

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**ORIGEM, DISTRIBUIÇÃO E MOBILIDADE POTENCIAL
DE METAIS PESADOS EM AMBIENTE FLUVIAL
IMPACTADO POR CURTUMES**

MARIA LUCIA KOLOWSKI RODRIGUES

ORIENTADOR: Milton Luiz Laquintinie Formoso

BANCA EXAMINADORA:

**Prof. Dr. Luiz Henrique Ronchi (UNISINOS)
Profa. Dra. Maria Lidia Medeiros Vignol Lelarge (UFRGS)
Profa. Dra. Maria Teresa Monica Raya Rodriguez (UFRGS)
Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim (UNICAMP)**

**Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para obtenção do Título de
Doutor em Geociências.**

Porto Alegre – 2007

Com todo o amor,
para César, Otávio e Clarissa.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Milton Luiz Laquintinie Formoso, tanto pela orientação, comentários e cuidadosa revisão de todos os manuscritos, como também pelo exemplo de vitalidade e dedicação à ciência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por oportunizar o desenvolvimento desta tese de doutorado.

À Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (FEPAM) por viabilizar a realização deste estudo, através da disponibilização da infraestrutura necessária.

Ao Convênio FEPAM – FINEP/PADCT/CIAMB, pelo aporte de recursos técnicos e financeiros, no âmbito do projeto de pesquisa *Estratégias Ecotoxicológicas de Avaliação de Risco*.

Ao Programa de Pesquisas da FEPAM e em especial à sua coordenadora, Dra. Vera Maria Ferrão Vargas, por ter acreditado nesta proposta e possibilitado o seu desenvolvimento.

À Superintendência de Portos e Hidrovias (SPH) da Secretaria de Transportes do Estado do Rio Grande do Sul, pela disponibilização dos dados climatológicos da estação Barragem Rio Branco.

À Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), pelo repasse de dados hidrológicos do posto fluviométrico Costa do Cadeia.

À Agência Nacional de Águas (ANA), pelo envio de dados climatológicos da estação Porto Garibaldi.

À Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE), pela disponibilização de dados climatológicos da estação Usina Picada.

Ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS e especialmente ao Sr. Paulo Edson, pela realização das medições de vazão.

À Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), ao Centro de Ecologia do Instituto de Biociências da UFRGS e ao M. Sc. João Alberto Fabrício Filho (FEPAM), pelo apoio nas análises de enxofre total.

Aos Srs. Gilberto Santos e Renato Figueiras da Silva, do Centro de Estudos Costeiros e Oceânicos do Instituto de Geociências da UFRGS, por todas as informações prestadas durante as análises de granulometria, minerais pesados e argilominerais.

À M. Sc. Elisabeth Ibi Frimm Krieger (FEPAM), pelo material bibliográfico e por compartilhar sua experiência área de curtumes.

Ao M. Sc. Getúlio D. de Souza (FEPAM), pela coleta, identificação e orientação durante a abertura dos exemplares de peixes.

À Profa. Dra. Jandira Fachel do Departamento de Estatística da Faculdade de Matemática da UFRGS, pelo pronto apoio nas dúvidas sobre a análise estatística dos dados.

Ao Prof. Dr. Clésio Gianello e ao Quím. Daniel Scolmeister do Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS, pelo repasse da metodologia analítica de carbono orgânico.

À Eng. Agrôn. Eliana Sarmento, ao Geól. Glauco Duarte e ao Quím. José Ernesto Gonçalves de Castro (FEPAM), pelo acompanhamento na seleção dos pontos de coleta e reconhecimento da área de estudo.

À M.Sc. Lilian Waquil Ferraro (FEPAM) e ao Prof. Dr. Homero Bergamaschi (Faculdade de Agronomia da UFRGS), pelo material bibliográfico e sugestões recebidas durante a avaliação de dados climatológicos.

Novamente à Lilian e Eliana, pelo auxílio inestimável na elaboração dos mapas da área de estudo.

À Profa. Dra. Terezinha Guerra (Programa de Pós-Graduação em Ecologia da UFRGS) e ao M.Sc. Gilson Spanemberg, pela orientação durante a análise dos dados de vazão e descrição da geologia local.

Ao M.Sc. Sidnei Agra do Departamento de Recursos Hídricos da Secretaria Estadual do Meio Ambiente, pela revisão do capítulo sobre Hidrologia.

A todos os colegas do setor de amostragem da FEPAM que me acompanharam no processo de coleta de amostras. E em especial ao Castro, por todo o apoio logístico, e ao Cledion, pela solução dos mais variados problemas em campo, sempre na busca da melhor amostra possível.

Aos colegas do laboratório de metais da FEPAM Ângela, Celso, Jane e Maria Helena, pelo apoio na análise das amostras e por todo o esforço na superação de dificuldades. Sem esses dados de alta qualidade, seria impossível a elaboração de qualquer diagnóstico ambiental.

Aos bolsistas e estagiários Darlan, Suzi, Marta, Fabiana, Fabíola, Adriane, Luciana, Jovana e Heitor, que me acompanharam (e alegraram) nas várias fases do estudo.

À chefia da Divisão de Química e do Departamento de Laboratórios da FEPAM (Andréa, Maria Luiza e Iara), por todo o apoio, compreensão e fornecimento do tempo necessário para este processo de crescimento pessoal, evolução técnica e amadurecimento profissional.

Ao M.Sc. Matthew Lorber (USEPA), por ter me encorajado a publicar o primeiro artigo científico desta tese de doutorado, na área de análise de risco à saúde humana.

A todos os meus familiares e amigos. Principalmente à minha mãe Anilda e meu pai Romano, já falecido, fonte de toda a minha formação e percepção da natureza; aos meus sogros Ruth e Hélio, sempre presentes; à Tereza, pela infraestrutura doméstica; ao João Vicente pela amizade e companheirismo (e churrasco dos domingos, claro); a Otávio e Clarissa, por compartilharem as atenções da mãe com vários afazeres e se conduzirem tão bem como filhos, estudantes e futuros profissionais; à Maria Helena e César, que passaram por poucas e boas neste período, não só por me acompanharem de perto, mas também por outras contingências da vida. Não consigo expressar tudo aquilo o que gostaria de dizer ao César, mas fica a lembrança dos vinte e seis anos de convivência que completamos e a expectativa de todos os momentos que ainda teremos para compartilhar no futuro.

Resumo

Neste estudo, avaliou-se a ocorrência de metais pesados em ambiente fluvial sob influência de curtumes - a bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria (RS, Brasil), focalizando sua origem, distribuição e mobilidade potencial. Trimestralmente, entre julho/1999 e abril/2000, analisaram-se metais e parâmetros complementares em amostras de água e sedimento coletadas em dez locais. Após identificar os contaminantes e locais críticos (cromo e mercúrio, no trecho inferior do rio Feitoria), avaliaram-se também perfis sedimentares verticais e tecido muscular de peixes de fundo (Rineloricaria). As análises de água seguiram recomendações do *Standard Methods*, enquanto as demais basearam-se principalmente em métodos da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) ou Comunidade Européia, buscando prever a disponibilidade potencial dos metais. Utilizou-se estatística descritiva e multivariada na análise dos dados, visando sintetizar informações e subsidiar a futura elaboração de um atlas ambiental. Rastreou-se o risco potencial de danos crônicos não carcinogênicos à saúde humana por ingestão de água e peixes contaminados, conforme metodologia recomendada pela USEPA. A ocorrência de metais vinculou-se a contribuições naturais e antropogênicas, representadas principalmente pela intemperização de basaltos e atividades de curtumes. Influenciada pela proximidade dos curtumes e flutuações na vazão, a qualidade das águas diminuiu ao longo dos rios e no período de menor disponibilidade hídrica (janeiro). Os teores de metais nas águas obedeceram aos padrões da legislação brasileira, exceto para alumínio, ferro e eventualmente manganês. Considerando a ingestão de água em cenário hipotético de alta exposição aos metais estudados (água bruta, picos de contaminação, cromo na forma hexavalente), verificou-se uma potencial ausência do risco de efeitos adversos à saúde humana. Entretanto, a área sob maior influência de curtumes demonstrou considerável aumento desse risco, em comparação aos locais de referência. Nos sedimentos, as concentrações de alumínio, cobre, ferro, níquel, manganês, titânio e zinco pareceram refletir níveis basais, ao contrário de cromo e mercúrio, enriquecidos no trecho inferior da bacia. Além de condições de avançado intemperismo, os perfis sedimentares indicaram que as descargas de metais antropogênicos poderiam não estar restritas a atividades pretéritas. A partição dos metais nas fases geoquímicas dos sedimentos revelou maior mobilidade potencial do manganês em toda a bacia, seguido por cromo, na área de concentração de curtumes (predominantemente vinculado à fração oxidável). Ainda que em teores abaixo do recomendado pela Organização Mundial da Saúde (0,5 µg/g), observou-se

acúmulo de mercúrio nos peixes, indicando condições ambientais favoráveis à sua metilação. Para reduzir efeitos tóxicos crônicos não carcinogênicos à saúde humana por exposição ao mercúrio, um eventual consumo do peixe estudado deveria ser restrito a 32 g/dia no trecho contaminado. Mesmo não sendo detectado nos peixes, o considerável aumento do teor de cromo nos sedimentos do trecho inferior da bacia sugeriu possibilidade de ocorrerem localmente outros efeitos prejudiciais à biota aquática. Uma potencial mobilização do cromo retido nos sedimentos estaria vinculada às condições redox do meio, enquanto o enxofre poderia condicionar a biodisponibilidade do mercúrio. Estudos posteriores são necessários para melhor entendimento dos processos de mobilização e bioacumulação de metais na área de estudo, envolvendo organismos de diferentes níveis tróficos.

