



DESCARGAS DE COBRE E ZINCO NO MATERIAL EM SUSPENSÃO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE (CE), NORDESTE-BRASIL.

Dias, F. J. S¹; Marins, R. V.²; Maia, L. P.³.

1. Mestrando do programa de pós-graduação em ciências marinhas tropicais - Labomar - UFC. Av. Abolição, 3207, 1° sub-solo. Laboratório de Biogeoquímica Costeira. geofranzedias@yahoo.com.br
2. Professora do programa de pós-graduação em ciências marinhas tropicais - Labomar - UFC. Av. Abolição, 3207, 1° sub-solo. Laboratório de Biogeoquímica Costeira. rmarins@labomar.ufc.br
3. Professor do programa de pós-graduação em ciências marinhas tropicais - Labomar - UFC. Av. Abolição, 3207, 1° andar. parente@labomar.ufc.br

Palavras-chave: Fluxo de Cu e Zn, material em suspensão, rio Jaguaribe, estuário, metais pesados

INTRODUÇÃO

A zona costeira, região onde o continente encontra o mar constitui uma zona de fronteira sujeita a contínuas alterações morfodinâmicas, modeladas por processos de origem continental e marinha. Apresenta grande variabilidade temporal e espacial, comportando-se como um sistema ambiental instável, desde o passado remoto até os dias atuais, em função de uma série de processos geológicos continentais e marinhos, muitos dos quais são fundamentalmente controlados por fatores meteorológicos (Silva et al., 2004).

Quando a descarga de sedimentos é minimizada, ou os processos costeiros intensificados, o estuário pode ter uma penetração na linha de costa, estabelecendo uma nova feição de equilíbrio pelo balanço entre as descargas de sedimento e os processos físicos (Dyer, 1997), como ocorre frequentemente no estuário do rio Jaguaribe, principalmente em períodos de seca (Marins et al., 2003).

O rio Jaguaribe (CE) deságua no Atlântico equatorial, em região caracterizada por praias arenosas com grandes campos de dunas que são movimentadas por ventos constantes. Em todo o seu curso, o rio percorre uma extensão de 633 Km, drenando uma área de 72.043 Km² até desaguar no oceano. Possui uma grande rede de drenagem, da qual fazem parte os rios Banabuiú e Salgado, tendo 87% do seu fluxo normal controlado por sucessivos barramentos (Veríssimo et al., 1996). A amplitude de maré pode chegar a 2,8 metros.

Com a conclusão do Açude do Castanhão, a vazão do Rio Jaguaribe passou de 22 m³.s⁻¹ para 57 m³.s⁻¹, permitindo a expansão da área irrigada em 43 mil hectares, 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, uma maior utilização de suas águas para a irrigação e áreas urbanas em expansão, bem como a açudagem, que pode afetar as descargas de material em suspensão para a região costeira adjacente ao rio, demandam avaliações sobre os processos que determinam as variabilidades das descargas do material em suspensão

para a região costeira e a determinação da qualidade destas descargas.

Neste trabalho as descargas de cobre e zinco no material em suspensão do estuário do rio Jaguaribe foram avaliadas em quatro campanhas realizadas entre fevereiro e setembro de 2004. Este foi um ano de índice pluviométrico atípico, que registrou o período de maior pluviometria nos meses de janeiro (398 mm) e fevereiro (248 mm), antes do período historicamente detentor dos maiores deflúvios, que ocorrem entre março (220 mm) e abril (200 mm) (Funceme, 2004). Durante o período amostrado o tempo de residência das águas estuarinas variou de 12 horas (período chuvoso) a 13 dias (período de seca), (Dias et al., 2005), caracterizando o caráter retentor do estuário em épocas de seca regional e mostrando a importância do controle das emissões de contaminantes durante este período, para as águas do Jaguaribe.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de águas foram coletadas em unicata ao longo do estuário do rio Jaguaribe, entre os pontos P2 a P9 (com distância de 30 km), sendo que os pontos P9 a P7 representam a ZR (zona de maré do rio), P6 a área de interseção ZR/ZM, P5 a P3 a ZM (zona de mistura) e P2 a ZC (zona costeira), conforme Figura 1. As amostras foram mantidas sob refrigeração a 4°C até a chegada em Fortaleza. Em laboratório, foram filtradas em filtros Milipore Ap 040, previamente descontaminados com uma solução de HCl 10%, secos e pesados. Após a filtração foram novamente secos em estufa a 60°C, durante cerca de uma noite, até que peso constante. A diferença entre o peso do filtro seco e o peso do filtro com material em suspensão seco representa o peso do material em suspensão para o volume exato filtrado.

