



CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO DO ESTUÁRIO DE CURIMATAÚ, NORDESTE DO BRASIL

A.B. Garlipp^{1*}, C.A. Ramos e Silva², V.E. Amaro³

¹ Departamento de Geologia, Centro de Tecnologia e Geociências – Universidade Federal de Pernambuco. Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, CEP: 50740-530, Cidade Universitária, Recife, PE, Brazil

² Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
CEP: 59075-970, Natal, RN, Brazil

³ Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Centro de Ciências Exatas e da Terra – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Av. Senador Salgado Filho s/n, CP: 1596, CEP: 59078-970, Lagoa Nova, Natal, RN, Brazil
E-mail: *garlipp@ymail.com

Recebido em 05/08, aceito para publicação em 11/08

ABSTRACT

Temporal and spatial variability of suspended particulate matter (SPM) were determined at Curimataú estuary, as well as major and trace elements (Al, Fe, Mn, Ba, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn). Temporal observations of SPM were undertaken in cycles of neap-spring tides (highest values of 70,5 mg/L for spring tide and 33,1 mg/L for neap tide). The spatial distribution of SPM showed the highest value near the sewage input (75,9 mg/L). The concentrations of particulate elements decreased towards the open sea, with Ba and Zn presenting high concentrations not common of unpolluted ecosystems. Barium may have a geogenic origin since there are many barite deposits upstream. Zinc can be anthropogenic; however, these high concentrations could not be related to the shrimp farming located in the estuary, once they were also obtained upstream.

RESUMO

Variações espaciais e temporais das concentrações de material particulado em suspensão (MPS) foram determinadas no estuário de Curimataú, bem como elementos maiores e traços (Al, Fe, Mn, Ba, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn). Amostras temporais foram realizadas em quadratura e sizígia (MPS máximo de 33,1 mg/L em quadratura e 70,5 mg/L em sizígia). A distribuição espacial de MPS apresentou o maior valor próximo ao descarte de esgoto urbano (75,9 mg/L). As concentrações de elementos químicos no MPS apresentaram diminuição em direção ao oceano, sendo Ba e Zn considerados elevados. O Ba deve ser geogênico, já que existem depósitos de barita a montante nesta bacia. O Zn pode ser antropogênico, porém não deve estar relacionado à carcinicultura existente na área, pois tais concentrações também foram observadas a montante desta atividade.

INTRODUÇÃO

A qualidade das águas estuarinas tem sido monitorada para metais pesados através de análises de metais no sedimento, em biomonitores e no material particulado em suspensão (MPS). Os metais pesados podem entrar nos estuários através de deposição atmosférica, escoamento superficial, ou descarga direta na água, e se associarem ao material particulado em suspensão. Devido a sua alta reatividade, estas partículas desempenham funções importantes no transporte e disponibilização de metais nos ambientes aquáticos (Turner & Millward, 2002).

Vários estudos têm sido realizados enfocando o material em suspensão em sistemas estuarinos (Zwolsman & van Eck, 1999; Hatje *et al.*, 2001; Carvalho *et al.*, 2002). Esses sistemas são eficientes aprisionadores do material em suspensão juntamente com os metais associados aos mesmos. Isto ocorre devido a uma infinidade de processos biogeoquímicos que atuam nestas zonas de transição continente-oceano, sendo os principais fatores responsáveis por estes processos as mudanças bruscas de salinidade, pH e condições redox. Deste modo, devido a sua grande complexidade, o comportamento dos metais em águas estuarinas tem se mostrado muito variável de um estuário para outro.

O estuário do Rio Curimataú (RN), localizado na porção sul do litoral oriental do Estado do Rio Grande do Norte, apresenta uma extensa região de manguezais em contraste com as atividades de carcinicultura e de monocultura canavieira. Silva *et al.* (2003) encontraram um acúmulo de metais em *Crassostrea Rhizophorae* neste mesmo estuário, sendo possivelmente devido ao manejo das fazendas de camarão.

Para um melhor entendimento da qualidade das águas do estuário de Curimataú e do risco potencial de metais para os organismos marinhos foram analisadas as concentrações de metais no MPS em ciclos de quadratura.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

A área estudada possui cerca de 165 km², e localiza-se no extremo sul do litoral oriental do Estado do Rio Grande do Norte (Figura 1), compreendendo uma faixa sedimentar costeira posicionada geologicamente na Bacia Paraíba, onde ocorrem rochas sedimentares de idade cretácea até sedimentos recentes (Barbosa *et al.*, 2003). A rede hidrográfica é composta por quatro rios principais: Curimataú, Cunhaú, Outeiro e Guaratuba. Devido às condições climáticas da região e à influência da penetração das águas do mar durante a maré alta, estes rios são perenes (Souza, 2004).

A penetração da maré no estuário chega a 4,2 km durante maré de quadratura e 12,0 km durante maré de sizígia, ocorrendo uma rápida renovação da massa de água, que vai de 0,7 a 1,4 dias para marés de quadratura e sizígia, respectivamente. Esse estuário foi classificado como sendo altamente estratificado durante maré de quadratura, a fracamente estratificado durante maré de sizígia (Miranda *et al.*, 2006). Segundo Souza (2004), a altura da maré varia de - 0,1 a 2,8 m, com altura média de 1,4 m.

O clima dominante na região é tropical quente e úmido do tipo As' segundo a classificação de Köppen, com uma época seca na primavera-verão (de setembro a fevereiro), e uma época chuvosa no outono-inverno (de março a agosto). O índice pluviométrico médio é de 1.400 mm anuais, podendo chegar à máxima de 2.800 mm/ano ou à mínima

de 340 mm/ano. A temperatura da região oscila em torno de 25°C, com umidade relativa do ar entre 70 e 80% (Brasil, 1981; EMPARN, 2003).