Palavras-chave: Água fluvial. Curtumes. Metais pesados. Peixes. Sedimento.

Abstract

This study evaluated the occurrence of heavy metals in a fluvial environment under the influence of tanneries – the Cadeia and Feitoria rivers watershed (RS, Brazil), phocusing their origin, distribution, and potential mobility. Every three months, between July 1999 and April 2000, selected heavy metals and ancillary parameters were analyzed in water and sediment samples taken at ten sites. After identifying the contaminants and sites of concern (chromium and mercury at the lower reach of Feitoria River), vertical sediment profiles and bottom-fish tissue (*Rineloricaria*) were also evaluated. Water analyses followed recommendations of the *Standard Methods*, while the remaining analyses were based mainly on methods from the Environmental Protection Agency of the United States (USEPA) and European Community, searching for estimating the potential availability of metals. Descriptive and multivariate statistics were applied to water and sediment data sets, in order to obtain a synthesis of the environmental diagnosis, and to support the elaboration of an environmental atlas. A risk assessment methodology recommended by USEPA was conducted at a screening level, in order to estimate the potential non-carcinogenic toxic effects to the human health arising from life-time consumption of contaminated water and fish. The results revealed that the heavy metals originate from natural and anthropogenic contributions, mainly resultant from the weathering of basalt rocks and tannery activities. The water quality decreased along both rivers, and during the dry period (January), showing the influence of tannery plants vicinity and flow variations. Except for iron, aluminum, and eventually manganese, heavy metal contents in water were generally in agreement with Brazilian standards. Despite considering the ingestion of water in a hypothetical scenario of high human exposure to the selected metals (untreated water, peaks of contamination, chromium in the hexavalent form), the risk screening indicated a potential absence of adverse toxicological health effects. However, in comparison to the reference sites, this risk considerably increased at the lower reach of Feitoria River, the most affected by tanneries. Concerning sediments, aluminum, copper, iron, nickel, manganese, titanium, and zinc concentrations appeared to reflect the base levels, in opposition to chromium and mercury, which were enriched in the lower part of the basin. The sediment profiles revealed an advanced weathering-stage, and also indicated that the anthropogenic discharges of heavy metals might not be strictly resultant from past activities. The partition of heavy metals among the sediment geochemical phases showed higher mobility of manganese along the basin, followed by chromium in the

area most affected by tanneries (predominantly associated to the oxidizable fraction). Although occurring in levels below the World Health Organization threshold for human consumption (0.5 µg/g), the accumulation of mercury in fish indicated that the prevailing environmental conditions could favor its methylation. Considering the methodology of risk assessment, an eventual consumption of the investigated fish should be restricted to 32 g/day at the lower reach of Feitoria River, in order to reduce the occurrence of non-carcinogenic toxic effects to the human health, arising from oral exposure to mercury. Although chromium was not detected in fish tissue, its considerable enrichment in sediments from the lower part of the basin indicated a potential occurrence of other hazardous effects on aquatic organisms. A potential mobilization of chromium from the contaminated sediments would be associated to the prevailing redox conditions, while the sulfur cycling could influence the bioavailability of mercury. Further research with organisms from distinct trophic levels is needed, in order to better understand the metal bioaccumulation processes that are taking place in the study area.

Keywords: Fish. Heavy metals. River water. Sediment. Tanneries.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Apresentação	14
1.2 Contaminação por metais pesados em ambientes fluviais	14
1.3 Contaminação ambiental associada à atividade de curtumes	23
1.4 Justificativa e objetivos do estudo	25
1.5 Área de estudo	27
1.5.1 Localização geográfica	27
1.5.2 Estrutura morfológica e uso do solo	28
1.5.3 Clima	30
1.5.4 Geologia	31
1.5.5 Solos	35
2. HIDROLOGIA	37
2.1 Considerações iniciais	38
2.2 Materiais e métodos	38
2.2.1 Caracterização física da bacia hidrográfica	38
2.2.2 Caracterização da sazonalidade através do balanço hídrico climático	40
2.2.3 Caracterização do regime hidrológico	43
2.3 Resultados	47
2.3.1 Características físicas da bacia hidrográfica	47
2.3.2 Caracterização da sazonalidade e do regime hidrológico	49
2.3.3 Análise da variação do nível de água durante o período de estudo	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1 Seleção dos pontos de coleta	61
3.2 Coleta de amostras e medição de variáveis em campo	66
3.2.1 Água	66
3.2.2 Sedimento superficial	66
3.2.3 Perfil sedimentar	67
3.2.4 Peixes	67
3.2.5 Vazão e leitura do nível de água	68

3.3	Preparação das amostras	68
3.3.1	Água	68
3.3.2	Sedimento superficial	69
3.3.3	Perfil sedimentar	69
3.3.4	Peixes	70
3.4	Análise das amostras	70
3.4.1	Água	70
3.4.2	Sedimento superficial	72
3.4.3	Peixes	80
3.4.4	Perfil sedimentar	81
3.5	Controle de qualidade das análises de metais pesados	83
3.6	Análise dos dados	85
3.6.1	Elaboração dos bancos de dados	85
3.6.2	Aplicação de estatística descritiva	85
3.6.3	Aplicação de estatística multivariada	86
3.6.4	Aplicação de índices de poluição do sedimento	89
3.6.5	Mapeamento dos resultados de acordo com o grau de contaminação das águas e sedimentos	91
3.6.6	Avaliação de risco toxicológico	92
3.7	Dados complementares	94
3.7.1	Avaliação de parâmetros físicos e químicos nas amostras de água	94
3.7.2	Avaliação de metais pesados em efluentes de curtumes	95
4.	RESULTADOS	96
4.1	Artigo científico 1: Metal contamination of stream waters under the impact of tanneries	97
4.2	Artigo científico 2: Exposure to selected heavy metals through water ingestion in an area under the influence of tanneries	129
4.3	Artigo científico 3: Heavy metals in recent sediments and bottom-fish under the influence of tanneries in South Brazil	142
4.4	Artigo científico 4: Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediments affected by tannery activities	164
4.5	Artigo científico 5: Avaliação textural, mineralógica e de metais pesados em	

perfis verticais de sedimentos fluviais impactados por curtumes	183
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E PERSPECTIVA DE ESTUDOS	
FUTUROS	213
5.1 Discussão dos resultados de acordo com os objetivos propostos	214
5.2 Considerações finais e perspectivas de futuros estudos	228
Referências bibliográficas	230
Anexos	243

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

No presente estudo, organizado em cinco capítulos, avaliou-se a ocorrência de metais pesados em ambiente fluvial sob influência da atividade de curtumes - a bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria (RS, Brasil), focalizando sua origem, distribuição e mobilidade potencial.

O Capítulo 1 apresenta uma introdução ao assunto, os objetivos propostos e a descrição da área de estudo. O Capítulo 2 trata dos aspectos hidrológicos da região, englobando as metodologias utilizadas na abordagem do tema e os correspondentes resultados. O Capítulo 3 descreve os métodos de coleta de amostras, análises físico-químicas e tratamento estatístico de dados, que foram empregados ao longo do trabalho. O Capítulo 4 apresenta os resultados do estudo, na forma de cinco artigos científicos. O primeiro contém o diagnóstico de qualidade das águas e foi aceito para publicação na revista *Pesquisas em Geociências*. O segundo aborda o risco local de exposição humana por ingestão de água contendo metais pesados e foi publicado em dezembro de 2005, na revista *Environmental Geochemistry and Health*. Os demais manuscritos versam sobre a qualidade dos sedimentos e abrangem os seguintes temas: contaminação dos depósitos superficiais e disponibilidade de metais pesados para peixes de fundo (publicado em outubro de 2006, na revista *Water, Air, & Soil Pollution*), distribuição de metais pesados nas diferentes fases geoquímicas dos sedimentos superficiais (publicado em janeiro de 2006, na mesma revista) e caracterização de perfis sedimentares verticais (submetido à revista *Pesquisas em Geociências*). Finalmente, o Capítulo 5 contém uma discussão geral dos resultados e aborda as perspectivas de futuros estudos.

1.2 Contaminação por metais pesados em ambientes fluviais

O uso dos metais e seus compostos tem desempenhado um papel essencial na história da humanidade, avançando em permanente sintonia com a sucessão de conquistas tecnológicas. Ao longo do tempo, contudo, o processamento dos metais tem gerado um acúmulo de resíduos potencialmente tóxicos no meio ambiente, o que representa uma grande preocupação em termos de risco ecológico e humano. Existem crescentes evidências de alteração no ciclo biogeoquímico desses elementos, com conseqüências a longo prazo ainda desconhecidas (NRIAGU, 1988). Os efeitos mais

prejudiciais desse desequilíbrio referem-se à acumulação nos sistemas biológicos, desde as formas mais rudimentares de desenvolvimento até o topo da cadeia alimentar (DE GROOT e ALLERSMA, 1975; ECOLOGY, 1997; USEPA, 1997; USEPA, 2000).

Os metais são componentes naturais da crosta terrestre e dos seres vivos. Quando lançados no meio aquático, os metais liberados pela atividade humana somam-se aos de origem natural, podendo causar efeitos adversos nos organismos. Alguns, como cobre, cromo, ferro, manganês e zinco são essenciais, enquanto outros, como mercúrio, chumbo e cádmio, não têm função biológica definida, são altamente tóxicos e podem apresentar ação mutagênica, carcinogênica ou teratogênica. Mesmo os elementos essenciais, quando presentes em grandes concentrações, podem causar intoxicações crônicas e agudas (TSALEV e ZAPRIANOV, 1983; ESTEVES, 1988; SWEDISH EPA, 2001; USEPA, 2004-a; ATSDR, 2005).

