

DESCARGAS DE METAIS PARTICULADOS AO LONGO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE (CE) DURANTE UM CICLO DE MARÉ DE SIZÍGIA.

Francisco José da Silva Dias – Doutorando do em Oceanografia Física. IO/USP.
franciscodias@usp.br e geofranzedias@yahoo.com.br

Luiz Drude de Lacerda – Professor da Universidade Federal do Ceará. pgcmt@labomar.ufc.br

Rozane Valente Marins - Professora da Universidade Federal do Ceará. rmarins@labomar.ufc.br

Tiago Farias Peres – Bolsista de iniciação científica. UFC. tfpquim@yahoo.com.br

RESUMO

O transporte do material em suspensão (MS) dos rios aos estuários e conseqüentemente à zona costeira adjacente é um processo importante da geologia e da biogeoquímica do nosso planeta. O Rio Jaguaribe sofre atualmente forte estresse hídrico devido à modificação da razão hídrica demanda/disponibilidade ser fortemente afetada pelos múltiplos usos da água, bem como a intensificação de fenômenos meteorológicos como *El Nino*, *La Ninã* e do efeito estufa. O objetivo deste trabalho foi avaliar as descargas de MS e metais no MS oriundos da bacia de drenagem para o estuário superior (ES), médio (EM) e inferior (EI) durante um ciclo de maré de sizígia. As descargas de MS variaram de 9,8 a 43 ton.km².ano⁻¹, nas interfaces ES/EM e EM/EI, respectivamente. As maiores descargas de metais no MS foram observadas na interface EM/EI do estuário.

Palavras-chave: Descarga de metais, material em suspensão, estuário, Rio Jaguaribe.

ABSTRACT

The carried out of the suspended matter (SM) from rivers to estuaries and consequently to the adjacent coastal zone represent a important geological and biogeochemical process of our planet. Nowadays, the Jaguaribe River is under influence of strong hydric stress due to the modification of the demand/availability hydric rate, which is strongly affected by the multiple uses of water resources, as well as the intensification of meteorological phenomena like *El Nino*, *La Nina* and greenhouse effect. The aim of this work was the evaluation of the SM and its heavy metals content carried out from the drainage basin to the superior (SE), medium (ME) and inferior (IE) estuarine region, during a complete semi-diurnal spring tide cycle. The major discharge of the heavy metals content was observed in the ME/IE estuarine interface.

Keywords: Heavy metals discharges, suspended matter, estuary, Jaguaribe River.

INTRODUÇÃO

O conhecimento do comportamento do material em suspensão (MS) na interface continente-oceano é de fundamental importância para estimativas acertadas das descargas de sedimentos dos rios para os estuários e conseqüentemente para a plataforma continental adjacente, já que os rios contribuem com cerca de 70% do aporte total mundial de sedimentos para o oceano, Milliman (1991). As estimativas dos fluxos globais de sedimentos, através dos rios, estão na ordem de 18 x 10⁹ ton.ano⁻¹, e englobam extrapolações das descargas específicas de água e sedimento (Souza & Knoppers, 2003).

O rio Jaguaribe (CE) em todo o seu curso percorre uma extensão de 633 km, drenando uma área de 72.043 km² até desaguar no Oceano Atlântico Equatorial. Entretanto, esta descarga fluvial não deve ser considerada como o aporte fluvial da bacia para o oceano, pois a açudagem, que visa o aumento da disponibilidade hídrica, retém 85% do fluxo fluvial do Jaguaribe em mais de 4000 barramentos (SRH, 1992). Além da açudagem, as atividades de aqüicultura e urbanização existentes no estuário são os maiores vetores de alteração da qualidade e quantidade das descargas para o oceano (Marins & Lacerda, 2007). Com a conclusão do Açude do Castanhão, a vazão média do Rio Jaguaribe foi regularizada para 57 m³.s⁻¹, permitindo a expansão da área irrigada, assegurando dessa forma, mesmo nos períodos de grande escassez de água, o abastecimento ao Baixo Jaguaribe e à Região Metropolitana de Fortaleza (Campos *et al.*, 2000). Entretanto, a intensificação da açudagem associada a uma maior utilização de suas águas para a irrigação e abastecimento de áreas urbanas pode afetar as descargas de MS para a plataforma continental adjacente, demandando avaliações sobre os processos que determinam as variabilidades das descargas de MS para a região costeira e a determinação da qualidade destas descargas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as descargas de MS e metais (Cu, Zn, Pb, Fe, Al e Mn) no MS oriundos da bacia de drenagem para o estuário superior (ES), médio (EM) e inferior (EI) durante um ciclo de maré de sizígia, em fevereiro de 2008. Durante o período avaliado o tempo de residência das águas estuarinas variou de 0,7 a 3 horas, ressaltando a influência das águas marinhas, mesmo durante o período de chuvas, onde o volume de água doce foi de 5,9 a 24,3 % nas interfaces EM/EI e ES/EM, respectivamente, Dias *et al.*,(2009).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de águas foram coletadas em duplicata, com intervalo amostral de duas horas, ao longo de um ciclo de maré de sizígia, nas interfaces ES/EM e EM/EI, e mantidas sob refrigeração a 4°C até a chegada em laboratório. Em laboratório, as amostras (5 litros) foram filtradas em filtros Millepore Ap 040, previamente descontaminados com uma solução de HCl 10% (Melo, *et al.*,2003), onde o MS filtrado foi determinado por gravimetria segundo Strickland & Parsons (1972).

