13'48"S – 40°32'26"W |
| ITM – 03 | Bairro Nazaré Rio Itapicuru-Mirim, abaixo da ponte da BR-324 | 11°11'06"S – 40°31'27"W |
| ITM – 04 | Balneário Sombra e Água Fresca | 11°12'14"S – 40°29'12"W |

Saída de Jacobina para Salvador via BR - 324

ITM – 05 Povoado Palmeirinha – distante 15 km do centro de 11°12'47"S – 40°22'15"W
Jacobina

Os pontos selecionados estão dispostos à montante e à jusante do centro urbano de Jacobina, conforme Figura 5:

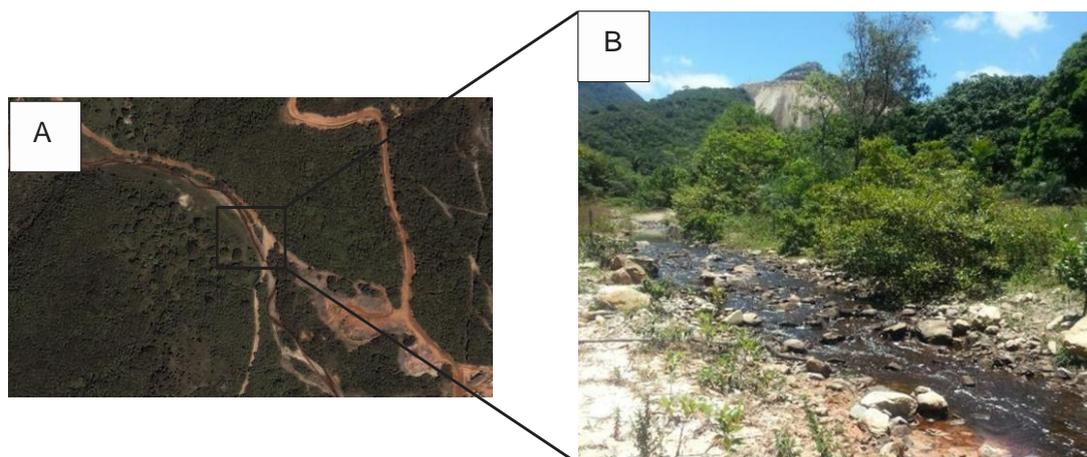
Figura 5 – Mapa da área de estudo e pontos de coleta



Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos.

O ponto ITM – 01 está localizado próximo ao portão de acesso da Mina de João Belo. O curso d'água tem sua nascente dentro da área privada da empresa de mineração, apresentou água de cor escura devido aos sedimentos de fundo e a baixa profundidade (aproximadamente 20 cm no período seco), além de fragmentos de rocha ao longo do seu curso, conforme Figura 6:

Figura 6 – Ponto de coleta ITM – 01

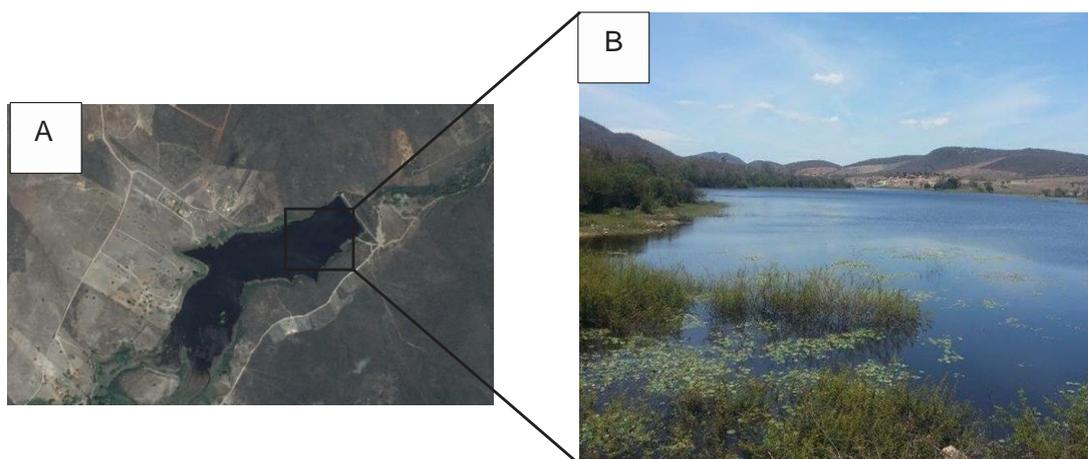


A – Vista aérea das proximidades do ponto amostral ITM – 01. Destaca-se a área de acesso de veículos pesados através de vicinal para a mina de João Belo.. O quadro destaca o curso do rio e a vegetação ao redor. Fonte: Google Earth, 2014.

B – Destaca a vegetação às margens no ponto ITM – 01. Ao fundo nota-se o topo da mina de João Belo, primeiro local de exploração de ouro no século XVII. Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos. Fotografia registrada em novembro de 2013.

O ponto ITM – 02 está situado em um ambiente lântico, na barragem do Itapicuruzinho (Figura 7), que tem aproximadamente 7 metros de profundidade na zona mais profunda, e que serve de abastecimento de água para o município de Jacobina. Até meados de abril de 2014 era possível identificar aos finais de semana veículos parados à sua margem direita, onde os populares utilizavam esta área para balneabilidade e recreação, até que a EMBASA instalou grande portão com cadeado na via de acesso, tendo em visto o risco de acidentes pela presença de adutora. Desta forma, nas coletas realizadas após este período foi necessário contornar a barragem através de sítios de propriedade privada.

Figura 7 – Ponto de coleta ITM – 02

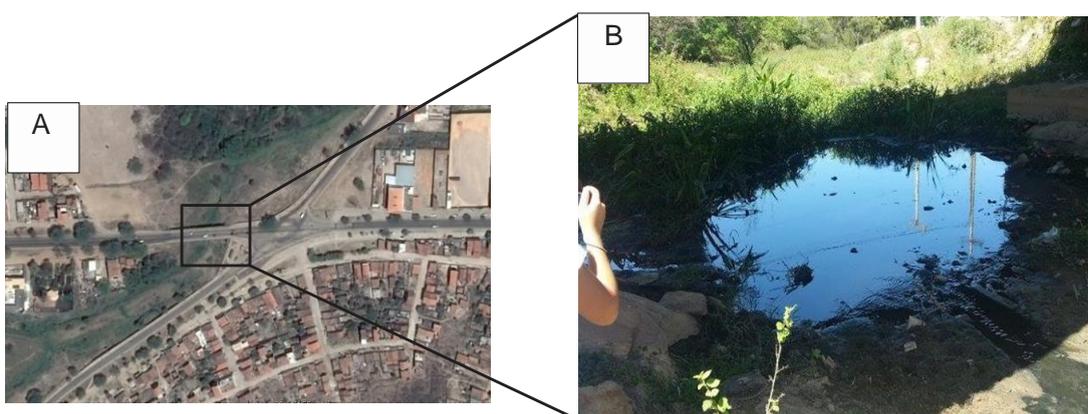


A – Vista superior do ponto de coleta ITM – 02. A barragem serve de captação de água para abastecimento do município de Jacobina. Fonte: Google Earth, 2014.

B – Barragem de água com destaque à vegetação de monocotiledôneas fixadas à margem. Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos. Fotografia registrada em novembro de 2013.

O ponto ITM – 03 (Figura 8) está localizado sob a ponte da BR-324, no bairro Nazaré. Nesta localidade o rio recebe águas da rede pluvial e efluentes domésticos sem tratamento. Devido ao baixo volume de água no período seco, em novembro de 2013, foi necessário caminhar para alcançar o corpo hídrico, sendo que nos demais períodos, a coleta se deu lançando balde com corda a partir da ponte. O local apresenta intenso tráfego de veículos, e animais soltos nas proximidades. Em períodos de longa estiagem seu fluxo fica extremamente reduzido.

Figura 8 – Ponto de coleta ITM – 03

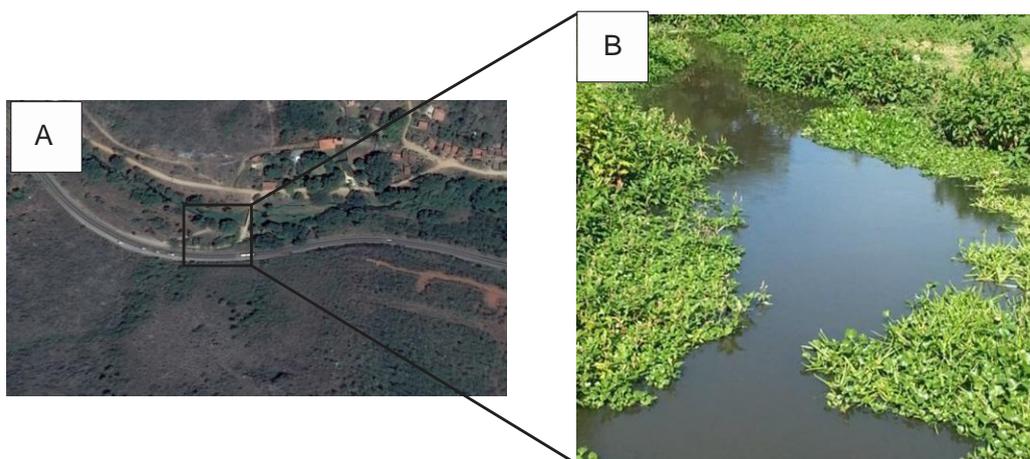


A – Vista aérea do ponto de coleta ITM – 03, destacando a zona urbana e a BR – 324. Ponto localizado sob ponte que permite acesso aos bairros Nazaré e Jacobina II à esquerda, e Bairro dos Índios e Mundo Novo à direita. A estrada abaixo permite acesso às instalações da empresa de mineração, distante 15 Km. Fonte: Google Earth, 2014.

B – Destaca o fluxo do rio reduzido durante do período seco, com vegetação no entorno. Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos. Fotografia registrada em novembro de 2013.

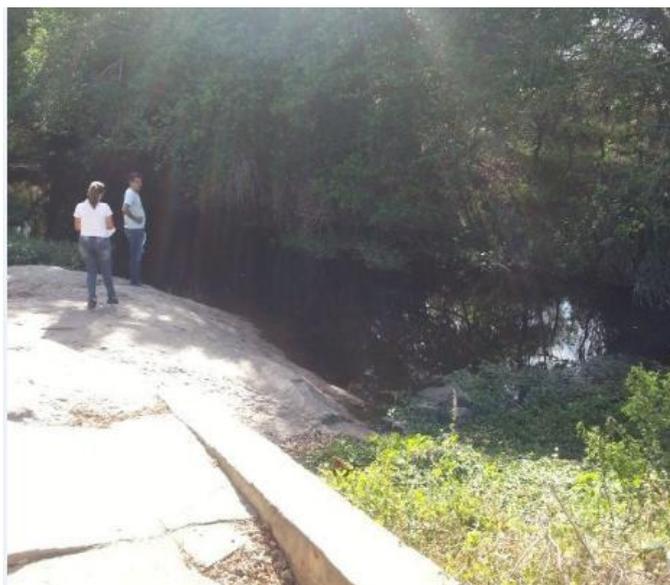
O ponto ITM – 04 (Figura 9) está localizado à margem esquerda da BR-324 sentido Jacobina-Salvador e à margem direita do rio. Neste local encontra-se o balneário “Sombra e Água Fresca”, um dos pontos utilizados em coletas de água para campanhas periódicas do INEMA com objetivo de determinar seu IQA. Em diferentes períodos do ano é possível perceber grande quantidade de macrófitas na superfície das águas e animais dessedentando.

Figura 9 – Ponto de coleta ITM – 04



A – Vista aerea das proximidades do ponto de coleta ITM – 04, cuja localização está às margens da BR – 324. O quadro destaca a vegetação entorno do curso do rio. Fonte: Google Earth, 2014.
B – Ponto de coleta ITM – 04, próximo ao Balneário Sombra e Água Fresca, ponto de coletas trimestras do INEMA para determinação do IQA da água. Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos. Fotografia registrada em novembro de 2013.

O ponto ITM – 05 (Figura 10) está localizado à margem direita da BR-324 sentido Jacobina-Salvador. Neste ponto está o povoado de Palmeirinha, pertencente à Jacobina. É possível verificar pessoas pescando e realizando a prática de banho. Na maior parte do ano, as águas são calmas e mais transparentes em relação aos pontos ITM – 03 e ITM – 04. Este ponto localiza-se após a intersecção do rio Sapucaia com o Itapicuru-Mirim.

Figura 10 – Ponto de coleta ITM – 05

Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos

3.3. Coleta das amostras

As coletas ocorreram trimestralmente durante um período de um ano, perfazendo um total de 5 coletas (novembro de 2013, fevereiro, maio, agosto e novembro de 2014). As amostras de água foram coletadas na camada superficial (± 15 cm), diretamente em frascos de polietileno com capacidade de 5L ou baldes, previamente descontaminados em laboratórios com banho em HNO_3 diluído por 24 horas. No local de amostragem os frascos ou baldes foram rinsados três vezes consecutivas com água do próprio rio. Os sedimentos foram coletados da camada superficial (0-10 cm) através de pá plástica, e acondicionados em sacos plásticos. Em campo foram medidos os parâmetros pH, oxigênio dissolvido, temperatura, Eh e total de sólidos dissolvidos através da sonda multiparâmetro portátil Oaktin PCD 650, e turbidez através do turbidímetro digital portátil modelo RS – 232 TD-300 da Instrutherm. Após estas medições os frascos foram imediatamente acondicionados em caixas térmicas com gelo e transportados para o laboratório de Geoquímica e Catálise da UEFS.

Em laboratório foi realizado a filtração das amostras utilizando kit filtração, bomba à vácuo e Glass Microfiber Binder Free Filter, de 0,45 micrometros de poro. Antes deste procedimento, os filtros foram colocados em estufa por 60°C durante 48 horas com ar circulante para retirar toda umidade e pesados em

balança analítica até peso constante. Após a filtração foram colocados novamente na estufa por mais 48 horas à 60°C em ar circulante e feita a repesagem até atingir peso constante, para registrar a massa do material particulado em suspensão. Os filtros foram acondicionados em placas de fibra de vidro e encaminhado para a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro em Campos dos Goytacazes para as determinações dos metais. A fração dissolvida foi acidificada utilizando HNO₃ suprapur na proporção 1 ml de ácido para 100 ml do filtrado. De cada ponto de coleta foi obtido fração dissolvida e MPS em triplicata.

O sedimento coletado foi levado à estufa por 48 horas à 60 °C e posteriormente extraído uma alíquota para determinação de metais, outra para análises granulométricas, e outra para determinação de matéria orgânica total.

3.4. Análise granulométrica dos sedimentos

Para análise granulométrica dos sedimentos, as amostras foram moídas manualmente com pistilo a almofariz para desagregação de grãos, e peneiradas através de peneiras de 2 mm de poro para remoção de partículas grosseiras que pudessem interferir nos resultados, tais como restos de folhas, galhos e demais resíduos de natureza antrópica, e transferidas alíquotas de 3 g para cadinhos de porcelana. O material foi transferido para mufla, permanecendo durante 8h à temperatura de 450 °C para calcinação da matéria orgânica. Após o resfriamento das amostras, alíquotas de 1,5g foram transferidas para cadinhos maiores e submetidas a peneiras de 500 µm de poro. Após este procedimento, adicionou-se 1 mL de H₂O₂ em cada amostra para verificar se havia matéria orgânica residual, e caso positivo o material retornava para mufla onde permanecia por mais 1 hora a 450 °C, sendo observado se havia nova reação à adição de 1 mL de H₂O₂. Após este procedimento, caso houvesse excesso de líquido no cadinho, o material era levado à placa aquecedora a 60°C. As amostras foram transferidas para tubos de plástico de 50 mL (falcon) de capacidade aos quais foram adicionados 20 mL de solução de hexametáfosfato de sódio a 0,1 mol.L⁻¹ e transferidos para agitador permanecendo por quatro horas para impossibilitar agregação de partículas. Após

o preparo das amostras, realizou-se leitura no analisador a laser de partículas modelo 1064 da CILAS (GARCIA *et al.*, 2014).

3.5. Determinação do teor de matéria orgânica nos sedimentos superficiais

A determinação de matéria orgânica foi realizada por análise elementar, a qual através de altas temperaturas ocorre perda de massa das amostras, possibilitando estimar o teor de matéria orgânica. Utilizou-se neste trabalho a fração do sedimento < 2 mm para a determinação das taxas de matéria orgânica.

Para a realização desta análise, cadinhos de porcelana vazios foram levados a mufla, permanecendo por 6 horas a 500 °C. após, os cadinhos foram transferidos para o dessecador para sua pesagem e resfriamento. Em triplicatas, alíquotas de 2 gramas do sedimento seco foram transferidos para os cadinhos, os quais foram inseridos na mufla para calcinação a 500 °C, processo que ocorreu em 6 horas. Os cadinhos foram transferidos ao dessecador, e após o resfriamento foi realizado novamente sua pesagem (P2) e calculado o teor de matéria orgânica total através da fórmula

$$\% \text{ MO} = \frac{(P1-P2) * 100}{M \text{ amostras (P1-P)}}$$

onde MO é matéria orgânica; P é a massa (g) do cadinho calcinado a 500 °C; P1 é a massa da amostra + cadinho calcinado, em gramas; P2 é a massa da amostra + cadinho calcinado a 500 °C; e M amostras é a massa das amostras. Tal metodologia foi utilizada por Nascimento (2013).

3.6. Digestão química das amostras de sedimento e filtros GFF para metais totais

A determinação dos teores de Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn foram realizados nas amostras de sedimento e MPS. A extração total foi realizada nos sedimentos MPSs. Para os sedimentos, utilizou-se 0,5g (peso seco) < 2 mm. Cada amostra foi colocada em tubo de teflon (X-press) aos quais foram

adicionados ácidos concentrados (9 mL de HNO₃ + 4 mL de HF + 2 mL de HCl). Os extratos foram mantidos em repouso por 12 horas em temperatura ambiente. Logo após, foram levados ao forno microondas, modelo Mars X-press (CEM), por 40 minutos (15 min – Ramp e 25min – Hold) à temperatura de 175 °C e potência de 1600w, adaptado de EPA 3052 (USEPA, 1994). Após o resfriamento (25 min), foram adicionados 25 mL de H₃BO₃ para neutralização do HF. Os tubos foram levados novamente ao microondas por 25 minutos (15min – Ramp e 10 min – Hold) a 170°C. Após o resfriamento (25 min), o extrato final foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido a um volume final de 50 ml com HNO₃ 0,5N em balão volumétrico. A determinação dos metais foi realizada no equipamento IPC-OES (Varian-Liberty Series II) no LCA/UENF. Cada amostra foi analisada em triplicata, e suas médias, registradas. Testes de exatidão foram realizados utilizando-se o padrão certificado marinho NIST 2702, apresentando os seguintes resultados de recuperação: Al (93%), Ba (97%), Cd (91%), Cr (92%), Cu (100%), Fe (91%), Mn (90%), Ni (96%), Pb (93%) e Zn (94). O LD, também denominado de concentração mínima detectável para o método utilizado foi calculado utilizando-se a expressão

$$LD = xb + 3sb$$

onde xb representa a média dos valores dos brancos, sb é o desvio padrão destas médias e o valor de 3 representa o nível de confiança de 90% (IUPAC, 1985). Os níveis de detecção são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 – Limites de detecção do ICP-OES em mg.Kg⁻¹ para os metais a partir da extração total

| Metal | Al ^a | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe | Mn | Pb | Ni | Zn |
|--------------|-----------------|------|--------|-------|------|------|------|------|------|------|
| LD | 0,075 | 0,99 | 0,0007 | 0,008 | 0,03 | 0,23 | 0,04 | 0,04 | 0,01 | 0,75 |

^a = O valor para Al está em g.Kg⁻¹

3.7. Digestão química das amostras de sedimentos e MPS para Hg_t e As_t

A uma alíquota de sedimento de fração < 2 mm foram adicionados 8 mL de água (3 HCl : 1 HNO₃). Levou-se os extratos ao microondas, modelo Mars Xpress

(CEM), permanecendo por 25 minutos (10min – ramp e 25 min – hold) a 95°C e potência de 1600W, adaptado de Santos *et al.* (2005). Após 30 minutos de resfriamento filtrou-se os extratos em papel Whatman 40 e aferiu-se a 50 mL de água ultrapura em balões volumétricos. As leituras de As_t foi realizada através de ICP-AES (Varian Liberty Series II) com limite de detecção de $1 \mu g, g^{-1}$, enquanto as leituras de Hgt foi realizada pelo analisador de Hg, Quick Trace M-7500 da CETRAC-VARIAN com limite de detecção de $0,4 \text{ ng}, g^{-1}$. As amostras foram analisadas em triplicatas, e suas médias registradas. Testes de exatidão com padrão certificado marinho NIST 2702 foram realizados e revelaram recuperação de 91% para Hg e 95% para As.

3.8. Digestão com água régia

Para a determinação do Igeo, após a secagem em estufa a 60°C por 48 horas, os sedimentos foram peneirados a 10 malhas (1,7 mm) para remoção de detritos e outras partículas, peneirando-se em seguida com peneira de nylon de 200 malhas ($0,75 \mu m$) através de agitador Pavitest. Foram pesados 0,5 grama de cada amostra em triplicata, e adicionada água régia (3 mL de HNO_3 + 9 mL de HCl) em tubos falcon. Os tubos foram levados ao bloco digestor à 140°C por 2 horas. Os extratos foram filtrados com papel Whatman 40 e avolumou-se a 50 mL com água ultrapura. Todas as amostras foram tratadas em triplicatas (adaptado de USEPA, 1986).

3.9. Determinação do Índice de Geoacumulação

O índice de Geoacumulação foi aplicado pelo fato desta modelagem permitir classificar a intensidade da poluição do sedimento, estabelecendo uma relação entre a concentração de metal encontrada no material e um valor de referência que consiste à média mundial para os metais associados à fração argila. Para a determinação do Igeo aplica-se a formula

$$I_{geo} = \log_2 [Me]_{sed} / 1.5 [Me]_{ref},$$

a qual $[Me]_{sed}$ representa a concentração do metal analisado no sedimento, e $[Me]_{ref}$ representa a concentração do metal natural relativo ao background do local de referência. Para a determinação do background para os metais foi utilizado a concentração dos metais nos folhelhos médios (NASCIMENTO, 2013; LUIZ-SILVA *et al.*, 2001; FRANZEN, 2001; RODRIGUES *et al.*, 2002). Segundo Foster (1983), o fator de 1,5 na equação para determinação do Igeo é utilizado para compensar possíveis variações de background provocadas por efeitos litogênicos.