Consideram-se como *metais pesados* todos aqueles elementos com massa atômica maior que a do ferro (55,8 g/mol) ou densidade superior a 5,0 g/cm³ (PIERZYNSKI *et al.*, 2000). Essa categoria engloba um grande número de elementos, mas apenas alguns deles apresentam relevância no contexto da poluição ambiental, como cádmio, cromo, cobalto, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, estanho, vanádio, zinco e arsênio. Outros metais pesados raramente ocorrem em concentrações suficientemente elevadas para causarem efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (SWEDISH EPA, 2001). Embora muito utilizado, o termo metal pesado não tem fundamento físico-químico, visto que alguns elementos considerados como tal nem sequer são metais, como arsênio e selênio, mas estão incluídos no rol dos metais pesados devido ao alto potencial de toxicidade (ESTEVES, 1988). A rigor, a definição do termo pode excluir elementos como o cromo, com massa atômica igual a 52,0 g/mol, inferior à do ferro. Além disso, o termo metal pesado não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. O senso comum indica que os metais pesados são elementos associados com poluição e toxicidade, ou seja, que provocam danos ao meio ambiente e aos seres vivos, mas que também incluem alguns elementos que são essenciais quando presentes em baixas concentrações.

A ocorrência natural de metais pesados no meio ambiente depende dos tipos de minerais presentes e da ação do intemperismo sobre as rochas. Em geral, áreas dominadas por rochas naturalmente enriquecidas em metais refletem suas características em níveis também elevados nas águas e sedimentos dos corpos hídricos. A elaboração de diagnósticos sobre a contaminação por metais pesados nos cursos d'água envolve,

uma estimativa do nível basal destes elementos, que corresponde à sua abundância normal nos sistemas naturais (SPANEMBERG, 1999).

A formação de aglomerados urbanos e industriais tem gerado uma demanda crescente de água, tanto para abastecimento quanto para irrigação e lazer, tornando praticamente todas as atividades humanas cada vez mais dependentes dos recursos hídricos. Paralelamente, o lançamento de despejos urbanos, industriais, agrícolas e de atividades de mineração tem modificado drasticamente as características das águas continentais (ESTEVES, 1988). Os efeitos adversos da introdução de substâncias tóxicas nas águas superficiais manifestam-se nos diferentes compartimentos dos sistemas aquáticos, impactando a biota e podendo atingir as populações humanas. Para assegurar a qualidade dos recursos hídricos, os diagnósticos ambientais, obtidos através do monitoramento de parâmetros físico-químicos (entre eles o teor de metais pesados) são uma ferramenta essencial no gerenciamento de bacias hidrográficas, dentro de um conceito de desenvolvimento sustentado (ELY, 1992).

Em muitos casos, o monitoramento da qualidade das águas tem se limitado a um enfoque descritivo dos teores de poluentes, em geral sob a perspectiva da potabilidade da água e da caracterização do estado de contaminação ambiental (HATJE, 1996). Entretanto, a compreensão do regime hidrológico também é fundamental em qualquer estudo de impacto ambiental, sobretudo para a definição dos períodos de superávit e déficit hídrico, que normalmente controlam as taxas de diluição e concentração dos poluentes (LAYBAUER, 1995). Em todos os sistemas aquáticos, o comportamento dos metais pesados está vinculado ao movimento da água. Nas águas correntes, porém, a influência dos fatores hidrodinâmicos é bastante acentuada, tornando o estudo dos metais ainda mais complexo, pois, além dos processos químicos e biológicos envolvidos, esses elementos ainda são transportados fisicamente no sentido de jusante (HART e HINES, 1995).

A composição química das águas interiores resulta de diferentes fatores ambientais que operam simultaneamente, como composição de rochas e solos, condições climáticas, morfologia, fauna e flora, tempo e, em escala crescente, influência antrópica (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981). Considerando as espécies presentes na água, os íons livres ou hidratados representam as formas metálicas mais disponíveis aos organismos, em comparação com as formas particuladas, complexadas ou queladas. Por outro lado, processos físicos e químicos como adsorção, filtração, sedimentação,

complexação e reações redox podem agir como barreiras parciais ou quase completas à migração dos metais ao longo de sua rota até o homem (FÖRSTNER, 1989).

O teor total de metais nas águas fluviais em geral é analisado em monitoramentos de rotina, cujo objetivo é comparar os resultados com padrões de qualidade, estimar descargas ou avaliar a necessidade de medidas corretivas em determinado local. O conhecimento do teor total de metais também é importante para a avaliação de níveis basais e como valor de referência no cálculo de balanços de massa, durante o desenvolvimento de estudos de especiação que envolvam fracionamento das amostras. Apesar de útil, a avaliação do teor total pode ter um valor limitado, pois, de acordo com a espécie, o destino e os efeitos de determinado metal podem ser significativamente alterados (SALBU e STEINNES, 1995; HART e HINES, 1995).

Na avaliação da forma de transporte e da biodisponibilidade potencial dos metais no meio aquático, é importante distinguir a fração dissolvida nas águas daquela associada ao material particulado em suspensão. As partículas em suspensão são representadas por uma combinação de materiais inorgânicos e orgânicos. Os constituintes minerais importantes incluem óxidos e hidróxidos metálicos (amorfo ou cristalinos), argilominerais e carbonatos metálicos. Os materiais orgânicos são representados por ácidos húmicos e fúlvicos, além de matéria orgânica detritica com dimensões coloidais e células vivas (bactérias e algas). Devido à elevada área superficial, as partículas em suspensão são as principais carreadoras de metais nos sistemas fluviais (LECKIE, 1986; CARVALHO *et al.*, 1999).

A interação entre terra e água caracteriza-se pela transferência para o sistema aquático de material terrestre derivado do intemperismo e da erosão. Esse material é transportado, selecionado e depositado de acordo com suas propriedades texturais e as características físicas da via de transporte. As partículas com granulometria fina, que sedimentam em áreas de menor energia, são conhecidas por sua capacidade de adsorverem traços metálicos e compostos orgânicos relativamente insolúveis (THOMAS e FRANK, 1987; FÖRSTNER, 1989).

Os sedimentos podem ser definidos como misturas complexas, compostas de quatro componentes principais: silicatos (principalmente na forma de quartzo), argilominerais, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (RAMAMOORTHY e RUST, 1978). Os sedimentos contaminados correspondem a solos, areia, matéria orgânica ou minerais que se acumulam no fundo de um corpo hídrico e contêm componentes tóxicos ou perigosos, que podem afetar negativamente a

saúde humana ou ambiental. Podem ser arrastados por águas superficiais, depositados a partir do ar ou gerados por decomposição ou formação de minerais. Os sedimentos contaminados também podem ser considerados como aqueles que contêm substâncias químicas em excesso, comparativamente a critérios de qualidade apropriados, sejam geoquímicos, toxicológicos ou estabelecidos por lei, ou ainda que constituam uma ameaça potencial à saúde humana e ao meio ambiente. Os agentes tóxicos presentes nos sedimentos são originários do lançamento de rejeitos industriais e esgotos domésticos, escoamento superficial, chorume, poluentes presentes na água da chuva e em águas subterrâneas, deposição de material particulado aéreo e descargas de águas superficiais, além das fontes naturais (USEPA, 1998).

O diagnóstico da qualidade dos sedimentos fluviais representa uma importante ferramenta para a avaliação do impacto ambiental sofrido por uma bacia hidrográfica ao longo do tempo. Os sedimentos integram todas as contribuições antropogênicas e permitem reconstituir o histórico de contaminação por agentes tóxicos de natureza conservativa. No meio aquático, o sedimento representa o principal compartimento de acumulação, reprocessamento e transferência de metais, ocorrendo, através da interface com a água, um contínuo processo de imobilização e remobilização desses elementos. Ainda que tenha cessado a descarga de poluentes e significativas melhorias tenham ocorrido na qualidade da água, o sedimento contaminado permanece como fonte contínua de risco aos organismos, devido à possibilidade de remobilização dos metais por ação microbiana ou alterações físico-químicas do meio circundante. Além de fornecerem *habitat*, alimentação e áreas de desenvolvimento para muitos organismos, os sedimentos são importantes indicadores das condições naturais da região, através de sua composição química, mineralógica e textural (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981). Segundo Chester e Voutsinou (1981), os sedimentos constituem um importante reservatório para os metais pesados antropogênicos que são lançados nos ambientes fluviais. Em muitos casos, as emissões podem ser de tal intensidade, que acabam por imprimir uma assinatura da fonte nos depósitos de fundo. Assim, a avaliação do teor de metais nos sedimentos e de sua distribuição espacial desempenha importante papel na identificação de fontes poluidoras.

De acordo com FÖRSTNER e SCHOER (1984), a avaliação de fontes poluidoras e dos efeitos ambientais da incorporação de metais pesados aos sedimentos fluviais deve considerar, primordialmente, a fração com maior mobilidade potencial destes elementos, ligada aos sedimentos na forma adsorvida, precipitada, coprecipitada

e complexada com a matéria orgânica. Geralmente, esta parcela não demonstra associação com o tipo de rocha que origina o sedimento, fornecendo informações sobre os metais mais fracamente ligados, provenientes de águas afetadas pela atividade humana (AGEMIAN e CHAU, 1976).

A partir dos sedimentos, os metais potencialmente disponíveis para a biota podem ser liberados por atividade microbiana, formação de complexos e mudanças nos vários fatores físico-químicos que afetam o meio, como pH, salinidade e potencial redox (TESSIER *et al.*, 1979; CALMANO *et al.*, 1986). Após a incorporação biológica, os elementos-traço podem retornar à forma dissolvida, através da metabolização, excreção e decomposição microbiana dos detritos orgânicos, completando o ciclo destes elementos (RAND e PETROCELLI, 1985).