As amostras de MS foram digeridas em duplicata com uma solução de água regia 50% em banho maria, por um período de duas horas, com temperatura controlada de 80°C. Este tipo de digestão retira todo o metal que esteja na fração trocável (metais de interesse ambiental que caracterizam uma contaminação de origem antrópica) ligados à matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês, não extraíndo os metais ligados a fração detrítica (metal associado à estrutura mineralógica de silicatos de origem litogênica), Marins,(1998). As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica, utilizando a técnica de Chama (modelo Shimadzu AA 6200), previamente calibrado com soluções-padrões de Cu (0,1 a 1 ppm), Zn (0,05 a 1,5 ppm), Pb (1 a 5 ppm), Fe (1 a 10 ppm), Al (5 a 30 ppm) e Mn (1 a 7 ppm). A metodologia analítica foi referendada com abertura em paralelo de padrões de referência para sedimentos estuarinos NIST (1646a), cujos valores certificados e a recuperação de cada metal, podem ser observados na tabela 1.

O limite de detecção do método empregado (em mg.L⁻¹) foi determinado como igual a 3 vezes o desvio estimado por $S_y \cdot x^{-1}$ dividido pela inclinação da reta, a partir da reta de regressão obtida da curva de calibração para cada um dos elementos metálicos avaliados, assumindo-se que no método dos mínimos quadrados não ponderados, cada ponto do gráfico (incluindo o ponto representativo do branco) tem uma variação normalmente distribuída, sendo $S_y/x = (\sum (Y_i - Y)^2 \times (n-2)^{-1})^{1/2m}$ (Miller, L.C. & Miller, J.N. 1994). Tais valores são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – A tabela reporta os valores certificados, valores médios obtidos, desvio padrão, recuperação e o limite de detecção para cada metal analisado com a metodologia analítica empregada.

Metais	Valor Certificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Valor Obtido ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Recuperação %	Limite de Detecção ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Cu	10,01 (0,34)	7,3 (0,1)	72	0,01
Zn	48,9 (1,6)	36,4 (0,3)	74	0,02
Mn	234,5 (1)	228,8 (1,7)	97	0,03
Pb	11,7 (1)	9 (0,07)	77	0,01
Fe %	20,08 (2)	16,7 (1,9)	83	0,01
Al %	22,97 (1)	5,4 (0,9)	40	0,03

Os valores certificados de metais em sedimentos estuarinos (1646a – NIST) são obtidos comumente através do uso de uma solução nítrico-fluorídrica (HNO₃ - HF), permitindo que, além dos metais de interesse ambiental, sejam solubilizados os metais associados à matriz mineralógica de cada grão mineral. Isto explica a baixa recuperação de alguns elementos, como observado para o Al, já que neste estudo optou-se pela avaliação dos metais de interesse ambiental, fracamente adsorvidos ao grão mineral.

A variação da maré ao longo do canal estuarino, foi medida com um marégrafo de pressão (Diver/Schlumberger) instalado em uma base metálica junto ao fundo do rio, com medidas a cada 5 minutos e as medidas da vazão hídrica total (VHT) foram feitas com auxílio de um ADP

(Sontek/YSI, 1500 Mhz) rebocado na popa da embarcação, nas interfaces ES/EM e EM/EI, durante um período de 14 horas.