O Índice de Geoacumulação possibilita definir sete diferentes categorias de poluição, que vão de 0 a 6. As categorias do Igeo estão dispostas na Tabela 5:

Tabela 5 – Escala de intensidade do Índice de Geoacumulação

| Intensidade de poluição | Igeo | Classe do Igeo |
|------------------------------------|-------------------|----------------|
| Muito fortemente poluído | > 5 | 6 |
| Forte a muito fortemente poluído | $4 < Igeo \leq 5$ | 5 |
| Fortemente poluído | $3 < Igeo \leq 4$ | 4 |
| Moderadamente a fortemente poluído | $2 < Igeo \leq 3$ | 3 |
| Moderadamente poluído | $1 < Igeo \leq 2$ | 2 |
| Pouco a moderadamente poluído | $0 < Igeo \leq 1$ | 1 |
| Não poluído | $Igeo < 0$ | 0 |

Fonte: Adaptado de Muller, 1979

Neste trabalho a adoção pela determinação do Índice de geoacumulação utilizando a fração silto-argilosa ($< 75 \mu m$) ocorreu pela ausência de fração menor que $63 \mu m$ em ITM – 01 e pela possibilidade, segundo Rodrigues-Filho (1995), de se utilizar a fração silto-argilosa na ausência de dados disponíveis para a fração argilosa.

Para esta metodologia, o limite de detecção dos metais são apresentados na Tabela 6:

Tabela 6 – Limite de detecção pela técnica do ICP-OES para os metais extraídos através de água régia, em mg.Kg⁻¹

| Metal | Al ^a | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg ^b | Mn | Pb | Ni | Zn |
|--------------|-----------------|------|-------|------|------|------|-----------------|------|-----|------|------|
| LD | 0,021 | 4,99 | 0,023 | 0,05 | 0,05 | 0,99 | 4,43 | 0,02 | 4,7 | 1,70 | 0,03 |

^a O valor para Al está em g.Kg⁻¹

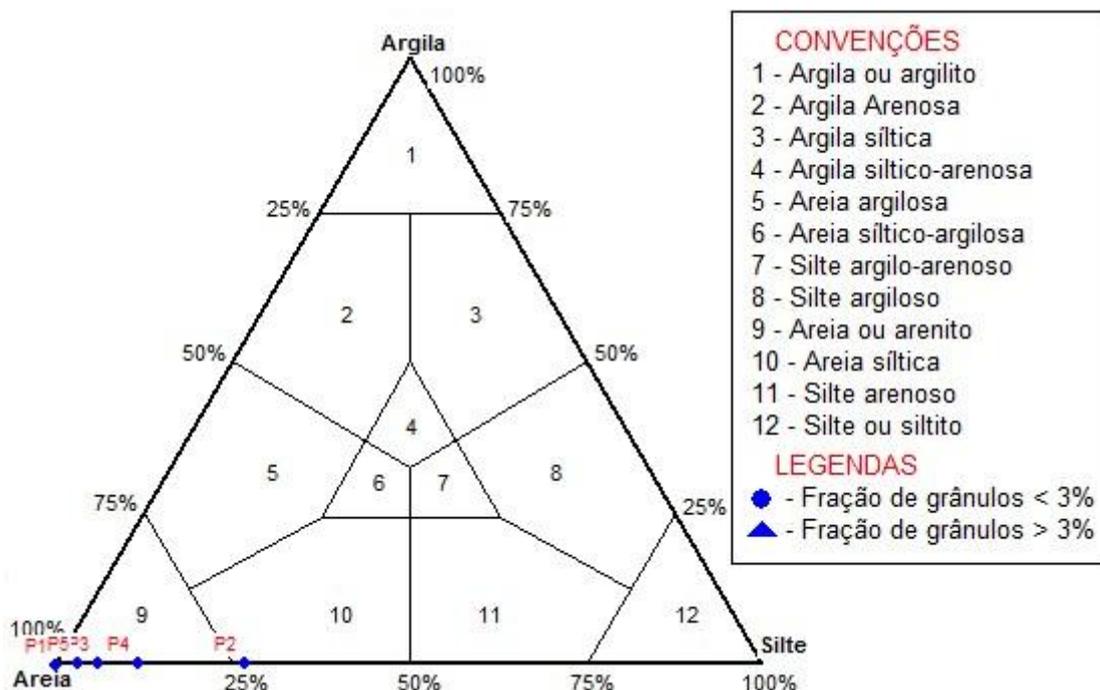
^b A detecção do Hg ocorreu através do analisador de mercúrio, e o limite de detecção é apresentado em µg.Kg⁻¹

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise granulométrica dos sedimentos superficiais

A utilização de análise textural para a caracterização da granulometria dos sedimentos superficiais é importante para a definição de áreas de estudo no que diz respeito às zonas de deposição sedimentar, possibilitando a determinação das frações granulométricas (NASCIMENTO, 2013). As características granulométricas dos sedimentos superficiais da bacia superior do rio Itapicuru-Mirim estão apresentados na Figura 11:

Figura 11 – Diagrama de Shepard gerado a partir das análises granulométricas dos sedimentos superficiais da bacia superior do rio Itapicuru-Mirim

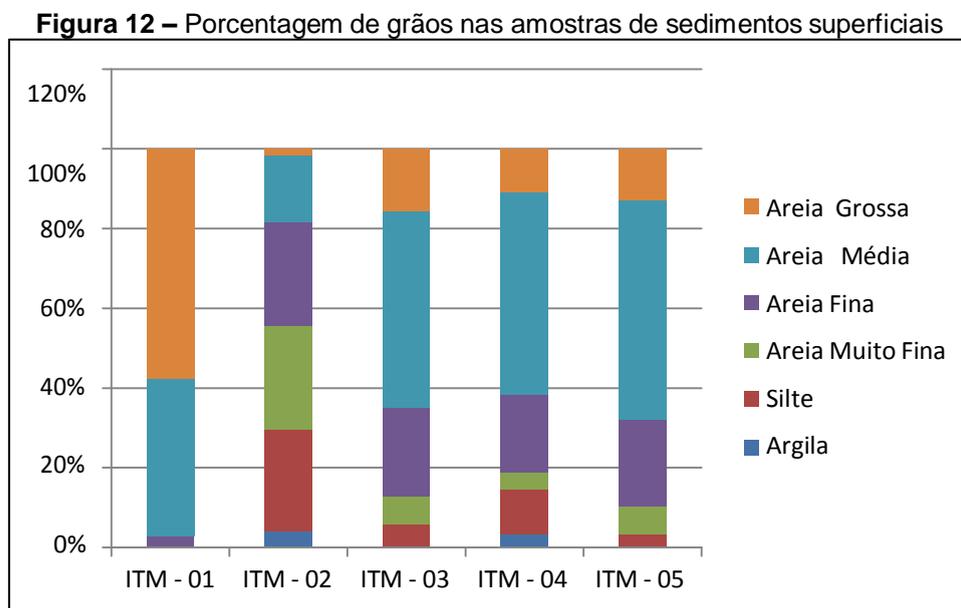


Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos

Constatou-se através do diagrama de Shepard que os pontos amostrais ITM – 01, ITM – 03, ITM – 04 e ITM – 05 apresentam granulometria correspondente à categoria de areia ou arenito, enquanto ITM – 02 a granulometria correspondeu à categoria de areia siltica.

O ponto ITM – 01 não apresentou fração silte ou argila, enquanto o ponto ITM – 02, embora a predominância tenha sido de partículas de areia fina e muito

fina (16,2% e 25,8%, respectivamente), foi dentre os cinco, o ponto com maior porcentagem de frações mais finas ($> 63\mu\text{m}$), correspondente principalmente à fração silte (25,6%) (Figura 12):



Em ITM – 01 a predominância foi de partículas de areia grossa, correspondendo a 58% dos grãos. As partículas de areia média e areia fina corresponderam a 39% e 3% dos grãos, respectivamente. A predominância de partículas maiores pode estar relacionada a dois processos: o fato deste ponto de amostragem estar próximo à uma nascente, o que pode contribuir para que as partículas finas sejam carregadas pela força d'água e depositem-se à jusante; e a proximidade com a área de prospecção mineral de ouro da canadense Yamana Gold. França *et al.* (2006) apontam que a presença significativa de frações de areia grossa no sedimento pode estar relacionada a aceleração de processos erosivos acelerados pela retirada da mata ciliar ou ocupação humana. No ponto ITM – 01, apesar de não haver ocupação de casas neste local, o tráfego de máquinas pesadas, detonações de explosivos, retirada de minério da mina de João Belo podem ter influenciado para a predominância de partículas maiores. O ponto ITM – 01 apresentou-se como o ponto com menor potencial para acumulação de metais, tendo em vista a maior tendência destes elementos em serem adsorvidos por partículas finas (SALOMONS e FÖSTNER, 1984).

Entre todos os pontos, ITM – 02 apresentou sedimento com maior porcentagem de grãos abaixo de 63 μm (29,8%) em comparativo com os demais pontos estudados, apontando ser o local de maior possibilidade de adsorção de elementos metálicos.

Em ITM – 03, o sedimento era composto predominantemente por partículas de areia média, seguida de areia fina e areia grossa. Este ponto apresentou visivelmente baixa vazão de água no período seco, próxima de zero (embora não tenha sido realizada a medição), o que contribui para deposição de partículas arenosas, devido a perda de energia no fluxo de partículas que oferecem maior resistência.

No ponto ITM – 04, a composição observada do sedimento foi de predominância de partículas de areia média, seguida de areia fina e areia grossa, entretanto, menor porcentagem de areia grossa quando em comparação a ITM – 03. Neste ponto, visualmente a vazão de água foi maior quando comparado ao ITM – 03, pois entre estes existem afluentes, a exemplo do Rio do Ouro, o que promove maior energia hidrodinâmica e conseqüentemente possibilita o transporte de partículas maiores como areia grossa.

Em ITM – 05, o sedimento apresentou maior porcentagem de areia muito fina, areia fina, areia média, e menor porcentagem de silte e argila quando comparado a ITM – 04.

Tendo em vista as análises granulométricas, e a descrição da maior tendência em frações finas adsorverem metais (SALOMONS e FÖSTNER, 1984; BAIRD e CANN, 2011; MELO JUNIOR e GUIMARÃES SEGUNDO, 2002; MORTATI *et al.*, 2010; CLARK e CHAPTER, 1999), pode-se apontar que o ponto mais vulnerável para contaminações ambientais no que se refere aos metais é o ITM – 02, seguido de ITM – 04, ITM – 05, ITM – 03 e ITM – 01. Para que os metais se associem aos sedimentos com granulometria maior, é necessário que estes estejam associados à ligantes (CABALEIRO, 2010).

A atividade com maior potencial de influência na avaliação granulométrica dos pontos é a mineração do ouro. Quando da extração do material bruto das minas, a fração estéril e de baixo valor econômico pode ser formada por materiais mais finos, formado por silte ou argila e estar na forma de lama, ou formado por material arenosos denominado rejeito granular. Este último, segundo Angel (2012), são permeáveis e apresentam resistência ao cisalhamento, ao passo que

sedimentos abaixo de 47 μm são mais difíceis de sedimentação, permanecendo em suspensão e sendo carregado pelo fluxo d'água. Tal fator pode explicar a baixa porcentagem da fração argila encontrado nas análises dos sedimentos.

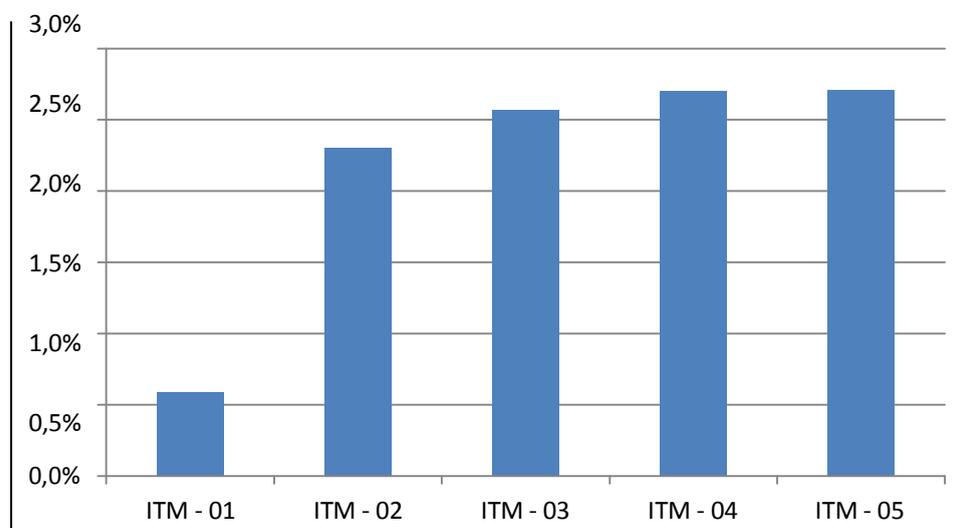
4.2. Teor de matéria orgânica nos sedimentos superficiais

O termo “matéria orgânica” refere-se coletivamente a qualquer composto orgânico. Comumente apresenta grande estrutura e peso molecular, contendo primariamente os elementos C, H, O, N, P e S (LIMA, 2008). A matéria orgânica e os metais em sedimentos superficiais correlacionam-se devido aos processos de disponibilidade e interação com o meio, pois óxidos de ferro e manganês, ácidos húmicos e sulfetos metálicos atuam como ligantes e suporte geoquímicos (BELO *et al.*, 2010).

A determinação dos teores de matéria orgânica possibilitam estimar o quanto estes relacionam-se com a disposição de metais pesados nos sedimentos. Segundo Pereira (2001), pela própria natureza geoquímica da matéria orgânica, esta se incorpora facilmente às frações de silte e argila dos sedimentos, sendo carregado pelos rios e depositando-se no fundo oceânico.

Os resultados dos teores de matéria orgânica em sedimentos superficiais nos pontos de amostragem na bacia superior do Rio Itapicuru-Mirim são apresentados na Figura 13:

Figura 13 – Porcentagem de matéria orgânica nos sedimentos superficiais do rio Itapicuru-Mirim



Os resultados revelaram uma ordem crescente nos teores de matéria orgânica nos sedimentos superficiais em ITM – 01 < ITM – 02 < ITM – 3 < ITM – 04 < ITM – 05.

A matéria orgânica do presente estudo apresenta duas origens, sendo uma natural, produzida *in situ* (fonte autóctone) ou obtida pela bacia de drenagem (fonte alóctone) através de escoamento superficial, erosão e lixiviação (MASH *et al.*, 2004). Outra fonte de matéria orgânica é o despejo de esgotos domésticos e industriais, visto que Jacobina não dispõe de estação de tratamento de esgoto, sendo os efluentes descartados no rio Itapiucuru Mirim. Tal despejo contribui para o fenômeno da flotação, já que são disponibilizados nutrientes essenciais para o desenvolvimento de macrófitas. O despejo de efluentes pode ser apontado como um dos responsáveis pelo aumento gradual do teor de matéria orgânica ao longo dos pontos de análise, descritos nesta pesquisa.

No presente estudo foi realizada uma correlação de Pearson para tentar identificar se a concentração de metais nos sedimentos superficiais (fração < 2 mm) apresentou correlação com o teor de matéria orgânica nesta mesma fração granulométrica. Os resultados são exibidos na Tabela 7:

Tabela 7 – Resultados de “p” e “r” da correlação de Pearson entre as concentrações de metais na fração < 2 mm e o teor de matéria orgânica nos sedimentos superficiais

| | | Al | As | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
|----|---|---------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|----------|---------|----------|
| MO | R | 0,63985 | -0,00309 | 0,31916 | -0,3326 | 0,5323 | 0,69527 | 0,86093 | 0,51835 | 0,70726 | 0,813 | 0,52906 | 0,93197 |
| | P | 0,24495 | 0,99607 | 0,60065 | 0,58447 | 0,35578 | 0,19244 | 0,060944 | 0,37089 | 0,18155 | 0,094305 | 0,35928 | 0,021083 |

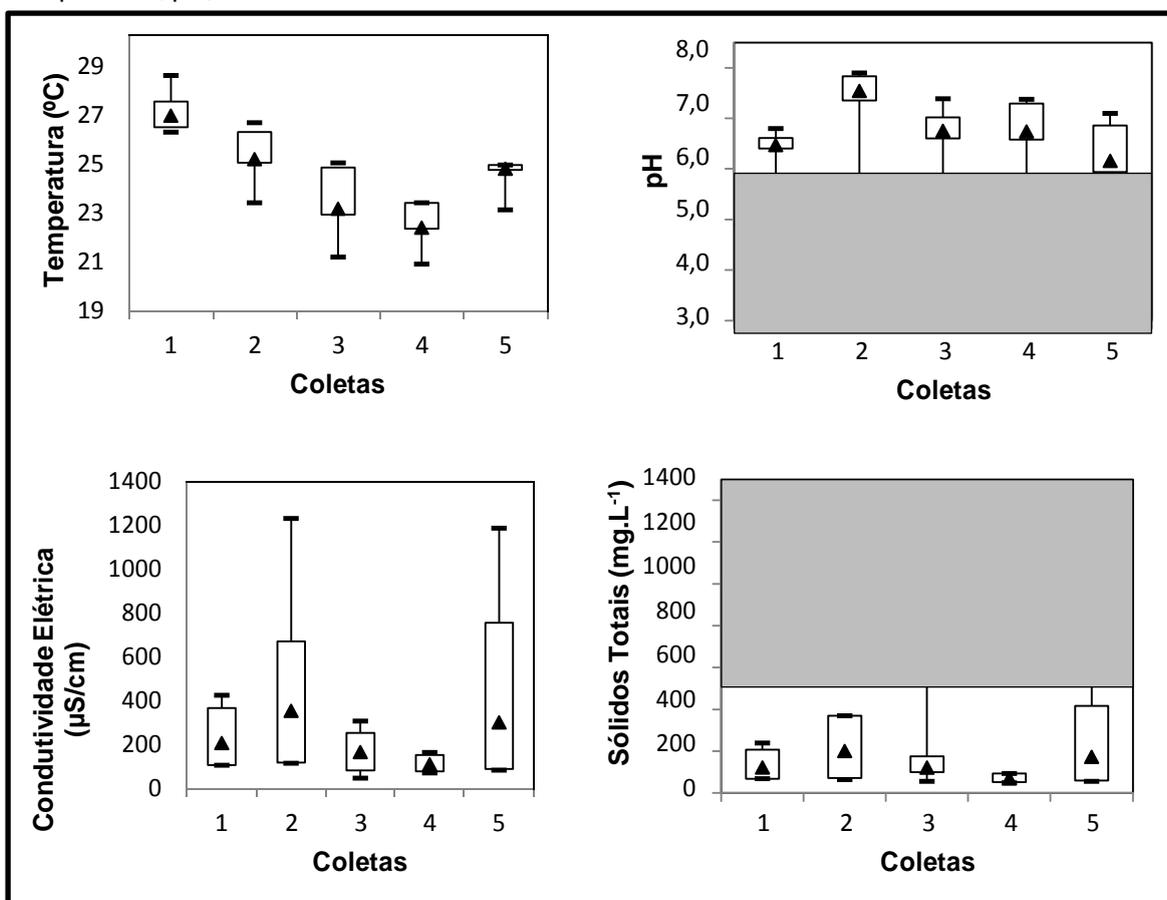
Verificou-se associação significativa ($p = 0,02$) entre os metais e o teor de matéria orgânica nos sedimentos superficiais apenas para o elemento Zn. Embora o elemento Fe tenha apresentado forte correlação positiva, esta não foi estatisticamente significativa.

A correlação significativa de apenas um único metal pode estar relacionada à pouca quantidade de pontos de coleta, não possibilitando realizar uma análise estatística em um universo com maior número de dados.

4.3. Parâmetros físico-químicos da água

Para melhor caracterização do ambiente de estudo, foram aferidos os parâmetros físico-químicos: potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (Eh), condutividade elétrica (CE), concentração de oxigênio dissolvido (OD), temperatura e turbidez. A Figura 14 apresenta a variação dos parâmetros temperatura, pH, condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos.

Figura 14 – Variação dos valores de parâmetros físico-químicos nas coletas realizadas: Temperatura, pH, Condutividade Elétrica e Sólidos Totais Dissolvidos



Na representação bloxpot, o intervalo dos quartis 25% a 75% são representados pela caixa, e as medianas pelos triângulos. A linha horizontal do gráfico indica o limite tolerável (linha branca) estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 – quando este existe – para classe 2. A faixa cinza representa valores abaixo ou acima do permitido.

Segundo Anacleto (2007), temperatura é um parâmetro capaz de quantificar a energia cinética de um corpo, indicando se um sistema está ou não em equilíbrio com outros sistemas, sendo esta uma grandeza escalar. Tal

parâmetro está diretamente relacionado à solubilidade de gases em água, diminuindo à medida que a temperatura aumenta.

Nos pontos amostrados, a mediana para a temperatura diminuiu da primeira até a quarta coleta, voltando a subir na quinta. Ao longo das coletas, a temperatura da água variou entre 21,4 e 29,4 °C. O valor mais baixo foi registrado na quarta coleta em ITM – 01 enquanto o maior valor foi registrado na primeira coleta em no ponto ITM – 03, podendo-se afirmar que este dado foi influenciado pela baixa profundidade da coluna d'água e baixa vazão do rio ponto no mês de novembro de 2013, sendo provocado pelo assoreamento acelerado que o rio vem sofrendo na zona urbana de Jacobina. O ponto ITM – 03 recebe descargas de efluentes e água da rede pluvial (Figura 15), comprometendo a qualidade de suas águas. A medição de temperatura é importante porque esta influencia outras variáveis físico-químicas, pois, a medida em que a temperatura aumenta na faixa de 0°C a 30 °C, verifica-se diminuição da viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização, calor latente de vaporização, e aumento da condutividade térmica e pressão de vapor (CETESB, 2009).