A região é dominada pela monocultura canavieira e pela carcinicultura, ocorrendo também a extração de argila para uso em olarias e cerâmicas da região (IBGE, 2000).

Segundo o IBGE (2000), a grande maioria dos domicílios no município de Canguaretama não é servida pela rede geral de esgoto. E, apesar de haver uma pequena rede geral de esgoto, não existe uma estação de tratamento do mesmo, sendo este descartado *in natura* nas águas do estuário

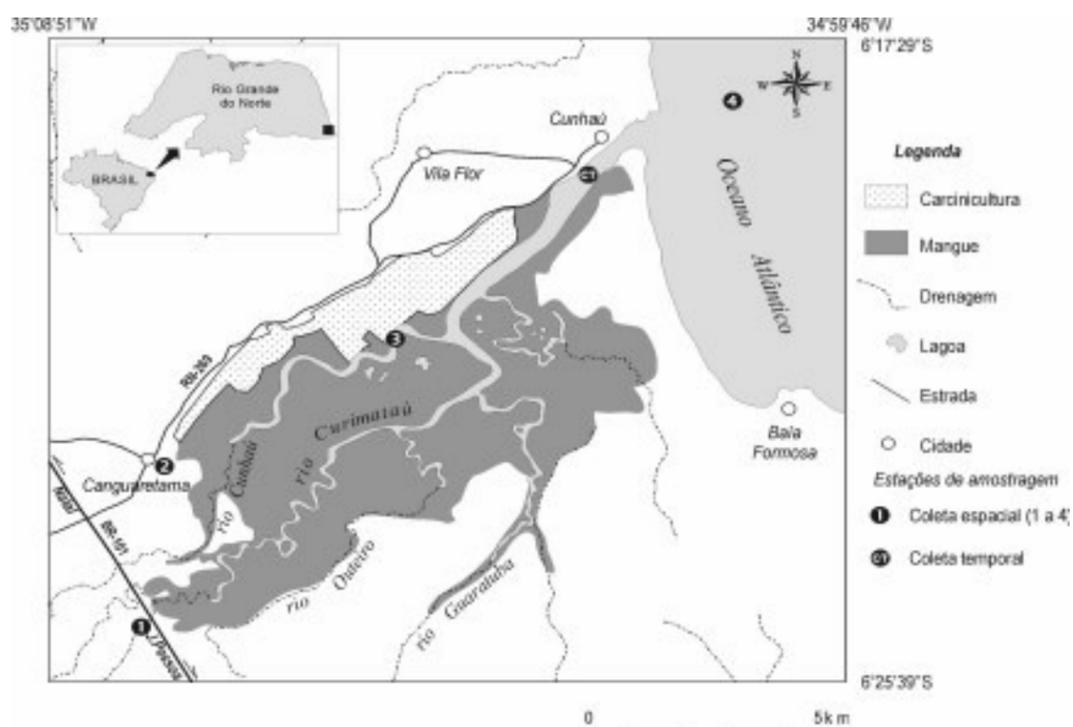


Figura 1: Localização da área de estudo e das estações de amostragem do material particulado em suspensão no estuário do Rio Curimataú - RN.

Amostragem do material particulado em suspensão

Perfilamento temporal

Amostras de água foram coletadas com o auxílio de uma garrafa oceanográfica do tipo Go-Flo (General Oceanics 1080 - 2,5 L) em três profundidades (superfície, meio e fundo) em uma estação fixa denominada "CT" (Figura 1 e Tabela 1). As amostragens de água foram feitas na estação chuvosa (abril-maio/2001) em intervalos de 1 h, durante dois ciclos de maré (25 h por ciclo), em condição de sizígia e quadratura. As amostras de água foram

filtradas através de membranas de fibra de vidro (Whatman GF/F 47 mm Ø) até à saturação destas pelo MPS. Em cada amostragem foram utilizados 6 filtros, por profundidade, para a obtenção do MPS, totalizando 18 filtros a cada hora. Os filtros saturados foram então acondicionados a 4°C até a chegada em laboratório, onde os mesmos foram secos em estufa a 60°C por 96 horas, e posteriormente pesados.

Variação espacial

Quatro estações de amostragem foram definidas ao longo do estuário para a coleta espacial do MPS (Figura 1 e

Tabela 1), durante o ciclo de quadratura na época seca (dezembro/2004). As estações 1 e 4 foram consideradas os extremos composicionais (*end-members*), respectivamente fluvial e marinho. A estação 2 está localizada na rede de esgotos do município de Canguaretama, e a estação 3 encontra-se na saída de efluentes provenientes

da atividade de carcinicultura. A coleta na estação 3 foi realizada no momento de descarte do efluente de carcinicultura. As coletas das estações 1, 2 e 3 foram realizadas durante maré vazante a fim de se evitar qualquer influência do oceano, e avaliar a contribuição de MPS fluvial, bem como de atividades antropogênicas.

Tabela 1: Coordenadas geográficas das estações de amostragem de MPS das coletas temporal e espacial (ver Figura 1 para localização).

Estações de Amostragem	Latitude	Longitude
CT (coleta temporal)	06° 19' 34.2" S	35° 02' 45.4" W
1 (<i>end-member</i> - rio)	06° 24' 40.6" S	35° 07' 47.7" W
2 (esgoto urbano)	06° 23' 0.0" S	35° 07' 37.3" W
3 (efluente de carcinicultura)	06° 21' 14.0" S	35° 04' 51.4" W
4 (<i>end-member</i> – oceano)	06° 18' 16.4" S	35° 01' 10.3" W

Em cada estação de amostragem foram coletados 20 L de água na superfície com o auxílio de um balde de polietileno, sendo em seguida condicionados em galão, também de polietileno. A água coletada foi filtrada através de filtros de fibra de vidro (Whatman GF/F 47 mm Ø) previamente secos e pesados, até a saturação. Os filtros saturados foram então acondicionados a 4°C até a chegada em laboratório. Em cada estação de amostragem foram utilizados 10 filtros para a obtenção do MPS, totalizando 40 filtros. Em laboratório os filtros foram secos em estufa a 60°C por 96 horas, e posteriormente pesados. Desta forma, foi possível definir a massa de material particulado obtida para as concentrações de metais.