A biodisponibilidade e a toxicidade dos metais presentes nos sedimentos são controladas pela forma do elemento e associações com seus suportes geoquímicos potenciais (óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, argilominerais, matéria orgânica), mas a determinação das diferentes espécies é uma tarefa complexa e de difícil realização. Historicamente, a análise da distribuição de metais entre as fases geoquímicas dos sedimentos envolveu procedimentos definidos operacionalmente, com emprego de extrações seletivas, através de um único (AGEMIAN e CHAU, 1976; MALO, 1977; CHESTER e VOUTSINO, 1981; FISZMAN *et al.*, 1984) ou de múltiplos reagentes (TESSIER *et al.*, 1979; TACK e VERLOO, 1995; QUEVAUVILLER *et al.*, 1996).

Os sedimentos de fundo são naturalmente variáveis, pois suas características físicas e químicas se alteram horizontalmente, ao longo do corpo d'água, e também verticalmente, à medida que se aprofundam as camadas de deposição. Para viabilizar a interpretação dos dados, o estudo dos sedimentos deve envolver a análise de diferentes subgrupos com a maior homogeneidade possível. Os sedimentos com granulometria fina (<63 µm) representam um grupo particularmente importante no processo de avaliação da qualidade ambiental. Devido às características peculiares, que favorecem diferentes processos de sorção e troca iônica, os sedimentos com textura silto-argilosa apresentam maior capacidade de acumulação de metais. Além disso, propiciam condições para o desenvolvimento de grande parte da comunidade bentônica, suprindo a alimentação dos organismos, através da matéria orgânica associada ao particulado fino. Outros fatores também contribuem para a heterogeneidade dos sedimentos, como a distância de fontes poluidoras, a batimetria do corpo d'água e as

condições de ressuspensão, transporte e acúmulo em novas áreas deposicionais (MUDROCH e AZCUE, 1995).

Existem duas zonas de interesse primordial no estudo de sedimentos contaminados: a camada superficial (até 10-15 cm) e as camadas mais profundas. A amostragem da camada superior indica a distribuição horizontal dos poluentes, considerando uma deposição mais recente, ao passo que o perfil sedimentar permite, teoricamente, acompanhar a evolução da contaminação ao longo do tempo. O perfil típico dos metais ao longo de um testemunho mostra uma redução exponencial da concentração com o aumento da profundidade, até um patamar estável, correspondente ao *background* geoquímico (MUDROCH e AZCUE, 1995).

Os sedimentos representam tanto um local de deposição como uma fonte potencial de poluentes para os sistemas aquáticos. Quando dragados e dispostos no solo podem também afetar a qualidade da água subterrânea e de produtos agrícolas. Os contaminantes não necessariamente permanecem imobilizados nos sedimentos, mas podem ser reciclados por agentes químicos e biológicos presentes tanto no compartimento sedimentar como na coluna d'água. A bioacumulação e as transferências na cadeia alimentar podem ser fortemente afetadas pela proporção dos poluentes associados aos sedimentos. Os organismos bentônicos, em particular, têm contato direto com o sedimento, sendo que o grau de contaminação neste compartimento pode exercer um impacto muito superior à sua sobrevivência do que aquele oferecido pela poluição das águas. Os sedimentos refletem as condições biológicas, químicas e físicas de um corpo d'água (FÖRSTNER, 1989).

Segundo USEPA (2004-b), os problemas inerentes à contaminação dos sedimentos não necessariamente estão conectados a uma baixa qualidade da água. A capacidade dos sedimentos em reter substâncias tóxicas ao longo do tempo viabiliza a ocorrência de cenários em que os mesmos permanecem contaminados, enquanto a coluna d'água se apresenta em conformidade com os padrões de qualidade recomendados. A distribuição de contaminantes químicos nos sedimentos depende não apenas das fontes locais de contribuição, presentes e passadas, mas também de processos antropogênicos que redistribuem os depósitos contaminados.

A análise das propriedades físicas dos sedimentos, como a distribuição granulométrica, permite identificar áreas onde mais provavelmente ocorre erosão ou deposição de partículas. Em ambientes de erosão, o sedimento de fundo consiste, em

geral, de areia grossa ou cascalho, havendo menor probabilidade de contaminação por metais pesados (USEPA, 2004-b).

Os seres humanos, os organismos aquáticos e a vida silvestre estão expostos aos sedimentos contaminados através da camada ativa, correspondente à porção superficial dos depósitos. A liberação de contaminantes ocorre a partir dos sedimentos que estão em contato com a água (USEPA, 2004-b).

O dano causado a receptores ecológicos e à saúde humana devido à contaminação dos sedimentos impõe um elevado custo à sociedade. Os ecossistemas aquáticos podem sofrer prejuízos irreparáveis, como a ocorrência de doenças em organismos mais sensíveis, a perda de espécies e mesmo o desaparecimento de comunidades inteiras (redução da biodiversidade). Os metais pesados presentes nos sedimentos podem ser repassados para peixes, pássaros e mamíferos, até se acumularem em níveis potencialmente tóxicos, cujos efeitos nos organismos envolvem danos reprodutivos e de desenvolvimento, dentre outros. O comprometimento da cadeia alimentar pode induzir efeitos adversos a longo prazo sobre a saúde humana, como câncer, distúrbios neurológicos e deficiências no aprendizado. Adicionalmente, podem ocorrer danos ambientais de ordem estética, como alteração da paisagem, odores indesejáveis e perda de locais de recreação (USEPA, 1998).

Ainda que a contaminação dos sedimentos seja reconhecidamente um dos mais sérios problemas ambientais da atualidade, pouco sucesso tem sido alcançado no gerenciamento de soluções. Uma das razões é a dificuldade no estabelecimento de padrões de qualidade para determinar os níveis de poluentes nos sedimentos que podem causar efeitos adversos, em condições ambientais específicas. Em geral, os problemas são detectados através de observações em campo sobre os efeitos na vida aquática, como a presença de espécies tolerantes à poluição, a ocorrência de doenças em peixes ou a ausência de certos organismos bentônicos. Os bioensaios também são utilizados para caracterizar condições de comprometimento local dos sedimentos (USEPA, 1998).

Os custos de recuperação de sedimentos contaminados também servem para agravar o problema. Não apenas são necessárias técnicas de dragagem especializadas e locais adequados de disposição, como operações de remoção de água e tratamento dos sedimentos, previamente à destinação final. Muitas vezes, os sedimentos superficiais podem encobrir camadas com alto grau de contaminação pretérita e proveniente de diferentes fontes, o que torna ainda mais complexa a atribuição de responsabilidades no custeio da remediação (USEPA, 1998)

Existe hoje um consenso de que as abordagens mais promissoras para explicar o comportamento dos metais pesados em ambientes fluviais são aquelas que mais completamente integram as componentes físicas, químicas e biológicas do sistema como um todo (HART e HINES, 1995). A análise dos dados resultantes do monitoramento de múltiplas variáveis em diferentes compartimentos ambientais requer o emprego de metodologias estatísticas que auxiliem no reconhecimento de tendências espaço-temporais e na elaboração de diagnósticos consistentes. A identificação de associações entre as variáveis investigadas pode indicar uma origem comum para os elementos avaliados e, assim, facilitar a identificação de fontes potenciais de contribuição, sejam elas naturais ou antrópicas (RODRIGUES e RAYA-RODRIGUEZ, 2003; RODRIGUES *et al.*, 2003-a; RODRIGUES *et al.*, 2003-b). O emprego de metodologias adequadas para sobrepor e compreender as informações obtidas com a avaliação simultânea de diversas matrizes ambientais, ao longo do período de estudo, constitui uma ferramenta indispensável no âmbito do gerenciamento ambiental, no sentido de orientar decisões e ações corretivas.

Ainda que a poluição ambiental não esteja disseminada em todo o Estado do Rio Grande do Sul, a concentração de aglomerados urbanos e industriais, bem como a ampla utilização de biocidas na agricultura, indicam um aumento da incidência de riscos à saúde humana e ecológicos em determinados locais. Contudo, ao longo do tempo, tem se observado a falta de uma abordagem uniforme para caracterizar esses riscos, com a identificação de populações expostas e áreas particularmente afetadas pela exposição a certos poluentes. No processo de gestão e regulamentação ambiental, conceitos como avaliação de risco e gerência de risco têm sido amplamente utilizados. Desde a década de 1980, a Organização Mundial da Saúde tem focado a importância de inserir nas avaliações dos impactos ambientais gerados por empreendimentos econômicos uma componente relacionada à saúde humana e outra vinculada à conservação do ambiente natural, com o objetivo de atingir as condições necessárias para um bem estar humano físico, mental e social, em conformidade com as intenções implícitas nos conceitos sobre desenvolvimento sustentável (BIDONE *et al.*, 2000).

Historicamente, a metodologia de análise do risco toxicológico teve por objetivo avaliar os riscos oferecidos por poluentes ambientais à saúde pública ou ao meio ambiente, como forma de priorizar atividades de gerenciamento de risco ou dar início a ações normativas. Segundo USEPA (1989), a análise do risco toxicológico potencial atua como modelo de integração entre os resultados obtidos em

monitoramentos e diagnósticos ambientais. Desta forma, pode ser utilizada como ferramenta orientadora nas tomadas de decisão no que diz respeito aos problemas de saúde humana e ecológicos que possam estar associados à depreciação do meio ambiente, através da introdução de substâncias tóxicas. O desenvolvimento de uma avaliação de risco, nos moldes propostos pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA), envolve uma abordagem multidisciplinar e tem como produto uma estimativa numérica das conseqüências da exposição a um agente físico ou químico sobre a saúde pública e ambiental (USEPA, 1989).