Os filtros foram digeridos em unicata com uma solução de água regia 50% em banho-maria, por um período de duas horas, com temperatura controlada de 80°C (Marins, 1998). As leituras foram realizadas em um aparelho de espectrofotometria de absorção atômica, utilizando a técnica de Chama (modelo Shimadzu AA 6200),



previamente calibrado com soluções-padrões de cobre (0,1 a 3 ppm), zinco (0,05 a 0,5 ppm).

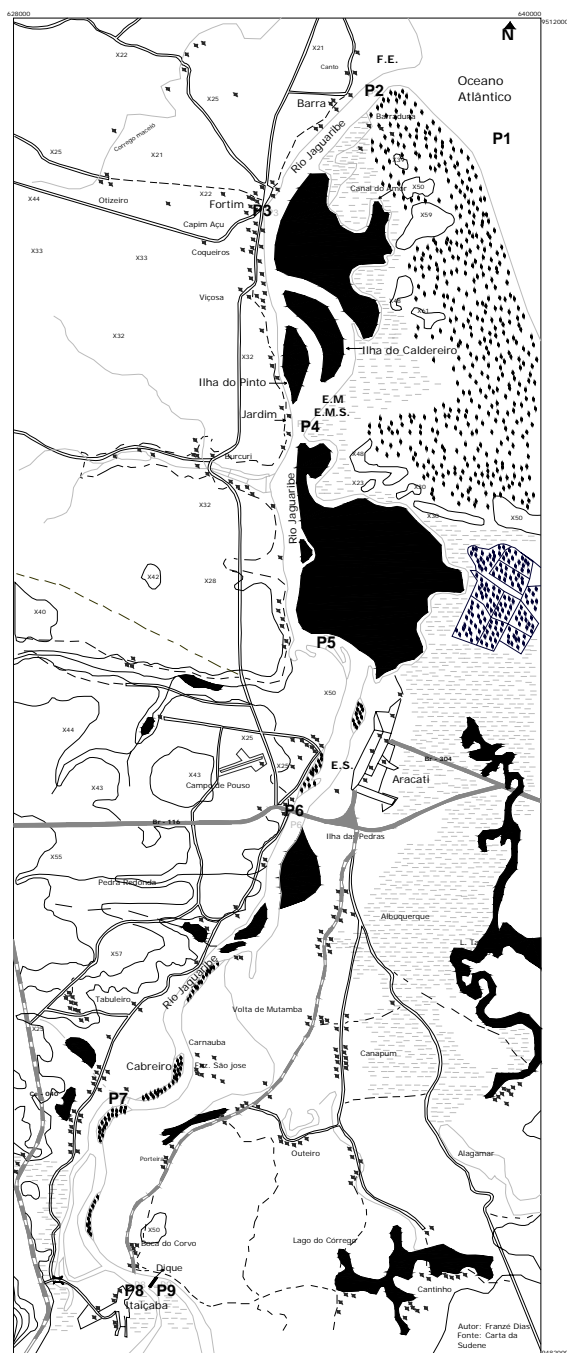


Figura 1 – Mapa de localização dos pontos de coleta.

A metodologia analítica foi referendada com abertura em paralelo de padrões de referência para sedimentos estuarinos NIST (1646a), com valores certificados para: Cu = $10,01 \pm 0,34 \text{ mg.Kg}^{-1}$; Zn = $48,9 \pm 1,6 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

A recuperação dos teores de Cu e Zn no material certificado (NIST 1646a) mostrou respectivamente uma

recuperação de 72% (com valor médio medido de $7,2 \pm 1 \text{ mg Cu/g}$ de sedimento, para $n=8$) e 88,3% (com valor médio medido de $43,17 \pm 2 \text{ mg de Zn/g}$ de sedimento, para $n=8$), confirmando a exatidão adequada da metodologia utilizada para a determinação destes metais no material em suspensão.