Análises geoquímicas

Matéria orgânica

Os filtros contendo o MPS foram calcinados à 360°C por 2 horas e a diferença de peso (antes e após a calcinação) foi considerada a quantidade de matéria orgânica (Kralik, 1999).

Extração total de elementos maiores e traços

Estas análises foram realizadas apenas nas amostras da coleta espacial. As concentrações obtidas pela extração total dos elementos analisados (Al, Ba, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Cr, Cu, Pb) no MPS foram de acordo com Gardolinski *et al.* (2002). A solubilização total foi realizada em sistema fechado, em forno de microondas, colocando-se o filtro com o MPS + 6 mL de água régia + 2 mL de HF 40%, temperatura externa de 90°C e interna de 180°C por 5 minutos. Nos 15 minutos seguintes a temperatura foi elevada para 210°C a 1000 W de potência. Em seguida foi adicionado 1 mL de HClO₄ concentrado para a volatilização do HF, aquecendo-se em seguida à 210°C para a evaporação da solução até quase *secura*. Retomou-se a solução com 1 mL de HCl (1:1), completando-se o volume para 10 mL com água deionizada. As análises foram efetuadas conjuntamente em dois filtros limpos usados como branco, e no padrão certificado NIST 2704 *Buffalo River Sediment* para aferir a exatidão analítica (Tabelas 2 e 3). Os extratos foram analisados por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma (ICP-

OES Modelo OPTIMA 3000DV da PerkinElmer), no Laboratório de Química Analítica do Centro de Energia

Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA-USP), em Piracicaba (SP).

Tabela 2: Limite de detecção do ICP-OES para os elementos analisados.

Elementos analisados	Limite de detecção (µg.g ⁻¹)
Al	2,5
Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn	0,25
Pb	1,5

Tabela 3: Valores certificados e encontrados dos elementos maiores e traços no material de referência certificado *NIST 2704 Buffalo river sediment* (em µg.g⁻¹, com exceção do Al e Fe), e exatidão (%) dos respectivos elementos (média de três leituras). *Legenda:* DP= desvio-padrão.

Elemento	Valor Certificado		Valor Encontrado		Exatidão ^a
	Média	DP	Média	DP	
Al (%)	6,11	0,16	6,02	0,08	-1,5
Ba	414	12	403	6	-2,7
Cd	3,45	0,22	3,8	0,3	10,1
Co	14	0,6	15	0,5	7,1
Cu	98,6	5	93,8	4	-4,9
Cr	135	5	128	4	-5,2
Cr	135	5	128	4	-5,2
Fe (%)	4,11	0,1	4,19	0,09	1,9
Mn	555	19	548	4	-1,3
Ni	44,1	3	40,3	2	-8,6
Pb	161	17	147	9	-8,7
Zn	438	12	460	6	5,0

$$^a \left[\frac{\bar{X}_{\text{encontrado}} - \bar{X}_{\text{certificado}}}{\bar{X}_{\text{certificado}}} \right] \cdot 100, \text{ de acordo com Gill (1997).}$$

Tratamento estatístico

A análise de variância foi empregada para avaliar diferenças significativas na concentração do MPS, dos metais e da matéria orgânica entre as estações de amostragem da coleta espacial (ANOVA para fator único, $p < 0,05$). Também foi avaliada a diferença nas concentrações de MPS nas três profundidades durante as coletas temporais (ANOVA para fator duplo, tempo e profundidade, $p < 0,05$). Para estas análises foi utilizado o programa Statistica versão 5.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Concentração de MPS

Perfilamento temporal

Os resultados da variação temporal da concentração de MPS em diferentes profundidades encontram-se nas Figuras 2 e 3, respectivamente para os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Durante a maré de quadratura, em alguns momentos não foi possível fazer a coleta de água.

Durante o ciclo de quadratura o MPS variou de 18,0 a 33,1 mg.L⁻¹ (Figura 2). A maior concentração de MPS foi obtida no entorno da maré vazante, às 10 h na maior profundidade e às 15 h na superfície. Já a menor concentração foi obtida durante a maré alta (às 21 e 23 h, ambas na superfície). Entre as 17 e 19 h não houve coleta de MPS na profundidade intermediária (meio), pois a lâmina d'água estava pouco profunda, em torno de 3,5 m.

As maiores concentrações de MPS podem ser devidas a uma maior velocidade de corrente, a qual propiciaria a resuspensão dos sedimentos de fundo. Miranda *et al.* (2006) realizaram as medições de direção e velocidade das correntes simultaneamente às coletas de MPS do presente trabalho. Segundo os autores, as velocidades de corrente foram realmente maiores durante as marés vazantes (Figura 4), estando de acordo com os momentos nos quais o MPS foi mais elevado. Nas maiores profundidades as velocidades de corrente foram mais baixas, sendo devidas, segundo os autores, à fricção na interface sedimento-água.

No ciclo de sizígia a concentração de MPS apresentou o mesmo comportamento do ciclo de quadratura, porém com uma maior variação, indo de 18,4 a 70,5 mg.L⁻¹ (Figura 3). As maiores concentrações ocorreram no fundo durante 11 e 12 h, com 70,5 e 63,6 mg.L⁻¹. Os momentos de menor concentração de MPS foram registrados durante a maré alta no período das 4 h às 5 h, com profundidade de aproximadamente 6,6 m.