As descargas de MS foram obtidas segundo (Miranda *et al.*,2002), conforme equação 1:

$$D_{ms} = \iint_A \varphi \vec{v} \cdot \vec{n} dA = \iint_A \varphi u dA = \overline{\varphi u} A \quad \text{Equação 1}$$

Onde: D_{ms} = Descargas do MS (kg.s^{-1}), \bar{u} = velocidade média na coluna de água (m.s^{-1}), $\bar{\varphi}$ = Concentração de MS em cada campanha realizada (mg.L^{-1}) e A é a área da seção (m^2). Logo, as descargas de metais no MS foram obtidas de acordo com a Equação 2:

$$D_{mi} = \gamma_i \cdot D_{ms} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: D_{mi} = Descarga de metais no MS (kg.s^{-1}) e γ_i = Concentração dos metais em cada campanha ($\mu\text{g.g}^{-1}$). Uma vez determinada D_{ms} e D_{mi} , a qual é assumida como a resultante da bacia de drenagem ao estuário e deste para a zona costeira adjacente, estimaram-se as cargas anuais de MS e dos metais no MS, segundo a Equação 3:

$$D_{anual} = \frac{D_n \cdot 3,1 \times 10^4}{A} \quad \text{Equação 3}$$

Onde D_{anual} é a descarga anual expressa em $\text{ton.km}^2.\text{ano}^{-1}$. D_n = descarga de MS e de metais no MS (kg.s^{-1}) e A é a área da bacia de drenagem em km^2 .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o período avaliado, a maré variou no estuário do rio Jaguaribe de 0,3 a 3,6m com amplitude média de 3,2m, caracterizando a maré como sendo do tipo sizígia. A vazão hídrica total (VHT) variou de 114,4 a 454,4 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, e de 345 a 1394,9 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ na ES/EM e EM/EI, respectivamente.

Durante o período de chuvas, fevereiro de 2008, o MS foi de 5,2 a 12,3 mg.L^{-1} na ES/EM (com 24,3% do volume hídrico total considerado doce), e de 8,8 a 15,4 mg.L^{-1} na EM/EI (com 5,9% do volume hídrico total considerado doce). Mesmo durante o período de chuva, a variabilidade das concentrações de MS, podem ser comparadas a variabilidade encontrada em períodos de seca para o Rio Jaguaribe (Dias, *et al.*,2007) ou àquelas de águas marinhas, entre 0,5 e 10 mg.L^{-1} (Chester, 1990), muito provavelmente refletindo a influência da alta amplitude observada em maré de sizígia.

As concentrações dos metais no MS para ES/EM foram de 6,4 a 9,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$, para Cu; Não detectável (Nd) a 1,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$, para Pb; Nd a 4,4 mg.g^{-1} , para Zn; Nd a 47,3 mg.g^{-1} , para Al; 20 a 29 mg.g^{-1} , para Fe e de 4,9 a 15,5 mg.g^{-1} , para Mn. Na interface EM/EI os metais no MS variaram de 5 a 8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, para Cu; Não detectável (Nd) a 7,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$, para Pb; Nd a 3,7 mg.g^{-1} , para Zn; Nd a 27,5 mg.g^{-1} , para Al; 20 a 21,7 mg.g^{-1} , para Fe e de 0,5 a 4,5 mg.g^{-1} , para Mn. As maiores concentrações dos metais no MS foram observadas na interface ES/EM, com exceção do Pb, que apresentou as maiores concentrações na interface EM/EI. O aumento das concentrações de Pb na interface EM/EI se deve muito provavelmente ao grande fluxo de barcos de pesca na região.

A tabela 2 mostra a variação das descargas de MS e metais no MS para ES/EM e EM/EI. As maiores descargas de MS e metais no MS foram observadas na interface EM/EI do estuário do rio Jaguaribe, com exceção das descargas de Fe que se mantiveram na mesma ordem de grandeza ao longo do estuário, e Mn que foram maiores na ES/EM. O Aumento das descargas dos metais no MS na interface EM/EI é muito provavelmente devido ao aumento da VHT que intensificou a velocidade do escoamento fluvial, a capacidade de transporte do rio e muito provavelmente intensificou a lavagem das margens, incrementando o material em suspensão no estuário inferior.

Tabela 2 – Descargas de MS e metais no MS.