Figura 15 – Liberação de efluentes à montante na margem direita do ponto ITM – 03



Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos

Em relação ao pH, em todas as coletas o valor da mediana esteve dentro da faixa considerada permitida. O ponto ITM – 01 apresentou em todas as coletas pH abaixo da faixa de valor determinado pela resolução CONAMA 375/05. A média de pH em ITM – 01 foi 5,0 (3,8 – 5,5), enquanto a maior média foi 7,2 registrada em ITM – 04 (6,8 – 7,7). Oliveira *et al.* (2010) apontam que pH entre 6 e 9 em águas doces são ideais para a manutenção da maioria das formas de vida aquática, que normalmente estão adaptados às condições de neutralidade. Os valores mais baixos de pH em ITM – 01 podem estar relacionadas ao fato da nascente deste rio estar localizada dentro da área privada, onde localiza-se uma das minas de ouro em região, com rochas sulfetadas, e conseqüentemente ácidas.

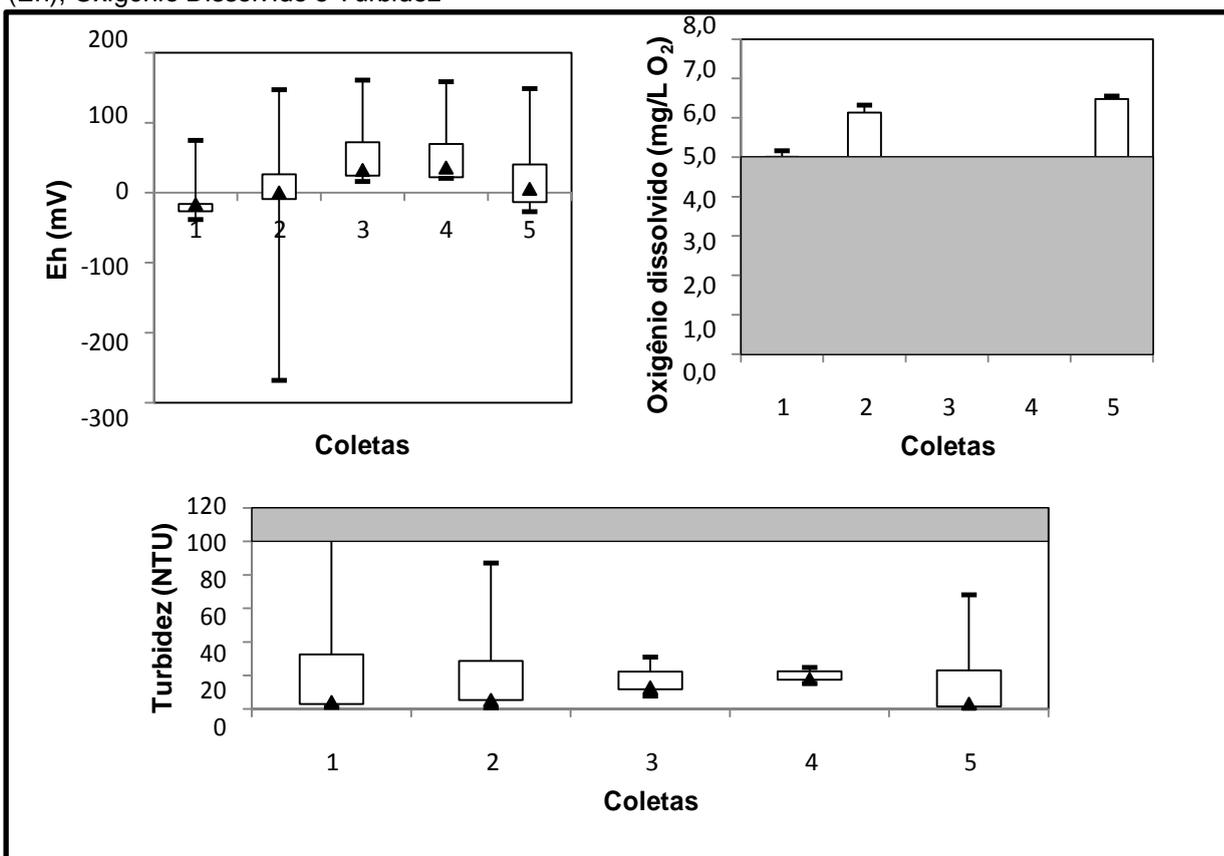
Para o parâmetro condutividade elétrica, a segunda coleta apresentou a maior mediana enquanto a quarta coleta apresentou a menor. O ponto ITM – 03 apresentou a maior condutividade entre os pontos na primeira, segunda e quinta coletas, onde registrou-se 473 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1329 $\mu\text{S}/\text{cm}$, e 1282 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. Na quarta coleta, ITM – 04 apresentou a maior condutividade elétrica, aferida em 196,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A menor média foi registrada em ITM – 02, apresentando o valor 111,78 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na medição dos sólidos totais dissolvidos (STD), assim como na condutividade elétrica, a maior mediana foi na segunda coleta, e a menor na quarta, sendo que em nenhuma destas a mediana ultrapassou o limite máximo permitido (500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). ITM – 01 apresentou a menor média entre as coletas (59,43 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e ITM – 04 a maior (618,72 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), sendo que na terceira coleta ITM – 03 ultrapassou quase três vezes o limite máximo (500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os maiores valores de condutividade e STD obtidos no ponto ITM – 03, assim como a temperatura podem ser explicados devido a baixa vazão da água, e ao despejo de efluentes. Carelli (2011) aponta que os efluentes fazem variar a condutividade devido a elevação de sais dissolvidos na água, sendo um fator limitante para o desenvolvimento de algumas espécies de organismos aquáticos. Segundo Baptista *et al.* (2009), valores mais altos de condutividade sinalizam a presença de partículas na água, tais como íons e CO_2 .

O potencial de óxido redução (Eh) é um parâmetro importante para prever as espécies dominantes dos elementos químicos presentes. Baird e Cann (2011) destacam que baixos valores de Eh indicam que o ambiente se encontra em estado redutor, com a presença de muitos elétrons livres, enquanto altos valores

de Eh indicam que o ambiente está oxidante, com poucos elétrons livres. O ponto ITM – 01 foi o único em que as águas apresentaram condição oxidante em todas as coletas. O ponto ITM – 04 apresentou o mais baixo valor de Eh (-268,2 mV) na segunda coleta, sendo que na primeira, o valor mais baixo (-38,5 mV) registrado foi em ITM – 03. A menor mediada foi observada na primeira coleta enquanto a maior foi identificada na quarta (Figura 16). Os dados revelam que o potencial redox sofreu influência do índice de pluviosidade, sendo nos períodos com maiores índices de chuva os maiores registros de Eh, que pode ser explicado pela maior transferência de elétrons entre as espécies químicas (CETESB, 2009).

A concentração de oxigênio dissolvido é o parâmetro mais importante para a manutenção da vida dos organismos aquáticos aeróbicos aquáticos, além de ser fundamental para processos de autodepuração dos corpos hídricos (INEMA, 2010). Níveis de oxigênio podem ser alterados devido a presença de matéria orgânica, variações de temperatura e consumo dos organismos aeróbicos. Nas duas primeiras coletas, apenas os pontos ITM – 01 e ITM – 02 exibiram valores de OD acima do mínimo estabelecido pela legislação, enquanto que nos demais pontos foram registrados valores inferiores a 5 mg.L^{-1} em todas as coletas. Na primeira coleta, o baixo valor de OD em ITM – 01 pode ser atribuída à rasa coluna d'água, que possibilitou alto valor para temperatura da água e consequente baixa solubilidade de oxigênio. O baixo valor de OD em ITM – 05 na primeira coleta pode ser atribuído ao fato de que neste período, devido ao baixo índice pluviométrico, o corpo hídrico apresentasse característica de ambiente lântico, pois galhos, entulhos e macrófitas reduziam a velocidade de escoamento da água. Os baixos valores médios em ITM – 03, ITM – 04 e ITM – 05 podem ser atribuídos a liberação de esgotos no curso do rio, sendo a poluição por despejos orgânicos, apontada por Von Sperling (2007), como o principal parâmetro que influencia nos níveis de OD.

Figura 16 – Variação dos valores de parâmetros físico-químicos nas coletas: Potencial Redox (Eh), Oxigênio Dissolvido e Turbidez



Na representação bloxpot, o intervalo dos quartis 25% a 75% são representados pela caixa, e as medianas pelos triângulos. A linha horizontal do gráfico indica o limite tolerável (linha branca) estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 – quando este existe – para classe 2. A faixa cinza representa valores abaixo ou acima do permitido.

O parâmetro turbidez mede a capacidade da luz em atravessar um corpo hídrico, sendo influenciado pelo material presente em suspensão. Tal parâmetro relaciona-se com a capacidade dos organismos produtores utilizarem luz para realização de fotossíntese. Castro (2006) aponta que altos valores de turbidez implicam na perda da capacidade da água em conferir suporte a uma variedade de formas de vida vegetal e demais organismos aquáticos. O ponto que apresentou o valor mais elevado foi o ITM – 03 (110 NTU) na primeira coleta, sendo o único a infringir os valores estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05. A menor mediana do parâmetro turbidez foi identificada na primeira coleta, enquanto a maior mediana na quarta.

4.4. Metais Pesados em sedimentos

O Brasil ainda não dispõe de legislação para qualidade dos sedimentos em ambientes naturais, havendo apenas a resolução CONAMA 344/04 que legisla sobre dragagem e disposição dos metais em sedimentos marinhos.

Entretanto, verifica-se a utilização dos valores-guias estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME). Há dois valores guias de qualidade de sedimentos (VGQS), denominados TEL e PEL. O TEL (*Threshold effects level*) representa o limiar abaixo do qual a concentração do elemento representa pouca possibilidade de causar algum dano à biota, enquanto PEL (*Probable effects level*) estabelece a concentração acima da qual é muito provável haver prejuízos à biota.

A capacidade dos sedimentos em reter espécies químicas por si só justifica a importância de analisar este sedimento em diferentes pontos para rastrear fontes de emissão ou para o monitoramento destas substâncias (RHODES, 2010). Segundo Föstner (1995), menos de 1% dos metais que atingem corpos hídricos encontram-se dissolvidos na água, sendo a maioria presentes no compartimento sedimentar.

À exceção dos elementos Ba e Zn em ITM – 01 na fração < 2 mm, todos os demais metais analisados foram detectados pela técnica de ICP, ainda que alguns em níveis traço. A ordem decrescente de concentração média dos metais nos sedimentos superficiais, fração < 2 mm, foi Al > Fe > Cr > Ba > Mn > Ni > Zn > Pb > Cu > Hg > Cd > As, enquanto na fração < 75 µm foi Al > Fe > Cr > Mn > Zn > Pb > Cu > Ni > Ba > Hg > Cd. Os valores das concentrações verificadas são apresentados Tabela 8:

Tabela 8 – Concentração de metais pesados em sedimentos superficiais da bacia superior do rio Itapicuru-Mirim

| Metal | ITM – 01 | | ITM – 02 | | ITM – 03 | | ITM – 04 | | ITM – 05 | |
|-----------------------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
| | < 2 mm | < 75 µm |
| Fração | < 2 mm | < 75 µm |
| Al¹ | 1,26 | 3,68 | 39,22 | 8,74 | 22,83 | 18,01 | 18,65 | 23,25 | 17,70 | 19,34 |
| As² | 0,156 | --- | 0,146 | --- | 0,073 | --- | 0,221 | --- | 0,155 | --- |
| Ba² | < LD | 3,96 | 444,25 | 19,89 | 152,45 | 78,02 | 71,64 | 53,57 | 65,69 | 39,46 |
| Cd² | 0,166 | 0,023 | 0,057 | 0,107 | 0,134 | 0,276 | 0,126 | 0,204 | 0,161 | 0,059 |
| Pb² | 2,53 | 173 | 11,41 | 13,46 | 5,82 | 26,72 | 6,61 | 19,97 | 5,42 | 14,91 |
| Cr² | 35,06 | 50,42 | 32,41 | 41,51 | 51,82 | 121,34 | 338,92 | 282,65 | 220,57 | 114,51 |
| Cu² | 0,71 | 35,1 | 3,33 | 33,87 | 3,66 | 59,51 | 6,32 | 24,49 | 2,23 | 10,17 |
| Fe¹ | 0,94 | 4,55 | 3,68 | 6,11 | 3,54 | 15,46 | 5,65 | 15,63 | 6,86 | 12,58 |
| Hg² | 0,006 | 0,194 | 0,171 | 0,208 | 0,237 | 0,411 | 0,360 | 0,323 | 0,078 | 0,444 |
| Mn² | 1,44 | 10,7 | 63,17 | 161,32 | 41,62 | 11,83 | 60,40 | 92,32 | 140,69 | 328,19 |
| Ni² | 2,13 | 4,44 | 8,90 | 16,05 | 10,81 | 52,14 | 21,38 | 49,56 | 13,70 | 20,96 |
| Zn² | < LD | 80,59 | 4,88 | 53,78 | 9,28 | 155,86 | 16,07 | 71,14 | 7,91 | 21,55 |

¹ Concentração em g.Kg⁻¹² Concentração em mg.Kg⁻¹

Nas extrações químicas para análise dos metais, apenas o bário e o zinco estiveram abaixo do limite de detecção pela técnica do ICP-OES na fração < 2 mm. Na fração < 75 µm todos os elementos analisados foram detectados, contudo não foi possível verificar a concentração do As nesta fração devido à falta de reagente para calibração do ICP-AES. Durante o processo de abertura química das amostras, à exceção dos elementos As e Hg, os demais sofreram ataque químico utilizando-se HCl, NH_3 e HF, realizando portanto a digestão total, enquanto os dois últimos elementos citados sofreram digestão com água régia, mesmo na fração < 2 mm.

Na Tabela 8, é possível notar que os elementos Cu, Fe, Pb, Ni e Zn apresentaram maiores concentrações na fração < 75 µm em comparação à fração < 2 mm em todos os pontos. Nenhum elemento apresentou maior concentração na fração < 2 mm em todos os pontos. Em geral, o ponto ITM – 01 apresentou as menores concentrações dos metais, à exceção do Pb, que embora tenha exibido em ITM – 01 a menor concentração na fração < 2 mm, para a fração < 75 µm exibiu concentração cerca de 9 vezes maior que a média nos demais pontos para esta mesma fração.

O elemento bário, embora não detectado em ITM – 01 na fração < 2 mm, apresentou a maior concentração no ponto subjacente, ITM – 02. Nos demais pontos, a fração < 2 mm apresentou as maiores concentrações deste metal.

Em relação aos valores guias para a qualidade de sedimentos (VGQS), os elementos Pb, Cr e Ni extrapolaram os valores de PEL em pelo menos um dos pontos, enquanto os elementos Cu, Hg e Zn foram encontrados em concentrações entre os limiares TEL e PEL em pelo menos um dos pontos, conformes as Figuras 17 e 18:

Figura 17 – Concentração dos elementos Al, As, Ba, Cd, Pb e Cr nos superficiais em ambas as frações analisadas e seus VGQS, quando aplicáveis

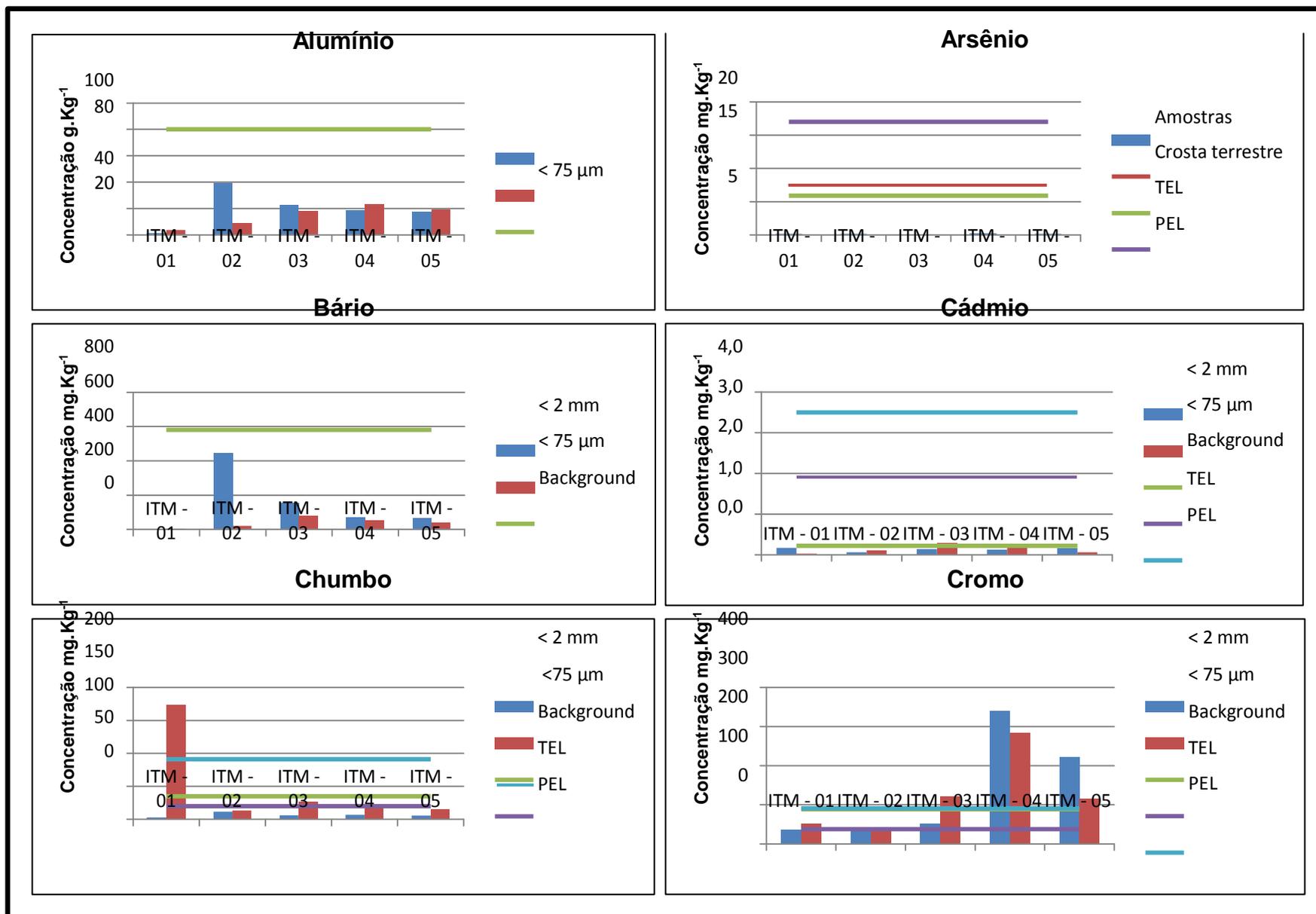
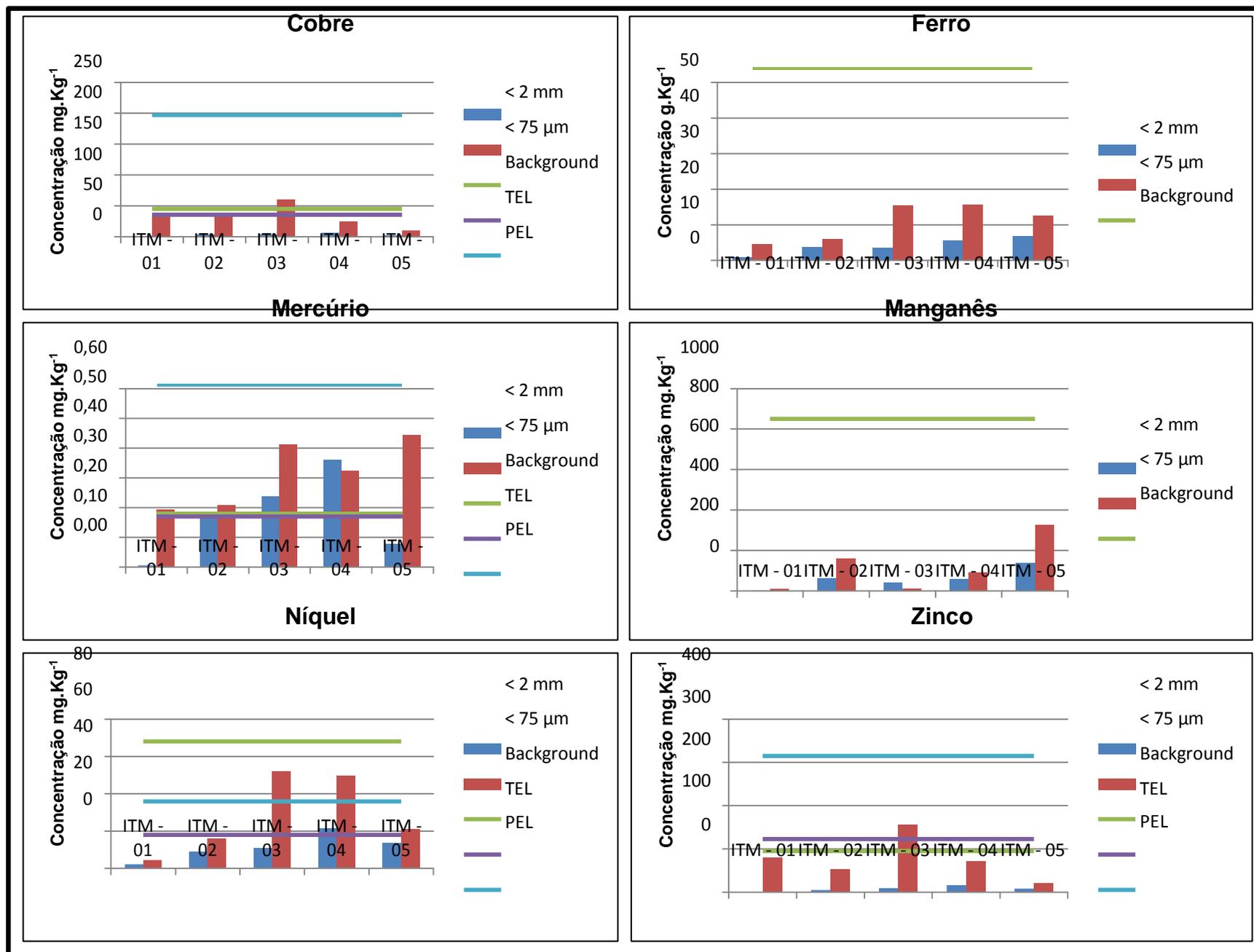


Figura 18 - Concentração dos elementos Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Ni e Zn nos superficiais em ambas as frações analisadas e seus VGQS, quando aplicáveis



Observou-se maior concentração de Al nos sedimentos superficiais da barragem do Itapicuruzinho (ITM – 02) para a fração < 2 mm e em ITM – 04 para a fração < 75 µm. Além de não haver legislação brasileira para níveis máximos de metais em sedimentos naturais, não existem valores de referência pelo CCME para o Al. O sedimento coletado na barragem do Itapicuruzinho foi o que apresentou maior concentração de alumínio mais fracamente ligado, contudo, em concentração inferior à média dos folhelhos.