As concentrações mais baixas de

MPS durante a estufa de enchente (preamar), observadas tanto em águas superficiais como nas profundas, são observações comuns em estuários (Allen *et al.*, 1980; Vale & Sundby, 1987; Hatje, 2003). Isto pode ser atribuído à assimetria na velocidade de corrente durante o ciclo de maré, com períodos mais longos durante a preamar nos quais as velocidades de corrente são baixas, enquanto que o tempo correspondente na baixa-mar é comparativamente mais curto (Postma, 1967). Portanto, durante a estufa de enchente (preamar), um tempo mais longo está disponível para a deposição do material em suspensão do que durante a estufa de vazante (baixa-mar).

A análise de variância para fator duplo (tempo e profundidade) mostrou que ocorreram diferenças significativas nas concentrações de MPS, tanto para a maré de quadratura como para a maré de sizígia.

Variação espacial

Os resultados da coleta espacial de MPS encontram-se na figura 5. O MPS variou de 11 a 76 mg.L⁻¹, respec-

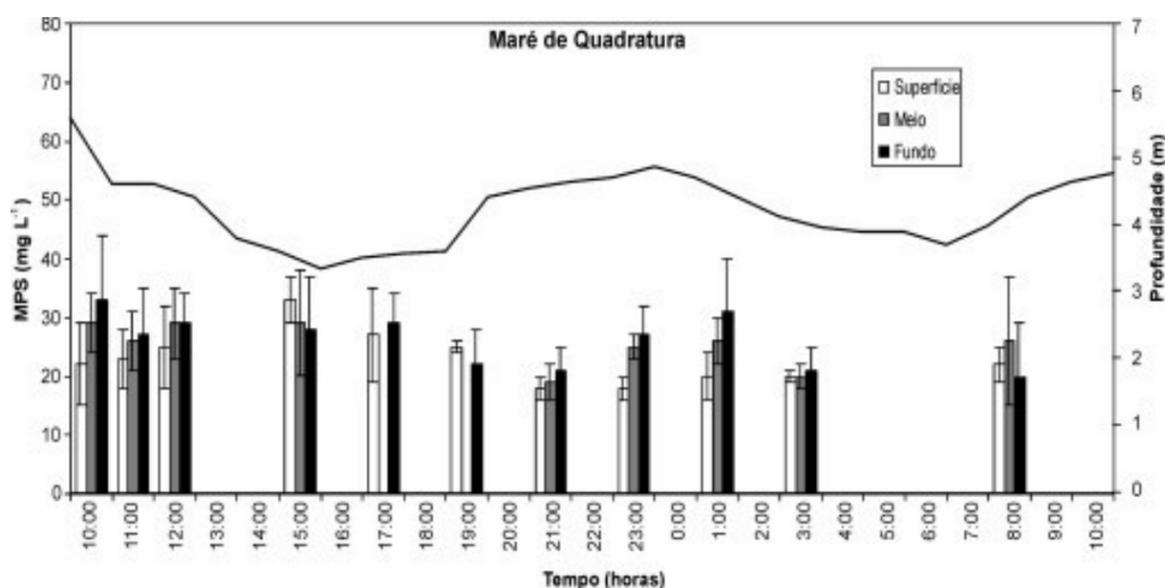


Figura 2: Concentração de MPS (mg.L⁻¹) em três profundidades em uma estação fixa durante 25 h em maré de quadratura (média e desvio-padrão, n= 6). A variação da profundidade está representada pela linha contínua. Data da amostragem: 30/abril/2001.

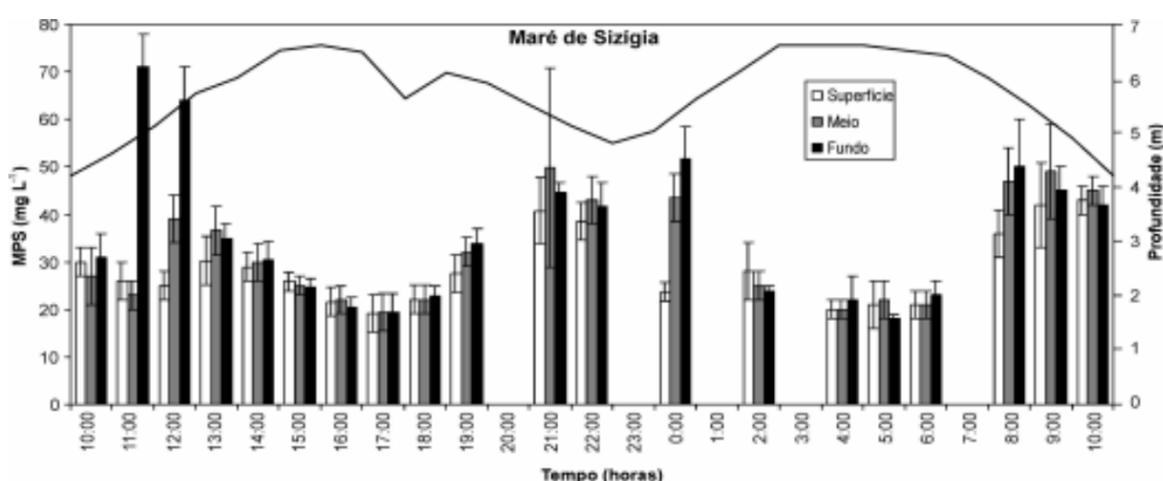


Figura 3: Concentração de MPS (mg.L^{-1}) em três profundidades em uma estação fixa durante 25 h em maré de sizígia (média e desvio-padrão, $n=6$). A variação da profundidade está representada pela linha contínua. Data da amostragem: 06/maio/2001.