Outra ferramenta bastante valiosa, principalmente para a divulgação dos diagnósticos ambientais, é o mapeamento das informações obtidas na avaliação dos dados físicos, químicos e biológicos. A visualização espacial dos resultados facilita a interpretação e o reconhecimento das associações existentes entre os diferentes conjuntos de dados, permitindo uma melhor avaliação do grau e da extensão da contaminação ambiental. Adicionalmente, pode ser bastante útil na avaliação de alternativas viáveis para a recuperação de áreas degradadas (USEPA, 2004-b). As abordagens metodológicas que permitem mapear a contaminação de uma forma quantitativa fornecem uma privilegiada visão da extensão e da variabilidade das zonas de contaminação e embasam o estabelecimento de locais prioritários dentro da área de interesse (USEPA, 2004-b).

1.3 Contaminação ambiental associada à atividade de curtumes

As indústrias de couros e peles, um dos ramos produtivos com maior potencial poluidor, correspondem, juntamente com o setor calçadista, à atividade industrial predominante no Estado do Rio Grande do Sul. Durante décadas, consideráveis volumes de efluentes líquidos das empresas de couros e peles, com elevada carga poluidora orgânica e inorgânica, foram lançados *in natura* nos rios do Estado, sendo os resíduos sólidos depositados diretamente no solo, geralmente nas margens dos rios ou em áreas consideradas improdutivas, como terrenos alagadiços (KRIEGER, 2000). Mesmo que a criação de leis específicas e o melhor controle dos efluentes industriais tenham contribuído para reduzir a emissão de poluentes, muitos compostos tóxicos originários dos curtumes ainda estão presentes nas águas e sedimentos, constituindo um risco potencial ao meio ambiente, com impacto direto ou cumulativo sobre a vida aquática e, em última instância, sobre a saúde humana.

O processo de fabricação de couro consiste no tratamento da pele bruta em banhos sucessivos, de diferentes composições químicas, com o objetivo de remover materiais indesejáveis, evitar a putrefação e obter as propriedades características do couro (JORDÃO *et al.*, 1997). A mais conhecida interação do cromo com as proteínas ocorre neste processo, com a formação de um complexo polinuclear de Cr(III). O mecanismo químico da reação de curtimento ainda não é bem compreendido, mas provavelmente envolva coordenação do cromo a grupos carbonila de fibras de colágeno. O resultado é um extensivo reticulado destas fibrilas, intermediado pelo cromo trivalente. O curtimento ao cromo resulta na saturação quase total das proteínas com o metal, sendo que diversos couros têm concentrações finais de cromo entre 4 e 6% (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1974).

Nos primórdios da utilização do cromo como curtente, o processo era realizado em dois banhos – o primeiro com solução ácida de dicromato de sódio e o segundo com solução de tiosulfato de sódio, para promover a redução do metal à forma trivalente, efetiva no curtimento. Atualmente, os processos produtivos buscam eliminar o uso do Cr(VI) tóxico, empregando sais do metal já na forma trivalente, como o sulfato monobásico de Cr(III) (MK QUÍMICA DO BRASIL, 2002).

A poluição gerada nos curtumes é originária das próprias peles e dos produtos químicos incompletamente absorvidos durante o curtimento. Várias substâncias químicas podem ser adicionadas às peles até a sua transformação em couro, estando presentes nos principais rejeitos dos curtumes. Segundo Schünemann *et al.* (1983), a mistura das águas residuárias resultante das etapas do curtimento apresenta características peculiares, como presença de substâncias potencialmente tóxicas (metais pesados, cal e sulfetos), alteração de pH, grande quantidade de material orgânico (elevada DBO), alto teor de sólidos em suspensão, dureza, salinidade e DQO elevadas. O cromo trivalente, geralmente empregado no curtimento na forma de sulfato básico, precipita como hidróxido nos efluentes do tratamento primário, sendo concentrado no lodo e no material suspenso das águas residuárias de curtumes. Outros metais podem poluir os recursos hídricos em áreas impactadas por curtumes, como resultado de um indevido uso no passado, por adição durante o processo de tratamento das peles ou por contaminação de matérias-primas.

O uso de sais de cromo como curtentes e sua possível toxicidade têm sido amplamente discutidos, em especial nas últimas três décadas (CARRÉ *et al.*, 1994; VALAORAS *et al.*, 1991; ARMIENTA *et al.*, 1996; ARMIENTA *et al.*, 2001;

ARAVINDHAM *et al.*, 2004). Também é grande a preocupação com a identificação do metal nos efluentes líquidos dos curtumes, nos resíduos sólidos depositados no meio ambiente e nos couros curtidos e acabados. Atualmente, a técnica de curtimento ao cromo é utilizada em mais de 80% da produção mundial de couros, sendo que, no Brasil, este número ultrapassa 90%. O amplo emprego do cromo ocorre em função das características conferidas ao couro, em relação aos demais curtentes, como elevada versatilidade, estabilidade à luz e ao calor, estabilidade hidrotérmica, resistência física superior, ciclos curtos de produção, boas propriedades tintoriais, maciez, elasticidade e baixa massa específica, dentre outras. Em vista disso, não se espera uma mudança deste panorama em um futuro próximo (MK QUÍMICA DO BRASIL, 2002), devendo ser estimuladas medidas que promovam um melhor entendimento e um controle mais eficaz das atividades potencialmente poluidoras envolvidas no processamento industrial de couros e peles. O preenchimento dessa lacuna contribuiria significativamente para um melhor gerenciamento ambiental, permitindo a adoção de medidas mais embasadas e realistas por parte das empresas e dos órgãos fiscalizadores.

1.4 Justificativa e objetivos do estudo

Estudos realizados pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (FEPAM), no âmbito do projeto de pesquisa *Métodos Analíticos de Avaliação Toxicológica para Controle da Qualidade Ambiental* (FEPAM/FINEP, 1997; RODRIGUES, 1997), demonstraram a contaminação por metais pesados nos sedimentos da foz do rio Cadeia, devido à atividade de curtumes instalados na região. A necessidade de avaliar o comportamento ambiental desses metais e seus possíveis efeitos tóxicos sobre a biota e a saúde humana determinou a realização de investigações adicionais no rio Cadeia e em seu principal afluente, o rio Feitoria, onde se concentra a maioria das indústrias de couros e peles da região. Essas atividades foram inseridas em um novo projeto de pesquisa multidisciplinar e interinstitucional, denominado *Estratégias Ecotoxicológicas de Avaliação de Risco* (FEPAM/FINEP, 2003), onde o módulo *Origem, Distribuição e Mobilidade Potencial de Metais Pesados na Bacia Hidrográfica dos Rios Cadeia e Feitoria* forneceu o suporte necessário para o desenvolvimento da presente tese de doutorado. Os objetivos contemplados neste estudo foram os seguintes:

- Levantamento de dados hidrológicos e caracterização dos aspectos sazonais da disponibilidade hídrica na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria.
- Avaliação do teor de metais pesados - cádmio, cobre, níquel, cromo, mercúrio, zinco, alumínio, ferro, manganês e titânio, nas águas e sedimentos superficiais dos rios Cadeia e Feitoria.
- Avaliação da distribuição espacial e temporal dos elementos selecionados, considerando os pontos de coleta de água e sedimento superficial e o período de realização do estudo.
- Investigação das fontes potenciais de metais pesados - naturais e antrópicas, através da análise de parâmetros complementares e da avaliação de associações entre variáveis.
- Investigação da potencial mobilidade e biodisponibilidade dos elementos investigados, através da avaliação de sua parcela dissolvida nas águas, da aplicação de extrações seletivas às amostras de sedimentos e da análise de peixes de fundo quanto ao teor acumulado dos metais identificados como críticos.
- Avaliação textural, mineralógica e geoquímica de perfis sedimentares verticais, buscando estimar valores de referência para os metais identificados como críticos.
- Rastreamento do risco potencial de exposição ecológica e humana aos metais críticos na área de estudo.
- Seleção de ferramentas simplificadas para expressão dos resultados, subsidiando a futura elaboração de um atlas ambiental, onde mapas de qualidade da água e do sedimento servirão para divulgar as informações de forma inteligível para o público em geral e integrada com estudos biológicos concomitantemente realizados.

1.5 Área de estudo

1.5.1 Localização geográfica

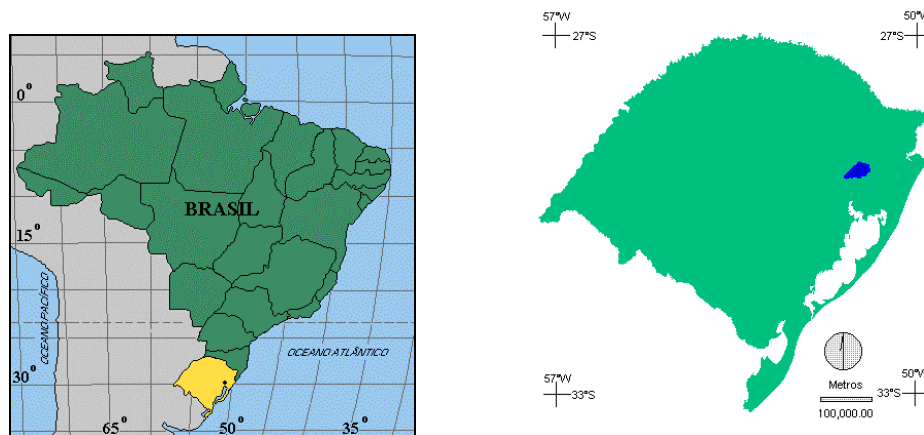
Os rios Cadeia e Feitoria, localizados sobre a encosta da Serra do Nordeste, no Estado do Rio Grande do Sul (MAPA 1), pertencem à bacia hidrográfica do rio Caí, um dos formadores do Lago Guaíba.