As concentrações de arsênio nos sedimentos superficiais estiveram abaixo do TEL em todos os pontos, sugerindo não oferecer riscos diretos ou indiretos à comunidade biológica ou à saúde humana.

No Brasil, fontes de contaminação por arsênio foram identificadas no Quadrilátero Ferrífero - MG, em Santana do Amapá na região Amazônica, no Vale da Ribeira em São Paulo e em fontes pontuais, entre as quais se destacam Paracatu-MG, Crixás-GO, e nos distritos auríferos do greenstone belt do Rio Itapicuru-BA (TRINDADE E BARBOSA FILHO, 2002).

Os baixos níveis de arsênio encontrados nos sedimentos superficiais amostrados no presente estudo foram satisfatórios no que se refere à preocupação com a qualidade ambiental, devido principalmente à possibilidade de contaminação a partir da pilha de rejeitos da empresa de mineração de ouro, instalada na área do estudo. Contudo, é importante lembrar que os resultados para o As exibem as concentrações encontradas a partir da digestão com água régia para sedimento < 2 mm, não sendo possível verificar a concentração deste elemento na fração < 75 µm pela falta de um reagente analítico no momento da análise.

Os valores encontrados neste estudo são apresentados no Quadro 1, comparando-se aos valores encontrados em outros estudos:

Quadro 1 – Comparativo de teores de arsênio em sedimentos superficiais da bacia superior do rio Itapicuru-Mirim com outros estudos

| Local | Concentração máxima encontrada | Fonte potencialmente poluidora | Região | Referência |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------------|
| Bacia do Rio Itapicuru Mirim – BA | 0,22 mg.Kg ⁻¹ | Mineração de ouro | Piemonte da Chapada Diamantina, Bahia | Presente estudo |
| Bacia do Rio das Velhas – MG | 2500 mg.Kg ⁻¹ | Mineração de ouro | Alta porção compreende a região denominada Quadrilátero Ferrífero, com descrição na literatura de contaminação de arsênio por mineração de ouro | Pimentel (2001) |
| Bacia do Rio do Carmo – SP | 4700 mg.Kg ⁻¹ | Mineração de ouro | Nascente localizada no município de Cristais Paulista e segue até rio Grande, entre os municípios de Miguelópolis e Aramira. Percorre um trajeto de 83 km. | Borba (2002) |
| Bacia do Rio Conceição – RS | 150 mg.Kg ⁻¹ , | | Situado no noroeste do Rio Grande do Sul, compreendendo os municípios de Boa Vista do Cadeado, Augusto Pestanaco, Ijuí e Cruz Alta. | Pimentel <i>et al.</i> (2003) |
| Bacia do Rio Gualaxo do Norte – MG | 82,4 mg.Kg ⁻¹ | Mineração de ouro e garimpo | Curso d'água nasce na Serra do Espinhaço, na divisa entre os municípios de Ouro Preto e Ouro Branco, fazendo fronteira entre esses municípios. | Rhodes (2010) |

No município de Paracatu-MG, Ferreira *et al.* (2011) encontraram em sedimentos superficiais no córrego Rico, afluente do rio São Francisco, concentrações de arsênio entre 2318 e 4727 mg.Kg⁻¹, valores bem acima do PEL. Rezende (2009) aponta concentração máxima de 1116 mg.Kg⁻¹ no córrego Rico, em Paracatu-MG. Desta maneira, e em comparativo a locais contaminados, os sedimentos superficiais da bacia superior do Rio Itapicuru-Mirim encontra-se livres de possíveis contaminações por este elemento.

Em relação ao elemento bário, uma listagem da CPRM (2009) aponta treze jazidas deste metal na folha cartográfica Jacobina SC.24-Y-C, sendo estas distribuídas no município de Morro do Chapéu (9 jazidas), Irecê (2 jazidas), em Jacobina (1 jazida) e em Cafarnaum (1 jazida), poligonais vizinhas à poligonal de Jacobina.

Na extração da fração < 2 mm, o bário não foi detectado em ITM – 01, podendo este fator estar relacionada à granulometria do sedimento deste ponto, predominantemente arenoso, tendo em vista que a abundância de grãos maiores implica na menor capacidade de adsorção de metais (SALOMONS e FOSTER, 1984). Na fração < 75 µm, as concentrações de bário variaram entre 3,96 mg.Kg⁻¹ e 78,02 mg.Kg⁻¹. A presença do bário neste sedimento provavelmente está relacionada à sequência metavulcano-sedimentar de idade arqueana a paleozoica do complexo Itapicuru, o qual apresenta potencialidade para mineralização deste metal (CPRM, 2009).

As concentrações do cádmio em sedimentos do rio Itapicuru-Mirim estiveram abaixo do valor de TEL (0,6 mg.Kg⁻¹) em todos os pontos amostrados em ambas as frações analisadas. Na Bahia, há estudos que apontam contaminações por cádmio e chumbo no município de Santo Amaro da Purificação (ANJOS e SANCHÉZ, 2001; REBELO, 2010; MACHADO *et al.*, 2004, NIEMEYER *et al.*, 2007), região do recôncavo baiano, advindas de metalúrgica desativada. Na bacia do rio Itapicuru-Mirim, não consta na literatura científica contaminações por cádmio em água ou sedimentos.

As concentrações de chumbo nos sedimentos superficiais estiveram abaixo dos valores de referência para riscos iminentes à Biota na fração < 2 mm em

todos os pontos, mas acima de TEL em ITM – 03 e acima de PEL em ITM – 01 na fração < 75 μm . Os resultados sugerem que a alta concentração de chumbo apenas em ITM – 01 possa estar relacionada à influência antrópica devido a proximidade com a mineradora de ouro. Dados do CPRM (2009) apontam jazimentos deste metal em outros municípios da Bahia (Cafarnaum, Canarana, Irecê) e apenas em uma única localidade na poligonal de Jacobina, contudo, a cerca de 40 Km à noroeste de ITM – 01.

No presente estudo, a maior concentração de chumbo (173 mg.Kg^{-1}) foi identificada no ponto com menor teor de fração fina. Entretanto, esta quantidade reduzida de fração fina continha adsorvido praticamente todo o chumbo deste ponto, já que na extração total da fração < 2 mm a concentração encontrada foi de apenas $2,53 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

As concentrações de cromo total variaram nos sedimentos superficiais quanto à fração analisada. Mestrinho (2006) descreveu concentrações de cromo acima do TEL em sedimentos no alto Itapicuru, especialmente na região em que se concentram atividades de mineração deste metal, nos municípios de Pindobaçu e Campo Formoso, respectivamente a 70 Km e 103 Km ao norte do município de Jacobina. A região do estudo possui presença de cromita – principal fonte de cromo – hospedadas no Complexo Máfico-Ultramáfico de Campo Formoso, que ocupa uma faixa estreita de 40 Km de extensão e 1 Km de largura a partir da borda ocidental da Serra de Jacobina, sendo recobertas por quartizito do Grupo Jacobina. (DARDENNE E SCHOBENHAUS, 2003).

As concentrações de cobre estiveram abaixo de TEL em todos os pontos na extração da fração < 2 mm, enquanto que na fração < 75 μm , ITM – 03 apresentou concentração acima de TEL, sugerindo ser sua origem antrópica, a partir de efluentes. Na Bahia, concentrações de cobre em sedimentos superficiais foram encontrados por Alexandrino *et al.* (2009) em reservatórios de água na região sudoeste do estado, estando presente na fração trocável. O autor relaciona a presença do cobre nesta fração ao uso de fungicidas, defensivos agrícolas e fertilizantes em plantios no sistema Anagé (região de semi-árido).

Em ambas as frações granulométricas analisadas, as maiores concentrações do Fe foram em ITM – 04, sendo que a fração < 75 μm apresentou

maiores valores deste metal em comparação à fração < 2 mm. Concentrações de ferro acima de 4000 mg.Kg^{-1} em sedimentos se enquadra na situação de efeitos severos (SAMPAIO, 2003). Valores acima deste limite foram detectados nos pontos ITM – 02, ITM – 03, ITM – 04 e ITM – 05 na fração < 75 μm e em ITM – 03, ITM – 04 e ITM – 05 na fração < 2 mm. A presença do ferro está relacionada às formações ferro-manganesíferas associadas ao Complexo Itapicuru, como registrado por Yolanda (2013) (Figura 19) na entrada do município de Jacobina via BR-324 e próximo ao ponto ITM – 04 do presente estudo.

Figura 2 – Quartizitos e formações ferro-manganesíferas próximo ao ponto ITM – 04



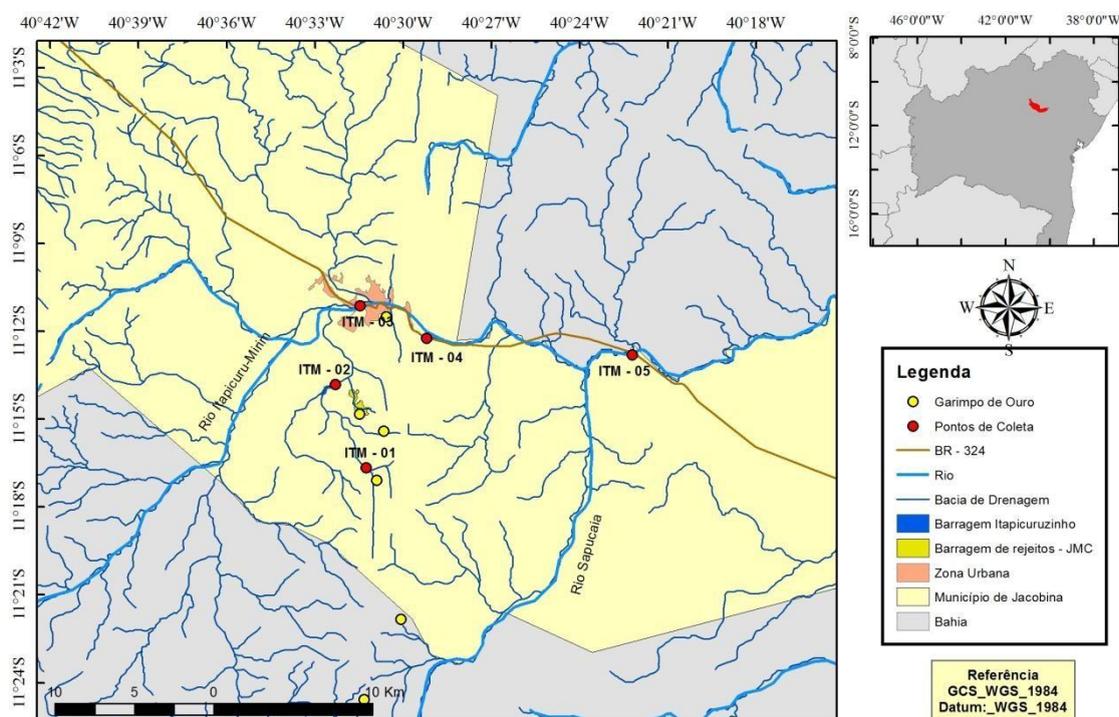
Fonte: Yiolanda Melo, 2012

As concentrações de Hg nos sedimentos superficiais indicaram valores entre os limiares de TEL e PEL nos pontos ITM – 03 e ITM – 4 para a fração < 2 mm e nos pontos ITM – 03, ITM – 04 e ITM – 05 para a fração < 75 μm . Entretanto, em nenhum dos pontos a concentração de Hg extrapolou o valor de PEL. A presença de Hg no sedimento pode estar relacionada aos seis pontos de garimpo intermitente apontados pelo CPRM na região da área de estudo, conforme

Figura

20:

Figura 20 – Localização dos pontos de coleta e de garimpagem de ouro na bacia do rio Itapicuru-Mirim, Bahia



Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos

Jacobina tem histórico de garimpagem de ouro, sendo início em escala industrial na década de 30 com a criação da Lei de Garimpagem em 1934, que declarou a região livre para mineração (PINHEIRO, 2004 *apud* REIS, 2011). A garimpagem da região ainda gera problemas devido ao uso de mercúrio na extração artesanal de ouro, tanto que, segundo Aspaff (2013), em 2011 o Secretário Municipal de Meio Ambiente, Ivan Aquino, em visita a Unidade Regional do IBAMA no município de Juazeiro – BA em 2011, relatou ao então chefe regional do IBAMA, Juraci Meira de Lima, inúmeros crimes ambientais ocorridos no município de Jacobina. Dentre entre crimes se destacaram a garimpagem clandestina usando mercúrio e explosivos, além de outros problemas ambientais como caça de animais silvestres e criação de aves em cativeiros.

Em relação ao manganês, não existem valores de referência para qualidade dos sedimentos naturais. Entretanto, trata-se de um elemento abundante na crosta terrestre, sendo o quinto maior em concentração (TEIXEIRA, 2000). Sampaio (2001) aponta na folha cartográfica SC.24-Y-C, região de Jacobina, 4 jazimentos de manganês constantemente lavrados juntamente com brita, sendo comum a presença deste elemento como resultados de processos supergênicos sobre o protominério (filitos manganésíferos).

No presente estudo, as concentrações de níquel nos sedimentos superficiais fração < 2 mm estiveram acima de TEL (18 mg.Kg^{-1}) em ITM - 04, e acima de PEL em ITM - 03 e ITM - 04 para a fração < 75 μm . A presença do níquel nos sedimentos pode estar relacionada a presença natural deste elemento na área de estudo, ou fontes antrópicas. Em relação a fontes antrópicas, Trindade (2007) aponta que a presença do níquel pode estar relacionada ao lodo do esgoto, sendo, no presente estudo, identificado principalmente em ITM - 03 (Figura 21). Outras fontes antrópicas incluem a queima de combustíveis fósseis, a mineração e fundição de metal, e fusão e modelagem de ligas e indústrias de eletrodeposição (CETESB, 2012).

Figura 21 – Lodo de esgoto e sedimento presente em ITM – 03 no período seco



Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos, 2013

A disponibilidade do níquel para biota está relacionada ao pH do sistema, uma vez que em $\text{pH} < 6,5$ a maioria dos compostos de níquel são solubilizados, ao passo que em $\text{pH} > 6,7$ o metal encontra-se predominantemente na forma insolúvel de hidróxido de níquel (KABATA e PENDIAS, 2001).

As concentrações obtidas de zinco nos sedimentos superficiais indicam que este elemento excedeu PEL apenas em ITM – 03 para as análises da fração $< 75 \mu\text{m}$. No sedimento in natura ($< 2 \text{ mm}$) o maior valor obtido foi de $16,07 \text{ mg.Kg}^{-1}$ em ITM – 04, inferior a concentração média deste metal na crosta terrestre (75 mg.Kg^{-1}) e nos sedimentos fluviais superficiais (350 mg.Kg^{-1}) (SALOMONS e FOSTNER, 1984).

A presença do zinco no ambiente pode estar relacionado à fatores naturais, sendo os processos erosivos os principais contribuintes para a liberação deste elemento no ambiente. Em relação as fontes antropogênicas pode-se apontar a mineração, a combustão de combustíveis e a utilização de fertilizantes (CETESB, 2012). A maior probabilidade é que mais alta concentração verificada para o zinco em ITM – 03 esteja relacionada ao despejo de efluentes e escoamento de água superficial (BATISTA NETO *et al.*, 2000).

4.4. Índice de Geoacumulação de metais pesados nos sedimentos superficiais

O cálculo realizado possibilitou verificar quais dos metais analisados representavam contaminação na área de estudo. Os resultados das categorias do Igeo são apresentados na Tabela 9:

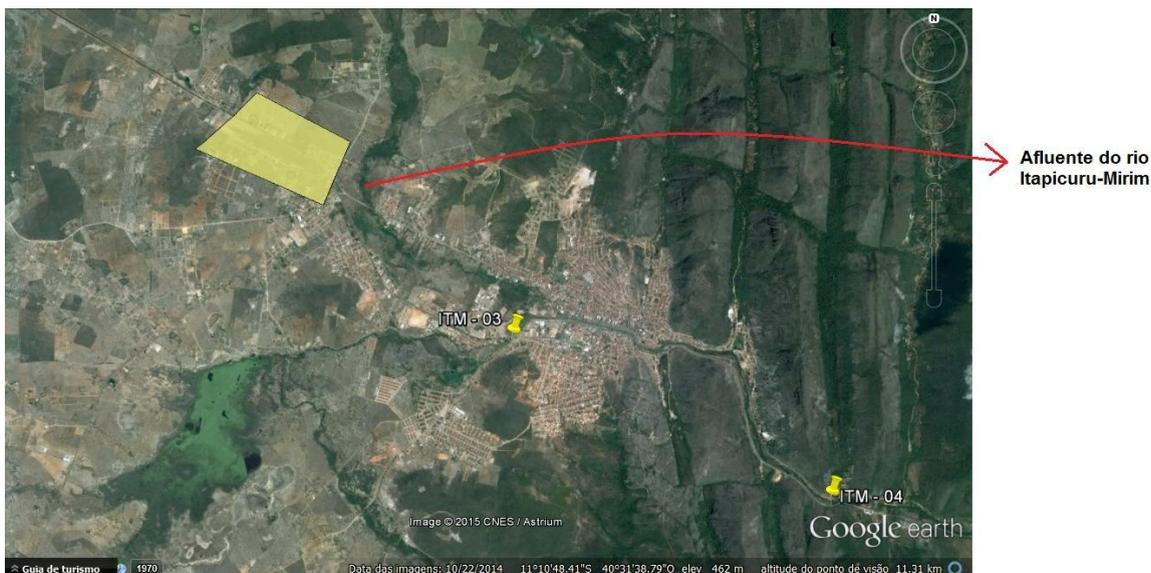
Tabela 9 – Resultados do Índice de Geoacumulação – Igeo (Muller, 1979), nos sedimentos superficiais nos pontos de amostragem da bacia superior do Rio Itapicuru-Mirim

| | Al | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
|---|----|----|----|----------|----|----|----------|----|----|----------|----------|
| ITM – 01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 |
| ITM – 02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ITM – 03 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| ITM – 04 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ITM – 05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Legenda: 0 – não poluído; 1 – pouco poluído; 2 – poluição moderada; 3 – moderadamente a fortemente poluído | | | | | | | | | | | |

Constatou-se que os elementos Cr, Hg, Pb e Zn apresentaram algum grau de contaminação. O elemento Pb atingiu a categoria moderadamente a fortemente poluído em ITM – 01, enquanto o Cr em ITM – 04 atingiu a categoria de poluição moderada. O Hg e o Zn atingiram a categoria de pouco poluído em três e em um único ponto, respectivamente. O ponto ITM – 02 não apresentou níveis de poluição por nenhum dos metais analisados, embora neste ponto exista um barramento da água, possibilitando a sedimentação de metais adsorvidos ao material particulado oriundos de pontos à montante.

Apesar de a área de estudo apresentar rochas máficas e ultramáficas, e consequentemente compostas por cromita, apenas o ponto ITM – 04 apresentou características de poluição por cromo. Tal contaminação pode estar relacionada à existência de empresa de curtimento de couro, localizada próximo ao curso do rio Itapicuru-Mirim (Figura 22). Em agosto de 2014 foi registrada uma reclamação por parte de moradores do bairro Pedra Branca à Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Jacobina, relatando liberação de resíduos com sangue proveniente de curtume nesta região (CURTUME..., 2014).

Figura 22 – Vista aérea do município de Jacobina_BA, destacando a região de localização de empresa de curtição de couro

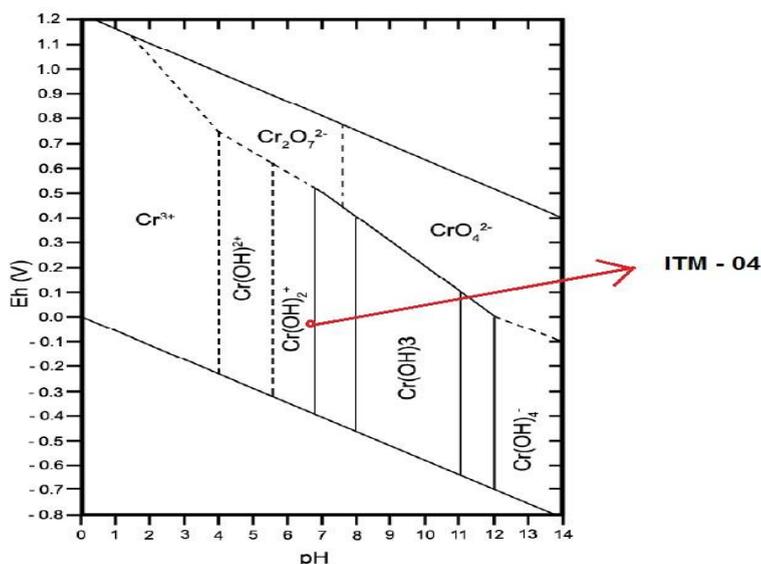


Fonte: Google Earth, 2015

O cromo no ambiente pode estar relacionado à liberação de efluentes industriais com presença deste elemento, não sendo encontrado em concentrações consideradas tóxicas em solos não impactados. A toxicidade deste elemento dependerá da espécie química, embora todas possam ser tóxicas a depender de sua concentração. A forma mais tóxica é a hexavalente, podendo provocar em humanos problemas como rinite, sinusite crônica, alterações ao sistema circulatório e gastrointestinal. A espécie Cr (VI) apresenta alto poder mutagênico por ser forte agente oxidante, enquanto a espécie Cr (III) apresenta baixa toxicidade (RIBEIRO *et al.* 2009).