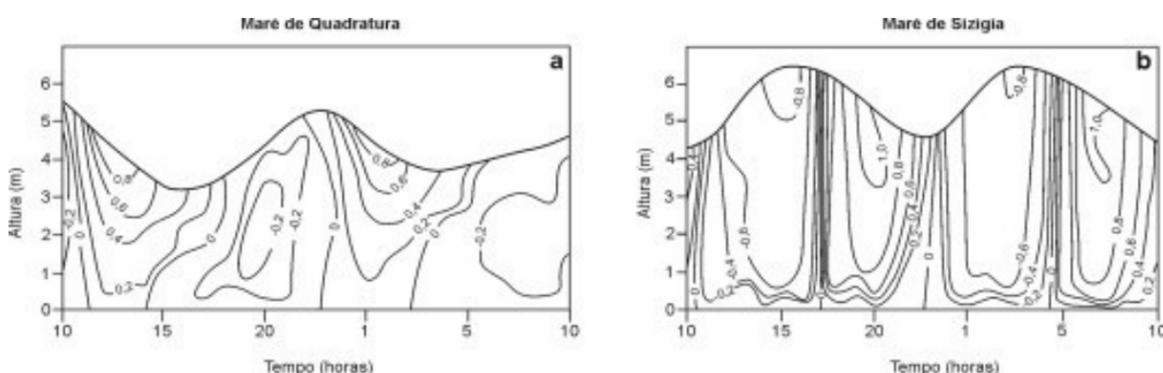


Figura 4: Variabilidade local da componente u do vetor velocidade (em m.s^{-1}) no estuário de Curimataú durante ciclos de 25 h em a) maré de quadratura e b) maré de sizígia. O eixo foi orientado positivamente em direção à foz (Miranda *et al.*, 2006).

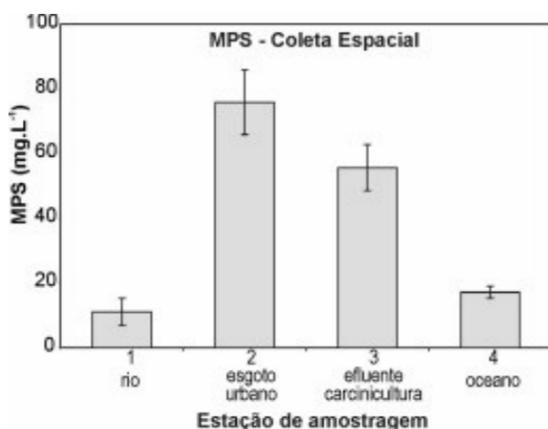


Figura 5: Concentração de material particulado em suspensão (média e desvio-padrão, $n=10$) nas estações de amostragem do estuário do Rio Curimataú.

tivamente para as estações 1 (rio) e 2 (esgoto urbano). O MPS proveniente da atividade de carcinicultura (estação 3) também mostrou uma importante con-

tribuição de MPS, com 56 mg.L^{-1} , pouco inferior aos valores encontrados para o esgoto urbano. O oceano apresentou 17 mg.L^{-1} . Segundo Eisma (1993), as concentrações nos oceanos podem variar de menos de $0,005$ a cerca de 1 mg.L^{-1} . Porém nas regiões costeiras a concentração de MPS pode chegar a mais de 100 mg.L^{-1} , e mesmo concentrações mais altas podem ocorrer próximas à foz de alguns rios.

A estação 1 (rio), conforme apresentado acima, apresentou valores mais baixos de MPS do que a estação 4 (oceano). Os valores mais baixos de MPS fluvial podem ser explicados pelo fato de que rios que passam por terrenos de baixa declividade, como é o caso do Rio Curimataú, apresentam maior facilidade

em depositar o material em suspensão do que rios em terrenos de grande declividade (Eisma, 1993). Quanto ao MPS marinho mais elevado, este pode ser explicado pela ação das ondas da deriva litorânea na área onde a água do mar foi coletada (Bittencourt *et al.*, 2002). A atividade planctônica na superfície das águas marinhas também poderia ser uma outra causa do aumento na concentração de MPS (Begon *et al.*, 2006).

A tabela 4 apresenta uma comparação da concentração de MPS em diversos estuários, mostrando que os valores apresentados para o estuário de Curimataú estão dentro da faixa espe-

rada, sendo que os mesmos se encontraram próximos dos menores valores. Hatje *et al.* (2001) encontraram valores de MPS inferiores no estuário de Port Jackson, considerado um dos mais poluídos da Austrália. Neste estuário a variação da concentração de MPS foi de 0,5 a 40,5 mg.L⁻¹, sendo as concentrações mais elevadas à montante, diminuindo em direção ao oceano. No estuário do Rio Paraíba do Sul (RJ), a variação da concentração de MPS em 24 meses foi de 5 a 193 mg.L⁻¹, sendo que os valores mais elevados coincidiram com a época de maior descarga fluvial (Carvalho *et al.*, 2002).

Tabela 4: Comparação das concentrações de elementos maiores e traços no MPS de diversos estuários.

Estuário	MPS mg.L ⁻¹	Al %	Fe %	Ba µg.g ⁻¹	Cd µg.g ⁻¹	Co µg.g ⁻¹	Cu µg.g ⁻¹	Cr µg.g ⁻¹	Mn µg.g ⁻¹	Ni µg.g ⁻¹	Pb µg.g ⁻¹	Zn µg.g ⁻¹
Curimataú (RN - Brasil) ¹	11 - 76	0,51 - 0,82	0,11 - 0,24	5730 - 8355	< 0,25	< 0,25	0,8 - 1,7	9,9 - 12,1	30,5 - 37,7	1,3 - 1,7	1,9 - 2,8	3899 - 4348
Paraíba do Sul (RJ - Brasil) ²	5 - 193	—	3,1 - 9,3	—	—	—	36 - 168	34 - 202	948 - 4324	—	—	34 - 787
Gironde (França) ³	3 - 1200	8,3	4,4	—	—	—	—	—	9.000	—	—	—
St Lawrence (Canadá) ⁴	0,03 - 36	3,8 - 9,5	2,5 - 6,0	—	—	—	—	—	4.000 - 20.000	—	—	—
Port Jackson (Austrália) ⁵	0,5 - 40,5	0,13 - 0,23	0,74 - 1,59	—	—	—	44,7 - 95,7	29,4 - 99,1	400 - 2.200	8,5 - 11,0	180 - 332	506 - 817
Maurice (EUA) ⁶	1,42 - 370	—	—	54,5 - 671	—	—	—	—	—	—	—	—
Scheldt (Holanda) ⁷	6 - 222	2,96 - 5,37	1,81 - 5,09	209 - 489	< 0,5 - 13,9	6,2 - 16,1	16 - 288	74 - 306	742 - 1347	24 - 66	39 - 279	128 - 1196