A área total da bacia dos rios Cadeia e Feitoria corresponde a aproximadamente 900 km² e abrange um total de 19 municípios (MAPA 2), total ou parcialmente inseridos nos limites de sua área de drenagem (FEPAM/FINEP, 2003).

Os seguintes municípios fazem parte da Encosta Inferior do Nordeste: Capela de Santana, Dois Irmãos, Estância Velha, Igrejinha, Ivoti, Lindolfo Collor, Linha Nova, Morro Reuter, Nova Hartz, Portão, Presidente Lucena, Santa Maria do Herval, São José do Hortêncio, São Sebastião do Caí, Sapiranga e Três Coroas, enquanto Canela, Nova Petrópolis e Picada Café situam-se na Encosta Superior (MAPA 2) (FEPAM/FINEP, 2003).

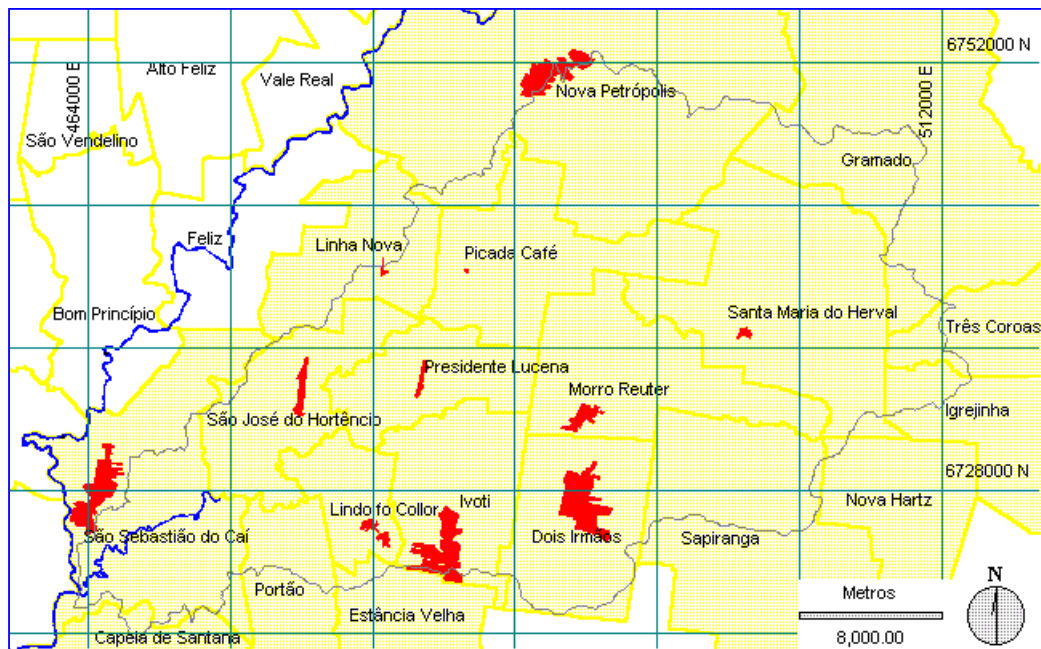
MAPA 1

Localização geográfica da bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria, no Estado do Rio Grande do Sul (RS)



FONTE: FEPAM/FINEP (2003)

MAPA 2
Municípios pertencentes à bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria



FONTE: FEPAM/FINEP (2003)

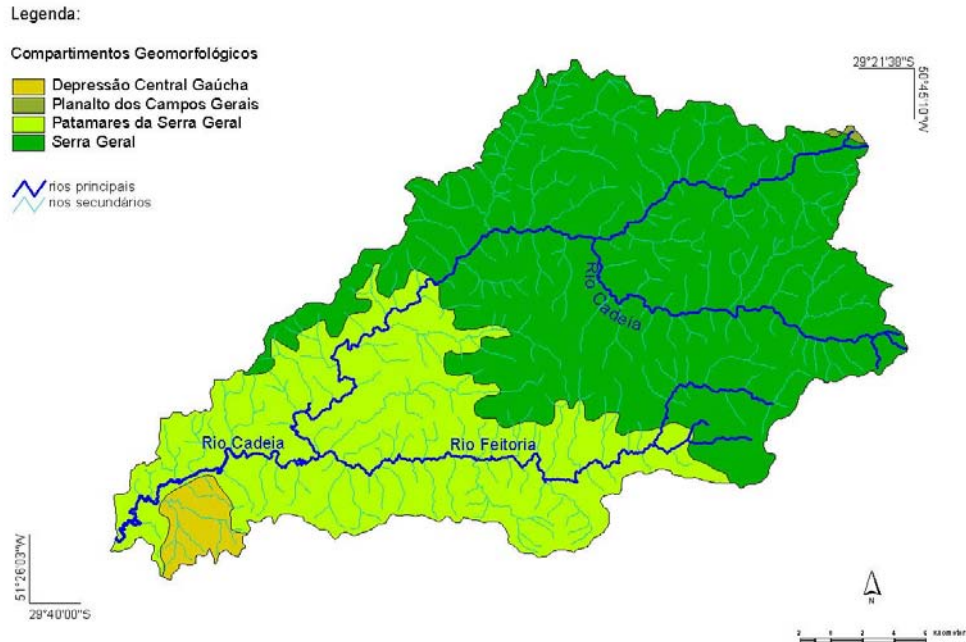
1.5.2 Estrutura morfológica e uso do solo

O relevo da bacia é bastante variado, ocorrendo regiões planas ou suavemente onduladas nas porções mais baixas, e regiões fortemente onduladas ou montanhosas nas encostas, em direção à porção mais elevada. As altitudes variam das cotas altimétricas de 800 m, na região do Planalto, até 10 m, nas proximidades da desembocadura do rio Cadeia, junto ao rio Caí (FEPAM/FINEP, 2003).

O MAPA 3 ilustra as quatro regiões geomorfológicas identificadas nos limites da bacia - Depressão Central Gaúcha, Patamares da Serra Geral e Serra Geral, além de uma reduzida parcela do Planalto dos Campos Gerais, praticamente sem expressão. A Serra Geral caracteriza-se por um relevo escarpado, de topografia acidentada, escalonada em patamares. As vertentes são abruptas e os topos em forma de cristas assimétricas ou isoladas, constituindo morros testemunhos. Os Patamares da Serra Geral apresentam-se com níveis mais acentuados de dissecação e aprofundamento dos vales fluviais (METROPLAN/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM, 1999).

MAPA 3

Mapa geomorfológico da bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria



FONTE: METROPLAN/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM (1999)

Quanto aos principais usos e cobertura do solo na região, a TAB. 1 apresenta a área ocupada, em valores absolutos (km²) e percentuais. Observa-se a predominância da cobertura vegetal nativa nos terrenos mais acidentados. A população distribui-se heterogeneamente nos limites da bacia, estimando-se que aproximadamente 35.000 pessoas vivam nas cidades e 25.000 habitem o meio rural. A região apresenta o minifúndio como base da estrutura fundiária, com mão-de-obra familiar ocupada com agricultura de subsistência e produção de culturas comerciais temporárias e permanentes. Em algumas propriedades cultiva-se o reflorestamento com acácia negra e eucalipto. Juntamente com essas culturas, ocorre a criação de animais de pequeno porte, como aves e suínos, e também de grande porte, como gado leiteiro. As principais limitações à expansão da produção de culturas comerciais na bacia são a suscetibilidade dos solos à erosão (alta declividade), a dificuldade de mecanização (pedregosidade e declividade), o pequeno tamanho das propriedades rurais e a descapitalização do agricultor devido à falta de uma política agrícola voltada à agricultura familiar.

Seguindo a expansão do setor coureiro-calçadista no Rio Grande do Sul, ao longo dos anos se instalaram na região vários curtumes de pequeno e médio porte, que hoje representam a principal fonte local de poluição industrial por metais pesados (FEPAM/FINEP, 2003).

TABELA 1
Área ocupada pelos diferentes tipos de uso e cobertura na bacia

USO/ COBERTURADO SOLO	ÁREA (km ²)	PROPORÇÃO DA BACIA (%)
Mata nativa/reflorestamento	495,41	55,24
Mata rala/capoeira	54,46	6,07
Pastagens	47,97	5,35
Agricultura	248,34	27,69
Corpos d'água	0,78	0,09
Áreas sombreadas	34,74	3,87
Áreas urbanas	15,07	1,68
Total	896,76	100

FONTE: FEPAM/FINEP (2003)

1.5.3 Clima

Na área de estudo, segundo o sistema de classificação de Von Koeppen, a região da Encosta Superior apresenta um clima *Cfb*, ou seja, temperado com chuvas bem distribuídas durante todo o ano. A Encosta Inferior pode ser considerada como do tipo *Cfa*, o que corresponde a um clima subtropical, também com precipitações regulares durante todo o ano. Devido ao aumento de altitude, na Encosta Superior as temperaturas médias são mais baixas e a precipitação pluviométrica é mais intensa (TRAVASSOS, 1994), conforme pode ser observado no QUADRO 1.