O limite de detecção do método empregado (em mg/L) foi determinado como igual a 3 vezes o desvio estimado por Sy/x 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 $Sy/x = (\sum (Y_i - Y)^2 \times (n-2)^{-1})^{1/2}$ (Miller, L.C.; Miller, J.N.). Tais valores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Limites de detecção da metodologia utilizada.

Metais Analisados	Limite de Detecção
Cu	0,01 mg/L
Zn	0,01 mg/L

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em 2004, a concentração do material em suspensão (MS) nas águas estuarinas do Jaguaribe variou de 7,06 a 608 mg/L, com média de $115,3 \pm 183,28 \text{ mg/L}$, para $n=35$. Em geral, a grande variabilidade dos teores de MS foi controlada pela sazonalidade climática da região, observando-se com a diminuição das chuvas uma depleção significativa dos teores de MS (Figura 2).

Em estudo anterior, entre maio de 2000 a março de 2002 Marins & Dias (2003) observaram valores de MS de 3,7 a 46,9 mg/L, com média de $19,3 \pm 12,1 \text{ mg/L}$. A comparação entre estes resultados e os dados atuais mostra claramente que em períodos de maiores precipitações, como ocorrido em 2004, há um maior aporte de MS para o estuário, enquanto que em períodos de menores índices pluviométricos processo inverso ocorre (Tabela 2).

Tabela 2 - Variabilidade dos fluxos de Cu e Zn no MS, para o ano de 2004.

Variáveis/ Campanhas	Fevereiro	Abril	Junho	Setembro	Média g. S ⁻¹
Pluviometria (mm)	248,3	73,8	102,1	0	
Vazão (m ³)	1000*	120	116	10	
Fluxo de MS (g/s ⁻¹)	$3,8 \times 10^5$	43	$2,9 \times 10^3$	$1,5 \times 10^2$	$9,5 \times 10^4$
Fluxo de Cu no MS (g/s ⁻¹)	9,8	4,93	3,05	$1,4 \times 10^{-3}$	2,5
Fluxo de Zn no MS (g/s ⁻¹)	4×10^{-1}	1,76	12	$2,6 \times 10^{-1}$	3,2
Tempo de Residência	1/2	3	3	13	

* vazão média histórica para períodos de grandes deflúvios.



Os teores de Cobre no MS apresentaram uma elevada variabilidade, variando de 1,93 a 32,82 $\mu\text{g/g}$, com média de $13,52 \pm 9,69 \mu\text{g/g}$, para $n=35$, apresentando padrão sazonal fortemente ligado ao aporte de MS. Ou seja, em períodos de grandes deflúvios as concentrações de cobre no MS aumentaram significativamente, e com a diminuição das chuvas observa-se uma depleção dos teores de cobre associado à diminuição dos teores de MS no canal estuarino. Esta observação é comprovada através da correlação estatística significativa entre os teores de cobre e os teores de MS ($r=0,6364$ para $n=35$; $\alpha=0,99$). Para a maioria das campanhas, os teores mais elevados de Cu no MS ocorreram na zona de maré do rio (p9 a p7), com exceção da primeira campanha, onde estes teores ocorreram na zona de mistura (p5 a p3) Figura 3.

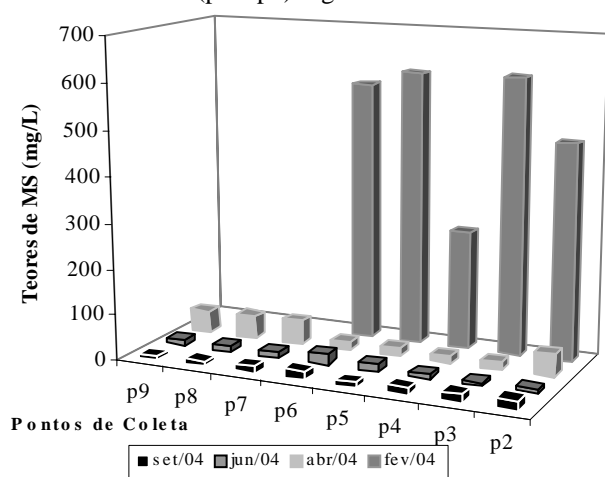


Figura 2 - Variação espacial e sazonal dos teores de MS das águas estuarinas do Jaguaribe (CE).