¹ Presente trabalho; ² Carvalho *et al.* (2002); ³ Gibbs *et al.* (1989); ⁴ Yeats e Loring (1991); ⁵ Hatje *et al.* (2001); ⁶ Coffey *et al.* (1997); ⁷ Zwolsman e van Eck (1999).

Varição espacial de matéria orgânica

Os resultados da matéria orgânica do material em suspensão da coleta espacial encontram-se na figura 6. Os valores foram pouco variáveis, sendo que o menor foi de 21,2% na estação 3 (carcinicultura), e o maior valor chegou a 35,7% para a estação 2 (esgoto urbano), não havendo diferenças significativas. Segundo Eisma (1993), as concentrações de matéria orgânica no MPS são muito variáveis, podendo formar a totalidade do MPS em alguns ambientes.

Varição espacial de metais pesados

A figura 7 apresenta as concentrações de metais pesados no MPS da coleta

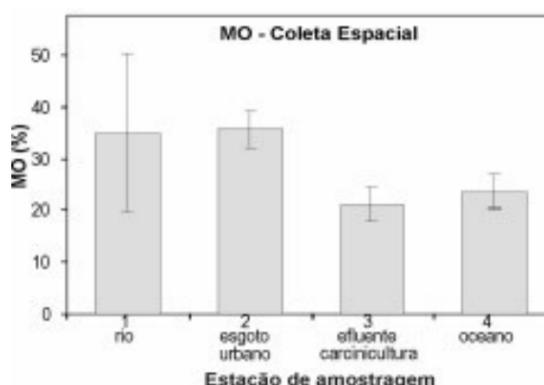


Figura 6: Concentração de matéria orgânica no MPS (média e desvio-padrão, n= 2) nas estações de amostragem do estuário do Rio Curimataú.