Marcolan *et al.* (2008) apontam que o cromo é comumente encontrado em rochas e minerais em sua forma trivalente formando oxi-hidróxidos insolúveis, sendo por este motivo pouco frequente sua presença em águas, podendo contudo passar para a fase líquida através de reação redox em ambiente alcalino, que o transforma na sua forma hexavalente. No presente estudo, os dados de pH e Eh aferidos no ponto ITM – 04 foram utilizados para prever a possível espécie química predominante no período da coleta dos sedimentos superficiais. A Figura 23 representa o diagrama pH x Eh com os dados obtidos em novembro de 2013.

Figura 23 – Diagrama pH – Eh de especiação de cromo (modificado de Deutsh, 1997) com indicação das características da água em dois pontos de coleta



No momento da coleta, em ITM – 04 o pH da água foi 6,8, enquanto o Eh foi -38,5 mV. Cruzando-se estes dados no diagrama, percebe-se a tendência no predomínio de espécies de Cr^{3+} , como cátions Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, insolúveis, e portanto, menos tóxica (BERTOLO *et al.*, 2009). Ainda que nas demais coletas fosse encontrado pH mais alcalino e Eh mais oxidante que o encontrado na primeira coleta, a espécie química predominante ainda seria a Cr(III).

Para o elemento mercúrio, foi detectado níveis de poluição em três pontos de coleta. A origem do Hg no ambiente, segundo Wang *et al.* (2004) envolve a liberação deste elemento a partir da queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão, processos pirometalúrgicos, processos eletrolíticos de cloro-solda e produção de mercúrio e ouro. No Brasil, Lacerda (1997) corrobora duas destas emissões de Hg para o ambiente, sendo uma a partir da indústria de cloro-solda presente na região sudeste e outra da exploração do ouro impulsionada principalmente a partir dos anos 80 com o aumento internacional do preço do ouro, que tornou o Brasil o principal comprador de mercúrio. Na área de estudo, o mercúrio relaciona-se ao garimpo do ouro, metal explorado desde o início da ocupação do território Jacobinense no século XVII.

Em comparativo aos estudos de Luiz-Silva (2002), realizado no estuário de Santos-Cubatão, o Igeo máximo de presente trabalho foi equivalente a um dos rios estudado por este autor, conforme Tabela 10:

Tabela 10 – Igeo máximo encontrado no presente trabalho em comparativo aos estudos de Luiz-Silva (2002)

| | Ano | Igeo Máximo |
|--------------------------|-----------|-------------|
| Este trabalho | | |
| Rio Itapicuru-Mirim | 2013-2014 | 1 |
| Luiz-Silva (2002) | | |
| Largo de Caneau | 1997-1998 | 3 |
| Rio Cascalho | 1997-1998 | 5 |
| Rio Casqueiro | 1997-1998 | 2 |
| Rio Capivari | 1998 | 4 |
| Rio Morrão | 1998 | 1 |
| Rio Pedreira | 1998 | 2 |

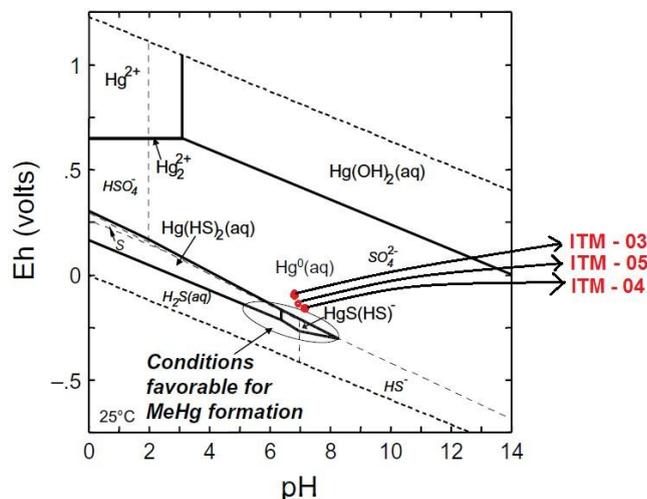
O estuário de Santos-Cubatão abrange mais de cem fábricas, incluindo siderúrgicas, empresas de fertilizantes, química, petroquímica, provocando nos anos 80 o reconhecimento de uma das “cidades mais poluídas do mundo”. No presente trabalho, embora a área de estudo apresente um complexo de exploração de ouro, este utiliza cianeto para extração do metal, ficando apenas o garimpo como o responsável pela emissão antrópica de mercúrio no curso do Rio.

Segundo Rhodes (2010), uma vez identificado a presença do elemento Hg no ambiente, práticas de remediação, embora necessárias, podem ser demasiadamente custosas devido às inúmeras variáveis envolvidas no destino deste elemento. Lacerda *et al.* (1995) apontam que o transporte e acumulação do Hg dependem principalmente dos parâmetros físico-químicos. Quando oxidado, o Hg pode complexar com outros íons presentes, tal como o cloreto, originando HgCl_2 que depositará na água, solo ou sedimento, originando metilmercúrio na presença de bactérias ou volatilizar e retornar para a atmosfera na forma Hg^0 , metilmercúrio ou dimetilmercúrio (JARDIM e BISINOTI, 2004).

Por outro lado, as concentrações de Hg encontradas no presente estudo não implicam em disponibilidade iminente para a biota, uma vez que esta é determinada por parâmetros físico-químicos da água circulante. Conforme o diagrama de pH x Eh para o elemento mercúrio apresentado na Figura 24, as condições no período da coleta sinalizam a tendência do elemento Hg, caso

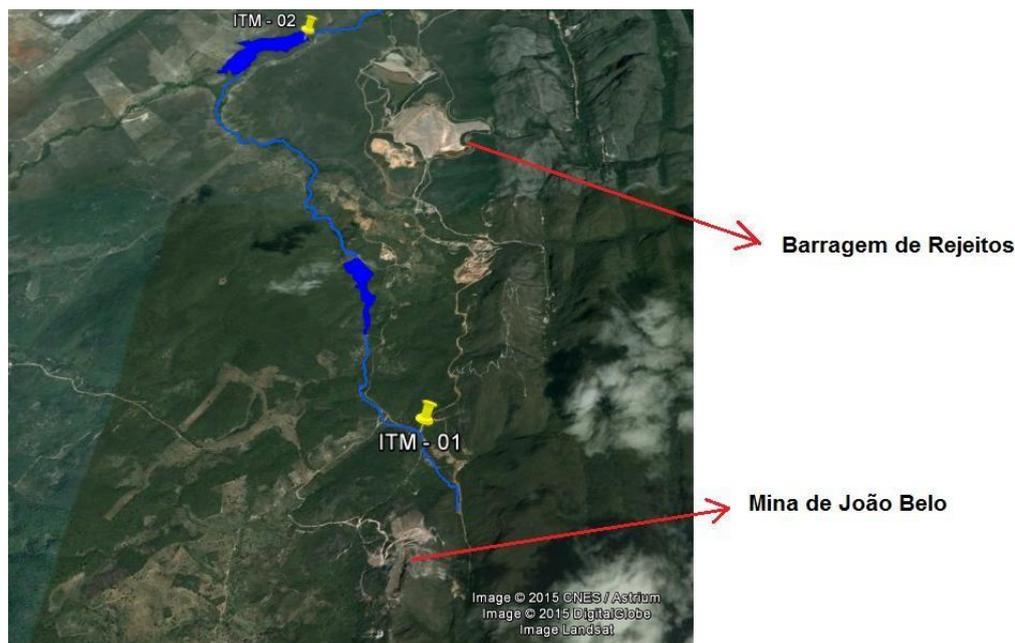
presente na coluna d'água, se encontrar na espécie Hg^0 , menos tóxica quando comparada à forma orgânica (BAIRD e CANN, 2011):

Figura 24 – Diagrama de pH x Eh de Hg no momento da coleta, destacando as condições que favorecem a formação de metilmercúrio



Em relação ao elemento Pb, o Igeo indica poluição moderada a forte no ponto ITM – 01. O provável motivo para tal seria a ocorrência frequente de detonações utilizando explosivos que contém o composto azida de chumbo – $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ – como detonador. Segundo Gorzoni (2002), explosões em pedreiras ocorrem a partir de combinações de explosivos, tais como dinamite, pólvora e nitrato de amônio, que juntamente com azida de chumbo levantam nuvem branca de poeira ao detonar, produzindo ruídos elevados capazes de provocar rachaduras em casas em um raio de 5 km de distância. Conforme ASPAAF (2011), representantes das comunidades de Jabuticaba, Canavieiras e Itapicuru reclamam da presença da mineradora no local, que gera transtornos pela poeira, tráfego de veículos pesados, além de ruídos das detonações que geram rachaduras nas paredes das residências. Silva (2011) aponta que uma análise realizada em 2011 pelo Laboratório Labiotec de Uberlândia – MG identificou a presença de chumbo e mercúrio, além de cádmio e cianureto na água da barragem de rejeitos da empresa instalada em Jacobina, oriundos da mineração a céu aberto no passivo ambiental da mina de João Belo (Figura 25).

Figura 25 – Vista superior da área de estudo, destacando a área da Mina de João Belo, a localização da barragem de rejeitos da mineração de ouro, o curso d'água e dois pontos de coleta



Em relação ao elemento zinco, o Igeo apontou categoria 1 de poluição no ponto ITM – 03. Como discutido anteriormente, o provável motivo está relacionado à liberação de efluentes não tratados, além de lixiviação deste elemento através de escoamento superficial.

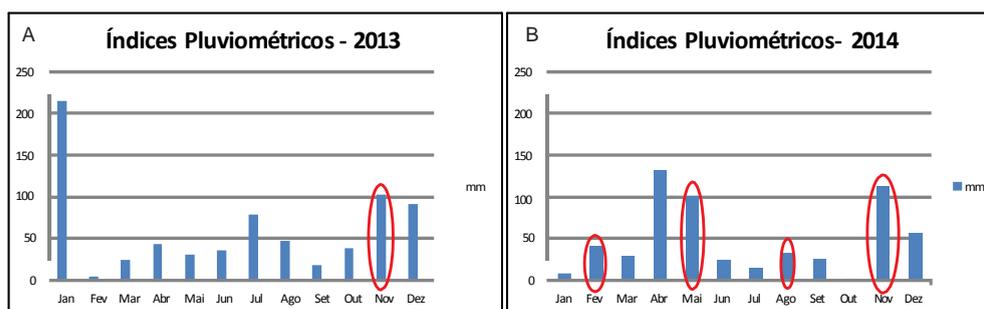
Os resultados apresentados acerca das concentrações dos metais pesados em sedimentos superficiais no presente estudo não permitem confirmar que estes sejam resultados de contaminações recentes, pois de acordo com Luiz-Silva (2012), pode haver ressuspensão da camada de até 3 cm de profundidade, incorporando material mais antigo. Entretanto, as coleta dos sedimentos superficiais ocorreu em uma profundidade média de 10 cm, e desta forma possibilita a visualização de elementos que foram incorporados relativamente recentes. Diante disto, este estudo sinaliza a presença de potencial poluição para os elementos Cr, Hg, Pb e Zn.

4.5. Material particulado em suspensão

4.5.1. Concentração de MPS

Previamente às análises da concentração do MPS, foi obtido junto ao Instituto Nacional de Meteorologia, o índice pluviométrico acumulado mensal durante o período de estudo, para verificar o quanto este parâmetro influenciou nas concentrações de metais e dos parâmetros físico-químicos analisados. A estação onde os índices pluviométricos foram registrados foi a JACOBINA – BA (OMM: 83186), localizado à 11°18`S e 40°46`W a uma altitude de 484,74 metros. Os dados obtidos são apresentados na Figura 26:

Figura 26 – Índices pluviométricos da região de Jacobina – BA nos anos 2013 (A) e 2014 (B), com destaque aos meses de coleta de água. Fonte: www.inmet.gov.br

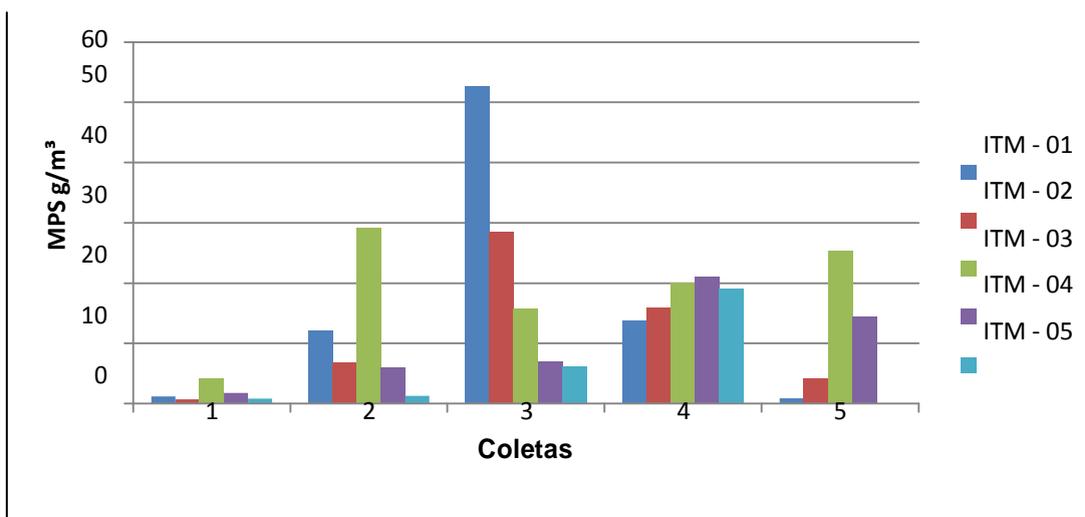


Elaborado por Marcus Vinicius Silva Santos

As coletas ocorreram no início de novembro de 2013, última semana de fevereiro, última semana de maio, última semana de agosto. Os dias da coleta foram definidos a partir da disponibilidade de utilização dos equipamentos para medição *in situ*. Desta forma, tomou-se como referência a pluviometria acumulada em outubro de 2013, fevereiro, maio, agosto e outubro de 2014.

As concentrações de material particulado em suspensão apresentaram grandes variações ao longo pontos e das coletas registradas. As menores concentrações foram verificadas em ITM – 05, na primeira coleta e na quinta, sendo que nesta última não foi possível quantificar material particulado mesmo após filtrar 5L de água. As maiores concentrações foram verificadas em ITM – 01 na terceira coleta, conforme Figura 27:

Figura 27 – Concentração de material particulado em suspensão em cinco coletas na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim



Elaborado por Marcus Vinicius Silva Santos

Em linhas gerais, notou-se maior concentração de MPS na coluna d'água no período de chuva, tendo em vista que a coleta de maio de 2014 apresentou a maior concentração média de material particulado, considerando todos os pontos (média = 22,01 g/m³). Tal resultado está de acordo com o descrito por Bartelli (2012), no qual após eventos chuvosos registrou-se maior quantidade de partículas e coloração mais escura da água, e por Viana (2013), o qual estudou a variação sazonal de material particulado no rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul. O maior índice pluviométrico é capaz de determinar maior entrada de particulado na coluna d'água a partir da intensificação de processos de lixiviação e maior capacidade de mobilização dos sedimentos.

O ponto ITM – 01 apresentou a maior variação na concentração de material particulado, entre 0,87 g/m³ e 52,6 g/m³ nas coletas realizadas. Tal fator pode estar relacionado à nascente localizar em área de mineração de ouro, local que apresenta constante tráfego de máquinas pesadas. Embora a vazão não tenha sido medida, visivelmente este ponto apresentou maior velocidade de deslocamento da coluna d'água no período chuvoso, e desta forma o aumento hidrodinâmico carrearía maior quantidade de material particulado.

O transporte de material particulado entre os pontos analisados sofre influência dos barramentos de água em seu curso, sendo a primeira barragem em propriedade privada e a segunda 5 Km à jusante desta, servindo de

abastecimento ao município. Em períodos de baixos índices pluviométricos, o fluxo de água reduz drasticamente, chegando a ser interrompido em alguns pontos. Desta forma, materiais particulados podem sedimentar nas barragens, integrando-se a camada de sedimentos superficiais em períodos mais secos, ou prosseguir o fluxo do rio em períodos mais chuvosos.

O ponto ITM – 05 apresentou a menor concentração média de material particulado em suspensão ($5,45 \text{ g/m}^3$). A provável causa atribuída seria o baixo fluxo do rio neste ponto, onde devido a presença de vegetação o corpo hídrico se assemelhava a uma pequena lagoa, principalmente na última coleta (Figura 28). A baixa energia hidrodinâmica reduziria o transporte de material particulado na coluna d'água.

Figura 28 – Ponto de coleta ITM – 05 destacando a vegetação presente no corpo hídrico



A – Vista da coluna d'água, possibilitando a visualização de fundo rochoso e vegetação ao redor onde folhas e raízes estão inseridas na água.

B – Vista à jusante do quadro A, onde é possível perceber a presença de macrófitas dificultando a passagem da água e conseqüentemente reduzindo sua velocidade de escoamento. Fotografias registradas por Marcus Vinicius Silva Santos, em novembro de 2013

4.5.2. Variação sazonal de metais pesados no material particulado em suspensão

A capacidade de adsorção de metais no material particulado se deve ao fato deste ser constituído predominantemente por partículas finas. No presente estudo, as concentrações médias para os metais no material particulado são apresentadas na Tabela 11, bem como seus respectivos desvios padrões:

Tabela 11 – Distribuição da concentração de metais pesados no material particulado em suspensão e seu respectivo desvio-padrão na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim, BA.

| Estações amostrais | Al ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) |
|--------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| ITM – 01 | 144353 (17499) | 1111 (1652) | 435 (948) | 3796 (6571) | 1389 (2409) | 73080 (29285) | 1,80 (4,03) | 2203 (4543) | 446 (870) | 3628 (7912) | 2591 (4987) |
| ITM – 02 | 142818 (219249) | 1511 (3070) | 62 (115) | 1220 (1193) | 231 (292) | 165548 (127077) | 27,12 (47) | 1063 (1077) | 239 (318) | 503 (1036) | 1433 (2513) |
| ITM – 03 | 56436 (31525) | 288 (481) | 16 (21) | 475 (214) | 213 (68) | 6402 (5240) | 16,18 (22,99) | 1316 (2081) | 109 (44) | 104 (177) | 247 (422) |
| ITM – 04 | 70944 (76215) | 718 (1200) | 43 (26) | 1063 (795) | 346 (405) | 8941 (8065) | 38,38 (36,66) | 2889 (4100) | 156 (170) | 148 (228) | 542 (1028) |
| ITM – 05 | 56135 (30042) | 1188 (2330) | 24 (25) | 1031 (942) | 185 (193) | 9569 (8065) | 34,51 (41,03) | 4464 (3824) | 175 (176) | 116 (215) | 974 (1947) |
| MÉDIA | 94137 (45538) | 963 (471) | 116 (179) | 1517 (1304) | 472,8 (515) | 52708 (69044) | 23,5 (14,81) | 2387 (1369) | 225 (132) | 899,8 (1534) | 1157,4 (918) |

Tabela 12 – Comparação entre a concentração de material particulado em suspensão no Rio Itapicuru-Mirim com outros estudos, em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

| Rio | Autor | Al | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
|---------------------------|---------------------------------|--------------|------------|------------|-------------|------------|--------------|-----------|-------------|------------|------------|-------------|
| Rio Elbe, Alemanha | Baborowski <i>et al.</i> (2004) | 81000 | --- | 17 | 210 | 130 | 740 | 6 | 8400 | 260 | 890 | 1020 |
| Rio Danúbio - Europa | Yigiterhan e Murray (2007) | 13900 | 889 | 3,20 | 103 | 328 | 13300 | --- | 1380 | --- | 236 | 1934 |
| Média dos rios na Turquia | Yigiterhan e Murray (2007) | 54000 | 327 | 0,38 | 135 | 66 | 47200 | --- | 3140 | --- | 26 | 146 |
| Média mundial dos rios | Martim e Windom (1991) | 94000 | --- | 1,2 | --- | 100 | 48000 | --- | 1050 | --- | 35 | 250 |
| Arkansas – EUA | Kimball <i>et al.</i> (1995) | | | ---- | --- | 920 | 91200 | | 3300 | | | 7700 |
| Rio Paraíba do Sul | Carvalho <i>et al.</i> (1999) | --- | --- | --- | 67 | 68 | 75237 | --- | 2141 | --- | --- | 286 |
| Presente estudo | | 94137 | 963 | 116 | 1517 | 472 | 52708 | 23 | 2387 | 225 | 899 | 1157 |

Os desvios padrões foram elevados, podendo-se atribuir como contribuinte a variação sazonal dos metais, pois o teste estatístico para comparação de variáveis não paramétricas de Kruskal-Wallis não apresentou diferenças significativas nas concentrações de metais pesados entre os pontos de coleta, caracterizando desta forma, o ambiente como relativamente homogêneo (CARVALHO *et al.*, 1999). Quando aplicado o mesmo teste às coletas, a quarta e a última exibiram diferença estatisticamente significativa ($p = 0,03$). Na Tabela 12, as concentrações encontradas neste estudo são comparadas as de outros rios estudados por diferentes autores.