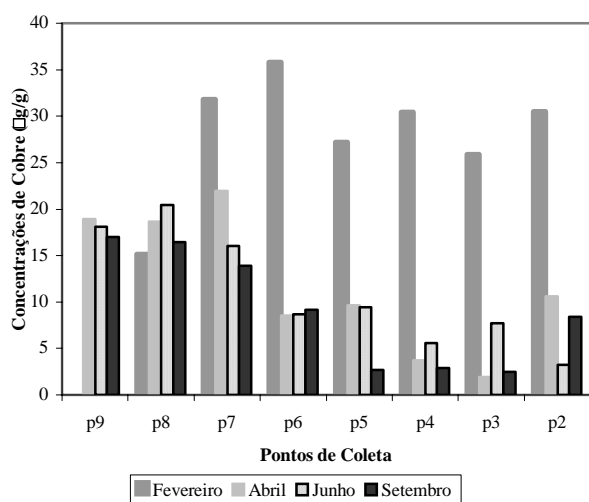


Figura 3 - Variabilidade espacial e sazonal dos teores de Cu no MS no estuário do rio Jaguaribe (CE), em 2004.

Os teores de Zn no MS apresentaram uma variabilidade única para a primeira campanha, de 0,85 $\mu\text{g/g}$ (P2) a 4,23

$\mu\text{g/g}$ em P6, sendo não detectável na zona de mistura (p5 a p3), com média de $1,02 \pm 1,56 \mu\text{g/g}$, para $n=6$. Estes valores são 10^{-3} vezes menores que os observados nas demais campanhas, quando houve diminuição do deflúvio do rio Jaguaribe e os teores de Zn no MS variaram de, não detectável a 12mg/g, com média de $2,64 \pm 2,98 \text{ mg/g}$, para $n=27$.

Os teores de Zn no MS não mostraram o mesmo padrão sazonal que os teores de Cu no MS. Além disso, observou-se uma maior variabilidade espacial ao longo do estuário do rio Jaguaribe durante as diferentes campanhas (Figura 4), porem com predominância dos maiores teores na zona de maré do rio (P9 a P7).

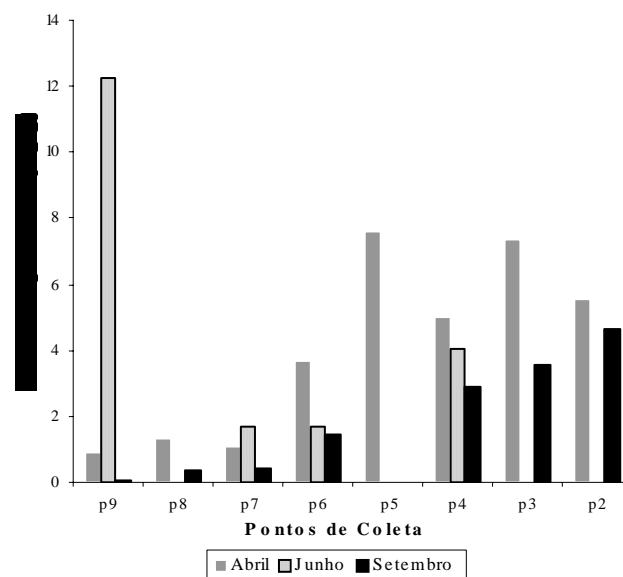


Figura 4 - Variabilidade espacial e sazonal dos teores de Zn no MS no estuário do rio Jaguaribe (CE), em 2004.

A Tabela 2 mostra a variação dos fluxos calculados em relação à vazão média histórica para cada campanha e os índices pluviométricos observados durante o ano de 2004 (Dias *et al.*,2005) Observou-se de um modo geral, que em períodos de grandes deflúvios o fluxo de MS é bem maior do que em períodos de menor precipitação, o que também é observado para o fluxo de Cu no MS. O fluxo de Zn apresentou comportamento inverso em relação ao fluxo de MS e ao fluxo de Cu no MS, apresentando teores elevados em períodos de menor precipitação.