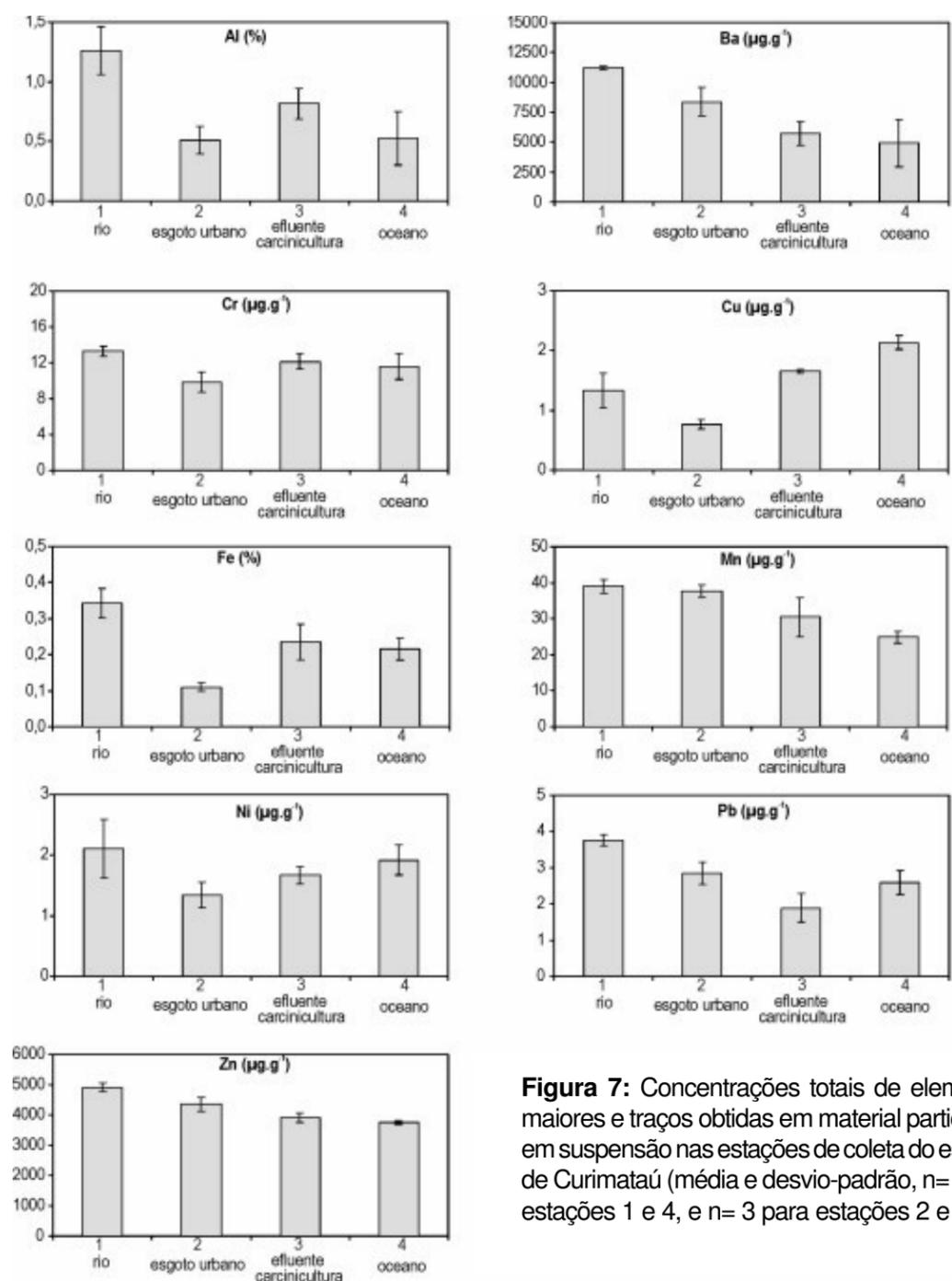


Figura 7: Concentrações totais de elementos maiores e traços obtidas em material particulado em suspensão nas estações de coleta do estuário de Curimataú (média e desvio-padrão, n= 4 para estações 1 e 4, e n= 3 para estações 2 e 3).

espacial. As concentrações dos elementos Cd e Co ficaram abaixo do limite de detecção ($< 0,25 \mu\text{g.g}^{-1}$). Dos elementos analisados, apenas o Cu apresentou as maiores concentrações nas amostras oceânicas ($2,1 \mu\text{g.g}^{-1}$), sendo que o valor mais baixo foi de $0,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ (estação 2 – esgoto urbano). No geral, os elementos restantes analisados apresentaram as maiores concentrações nas amostras fluviais (estação 1). Da mesma forma, diversos autores relatam

diminuições nas concentrações totais de metais em MPS de diversos estuários, quando comparadas às amostras coletadas em seus respectivos rios à montante (Martin *et al.*, 1987; Zwolsman *et al.*, 1996). A análise de variância mostrou que, com exceção da matéria orgânica e do níquel, todos os elementos restantes analisados (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) além do MPS mostraram diferenças significativas a 5% entre as estações de amostragem e dentro das mesmas.

A distribuição de metais na fração particulada nos estuários geralmente reflete a mistura dos materiais fonte (oceano e rio). Assim, uma redução das concentrações das substâncias químicas em direção ao oceano é freqüentemente observada de acordo com a mistura de partículas fluviais contaminadas com partículas marinhas menos contaminadas (Turner & Millward, 2002). Também se pode argumentar como uma causa da diminuição da concentração dos metais no MPS os processos de dessorção e troca iônica (Hanor & Chan, 1977; Zwolsman & van Eck, 1999).

Com exceção do Ba e Zn, todos os elementos restantes analisados estão em concentrações abaixo daquelas encontradas no MPS em estuários em outras partes do mundo (Tabela 4). Por outro lado, os valores de Ba e Zn estão bem elevados quando comparados com outros estuários industrializados. Pela análise realizada não se pode dizer se a origem de ambos os elementos é antrópica ou natural, sendo que esta última vai depender da velocidade com a qual ocorre o intemperismo e do tipo de rocha do embasamento. Por outro lado pode-se sugerir, apesar da pequena amostragem, que as origens do Ba e Zn não estejam ligadas às atividades de carcinicultura, já que a estação 1 (rio), sem apresentar influência direta dos efluentes de carcinicultura, também apresentou altas concentrações destes elementos. Altas concentrações de Ba geralmente estão relacionadas a campos de petróleo (Hem, 1985), porém não existe a presença desta atividade na bacia do Rio Curimataú. Uma hipótese seria a de que as elevadas concentrações de Ba no MPS podem estar relacionadas às inúmeras ocorrências de barita ($BaSO_4$), que se encontram na bacia hidrográfica do Rio Curimataú, localizadas no Complexo Serrinha-Pedro Velho próximas aos municípios de Barra de Santa Rosa e Cuité na porção nordeste do Estado da Paraíba (Santos

et al., 2002).

Quanto ao Zn, devido a sua ampla aplicação na indústria, ele apresenta facilidade em se espalhar pelo ambiente. Porém no momento não é possível saber qual a sua origem, sendo que futuras pesquisas direcionadas a essas questões seriam de interesse para a região. Uma evidência de que os altos teores de Zn no MPS estão atingindo a biota foi apontada por Silva *et al.* (2003), que utilizou ostras para realizar biomonitoramento da contaminação de metais traços no estuário de Curimataú, e encontrou concentrações de Zn acima dos limites recomendados pela saúde pública.

CONCLUSÕES

A origem das elevadas concentrações de bário e zinco deve ser investigada mais a fundo. Como as águas da bacia do Rio Curimataú são usadas para abastecimento da população, sugere-se um maior detalhamento das concentrações de ambos os elementos nesta bacia. Em altas concentrações o bário pode causar problemas de saúde, como vasoconstrição, convulsões e paralisia seguidas por estímulo do sistema nervoso central. Dependendo da dose e da solubilidade do sal de Ba, pode ocorrer morte em dias ou mesmo horas (W.H.O., 1996).

Já o zinco é considerado um elemento essencial no metabolismo de plantas e animais, incluindo o ser humano. Deficiências nutricionais de Zn em seres humanos têm sido relatadas em grande número de países. No entanto, em altas concentrações esse elemento pode levar a uma intoxicação aguda, sendo os sintomas mais freqüentes vômito, febre, náuseas, cólicas abdominais e diarreia (W.H.O., 1996).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos projetos FNMA-09/00 (Fundo Nacional do Meio Ambiente) e PETRORISCO ("Monitoramento Ambiental de áreas de risco a derramamento de petróleo e seus derivados" da Rede Cooperativa Norte-