QUADRO 1
Condições climáticas observadas na bacia dos rios Cadeia e Feitoria

VARIÁVEL	ENCOSTA SUPERIOR DO NORDESTE	ENCOSTA INFERIOR DO NORDESTE
Temperatura média anual	15 a 18°C	17 a 20°C
Precipitação pluviométrica	1600 a 2100 mm/ano	1400 a 2000 mm/ano

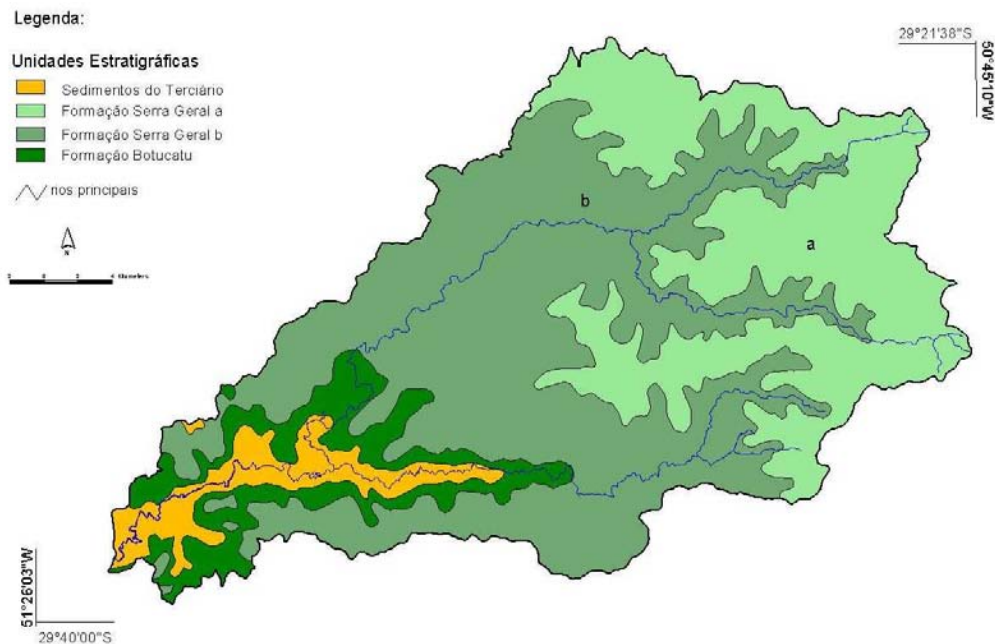
FONTE: FEPAM/FINEP (2003)

1.5.4 Geologia

No contexto regional, a bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria está assentada sobre as rochas do flanco sul da Bacia do Paraná, extensa depressão deposicional situada na parte centro-leste do continente sul-americano. De acordo com a carta geológica elaborada por CPRM/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM (1998), folha Caxias do Sul, com escala 1:250.000, a geologia local consiste de rochas das Formações Botucatu e Serra Geral, pertencentes ao Grupo São Bento da Bacia do Paraná, além de sedimentos aluvionares e lacustres da cobertura Cenozóica do Terciário (MAPA 4).

Seguindo a descrição de CPRM/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM (1998), o QUADRO 2 sintetiza a estratigrafia da área de estudo, que é comentada a seguir, em ordem cronológica de ocorrência.

MAPA 4
Mapa geológico da bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria



FONTE: CPRM/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM (1998)

QUADRO 2
Coluna estratigráfica da bacia dos rios Cadeia e Feitoria

GEOCRONOLOGIA		UNIDADE ESTRATIGRÁFICA	DESCRIÇÃO DA UNIDADE (ambiente, litologias)
ERA	PERÍODO		
COBERTURA CENOZÓICA			
CENOZÓICA	TERCIÁRIO	Sedimentos do Terciário	Depósitos eluviais e coluviais - conglomerados, diamictitos, arenitos conglomeráticos, arenitos e lamitos avermelhados, maciços ou com estruturas acanaladas; gradam para sistemas de leques e canais anastomosados.
VULCANISMO E COBERTURA SEDIMENTAR DA BACIA DO PARANÁ			
MESOZÓICO	CRETÁCEO	Formação Serra Geral	Rochas efusivas toleíticas básico-intermediárias e ácidas, intercalando na base arenitos eólicos <i>intertraps</i> : intrusões e derrames picríticos tipo Gravataí, sucedidos por basaltos tipo Gramado (b), interdigitando superiormente rochas vulcânicas ácidas do tipo Palmas/Caxias (a).
	JURÁSSICO	Formação Botucatu	Arenitos finos a médios, róseo-avermelhados, bem selecionados, bimodais, com estratificações cruzada tangencial e plano-paralela de médio a grande porte.

FONTE: CPRM/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM (1998) modificado

1.5.4.1 Formação Botucatu

A Formação Botucatu corresponde a rochas sedimentares do final do período Jurássico, sendo constituída por arenitos avermelhados, finos a médios, normalmente bimodais, quartzosos, friáveis, com grãos foscos e geralmente bem arredondados. A estratificação cruzada tangencial e plano paralela de grande porte é a estrutura sedimentar característica dessa unidade (SCHNEIDER *et al.*, 1974). Segundo Scherer *et al.* (2000), os depósitos eólicos da Formação Botucatu podem apresentar até 100 m de espessura. Devido à pobreza da matriz, estas rochas são normalmente muito frágeis, apresentando um cimento ferruginoso, que determina sua cor avermelhada (BAISCH, 1994). Como ocorrem na borda do planalto, formam solos pouco profundos,

de baixa fertilidade e facilmente erodíveis (ORTIZ, 2002). Os arenitos da Formação Botucatu representam fontes detríticas no que se refere às cargas de material em suspensão nos corpos d'água, mas possuem baixos teores de metais (BAISCH, 1994).

A Formação Botucatu constitui um imenso aquífero, com água de excelente qualidade, cobrindo uma área superior a 1.500.000 km², que se estende desde o norte de Goiás até a Argentina (SCHERER *et al.*, 2000). Por representar um importante reservatório de água e ser altamente permeável, demonstra uma grande vulnerabilidade à contaminação por atividades antrópicas. É comum a exploração de pedreiras nesta formação, para obtenção de lajes do tipo pedra grês, utilizadas na construção civil. O impacto ambiental da atividade extrativa consiste em modificações do meio físico e da biota, contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, erosão, transporte de material e assoreamento, com conseqüente modificação da qualidade das águas na área circundante.

1.5.4.2 Formação Serra Geral

A Formação Serra Geral, localizada na porção mais alta da área de estudo, é constituída por uma sucessão de rochas magmáticas efusivas, resultantes do intenso vulcanismo de fissura, iniciado quando ainda perduravam as condições desérticas de sedimentação da Formação Botucatu (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

A Formação Serra Geral caracteriza-se, litologicamente, por uma seqüência básica predominante e por uma seqüência ácida mais abundante no topo do pacote, existindo a possibilidade de intercalações locais junto à seqüência básica inferior. Corpos de arenitos eólicos, de posição interderrame, ocorrem na unidade, encontrando-se posicionados preferencialmente na seqüência básica inferior. A seqüência básica é constituída principalmente por rochas efusivas, agrupadas em três grandes grupos: basaltos, andesitos e basaltos com textura vítrea. A seqüência ácida foi agrupada em quatro grandes tipos petrográficos, definidos como basaltos pórfiros, dacitos e rioclitos felsíticos, rioclitos felsíticos e fenobasaltos vítreos. O contato inferior com os arenitos da Formação Botucatu é discordante (BINOTTO, 1997).

As datações indicam que o pacote vulcânico foi gerado num período máximo de 10 milhões de anos, sendo a idade do magmatismo na Bacia do Paraná estimada entre 138 e 128 milhões de anos (ROISENBERG e VIERO, 2000).

No Rio Grande do Sul, a Bacia do Paraná possui uma assinatura geoquímica marcada pela presença de basaltos do tipo baixo TiO_2 (<2%), definidos pelo empobrecimento relativo em elementos-traço (ROISENBERG e VIERO, 2000). Os produtos de alteração dos basaltos formam materiais ricos em óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, que são importantes carreadores de poluentes no meio hídrico (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981). As rochas basálticas formam solos férteis e profundos e são bastantes suscetíveis à erosão, uma vez que afloram nas regiões de borda do planalto e encontram-se comumente bastante fraturadas (ORTIZ, 1999).

As rochas vulcânicas ácidas manifestam-se de forma mais expressiva na porção superior da bacia, principalmente em altitudes acima de 700 m. Esses derrames definem formas de relevo arredondadas, minimizando o contraste entre escarpas e patamares. Tal comportamento é consequência da composição química e mineralógica da lava original mais ácida, cujos minerais primários tendem a ser mais resistentes ao intemperismo, em relação às rochas vulcânicas básicas (SPANEMBERG, 1999).

A ampla ocorrência no Estado do Rio Grande do Sul determina uma extensa aplicação das rochas da Formação Serra Geral, principalmente na construção civil, com a produção de brita e blocos para obras de grande porte. A ocorrência associada de mineralizações de ágata e ametista também confere alto valor comercial a esta unidade litoestratigráfica (ROISENBERG e VIERO, 2000). O impacto ambiental das atividades extrativas envolve alteração do meio físico, corte de vegetação, modificação da morfologia, emissões atmosféricas e alteração da qualidade das águas, devido ao transporte de sedimentos e ao aumento da turbidez.