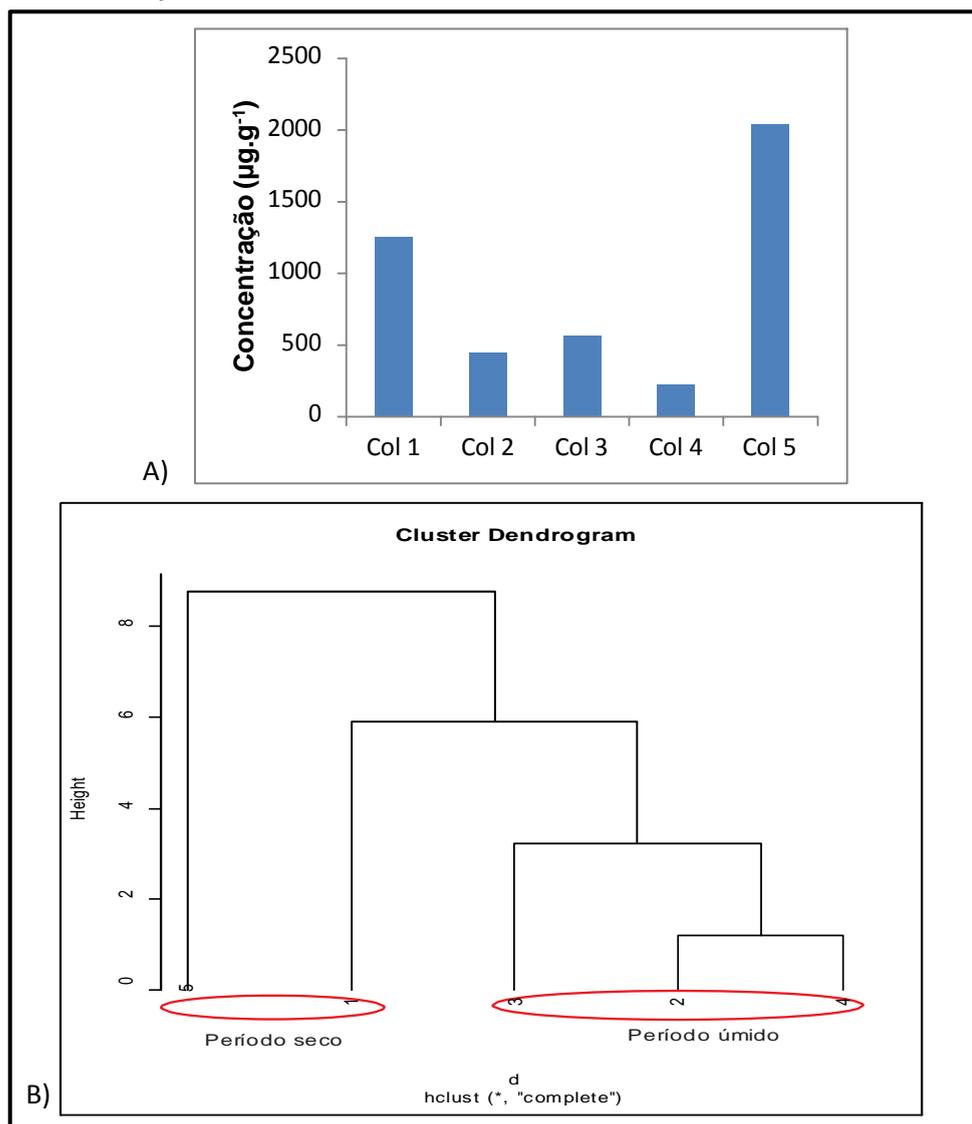
Na análise dos metais por pontos de coleta, em ITM – 01 verificou-se as maiores concentrações médias para os elementos Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, sugerindo a influência da mineração, que pela lavra do minério disponibiliza tais elementos no corpo hídrico próximo. O elemento Fe apresentou a maior concentração no MPS em ITM – 02, o Hg em ITM – 04 e o Mn no ITM – 05, conforme Tabela 13:

Tabela 13 – Ponto que apresentou a maior concentração média dos metais analisados no MPS

| Metal | Al | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ponto | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 5 | 1 | 1 | 1 |

No presente estudo, todos os elementos estudados apresentaram maiores concentrações nas coletas realizadas ao final de trimestres com menores índices pluviométricos acumulados (coletas 1 e 5), e conseqüentemente menor vazão do rio. A Figura 29 apresenta as similaridades entre as coletadas, baseando-se na menor distância euclidiana, usando como algoritmo o pareamento de grupos:

Figura 29 – Concentrações totais de metais no MPS nas cinco coletas e análise de Cluster



A – Concentração média dos metais pesados no MPS nas cinco coletas realizadas na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim.

B – Dendrograma gerado a partir da análise de cluster evidenciando a maior similaridade entre as concentrações dos metais nas coletas realizadas após períodos de menores índices pluviométricos, bem como a maior proximidade entre a primeira e quinta coleta, quando em comparação com as demais. A quinta coleta apresentou as mais altas concentrações dos metais no MPS, por isso apresentou a maior distância euclidiana entre as demais. Fonte: Marcus Vinicius Silva Santos.

Tal explicação está relacionada à energia no transporte hidrodinâmico dos rios, sendo que, segundo Plamater *et al.* (1993), o MPS geralmente possui partículas entre 0,1 a 200 µm, facilmente transportadas. Partículas maiores são introduzidas e transportadas nos rios nos períodos de altas vazões, pois em períodos de média e baixa vazão não há energia suficiente para o transporte (DIKINSON, 1987).

O comportamento verificado para os metais no MPS do presente estudo estão de acordo com o descrito por vários autores (BIRD, 1987; FOSTER e CHARLESWORTH, 1996; CARVALHO *et al.* 1999). Segundo estes, há uma tendência na redução da concentração do metal pesado no MPS devido ao fenômeno da diluição, no qual partículas do solo com menor contaminação por metal ingressa na coluna d'água por conta do aumento de processos erosivos.

As altas concentrações do Fe no MPS podem estar relacionadas ao intenso intemperismo químico que ocorre em climas tropicais (SHANKAR e MANJUNATHA, 1994). A área de estudo é caracterizada por região de clima semi-árido, típico da região nordeste do Brasil e de bioma caatinga. As concentrações de Al e Fe no MPS estiveram acima da concentração média global do MPS nos rios (MARTIM e WINDOM, 1991), e abaixo da média na crosta terrestre na análise dos sedimentos, o que pode estar relacionada com a granulometria dos sedimentos, com presença de pouca fração fina, como discutido anteriormente. Uma possibilidade é que devido ao baixo volume hídrico, o MPS seja constituído por partículas predominantemente finas, principalmente nos períodos mais secos, e neste caso, poucas partículas finas no sedimento e abundância destas no MPS seria a principal influência para as concentradas para a maioria dos metais nos sedimentos superficiais e MPS.

Assim como o Fe, as concentrações de Mn no Itapicuru-Mirim são o dobro ($1050 \mu\text{g.g}^{-1}$) da concentração média global destes metais no MPS. Segundo Salomons e Fostner (1984), embora estes elementos não ofereçam riscos à população humana, os hidróxidos de ferro e os óxidos de manganês são importantes no ciclo de metais em compartimentos aquáticos, principalmente no transporte pelos rios.

A maior concentração de metais em ITM – 01 pode estar relacionada ao fato deste ponto ser o mais próximo de uma das quatro minas de ouro instaladas no local, cerca de 900 metros da Mina de João Belo, a qual possui o topo “recortado” pela exploração à céu aberto realizada até o final dos anos 80. Dentro da área privada, a menor distância entre o curso d'água e a área de manobra de veículos pesados é de apenas 320 metros, conforme Figura 30:

Figura 30 – Área de manobra de veículos pesados na mina de João Belo e a menor distância até o curso d'água

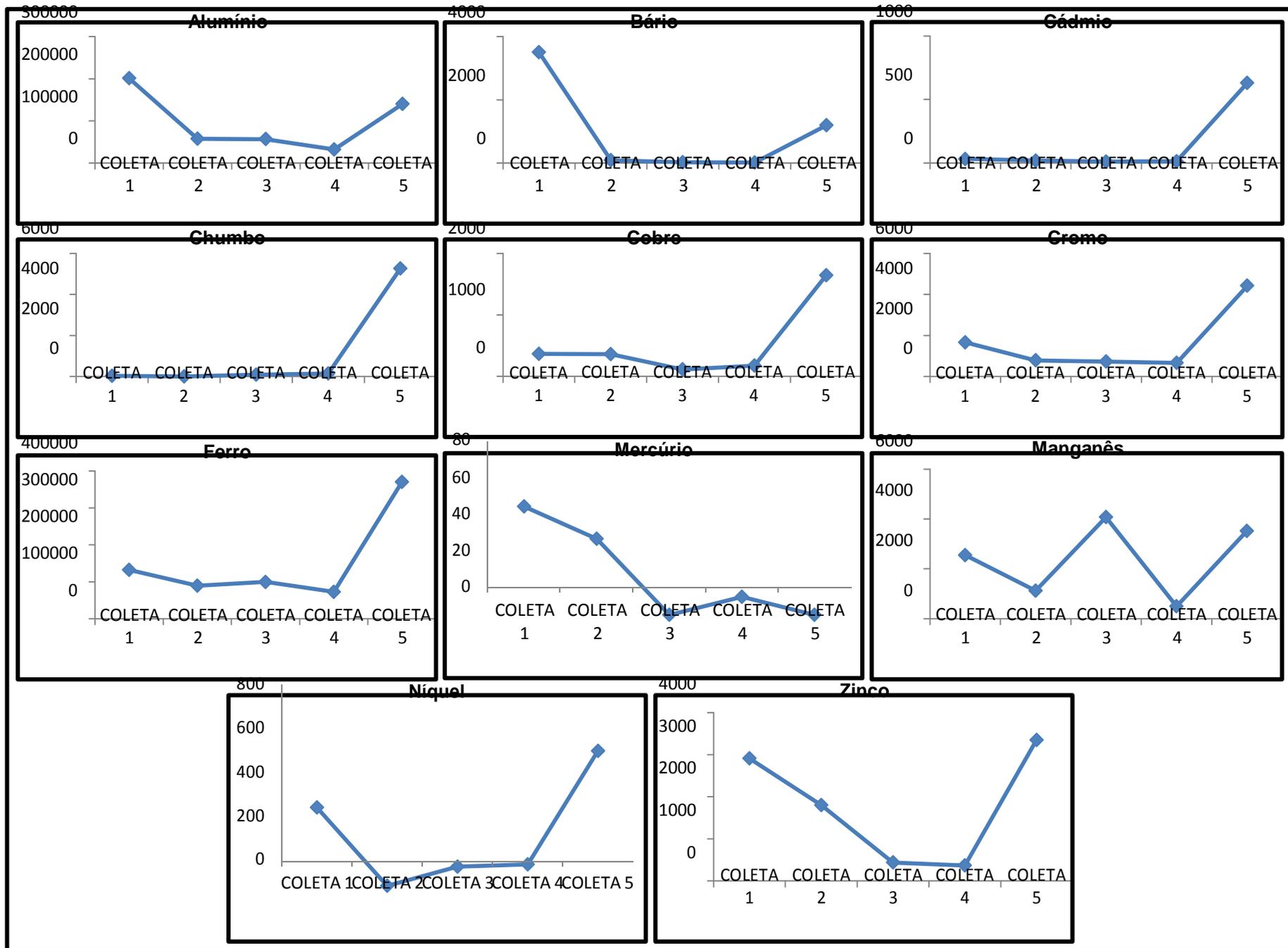


Fonte: Google Earth, 2015

Kimbal *et al.* (1995) estudaram a porção do rio Arkansas (EUA) contaminada por efluentes ácidos de minas, sendo que os metais Fe, Mn, Zn e Cr estiveram em concentrações mais altas que as encontradas no MPS no rio Itapicuru-Mirim. Contudo, no presente estudo, os elementos Cd, Cu, e Pb estiveram bem acima da média global dos rios, sugerindo poluição por estes metais pela atividade antrópica.

Em relação à variação sazonal dos metais pesados no MPS, os resultados são apresentados na Figura 31:

Figura 31 – Variação sazonal em $\mu\text{g.g}^{-1}$ dos metais pesados no material particulado em suspensão na bacia superior do rio Itapicuru-Mirim, BA.



Os metais poderiam ser reunidos em 2 grupos, considerando a coleta em que apresentaram maiores concentrações no MPS. O primeiro grupo incluiria o Al, o Ba e o Hg; o segundo incluiria Cd, Cr, Cu, Fe, Ni e Zn, enquanto o Mn ficaria fora destes grupos, pois sua maior concentração foi na terceira coleta.

O elemento mercúrio não foi detectado em nenhum dos pontos durante a quarta e a quinta coleta. Entretanto, na segunda coleta foi detectado em todos os pontos. Sua presença, assim como discutido nos sedimentos superficiais está relacionada ao garimpo de ouro presente na área de estudo. No município de Jacobina há uma cooperativa de garimpeiros, contudo, Fenapef (2008) apontou a atividade irregular de garimpo no local, desenvolvido por pessoas que fazem desta prática a sua subsistência. Em 2008 a Polícia Federal autuou 14 garimpeiros, apreendendo seus maquinários. A não detecção de Hg em todas as coletas pode estar relacionada à intermitência na prática do garimpo no ano de 2014, ano em que o Ministério Público da Bahia realizou uma Fiscalização Preventiva Integrada, combatendo irregularidades e crimes ambientais na região.

A maior concentração média de Hg no MPS foi detectado na coleta 1. Segundo Viana (2013), a explicação é devido à predominância de partículas finas no período seco, exibindo elevada área superficial, o que fez com que o autor encontrasse em seu estudo, na bacia do Rio Paraíba do Sul, maior concentração de Hg no MPS no período seco. No presente estudo a não detecção de Hg na quinta coleta (período seco), pode estar relacionada à interrupção provisória das atividades de garimpo nos últimos meses de 2014.

O Mn foi o único elemento que exibiu comportamento diferente dos demais, pois sua maior concentração foi em ITM – 05. Quando analisado por coleta, a terceira foi a de maior concentração. As variações de Mn provavelmente estão relacionadas com as condições naturais do ambiente devido à presença de rochas manganíferas, principalmente entre os pontos ITM – 04 e ITM – 05 (chegada à Jacobina partindo de Salvador), como discutido na apresentação deste elemento nos sedimentos superficiais.

Procedeu-se a análise da concentração de metais associados ao material particulado em suspensão por m³ de água, através de cálculo para estimativa. As concentrações médias de cada metal por coleta, bem como os respectivos desvios padrões são apresentados na Tabela 14:

Tabela 14 – Concentração em $\mu\text{g.L}^{-1}$ de metais pesados carregados pelo MPS por litro de água

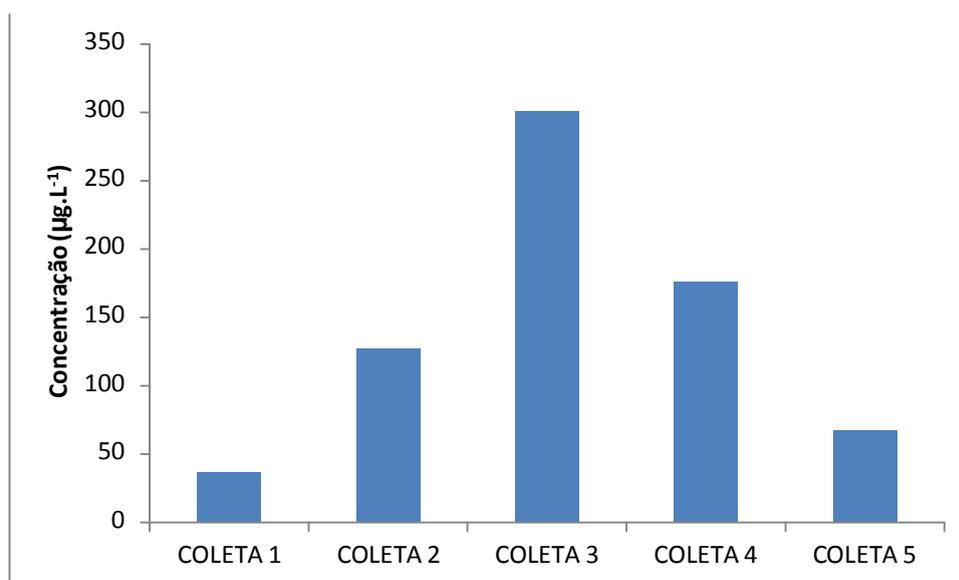
| | COLETA 1 | COLETA 2 | COLETA 3 | COLETA 4 | COLETA 5 | MÉDIA | Rio Elbe (2002) |
|------------|---------------------|---------------------|---|---------------------|---------------------|--------------|-----------------------|
| Al* | 261 (160) | 652 (1027) | 1444 (2028) | 584 (162) | 265 (264) | 641 | nc |
| Ba | 4,1 (1,1) | 0,5 (1,0) | 0,28 (0,14) | 0,25 (0,18) | 3,3 (2,5) | 1,7 | nc |
| Cd | 0,03 (0,02) | 0,14 (0,16) | 0,08 (0,04) | 0,22 (0,09) | 1,08 (0,68) | 0,3 | nc |
| Cr | 1,88 (0,29) | 6,53 (5,3) | 14,5 (12,2) | 11,9 (3,7) | 6,1 (5,1) | 8,1 | nc |
| Cu | 0,53 (0,33) | 3,2 (2,9) | 22 (19) | 3,0 (2,8) | 2,7 (1,8) | 6,2 | 8,1 |
| Fe* | 128 (79) | 719 (458) | 1782 (1000) | 1319 (352) | 441 (420) | 877 | 2940 |
| Hg | 0,23 (0,30) | 0,33 (0,34) | nd (LD = 0,4 ng.g ⁻¹) | 2,0 (1,5) | nd | 0,5 | Nc |
| Mn | 2,4 (2,0) | 5,8 (6,1) | 38,1 (35) | 9,3 (7,2) | 8,9 (6,0) | 13 | 150 |
| Ni | 0,44 (0,22) | 0,38 (0,85) | 1,11 (1,0) | 2,0 (0,8) | 1,11 (0,7) | 1 | 6 |
| Pb | 0,6 (0,6) | nd | 0,5 (0,8) | 2,5 (1,5) | 8,6 (5,6) | 2,4 | Nc |
| Zn | 3,0 (1,0) | 13,6 (16,8) | 6,7 (4,1) | 6,6 (3,1) | 5,4 (3,5) | 7 | 50 |

Nd – não detectado (LD Hg = 0,4 ng.g⁻¹; Pb = 0,04 ng.g⁻¹)

Nc – não calculado pelo autor

Os resultados mostraram que o maior transporte de Ba pelo MPS ocorreu na primeira coleta, Zn ocorreu na segunda; Al, Cr, Cd, Fe e Mn na terceira; Hg e Ni na quarta; e Cd e Pb na última coleta. Contudo, considerando-se o carregamento total dos metais analisados, a terceira coleta foi a que mais transportou metais associados ao MPS, cerca de 300 μg de metais por cada litro de água, conforme Figura 32:

Figura 32 – Concentração média de metais transportados no MPS nas coletas realizadas no rio Itapicuru-Mirim



Baborowski (2004), estudando o carregamento de metais por material particulado no rio Elbe (Alemanha), em 2002, apontou que após a maior enchente dos últimos cem anos, ocorrida em 2002, a concentração de alguns elementos traço por metro cúbico adsorvidos ao MPS aumentou em até dez vezes, como foi o caso do As. Carvalho *et al.* (2002) aponta que este evento deve-se ao aumento do volume hídrico em períodos chuvosos, ampliando a velocidade do escoamento e consequente aumento de MPS na água.

Os resultados sugerem que, embora o particulado apresente elevadas concentrações de metais, quando comparado a outros estudos, o fluxo destes metais é relativamente baixo devido a baixa concentração de material particulado em suspensão na bacia superior de drenagem do rio Itapicuru-Mirim, principalmente nos períodos menores índices pluviométricos.

4.5.3. Correlação de Pearson entre a Variação sazonal de metais no MPS e parâmetros físico-químicos da água

A correlação de Pearson foi realizada através do software PAST para tentar verificar possíveis relações entre as médias das concentrações dos metais no MPS por coleta ter si e com os parâmetros físico-químicos da água, tendo em

vista que estes interferem na capacidade de adsorção dos metais ao MPS (VIEIRA, 2000), e com os metais entre si.

Os resultados estatísticos obtidos são apresentados na tabela 15:

Tabela 15 – Correlação de Pearson entre as médias dos metais presentes no MPS analisados durante as cinco coletas entre novembro de 2013 e novembro de 2014

| Valor de r* | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|
| | Al | Ba | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Al | 0 | 0,01 | 0,55 | 0,32 | 0,46 | 0,40 | 0,38 | 0,51 | 0,14 | 0,59 | 0,06 |
| Ba | 0,95 | 0 | 0,85 | 0,58 | 0,76 | 0,69 | 0,23 | 0,72 | 0,31 | 0,90 | 0,18 |
| Cd | 0,36 | 0,11 | 0 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,46 | 0,47 | 0,06 | <0,01 | 0,22 |
| Cr | 0,56 | 0,33 | 0,97 | 0 | <0,01 | <0,01 | 0,66 | 0,43 | 0,01 | <0,01 | 0,10 |
| Cu | 0,43 | 0,18 | 0,98 | 0,98 | 0 | <0,01 | 0,62 | 0,54 | 0,05 | <0,01 | 0,14 |
| Fe | 0,48 | 0,24 | 0,98 | 0,99 | 0,98 | 0 | 0,56 | 0,37 | 0,03 | <0,01 | 0,15 |
| Hg | 0,50 | 0,64 | -0,43 | -0,26 | -0,30 | -0,35 | 0 | 0,56 | 0,83 | 0,41 | 0,53 |
| Mn | 0,39 | 0,21 | 0,42 | 0,46 | 0,36 | 0,51 | -0,35 | 0 | 0,40 | 0,47 | 0,64 |
| Ni | 0,74 | 0,57 | 0,86 | 0,94 | 0,86 | 0,91 | -0,12 | 0,49 | 0 | 0,06 | 0,09 |
| Pb | 0,32 | 0,07 | 0,99 | 0,96 | 0,98 | 0,98 | -0,47 | 0,42 | 0,84 | 0 | 0,25 |
| Zn | 0,84 | 0,70 | 0,66 | 0,79 | 0,75 | 0,73 | 0,37 | 0,27 | 0,80 | 0,62 | 0 |
| Valor de p | | | | | | | | | | | |

* nível de significância < 0,05

Segundo Shankar e Manjunatha (1994), o aumento nas concentrações de Al e Fe no MPS contribuem para o aumento da maioria dos metais – exceto Mn e Zn –, por estes serem excelentes adsorventes. O teste estatístico pautado na correlação paramétrica de Pearson revelou forte correlação positiva entre o elemento Al e o Ba; e do Fe com Cr, Cd, Cu, Pb e Ni.