CONCLUSÕES

A grande variabilidade dos teores de material em suspensão (MS) no estuário do rio Jaguaribe, é controlada pela sazonalidade climática da região e apresentam valores mais elevados em épocas de maiores deflúvios, processo que possivelmente foi intensificado durante o ano de 2004 devido ao aumento da descarga fluvial neste ano. A variabilidade do MS em relação à maré no estuário do rio Jaguaribe, mostrou que a interface zona de maré do rio



(ZR)/zona de mistura (ZM), apresentou em todas as campanhas um aumento abrupto do MS, resultado da presença de uma zona de máximo de turbidez.

O teor Cu no MS tem comportamento similar ao MS, exceto na campanha de setembro de 2004 que mostrou um aumento dos teores de MS e depleção das concentrações de Cu, sugerindo que nesta ocasião o teor de Cu no MS não teve a mesma origem das demais épocas com maiores intensidades de chuvas. Em períodos de grandes descargas fluviais (fevereiro) os teores mais elevados de Cu no MS encontram-se na ZM e ZC, e com a diminuição das precipitações estes teores adentram para a ZR, padrão similar ao comportamento do MS para estas regiões.

O Zn no MS apresentou um comportamento inverso em relação ao Cu e ao MS, observando-se que ao longo do ano de 2004 o MS transportado pelo rio aporta no estuário em época de grande deflúvio, empobrecido em Zn. Houve uma grande variabilidade espacial dos teores de Zn no MS do estuário, entretanto pode ser observada uma predominância dos maiores teores na ZC. Provavelmente outros fatores, incluída a presença de fontes de runoff urbano, rico em Zn, na região estuarina e a ressuspensão de sedimentos costeiros, contribuem para o aumento desse elemento na ZC do estuário do rio Jaguaribe.

As descargas de Cu e Zn no MS do estuário do rio Jaguaribe para o oceano, durante 2004, variaram de $4,93 \times 10^{-4}$ a 9,8 e $1,76 \times 10^{-1}$ a 12 g/s^{-1} , respectivamente, caracterizando uma descarga média de 2,5 g de Cu/g de MS/S.ano⁻¹ e 3,2 g de Zn/g de MS/S.ano⁻¹.

REFERÊNCIAS 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. (Disponível em: <http://www.deha.ufc/nilson/jaguaribe> . Acesso em: 10 de outubro 2004).
- Dias, F.J.S.; Marins, R.V.; Maia, L.P. 2005. Avaliação da hidroquímica e tempo de residência no estuário do rio Jaguaribe-CE. In: 57^a reunião anual da SBPC, Fortaleza. No prelo.
- Dyer, K.D. 1997. Estuaries - A physical Introduction. Chichester: J. Wiley & Sons., 195p.
- 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.; Abreu, I. M. & Dias, F. J. S. 2003. Efeitos da aqüagem no rio Jaguaribe. Revista Ciência Hoje, 33(197): 66-70.
- Marins, R.V.; Dias, F.J.S. 2003. Alterações na hidrogeoquímica do estuário do rio Jaguaribe-Ce: Descarga ou retenção de materiais? In: Anais do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém, 480-482 p.
- Micler, L.C.; Micler, J.N. 1994. Statistics for analytical chemistry, ellis holwood and prentice hall; London. 256p.

- Silva, C.G.; Patchineelam, S.M.; Neto, J.A.B.; Ponzi, V.R.A. 2004. Ambientes de sedimentação costeira e processos morfodinâmicos atuantes na linha de costa. In: Introdução à geologia marinha. Interciência. Rio de Janeiro. 175-218p.
- Veríssimo, L.S.; Medeiros, M.F.; Souza, J.E. & Andrade, F.T.B. 1996. Avaliação das potencialidades hídrica e mineral do médio-baixo Jaguaribe (Ce). Fortaleza. CPRM, Programa de gestão e administração territorial, 89p.

AGRADECIMENTOS

- Ao CNPq pelas bolsas de Mestrado e produtividade em pesquisa dos autores.
- Ao professor Björne Kjerfve pelas sugestões dadas e planejamento deste trabalho.