Descargas ($\text{ton.km}^2.\text{ano}^{-1}$)	ES/EM	EM/EI
MS	9,8	43
Cu no MS	$6,3 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$
Pb no MS	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-4}$
Zn no MS	$2,7 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-1}$
Al no MS	$4,4 \times 10^{-1}$	1,1
Fe no MS	$2,5 \times 10^{-1}$	$7,2 \times 10^{-1}$
Mn no MS	$1,1 \times 10^{-1}$	$6,9 \times 10^{-2}$

CONCLUSÕES

A variabilidade de MS no estuário do Rio Jaguaribe, em fevereiro de 2008, em evento de maré de sizígia é comparada às de águas marinhas e aos períodos de maior estiagem da região, denotando a forte influência da maré no estuário, mesmo no período de chuvas, considerando que o fluxo de água doce oriundo da bacia de drenagem para o sistema estuarino é fortemente controlado por sucessivos barramentos ao longo do curso do rio.

As descargas de MS obtidas neste estudo, para interface EM/EI, estão acima das 32 ton.ano⁻¹ proposta por Cavalcante, *et al.*, (2000), e abaixo dos 317.000 ton.ano⁻¹ reportadas por (Medeiros, *et al.*, 2007) para o rio São Francisco. Entretanto, devido ao domínio da maré no estuário, as maiores descargas foram observadas em evento de maré enchente, caracterizando o estuário como importador de MS e de metais no MS, para o período avaliado. Devido ao baixo fluxo de água doce oriundo da bacia de drenagem ao estuário e a grande amplitude da maré observada em maré de sizígia, as VHT tendem a intensificar a velocidade do escoamento superficial e muito provavelmente a lavagem das margens do estuário, fazendo com que as maiores descargas de metais no MS fossem observadas na interface EM/EI do estuário do rio Jaguaribe.

AGRADECIMENTOS

Este estudo contou com apoio do INCT – Transferência de materiais continente-oceano. Proc. nº 573.601/2008-9.

Ao CNPq pelas bolsas de produtividade em pesquisa e iniciação científica concedida aos autores.

Ao programa Pró-Amazônia Azul da CAPES pela bolsa de doutorado concedida a Francisco José da Silva Dias.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Campos, J. N. B.; Studart, T. M. C.; Luna, R.; Franco, S. 2000. Hydrological Transformations in Jaguaribe River Basin during 20th Century. Proceedings of the 20th Annual American Geophysical Union. Fort Collins, Co: Hydrology Days Publications, v.1. p:221-227.
- Chester, R., 1990. Marine Geochemistry. Unwin Hyman, London: 346 – 421 p.
- Dias, F. J. S.; Lacerda, L. D.; Castro, B. M.; Marins, R. V. 2009. Dinâmica hidrológica em um estuário tropical durante um ciclo de maré de sizígia: O caso do Rio Jaguaribe (Ceará-Nordete-Brasil). *Submetido* ao XIII Congresso Latino Americano de Ciências do Mar. Havana – Cuba.
- Dias, F. J. S.; Marins, R. V.; Maia, L. P. 2007. Descargas de metais associada ao material em suspensão fluvial para o estuário do rio Jaguaribe (CE), Nordeste - Brasil. *In: Anais XI Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul*. Atibaia-SP.
- Marins, R. V. 1998. Avaliação da Contaminação por Mercúrio Emitido por Fontes Difusas em Sistema Costeiro Subtropical. - O caso da Baía de Sepetiba, SE, RJ. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense.
- Marins, R.V.; Lacerda, L.D. 2007. A summary of drivers, pressures and environmental impacts at the Jaguaribe river estuary. *Boletim Estuários nº2*. Instituto do Milênio Estuários / CNPq. <http://www.institutomilenioestuarios.com.br/pdfs/Boletins>
- Melo, G. U.; Batista Neto, J. A.; Malm, O.; Patchineelam, S. M.; 2003. Metais pesados no material particulado em suspensão na Baía de Guanabara – RJ. *In: Anais do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica – Belém – PA*.
- Milliman, J. D. 1991. Flux and fate of fluvial sediment and water in coastal seas. Ocean Margin Processes in Global Change. John Wiley & Sons, p.60-90.
- Miranda, L. B.; Castro, B. M.; Kjerfve, B. 2002. Princípios de oceanografia física de estuários. Edusp. São Paulo – Brasil: 413pp.
- Secretaria de recursos hídricos do estado do Ceará (1992). Plano Estadual de Recursos Hídricos. *Estudos de Base II*, Fortaleza: 244p.
- Souza, W. L. F; Knoppers, B. 2003. Fluxos de água e sedimentos a costa leste do Brasil: relações entre a tipologia e as pressões antrópicas. *Geochim. Brasil.*, 17(1)057-074.
- Strickland, J. D. H.; Parsons, T. R. 1972. A practical handbook of seawater analysis. Bulletin Fisheries Research Board of Canada, 167p.