Fadigas *et al.* (2002) encontraram correlações significativas entre os teores de Fe em relação ao Cd, Ni, Cr e Zn e menos intensas em relação ao Cu em análise de metais naturais em algumas categorias de solos brasileiros, sugerindo o papel de oxi-hidróxidos de Fe no transporte dos metais.

O pH é o parâmetro diretamente relacionado com a liberação de metais do sedimento para a coluna d'água (OLIVEIRA e MARTINS, 2011). Pivelli (2006) aponta que pH alcalino é responsável por provocar precipitação de metais ao sedimento. Contudo, no presente trabalho a constatação de não haver nenhuma correlação positiva significativa entre o pH e a concentração de metais no particulado, sugere que o fator de diluição provocado pelo índice pluviométrico foi

o principal fenômeno responsável pela diminuição das concentrações de metais no período chuvoso. Em uma análise de sedimento ao longo de um ano, seria esperado verificar correlação positiva entre pH e concentração de metais, tais como Al, Ni, Cr, Cd, como apontado por Nascimento (2013) estudando metais pesados em sedimentos superficiais na bacia do rio Subaé, região de Feira de Santana – BA.

No que se refere aos parâmetros físico-químicos temperatura e condutividade elétrica, não foram encontradas correlações significativas com os metais. Contudo, vale ressaltar que a frequência das coletas (trimestrais) e a existência de duas barragens ao longo do curso d'água podem ter influenciado nos resultados obtidos.

5. CONCLUSÕES

Embora exista entre os habitantes de Jacobina, principalmente os que habitam o entorno da área de mineração a ideia de que a atual empresa exploradora de ouro contamine o ambiente de forma contínua, o presente estudo não revelou haver uma ligação direta entre a mesma e a liberação de todos os metais analisados. É inegável que a atividade de mineração seja responsável por diferentes impactos ambientais, tais como degradação visual, excesso de ruídos com detonações, levantamento de poeira devido ao tráfego de veículos pesados. Entretanto, as análises deste estudo não revelaram a presença de arsênio em concentrações preocupantes nos sedimentos, de modo que pudessem ser atribuídas a exploração de ouro, como descrito na literatura em outras regiões do Brasil.

Os sedimentos superficiais analisados apresentaram valores que constituem riscos à biota para os metais cromo, cobre, mercúrio, chumbo, níquel, e zinco, sendo necessário um maior controle por parte dos órgãos ambientais acerca dos empreendimentos e estruturas de esgotamento que possam de alguma forma contribuir para o aporte desses elementos no ambiente, e ou estudos que investiguem a fundo a origem destes metais.

A prática do garimpo de ouro na região pode ser confirmada, uma vez que foram detectados concentrações de mercúrio nos sedimentos superficiais. As concentrações de cromo, elemento comum na região pode ter suas concentrações ampliadas pela a atividade antrópica, devido a liberação de efluentes, presença de curtição de couro irregular e a própria atividade de mineração.

A determinação dos metais na fração < 75 µm através da digestão química com água régia e posterior determinação do Índice de Geoacumulação sugeriu forte influência da mineração na liberação de chumbo, provavelmente devido ao uso desta substância nas detonações no entorno da Mina de João Belo, confirmando as reclamações dos moradores de povoados próximos deste empreendimento, no que se refere aos transtornos provocados por ruídos e danos na parte estrutural das residências.

Dentre os parâmetros físico químicos analisados, os mais baixos valores de pH no ponto mais próximo do ponto ITM – 01 podem estar relacionados à desagregação das rochas e liberação de compostos ácidos no corpo hídrico. As coletas realizadas em novembro de 2013 e novembro de 2014 também apresentaram a menor média de pH, sendo os períodos chuvosos os que apresentaram águas neutras e alcalinas. Desta forma, foi nos períodos secos em que houve maior probabilidade da disponibilização dos metais dos sedimentos para a coluna d'água. As concentrações de oxigênio dissolvido encontradas abaixo do estabelecido pela resolução CONAMA sinalizam para uma condição adversa para a maioria dos organismos aquáticos, alertando para a necessidade de adoção de medidas que minimizem a liberação de efluentes no corpo do rio, somando ao fato de que as águas na região de estudo há uma tendência natural de baixos valores de OD por conta da baixa profundidade do rio, aproximando a superfície do substrato, o qual consome oxigênio por conta da presença de ácidos húmicos e fúlvicos.

Em conversa com populares, é comum o registro de que vez ou outra, principalmente nos períodos chuvosos a empresa de mineração libera efluentes para a bacia de drenagem que acarreta no “desaparecimento de peixes”. No presente estudo, tal hipótese não pode ser confirmada porque não foi estudado a distribuição demográfica da biota, mas que pode ser uma continuação deste estudo em futuros projetos.

Em relação ao material particulado em suspensão, as maiores concentrações foram encontradas no período seco, e em comparativo a outros estudos o MPS exibiu altas concentrações da maioria dos metais analisados, contudo, como a bacia superior do Rio Itapicuru-Mirim apresentou pouco MPS por m³ de água, o fluxo dos metais transportados foi relativamente baixo, aumentando no período chuvoso por conta da entrada na coluna d'água de particulado do solo lixiviados das margens do rio.

Este estudo se constitui uma importante ferramenta de investigação e acessibilidade à população, pois será possível fazer a leitura dos resultados obtidos em revistas de divulgação científica e posteriormente através grupos de proteção ao Meio Ambiente da região de Jacobina, nos quais os dados serão disponibilizados. O estudo do carreamento de metais por material particulado em suspensão é escasso na área de estudo, sendo uma das possibilidades o fato de

que, segundo Milliaman e Meade (1983), rios pequenos não contribuem de forma significativa para o transporte global de elementos para os oceanos. Entretanto, este estudo pode estimular outros autores a ampliar a pesquisa científica acerca desta temática, principalmente na região nordeste do Brasil.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIOLY, J. C., NEVES, M. F., Determinação de cádmio em águas do estado do Piauí, Brasil. *Ciências Agronômicas*, 6 (1-2) 1-2, 1976.

ADAMS, D. Dois rios baianos estão entre os mais poluídos do país. *Jornal A tarde* on line. Disponível em: <http://atarde.uol.com.br/noticias/5822268>. Acesso em: 12 jun. 2013.

AGUIAR NETO, A. B., GOMES, D. F., FREIRE, G. S. S. Origem da deposição da matéria orgânica em sedimentos de manguezal na porção Nordeste da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Revista de geologia*. Vol. 25, nº 1, 7-17, 2012.

ALCOFORADO, F. A exaustão dos recursos naturais do planeta Terra. 2008

ALEXANDRINO, D. M., SANTOS, J. S., SANTOS, M. L. P. Extração sequencial de cobre em sedimentos de reservatórios de água de abastecimento no Sudoeste da Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 49, 2009, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre, 2003.g

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. Glasgow, Blackie e Son, 1995. P. 107-108.

AMABIS, J. M. *Biologia das Células*. 2. Ed. – São Paulo: Moderna, 2004.

ANACLETO, A. M. C. Temperatura e sua medição. 2007. 218 f. Dissertação (Mestrado em Física para o Ensino). Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto, Portugal. 2007.

ANDRADE, M. S. B., Impactos socioeconômicos da grande mineração nos municípios de Minas Gerais. Disponível em: http://www.cedeplar.ufmg.br/seminarios/seminario_diamantina/2010/D10A093.pdf. Acesso em: 1 de fev. 2013.

ANDRADE, R., Relatório de fiscalização de mineração: FPI – Fiscalização Preventiva Integrada. Disponível em: <[http://www.creaba.org.br/Imagens/FCKimagens/12-2009/FPI%20Jacobina_2006_2008\(1\).pdf](http://www.creaba.org.br/Imagens/FCKimagens/12-2009/FPI%20Jacobina_2006_2008(1).pdf)>. Acesso em: 5 fev. 2013

ANDREIS, F. Redução dos níveis de cromo em águas residuais utilizando *Saccharomyces cerevisiae* como bioadsorvente. Escola de Engenharia da Universidade Federal do rio Grande do Sul. 2011.

ANJOS, J. A. S. A., SÁNCHEZ, L. E. Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais – o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação – BA. In: Bahia Análise & Dados, Salvador/BA, v. 10 n. 4 p. 306-309, 2001. Disponível em: <http://jangelo.unifacs.br/downloads/projeto_purifica.pdf>. Acesso em 2 set. 2014.

ASSOCIAÇÃO DE AÇÃO SOCIAL E PRESERVAÇÃO DAS ÁGUAS, FAUNA E FLORA DA CHAPADA NORTE-ASPFAFF. Secretário de Meio Ambiente de Jacobina, Ivan Aquino, visita IBAMA em Juazeiro. 2013. Disponível em: <<http://aspaffchapadanorte.blogspot.com.br/2013/03/secretario-de-meio-ambiente-de-jacobina.html>>. Acesso em: 13 out. 2014.

BABOROWSKI, M., TÜMPLING, W., KRIESE, J. Behavior of suspended particulate matter (SPM) and selected trace metals during the 2002 summer flood in the River Elbe (Germany) at Megdeburg monitoring station. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8(2). p. 135-150. 2004.

BAGGIO, H., HORN, A. H. Teores totais e distribuição dos metais pesados Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn nos sedimentos de corrente e fundo do rio Formoso – MG. *Book Geografias v.6 n1.indb*. 2010.

BAHIA, SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS, SANEAMENTO E HABITAÇÃO, SUPERINTENDÊNCIA DE RECURSOS HÍDRICOS. Plano diretor da bacia do Rio Itapicuru e Rio Real. SRH/SRHSH, 1995.

BAIRD, C., CANN, M., Química Ambiental. 4. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARRA, C. M., SANTELLI, R. E., ABRÃO, J. J., GUARDIA, M. Especiação de arsênio – uma revisão. Química Nova, 23(1). 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2145.pdf>>. Acesso em 13 fev. 2014.

BARTELLI, G. Estudo do transporte de sedimentos em suspensão na bacia hidrográfica do arroio Garapiá – Maquiné – RS. 2012. 63 f. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas do Centro Universitário Univates. Lajeado, RS. 2012.

BATISTA NETO, J. A., SMITH, B. J., MCALLISTER, J. J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. *Environmental Pollution*, vol 109, pp 1-9, 2000.

BELO, A. E., QUINÁIA, S. P., PLETSCH, A. L. 2010. Avaliação da poluição de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. *Quim Nova*, Vol. 33, No. 3, 613-617, 2010.

BERTOLO, R. A., MARCOLAN, L. N. O., BOURETTE, C. L. M. Relação águas-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Geologia USP Série Científica*, v. 9, n. 2, p. 47-62. 2009.

BERTON, R. S., PIRES, A. M. M., ANDRADE, S. A. L., ABREU, C. A., AMBROSANO, E. J., SILVEIRA, A. P. D. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.41, n.8, p.1305-1312, ago. 2006.

BIRD, S. C. The effect of hydrological factors on trace metal contamination in the river Tawe, South Wales. *Environ Pollut*; 45: 87 – 124. 1987.

BITENCOURT, M. B., ANDRADE, A. P. V., CARVALHO, C. M., HIGA, I. G., SILVA, J. G. Preservação Ambiental como fator de desenvolvimento econômico: o

ICMS ecológico em São Paulo. XLV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Londrina – PR. 2007.

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Revista da Escola de Minas de Ouro Preto*. 57(1): 45-51, jan-mar. 2004.

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., RAWLINS, B., MATSCHULLAT, J. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, State of Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociência*, São Paulo, v. 30, n.3, p. 558-561, set. 2000.

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., RAWLINS, B., MATSCHULLAT, J. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and wethered gold mineralization rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology*. V.4, p.39-52, 2003a.

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., RAWLINS, B., MATSCHULLAT, J. Método quantitativo de análise do Astotal, especiação do As em amostras de água: aplicação no monitoramento ambiental de As em água. In: CONG. BRAS. GEOQ., 9, 2003. Belém, Anais... Belém: SBGq, 2003b, p. 313-315. 2003.

BORBA, R. P. 2002. Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. Instituto de geociências, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. Tese de Doutorado, 133p.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 3578, 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, 18 de março de 2005.

CASTRO, S. V., Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do alto Rio das Velhas-MG. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG. 2006.

CARELLI, L. Modelagem da qualidade da água da bacia Olhos D'água em Feira de Santana – BA: geoprocessamento aplicado à análise de impactos ambientais. 2011. 134 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente). Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana. 2011.

CARVALHO, C. E. V., SALOMÃO, M. S. M. B., MOLISANI, M. M., REZENDE, C. E., LACERDA, L. D. Contribution of a médium-sized tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. *The Science of the Total Environmental* 284 85-90. 2002.

CBH-PARAOPEBA. Consórcio Intermunicipal da Bahia Hidrográfica do Rio Paraopeba. Disponível em: <http://www.aguasdoparaopeba.org.br/>. Acesso em: 1 ago. 2013.

CETEM. Recursos Minerais e Comunidade. Org. FERNANDES, F. R. C., ALAMINO, R. C. J., ARAUJO, E. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

CHASIN, A. A. M., AZEVEDO, F. A. Intoxicação e avaliação da toxicidade. p. 127-165. In: Azevedo, F. A., CHASIN, A. A. M. (Coord) 2003. *As bases toxicológicas da ecotoxicologia*. São Carlos: Rima 2003. 322 p.

CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B. K.; CHOWDHURY, T. R.; SAMANTA, G.; CHAKABRORTI, D.; *Analyst* 1995, 120, 643.

CHRISTOFOLETTI, A. Modelagem de Sistemas ambientais. São Paulo: Edgard Blücher. 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL [CETESB]. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas-critérios para projeto e operação. São Paulo, 1999. (manual técnico).

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL [CETESB].
Ficha de informação toxicológica. Bário. São Paulo, 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL [CETESB].
Relatório da qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2004-
2006. São Paulo, 2007.

COSTA, C. N. Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. 2005. 126. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Programa de pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 2005.

COSTA, L. A., ROHLFS, D. B., O mercúrio e suas consequências para a saúde. Pontífica Universidade Católica de Goiás. Programa de Pós-Graduação em Biociências Forenses. 2010

CPRM. Ministério de Minas e Energia. Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais. Superintendência Regional de Salvador. Projeto Cadastro de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea – Diagnóstico do Município de Jacobina. 1995.

_____.Geologia SC.24-Y-C(Jacobina). 2009. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/arquivos/pdf/jacobina/jacobina_geologia.pdf.

CURTUME joga resíduos com sangue em via pública e causa indignação de moradores do bairro Pedra Branca. 2014. Disponível em: <http://www.augustourgente.com.br/2014/06/curtume-joga-residuos-com-sangue-em-via.html>>. Acesso em 26 jan. 2015.

DARDENNE, M. A., SCHOBENHAUS, C. 2003. Depósitos minerais no tempo geológico e épocas metalogenéticas. In: Bizzi, L., Schobbenhaus, C.; Vidotti, R. M. & Gonçalves, J. (ed). Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas e SIG. Brasília, CPRM, p. 365-447.

DEUTSCH, W. J. 1997. Groundwater geochemistry – Fundamentals and Applications to Contamination. Lewis Publishers, 221 p.

DIKINSON, T. (1987). Sediment transport in Ontario Streams. In: FitzGibbon J, Mason P (eds) Managing Ontario's stream. Canadian Water Resources Association, pp 40-59.

FADIGAS, F. S., AMARAL-SOBRINHO, N. M. B., MAZUR, N., ANJOS, L. H. C., FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia* vol.61 no.2 Campinas may/aug. 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0006-870520020002000008>. Acesso em: 25 fev. 2015.

FALEIRO, F. F., LOPES, L. M., Aspectos da mineração e impactos da exploração de quartzito em Pirenópolis-GO. *Ateliê Geográfico*. v. 4, n. 11, p. 147-162. 2010.

FARIAS, S. O. confrontos e poderes na mineração Morro velho na Cidade de Jacobina – BA. ANPUH – XXV Simpósio Nacional de História – Fortaleza, 2009.

FENAPEF. 2008. BA: PF interrompe garimpo ilegal em Jacobina. Disponível em: <http://www.fenapef.org.br/fenapef/noticia/index/12601>>. Acesso em: 15 fev. 2015.

FERREIRA, D., MESQUITA, H., LIMA, R. Níquel. 2008. Disponível em: http://www.ufpa.br/getsolda/docs_graduacao/trab_niquel.pdf>. Acesso em: 8 ago 2014.

FERREIRA, M. M., SÁ, A. R. C., PATCHINEELAM, S. R., CASTILHOS, Z. C., CALMANO, W. Teores de arsênio em sedimentos superficiais do córrego Rico, Paracatu-MG.

FRANÇA, A.M.C.; COUTINHO, P.N.; SUMMERHAYERS, C.P. Sedimentos da Margem Continental Nordeste Brasileira. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 6, p.71-88, 1976.

FÖSTNER, U. Risk assessment and technological option for contaminated sediments: a geochemical perspective. *Mar. Freshwater Res.* V.46. p. 133-117. 1995.

FRANZEN, M. *Análise da contaminação por nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas e sedimento do Arroio Sapucaia – RS.* 2001. 107 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto alegre – RS. 2001.

GARCIA, K. S., ANUNCIAÇÃO, D. S., JESUS, G. M., GOMES, J. M. P., SOARES, A. R., GARCIA, R. J. L. Técnicas de campo e laboratório aplicadas às matrizes dos ambientes costeiros nos municípios de Una, Canavieiras e Belmonte. IN: CELINO, J. J., HADLICH, G. M., QUEIROZ, A. F. S., OLIVEIRA, O. M. C. (Org). *Avaliação de ambientes costeiros da região sul da Bahia.* Salvador: EDUFBA, 2014.

GOMES, M. V. T. Estudo da ocorrência de metais traço em sedimentos superficiais do rio São Francisco à montante e à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química). São Cristóvão, UFS, 2009.;

GONÇALVES, A., GONÇALVES, N. S., Exposição humana ao mercúrio na Amazônia brasileira: uma perspectiva histórica. *Rev. Panam Salud Publica*, 16(6): p. 415-9, 2004.

GONÇALVES JR., A. F., SELZLEIN, C., NACKE, H. Uso de biomassa seca de Aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. *Acta Scientiarum.* Maringá, v. 31, n. 1, p. 103-108, 2009.

GORZONI, P. P. Como funcionam os explosivos? Super Interessante. Set. 2002. Disponível em: <<http://super.abril.com.br/ciencia/como-funcionam-explosivos-443357.shtml>>. Acesso em: 23 fev. 2015.

GRANTHAM, D. A., JONES, J. F., Arsenic contamination of water wells in Nova Scotia. In *Water Technology/Quality Journal*, AWWA. 1977.

GRIGOLETTO, T. L. B., FURAZI, B. H. C., ANDRADE, A. R., CAMPOS, M. A. A. M., GERLACH, R. F., SANTOS, J. E. T. S., Fatores químicos e físicos que afetam a contaminação por chumbo e cobre em água potável: uma abordagem para estudo de caso em química analítica. *Química Nova* vol. 35 no.10 São Paulo, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012001000020&script=sci_arttext>. Acesso em: 22 jul. 2013.

HINTON, J. J., VEIGA, M. M., VEIGA, A. T. C., Clean artesinal gold mining; an utopian approach?, *Journal of Cleaner Production*; 11:99-115. 2003. Disponível em: <http://www.unites.uqam.ca/gmf/globalmercuryforum/files/articles/small_scale_mining/General%20Clean%20techn%20Hinton.pdf>. Acesso em 10 jun. 2013.

IBGE. 2011. Cidades. Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/23VBD>>. Acesso em: 20 dez. 2013.

JARDIM, W. F., BISINOTI, M. C. 2004. O metilmercúrio no ambiente. *Química Nova*, 27(4): 593-600.

JARDIM, W. F., MICARONI, R. C. C. M., BUENO, M. I. M. S. Compostos de mercúrio, revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, 23(4):487-495. 2000.

JENKINSON, D. S., LADD, J. N. Microbial biomass in soil: measurement and turnover. In: PAUL, E. A.; LADD J. N. (Ed.) *Soil biochemistry*. New York: Marcel Dekker, 1981.

JESUS, H. C., COSTA, E. A., MENDONÇA, A. S. F., ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, vol 27, nº 3, 378-386. 2004.

JUNIOR, J. B. O., Desativação de empreendimentos mineiros: estratégias para diminuir o passivo ambiental. 2001. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. (2001) Trace elements in soil and plants, Boca Raton. CRC Press, 315 p.

KIMBALL, B. A., CALLENDER, E. AXTMANN, E. V. Effects os colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, USA. *Appl Geochem* 10: 235 – 306. 1995.

LAYBAUER, L., BIDONE, E. D., Partição de metais pesados em águas superficiais impactadas por mineração – Minas do Camaquã, RS. *Geochimica Brasiliensis* 12 (1/2): 055-062, 1998.

LACERDA, L. D., MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. *Estudos Avançados* 22 (63), 2008.

LACERDA, L. D., MALM, O., GUIMARÃES, J. R. D., SALOMONS, W., WILKEN, R. 1995. Mercury and the new glod rush in the south. In: Salomons & Stigliano (eds.) *Biogedynamics of Polluants in Soils and Sediments*. Springer, 213-239.

LACERDA, L. D. Trace de metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems. International Society for Mangrove Ecosystems (ISME)-Mangrove ecosystems occasional papers, nº 2. Niterói – RJ, 1998. 67 p.

LACERDA, L. D. 1997a. Contaminação por mercúrio no Brasil: Fontes industriais vs garimpo de ouro. *Química Nova*, 20(2):196-199.

LACERDA, L. D. 1997b. Evolution of mercury contamination in Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, 97:247-255.

LIMA, L. P. A., BERNARDÉZ, L. A., BARBOSA, L. A. D., Gold processing residue from Jacobina basin: chemical and physical properties. *Revista Brasileira de Geociências*. 37(4): 848-852, dezembro de 2007.

LIMA, M. M. R. B. F. 2007. Diagnóstico da evolução de algumas espécies químicas e matéria orgânica, em perfil sedimentar holocênico no estuário do Rio Manguaba, Estado de Alagoas. Recife. UFPE, Dissertação de Mestrado. 66 p.