Nordeste em Monitoramento Ambiental de Áreas sob Influência da Indústria Petrolífera - REDE 05-PETROMAR, CTPETRO-FINEP/PETROBRAS/CNPq), pelos recursos disponibilizados, imprescindíveis para a realização deste trabalho, e à CAPES pela bolsa de doutorado concedida ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, G.P.; SALOMON, J.C.; BASSOULLET, P.; DU PENHOAT, Y.; DE GRANDPRE, C. (1980). Effects of tides on mixing and suspended sediment transport in macrotidal estuaries. *Sedimentary Geology*, **26**: 69-90.
- BARBOSA, J.A.; SOUZA, E.M.; LIMA FILHO, M.F.; NEUMANN, V.H. (2003). A estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. *Estudos Geológicos*, **13**: 89-108.
- BEGON, M.; TOWNSEND, C.R.; HARPER, J.L. (2006). *Ecology: from individuals to ecosystems*. 4th ed. Oxford, Blackwell Publishing. 738 p.
- BITTENCOURT, A.C.S.P.; MARTIN, L.; DOMINGUEZ, J.M.L.; SILVA, I.R.; SOUSA, D.L. (2002). A significant longshore transport divergence zone at the Northeastern Brazilian coast: implications on coastal Quaternary evolution. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **74**(3): 505-518.
- BRASIL. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. (1981). Secretaria-Geral. Projeto RADAMBRASIL. Folhas 24/25 Jaguaribe/Natal; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro. 744p.
- CARVALHO, C.E.V.; SALOMÃO, M.S.M.B.; MOLISANI, M.M.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. (2002). Contribution of a medium-sized tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. *The Science of the Total Environment*, **284**: 85-93.
- COFFEY, M.; DEHAIRS, F.; COLLETTE, O.; LUTHER, G.; CHURCH, T.; JICKELLS, T. (1997). The behaviour of dissolved barium in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **45**: 113-121.
- EISMA, D. (1993). *Suspended Matter in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin. 315 p.
- EMPARN. (2003). Boletins de precipitação – Estação Canguaretama. Séries 1911 a 2003. Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte.
- GARDOLINSKI, P.C.F.C.; PACKER, A.P.; ALMEIDA, C.R.; GINÉ, M.F. (2002). Determination of Cd, Pb, Zn and Cu in sediment compartments by sequential extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **13**(3):375-381.
- GIBBS, R. J.; TSHUDY, D. M.; KONWAR, L.; MARTIN, J.-M. (1989). Coagulation and transport of sediments in the Gironde Estuary. *Sedimentology*, **36**: 987-999.
- GILL, R. (1997). *Modern Analytical Geochemistry: an introduction to quantitative chemical analysis techniques for Earth, environmental and materials scientists*. Longman, Singapore. 329 p.
- HANOR, J.S. & CHAN, L.H. (1977). Non-conservative behaviour of barium during mixing of Mississippi River and Gulf of Mexico waters. *Earth and Planetary Science Letters*, **37**: 242-250.
- HATJE, V.; BIRCH, G.F.; HILL, D.M. (2001). Spatial and temporal variability of particulate trace metals in Port Jackson estuary, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf*

Geochimica Brasiliensis, 22(3) 189-200, 2008

- Science, 53: 63-77.
- HATJE, V. (2003). Particulate trace metal and major element distributions over consecutive tidal cycles in Port Jackson Estuary, Australia. *Environmental Geology*, **44**: 231-239.
- HEM, J.D. (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters. 3 ed., U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254. 263p.
- IBGE. (2000). Censo Demográfico 2000. Malha municipal digital do Brasil. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php).
- KRALIK, M. (1999). A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Applied Geochemistry*, **14**: 807-816.
- MARTIN, J.M.; NIREL, P.; THOMAS, A.J. (1987). Sequential extraction techniques: promises and problems. *Marine Chemistry*, **22**: 313-341.
- MIRANDA, L.B.; BÉRGAMO, A.L.; SILVA, C.A.S. (2006). Dynamics of a tropical estuary: Curimataú River, NE Brazil. *Journal of Coastal Research, Special Issue* **39**: 697-701.
- POSTMA, H. (1967). Sediment transport and sedimentation in the estuarine environment. In: Lauff, G.H. (ed.) *Estuaries*. American Association for the Advancement of Science, Washington. pp 158-179.
- SANTOS, E.J.; FERREIRA, C.A; SILVA JR., J.M.F. (2002). Geologia e recursos minerais do Estado da Paraíba. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. MME-SMM-CPRM-SRR. 234 p.
- SILVA, C.A.R.; RAINBOW, P.S.; SMITH, B.D. (2003). Biomonitoring of trace metal contamination in mangrove-lined Brazilian coastal systems using the oyster *Crassostrea rhizophorae*: comparative study of regions affected by oil, salt pond and shrimp farming activities. *Hydrobiologia*, **501**: 199-206.
- SOUZA, F.E.S. (2004). Evolução morfodinâmica da região de influência estuarina do Rio Curimataú/RN, com ênfase nas alterações do ambiente deposicional de manguezal e a integração de geodados em SIG. Tese de Doutorado (n. 6). Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal (RN), 150 p.
- TURNER, A. & MILLWARD, G.E. (2002). Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **55**: 857-883.
- VALE, C. & SUNDBY, B. (1987). Suspended sediment fluctuations in the Tagus estuary on semi-diurnal and fortnightly time scales. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **25**: 495-508.
- W.H.O. (1996). Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. 2 ed., v. 2. World Health Organization, Geneva.
- YEATS, P. A. & LORING, D.H. (1991). Dissolved and particulate metal distributions in the St. Lawrence Estuary. *Canadian Journal of Earth Science*, **28**: 729-742.
- ZWOLSMAN, J.J.G; VAN ECK, G.T.M.; BURGER, G. (1996). Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt estuary, South-west Netherlands. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **43**: 55-79.
- ZWOLSMAN, J.J.G & VAN ECK, G.T.M. (1999). Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, South-west Netherlands. *Marine Chemistry*, **66**: 91-111.