LIMA, V. F., MERÇON, F., Metais pesados no ensino de Química. *Química Nova na Escola*. Vol. 33, Nº 4, 2011. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_4/199-CCD-7510.pdf>. Acesso em: 1 de jun. de 2013.

LUIZ-SILVA, W., MATOS, R. H. R., KRITOSH, G. C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos – Cubatão (SP). *Química Nova*. Vol. 25, No. 5, 753-756, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n5/11404.pdf>>. Acesso em 30 jan. 2015.

MACÊDO, J. A. B., Introdução à química ambiental. CQR: Jorge Macêdo. 2 ed. 2006.

MACHADO NASCIMENTO, K., LIMA, M. O., CARNEIRO, B. S., FAIAL, K. R. F. Avaliação da biodisponibilidade de metais tóxicos (Al, Cd, Cr, Fe e Pb) em diferentes níveis de pH em amostras ambientais (água e sedimento) no rio Murucupi, Barbacena-PA. In: 53º Congresso Brasileiro de Química. 2013. Rio de Janeiro.

MACHADO, P. L. O. A., Considerações gerais sobre a toxicidade do alumínio em plantas – Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 22 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos; 2.) Disponível em: <http://www.cnps.embrapa.br/publicacoes/pdfs/documentos_02_1997.pdf>. Acesso em: 28 de jun. 2014.

MACHADO, S. L., RIBEIRO, L., KIPERSTOK, A., BOTELHO, M. A. B., CARVALHO, M. F. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo

Amaro – Bahia. In: Engenharia sanitária e Ambiental, v. 9 – n. 2, abr-jun 2004, p. 140-155. Disponível em: <<https://www.abesdn.org.br/publicacoes/engenharia/resaonline/v9n2/p140a155.pdf>>. Acesso em 3 set. 2014.

MAGALHÃES, V. F., CARVALHO, C. E. V., PFEIFFER, W. C. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution* 129: 83-90, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000087&pid=S0103-8478201300500005700017&lng=pt>. Acesso em 10 mai. 2014.

MAINIER, F. B., SANTOS, F. B., Os revestimentos de cádmio e as contaminações ambientais. III *SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia*. 2004. Disponível em: http://SEGeTwww.aedb.br/seget/artigos06/261_Cadmio%20seget.pdf. Acesso em: 25 jul. 2013.

MALAVOLTA, E., Fertilizantes e seu impacto ambiental. São Paulo: Produquímica, 1994.

MALM, O., PFEIFFER, W. C., BASTOS, W. R., SOUZA, C. M. M., 1989. Utilização do acessório de geração de vapor frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. *Ciência e Cultura*, 41 (1): 88-92 p.

MARCOLAN, L., BOUROTTE, C., BERTOLO, R. Estratificação das concentrações de cromo hexavalente nas águas subterrâneas do aquífero Adamantina, município de Urânia, SP, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15, 2008, São Paulo. *Anais...* São Paulo, 2008.

MÁRTIRES, R. A. C., Balanço mineral brasileiro. 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/.../balancomineral2001/aluminio.pdf>> Acesso em: 28 de jun. 2014.

MASH, H., WESTERHOFF, P. K., BAKER, L. A., NIEMAN, R. A., NGUYEN, M. L., 2004. Dissolved organic matter in Arizona reservoirs: assessment of carbonaceous sources. *Organic geochemistry*, 2004.

MATTOS, A. R., Contaminação das águas em área de mineração de ouro: resultado da lixiviação natural das rochas ou passivo ambiental da mineração de ouro? 2004. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico29/mattos.pdf>>. Acesso em: 4 de fev. 2013.

MECHI, A., SANCHES, D. L., Impactos ambientais da mineração no estado de São Paulo. *Estudos Avançados* 24. 2010.

MEDEIROS, M. A. Zinco. *Química Nova na Escola*. Vol. 34, Nº 3, p. 159-160, agosto 2012. Disponível em: <http://www.qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_3/09-EQ-18-11.pdf>. Acesso em 15 ago 2014.

MELO, G. M. P., MELO, V. P., MELO, W. J. Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola.

MELO, Y. F. Leitura das paisagens de Jacobina – BA como instrumento para educação: um roteiro de aula de campo. Jacobina, 2012.

MESTRINHO, S. S. P., LUZ, J. A. G., PORCIÚNCULA, D. L. C. Análise da vulnerabilidade intrínseca das águas subterrâneas na bacia do rio Itapicuru, Bahia. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2006

MILLIMAN, J. D., MEADE, R. H. World-wide delivery of river sediment to the oceans. *Journal of Geology* 91(1): 1 – 21. 1983.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE-MMA. Água. 2000.

MULLER, G. 1979. Schwermetalle in den sediment des Rheins, Veranderungem Seit 1971. *Umschau*, 79: 778-783.

MUNIZ, D. H. F., OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006.

NASCIMENTO, I. A. Concentração de Metais Pesados em Sedimentos Superficiais no Curso do Rio Subaé – Bahia – Brasil. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente). Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana, BA. 2013.

NIEMEYER, J. C., SILVA, E. M., SOUZA, J. P. Desenvolvimento de um esquema para avaliação do risco ecológico em ambientes tropicais. Estudo de caso da contaminação por metais em Santo Amaro da Purificação, Bahia, Bahia. *Jornal da Sociedade Brasileira de Ecotoxicologia*, v 2, n. 3 2007 p. 263-267.

MORTATTI, J., HISSLER, C., Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do rio Tietê. *Revista do Instituto de Geociências – USP*. v. 10, n. 2, p. 3-11, julho, 2010.

NÓBREGA, O. S., SILVA, E. R., SILVA, R. H. Química. Ed. Ática. 1 ed. São Paulo: 2007.

NOVAIS, M. P. S., Aspectos da apropriação e ocupação do espaço na microbacia Rio do Ouro, Jacobina – Bahia e suas repercussões socioambientais. Dissertação de Mestrado. – Programa de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Federal da Bahia, 2010.

ODUM, E. P. Ecologia. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.

OLIVEIRA, A. N., FLOR, N. S., OLIVEIRA, L. A. Influência do pH e temperatura sobre atividade amilolítica de rizóbios isolados de solos da Amazônia. *Acta Amazonica*. Vol 40(2) 401-404. 2010.

OLIVEIRA, R. C. B., MARINS, R. V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. *Revista Virtual Química*. 3(2), 88-102. 2011.

OLIVEIRA SANTOS, L. T. S. Análise da qualidade da água superficial do rio Subaé-Bahia e influência do uso e ocupação do solo em seu entorno. 2013. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente da Universidade Estadual de Feira de Santana. Bahia, 2013.

PARRA, R. R. Análise geoquímica de água e de sedimentos afetados por minerações na bacia hidrográfica do rio Conceição, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais-Brasil. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) – Departamento de Geologia, Escola de Minas da Universidade Federal do Ouro Preto, Minas Gerais. 2006.

PEIXOTO, E. M. A., Alumínio. *Química Nova na Escola*. nº 13, maio de 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc13/13-aluminio.pdf>>. Acesso em: 29 de jun. 2014.

PEIXOTO, E. M. A. Titânio. *Química Nova na Escola*. n. 23, maio de 2006. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc23/a14.pdf>>. Acesso em: 03 ago. 2014.

PEREIRA, M. D., SIEGLE, E., MIRANDA, L. B., SCHETTINI, C. A. F. Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão sazonal em um estuário dominado por maré: Estuário de Caravelas (BA). *Revista Brasileira de Geofísica*. 28(3): 427-444. 2010.

PEREIRA NETO, J. T. et al. Resíduos urbanos domiciliares: um paradoxo da sociedade moderna. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., 1993, Natal – RN. Anais... Natal, V 2, Tomo II, 1993.

PEREIRA, S. B. A natureza geoquímica da matéria orgânica transportada para a foz do Rio Amazonas (Brasil, região norte). Programa REVIZEE. Portugal, 2001. p. 73-74.

PERUZZO, F. M. Química: na abordagem do cotidiano. 3 ed. São Paulo: Moderna, 2007.

PIMENTEL, H. S. Caracterização geoquímica da contaminação das águas da serra de Ouro Preto, Minas Gerais. Universidade Federal de Ouro Preto, 2001. 113 p. (Tese de Mestrado).

PIMENTEL, H. S., LENA, J. C., NALINI Jr, H. A. Studies of water quality in Ouro Preto region, Minas Gerais, Brazil: The release of arsenic to the hidrologycal system. *Environmental Geology*, v.43, p. 725-730.

PIVELLI, R. P., KATO, M. T. Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. AIDIS. 285 p. 2006

PLAMATEER, G. A., MCLEAN, D. E., KUTAS, W. K., MEISSNER, S. M. (1993). Investigation of suspended particulate-bacterial interactions in agricultural drains. In: Rao SS (ed) Particulate matter and aquatic contaminants. Lewis Publishers, 425, pp 1-40.

PRIEST, N. D., The biological behavior and bioavailability of aluminium in man, with special reference to studies employing aluminium-26 as a tracer: review and study update. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004. 6 375-403. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15152306>>. Acesso em: 28 de jun. 2014.

REBELO, T. S., Estudo da contaminação remanescente de chumbo e cádmio no município de Santos Amaro-BA. 2010. 133 f. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental Urbana apresentada a Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2010. Disponível em: <<http://www.meau.ufba.br/site/publicacoes/estudo-da-contaminação->

remanescentes-de-chumbo-e-cadmio-no-municipio-de-santo-amaro-ba>. Acesso em 3 set. 2014.

REGNIER, P., WOLLAST, R. Distribution of trace metals in suspended matter of the Scheld estuary. *Marine Chemistry*, 43. 3-19. 1993.

REIS, S. Análise do processo de degradação da micro-bacia Riacho da Grotinha com ações oriundas das práticas garimpeiras auríferas. Jacobina, 2011.

RHODES, V. P. Distribuição de mercúrio e arsênio nos sedimentos de sedimentos de área afetada por garimpo de ouro – rio Gualaxo do Norte, Mariana – MG. 2010. 113 f. Dissertação de mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. 2010.

RIBEIRO, E. V., MAGALHÃES JUNIOR, A. P., HORN, A. H., TRINDADE, W. M. Metais pesados e qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora – MG: índice de contaminação. *Geonomos*, 20(1), 49-63, 2012.

RIBEIRO, I. C. M., ROSOLEM, J. C., GRUBHOFER, N. J., ANDRADES, S. A. O cromo e o meio ambiente. 2009. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAco0AF/cromo-meio.ambiente>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

RIBEIRO, S. H. S., Caracterização geológica e hidrogeológica da bacia do Rio Salitre, Centro-Oeste do estado da Bahia. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências. Trabalho final de graduação. 2005. Disponível em: http://www.nehma.ufba.br/cursos/apostilas_monografia/Graduacao/Salvio_Henrique/CARACTERIZACAO_GEOLOGICA_E_HIDROGEOLOGICA_DA_BACIA_DO_RIO_SALITRE.pdf. Acesso em: 26 de jun. 2013.

ROBAÍNA, L. E., FORMOSO, M. L. L., PIRES, C. A. Metais pesados em sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – vale dos sinos, RS. *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, 23(2), 35-47, 2002.

ROCHA, G. O., GUARIEIRO, A. L. N., ANDRADE, J. B., EÇA, G. F., ARAGÃO, N. M., AGIAR, R. M., KORN, M. G. A., BRITO, G. B., MOURA, C. W. N., HATJE, V. Contaminação na Baía de Todos os Santos. *Revista Virtual Química* 4(5), 583-610. 2012.

RODRIGUES, A. S. L., MALAFAIA, G., Efeitos da exposição ao arsênio na saúde humana. *Rev.Saúde.Com*, 2008.

RODRIGUES, M. L. K., CORRÊA, A. B., STRINGHINI, M. H., CARVALHO, C. T., MILANEZ, A. L. S. Emprego de índices de poluição na avaliação do grau de contaminação por mercúrio em sedimentos do Arroio Sapucaia e Rio dos Sinos, RS. In: VI SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2001. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/sibesa6/dseis.pdf>>. Acesso em 30 jan. 2015.

ROSA, R. S., MESSIAS, R. A., AMBROZINI, B. Importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos para o desenvolvimento sustentável. Universidade de São Paulo. Instituto de Química de São Carlos. 2003. Disponível em: <http://www.iqsc.usp.br/iqsc/servidores/docentes/pessoal/mrezende/arquivos/EDUC-AMB-Ciclos-Biogeoquimicos.pdf>>. Acesso em: 30 de jun. 2014.

RUSSEL, J. B. Química geral. 2 ed. São Paulo, McGraw-Hill, 1994. v.2, p. 1048-1060.

SALOMÃO, M. S. M. B., OVALLE, A. R. C., REZENDE, C. E., MOLISANI, M.M., LACERDA, L.D., CARVALHO, C.E.V. Particulate heavy metals mass balance in the Lower Paraíba do Sul River watershed. *Hydrol Proc* 2001;15(4):587_593.

SALOMONS, W., FÖSTNER, U. Metals in the hydrocycle. Berlin: Springer Verlag, 1984, 249p.

SAMPAIO, A. C. S., Metais pesados na água e sedimentos dos rios da bacia do Alto Paraguai. 2003. 76 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental e

Recursos Hídricos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Mato Grosso do Sul, 2003.

SAMPAIO, A. R. Programa Levantamento geológicos do Brasil – PLGB. Jacobina – Folha SC.24-Y-C, Estado da Bahia. Escala 1:250.000/Organizado por Antônio Rabêlo Sampaio, [Reginaldo Alves dos Santos, Antônio José Dourado e José Torres Guimarães] – Brasília: CPRM/DIEDIG/DEPAT, 2001.

SAMPAIO, J., ALMEIDA, S. L. M. Calcário e dolomito. In:_____. (Org). *Rochas e minerais industriais*. São Paulo: CETEM, 2ª ed., 2008.

SANCHES. N. P. L., SANCHES. A. L., A exploração aurífera na Bahia oitentista: decadência, desgaste ambiental e desordem social. Disponível em: <http://www.uesb.br/anpuhba/artigos/anpuh_II/nanci_patricia_lima_sanches.pdf>.

Acesso em: 1 de fev. 2013.

SANTOS, A. R. L., MELO JUNIOR, G., GUIMARÃES SEGUNDO, J. E. G. Concentração de metais pesados em frações granulométricas de sedimentos de fundo do rio Pitimbu, região sul da grande Natal (RN): implicações para levantamentos ambientais. *Revista de Geologia*. Vol 15: 01-08. 2002.

SANTOS, E. J., HERRMANN, A. B., FRESCURA, V. L. A., CURTIUS, A. J. (2005), Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with standardization, *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 538.

SANTOS, J. M., OLIVEIRA, A. F., SILVA, A. F. S. Avaliação da biodisponibilidade de metais em região contaminada através da extração de método sequencial. In: XII Congresso de Iniciação Científica, 2009, Mogi das Cruzes. Disponível em: http://www.umc.br/_img/_diversos/pesquisa/pibic_pvic/XII_congresso/projetos/Janine_Miriane.pdf. Acesso em: 10 jan. 2014.

SANTOS, L. R. Cromo. 2014. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/cromo/>>. Acesso em: 01 de jul. 2014.

SANTOS, M. V. S., CARVALHO, C. E. V., JESUS, T. B., VERGÍLIO, C. S. Concentração de mercúrio e arsênio em sedimentos superficiais e fração dissolvida do rio Itapicuru-Mirim em Jacobina Bahia. In: XIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 2014, Guarapari – ES. XIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 2014.

SARKAR, B. Heavy Metals in the Environment. 2002, Marcel Dekker, New York, USA.

SAVAZZI, E. A., Determinação da presença de bário, chumbo e crômio em amostras de água subterrâneas coletadas no Aquífero Bauru. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60134/tde-04062009-164102/pt-br.php>>. Acesso em: 29 de jun. 2014.

SCHELP, D. Caiu do céu mas pode faltar: a humanidade desperdiça e polui água como se nada valesse – e já paga o preço por isso. *Veja*. Ed. 2045, jan. 2008. Disponível em: <http://veja.abril.com.br/300108/p_086.shtml>. Acesso em: 14 dez. 2014.

SENE, J. J., CASTILHO, L. N. P., DINELLI, L. R., KIILL, K. B. Equilíbrio químico de sais pouco solúveis e o caso Celobar®. *Química Nova na Escola*. nº 24, novembro de 2006. Disponível em: <http://qnesc.sbgq.org.br/online/qnesc24/eeq4.pdf>>. Acesso em: 29 de jun. 2014.

SIGG, L., BEHRA, R. Speciation and bioavailability of trace metals in fresh water environments. In: SIGEL, A. S., SIGEL, R. (Ed), *Metal ions in biological systems*. Taylor and Francis Group, 2005. 44, pp 47-73.

SHANKAR, R., MANJUNATHA, B. R. Elemental composition and particulate metal fluxes from the Netravati and Gurpur Rivers to the Coast Arabian Sea. *J Geol Soc India*. 43: 255 – 265. 1994.

SILVA, A. F., FIÚZA, A. Distribuição e comportamento do arsênio em ambientes naturais. 2011. Disponível em: <paginas.fe.up.pt/~cigar/html/documents/DOC_3605.pdf>. acesso em: 12 fev. 2014.

SILVA, A. L., Mineração Yamana Gold expulsa famílias em Jacobina. 2011. Disponível em: http://www.cptba.org.br/joomla15/index.php?option=com_content&view=article&id=704:mineracao-yamana-gold-expulsa-familias-de-comunidades-tradicionais-em-jacobina&catid=8:noticias-recentes&Itemid=6>. Acesso em: 6 de fev. 2013.

SILVA, J. P. S. Impactos ambientais causados por mineração. *Revista Espaço da Sophia*. Nº 08, ano I. 2007.

SILVA, M. S. R., RAMOS, J. F., PINTO, A. G. N. 1999. Metais de transição nos sedimentos de igarapés de Manaus-AM. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 11:89-100.

SILVA, S. R., PROCÓPIO, S. O., QUEIROZ, T. F. N., DIAS, L. E., Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revejetação local. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*. 28:189-196, 2004.

SOBREIRA, F. G., FONSECA, M. A., Impactos físicos e sociais das antigas atividades de mineração em Ouro Preto, Brasil. *Geotecnia* nº 92. 2001.

SOUZA, J. R., BARBOSA, A. C. Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia. *Química Nova na Escola*. Nº12 nov. 2000.

STRASKRABA, V., MORAN, R. E., Environmental occurrence and impacts of arsenic at gold mining sites in the western United States. International journal of mine water. Volume 9, issue 1-4, p. 181-191. 1990.

TEIXEIRA, S., Os perigos dos metais pesados. 2014. Disponível em: <<http://www.velhosamigos.com.br/autores/teixeira/teixeira5.html>>. Acesso em: 29 de jun. 2014.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M. de; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Orgs.) Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. 568 p

TÓHT, J., TOMÁS, J., LAZOR, P., The evaluation of bioavailability of cadmium, lead, copper, zinc and chromium in heavily contaminated fluvisoil. Slovak Agricultural University, Nitra, 2002.

TRINDADE, A. V. Lodo de esgoto: resíduo ou recurso? Raíz e Fruto Online, Cruz das Almas-BA, ed 3, fev. 2007. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/newsletter/ler_materia.php?codnoticia=49&codedicao=10>. Acesso em 20 ago. 2014.

TRINDADE, R. B. E., BARBOSABARBOSA FILHO, O. Extração de Ouro – Princípios, tecnologia e Meio Ambiente. Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, 2002. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/files/docs/livros/2002/extracao-ouro.pdf>>. Acesso em: 01 de set. 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1976. Arsenic. Contract nº 68-02-1226, U. S. EPA Office of Research and Development, Health Effects Research Laboratory.

USEPA. National Primary Drinking Water Regulations, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule. Federal Register, v. 65, n. 121, June 22, 2000. p. 38888-389838.

VASCONCELOS, F. M., ALMEIDA, D. F., SANTOS, L., MOREIRA, T. T. Caracterização do potencial de biodisponibilidade de metais Zn, Cd, Pb, Cu e Ni) em sedimentos de corrente do Rio São Francisco. *Geonomos*. 18(1): 28-32. 2010. Disponível em: <www.igc.ufmg.br/geonomos/PDFs/1.05_Vasconcelos_28_32.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2014.

VIANA, P P., Aporte continental de mercúrio e arsênio em três estuários da costa norte do estado do Rio de Janeiro, sob diferentes impactos antrópicos. 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://www.uenf.br/pos-graduacao/ecologia-recursosnaturais/files/2013/10/pitter-pimenta-viana.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2014.

VIEIRA, M. C. R., Adsorção de metais pesados nas partículas em suspensão nas águas naturais: influências físico-químicas das superfícies. 2000. 107 f. Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia. Porto, Portugal, 2000.

VIRGA, R. H. P., GERALDO, L. P., SANTOS, F. H. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. *Ciência e tecnologia de alimentos*, Campinas, 24(4): 779-785, out-dez. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n4/17.pdf>>. Acesso em 20 mar 2014.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3ª ed. Minas Gerais: UFMG, 2005.

WANG Q., KIM, D., DIONYSIOU, D. D., SORIAL, G. A., TIMBERLAKE, D. 2004. Sources and remediation for Mercury Contamination in aquatic systems – a literature review. *Environmental Pollution*, 131:323-336.

WARREN, L. A., ZIMMERMAN, A. P. Trace metal/SPM associations in a fluvial system: physical and chemical influences. In *Particulate Matter and Aquatic Contaminants*, Rao SS (ed.). Lewis Publishers; 425 pp. 1993.

WEDEPOHL, K. K. 1978. Handbook of Geochemistry. v. 2.

WOUDON, J. Os elementos mais comuns na crosta terrestre depois do oxigênio. Disponível em: http://www.ehow.com.br/elementos-comuns-crosta-terrestre-depois-oxigenio-info_245552>. Acesso em: 29 de jun. 2014.

YIGITERHAN, O., MURRAY, J. W. Trace metal composition of particulate matter of the Danube River and Turkish rivers draining into the Black Sea. *Marine Chemistry* 111. p. 63-76. 2008.