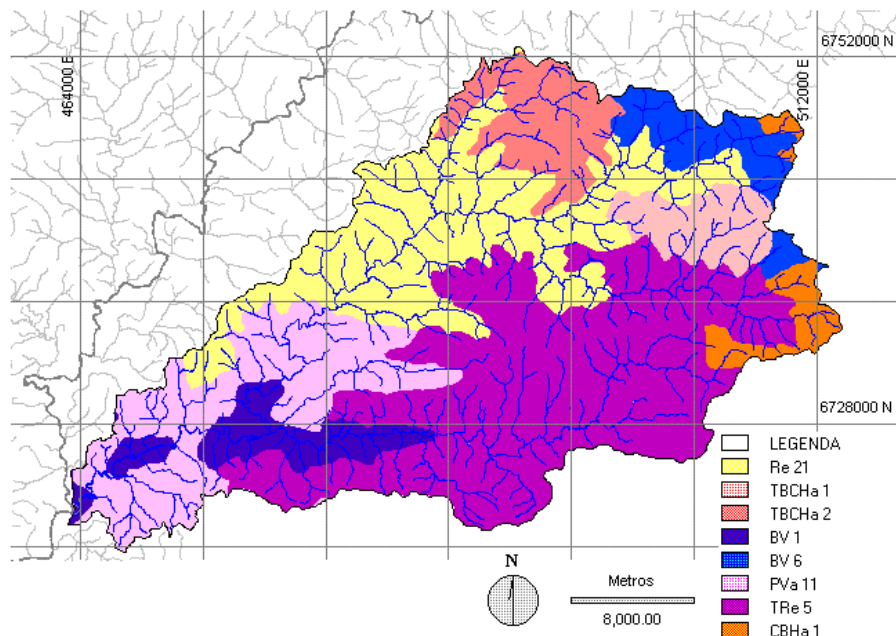
1.5.4.3 Sedimentos do Terciário

Os depósitos eluviais e coluviais do Terciário são registros recentes dos processos naturais de erosão do substrato geológico e transporte do material sedimentar, representando uma fonte contínua de sedimentos para a bacia. Sua composição depende da localização e da área ocupada pelos diferentes tipos litológicos existentes e de sua suscetibilidade à erosão (ORTIZ, 2002). Esses sedimentos representam depósitos de encostas e ocorrem na porção final dos rios Cadeia e Feitoria, bem como em todo o trecho situado entre a confluência dos dois corpos d'água e a foz no rio Caí, recobrendo arenitos da Formação Botucatu. Constituem uma fonte de argilas para a confecção de tijolos e cerâmicas.

1.5.5 Solos

Os solos observados nas regiões mais elevadas da bacia originam-se, principalmente, da intemperização do basalto, enquanto em menores altitudes derivam do arenito Botucatu. Em geral, os solos apresentam boa drenagem, caráter ácido, alto teor de óxidos (notadamente de ferro) e profundidades variáveis, conforme o relevo sobre o qual se desenvolveram (FEPAM/FINEP, 2003). O MAPA 5 e o QUADRO 3 apresentam as principais associações de solos existentes na bacia, de acordo com levantamento realizado por SEPLAN/IBGE (1986) e descrição constante em FEPAM/FINEP (2003). A região apresenta vários patamares, característicos de encostas basálticas e formados por segmentos de encosta e terraço. Na encosta, observam-se solos litólicos, associados a outros tipos de solos. Nos topos, terraços e várzeas, encontram-se solos mais estáveis, pouco profundos a profundos e evoluídos, como Brunizém Avermelhado e Terra Roxa Estruturada. Nas áreas intermediárias, entre as encostas e os terraços, ocorrem solos de altitude do tipo Cambissolos. Na parte mais baixa da bacia, verificam-se solos do tipo Podzólico Vermelho Amarelo, originados dos arenitos Botucatu (FEPAM/FINEP, 2003).

MAPA 5
Mapa exploratório de solos na bacia dos rios Cadeia e Feitoria



FONTE: SEPLAN/IBGE (1986); FEPAM/FINEP (2003)

QUADRO 3

Tipos de solos identificados em levantamento exploratório na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria

CÓDIGO	DESCRIÇÃO
RE 21	Litólico eutrófico, A chernozêmico, textura média; Cambissolo eutrófico, A moderado e chernozêmico, textura argilosa e média; Brunizem Avermelhado, textura média/argilosa e argilosa; Terra Roxa Estruturada eutrófica, A moderado e chernozêmico, textura muito argilosa.
TBCHa 1	Terra Bruna Estruturada intermediária para Podzólico Bruno Acinzentado húmico álico, textura argilosa e muito argilosa; Terra Bruna Estruturada intermediária para Podzólico Vermelho Escuro álico, A proeminente, textura argilosa; Litólico álico e distrófico, A proeminente, textura média e argilosa.
TBCHa 2	Terra Bruna Estruturada intermediária para Podzólico Bruno-Acinzentado húmico, álico, textura argilosa e muito argilosa; Podzólico Bruno-Acinzentado álico, A moderado e proeminente, textura argilosa/muito argilosa; Litólico álico, A proeminente, textura média e argilosa.
BV 1	Brunizem Avermelhado, textura argilosa; Cambissolo eutrófico, A chernozêmico, E moderado e textura argilosa.
BV 6	Brunizem Avermelhado, textura média/argilosa e argilosa; Litólico eutrófico, A chernozêmico e moderado, textura média; Cambissolo eutrófico, A chernozêmico e moderado, textura argilosa; Cambissolo Bruno Húmico álico, textura argilosa.
Pva 11	Podzólico Vermelho Amarelo álico e distrófico, A moderado, textura arenosa/argilosa, arenosa/média e média/argilosa; Podzólico Vermelho Escuro álico, horizonte A moderado, textura média/argilosa.
TRe 5	Terra Roxa Estruturada eutrófica, A chernozêmico e moderado, textura muito argilosa; Brunizem Avermelhado, textura média/argilosa.
CBHa 1	Cambissolo Bruno húmico álico, A proeminente, textura argilosa e muito argilosa; Terra Bruna Estruturada húmica, álica, textura muito argilosa; Litólico álico, A proeminente, textura média e argilosa com afloramento de rochas.

FONTE: FEPAM/FINEP (2003)

2. HIDROLOGIA

2.1 Considerações iniciais

A hidrodinâmica é um fator condicionante da qualidade das águas, pois atua diretamente nos processos de transporte, diluição, deposição e ressuspensão de materiais, determinando a variabilidade das concentrações e fluxos de contaminantes. Em função do aporte de agentes tóxicos no corpo receptor, a hidrodinâmica configura cenários com condições mais ou menos críticas e exerce grande influência sobre a capacidade suporte do meio (HATJE, 1996). Por representar um dos fatores determinantes do intemperismo sobre rochas e solos, a intensidade das vazões também afeta o teor dos materiais de origem natural presentes nas águas, ainda que de forma não diretamente proporcional (ORTIZ, 1999).

O regime hidrológico de uma região é determinado por suas características físicas, geológicas, topográficas e climáticas. Dentre os fatores climáticos, destacam-se a precipitação, principal *input* do balanço hidrológico, e a evaporação, que é responsável direta pela redução do escoamento superficial, através da incorporação à atmosfera de grande quantidade de água retirada das superfícies líquidas. A topografia é importante por exercer influência na precipitação pluviométrica, na formação de lagos e pântanos e na determinação da velocidade do escoamento superficial. As características geológicas, além de influenciarem na topografia, definem o local de armazenamento da água precipitada, seja na superfície, em forma de escoamento superficial (rios ou lagos) ou no subsolo (escoamento subterrâneo ou confinamento em aquíferos) (VILLELA e MATTOS, 1979).

No presente estudo, a avaliação do regime hidrológico visou reconhecer o comportamento sazonal das vazões fluviais e caracterizar períodos de déficit hídrico, onde a baixa disponibilidade de água pode comprometer os processos de dispersão e diluição de poluentes.

2.2 Materiais e métodos

2.2.1 Caracterização física da bacia hidrográfica

A bacia hidrográfica é uma área definida topograficamente, sendo drenada por um curso d'água ou um sistema conectado de cursos d'água, de tal modo que toda a vazão efluente seja descarregada através de uma simples saída ou exutório.

As características físicas da bacia hidrográfica são elementos de grande importância para a caracterização do comportamento hidrológico, havendo estreita correspondência entre os elementos físicos da bacia (área, forma, sistema de drenagem e tipo de relevo) e o regime hidrológico (VILLELA e MATTOS, 1979). Consideram-se como dados fisiográficos de uma bacia todos aqueles que podem ser extraídos de mapas, fotografias aéreas e imagens de satélite (SILVEIRA, 2001). Neste estudo, obtiveram-se os parâmetros necessários à determinação dos dados fisiográficos com o auxílio do Serviço de Geoprocessamento da FEPAM, empregando mapas arquivados eletronicamente (METROPLAN/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM, 1999), em escala 1:250.000, através do Sistema de Informações Geográficas. A seguir, descrevem-se as características avaliadas na bacia, conforme conceitos enumerados por Villela e Mattos (1979).

2.2.1.1 Área de drenagem

A área de drenagem corresponde à superfície plana (projeção horizontal) situada entre os divisores topográficos da bacia, sendo o elemento básico para o cálculo de outras características físicas.

2.2.1.2 Forma da bacia

A avaliação da forma é importante para a estimativa do tempo de concentração, ou seja, do tempo que leva a água para se deslocar dos limites da bacia até o exutório. Existem vários índices para determinar a forma da bacia, que procuram relacioná-la com formas geométricas conhecidas.

a) Coeficiente de compacidade ou índice de Gravelius (K_c) – equivale à relação entre o perímetro da bacia (P , km) e a circunferência de um círculo de área igual à da bacia (A , km²), sendo calculado através da fórmula $K_c=0,28P/A^{0,5}$. Quanto mais circular é a bacia ($K_c=1$), maiores são as chances de ocorrência de enchentes.

b) Fator de forma (K_f) – representado pela relação entre a largura média e o comprimento axial da bacia, através da fórmula $K_f=A/L^{0,5}$. O comprimento (L) corresponde ao curso d'água mais longo desde a desembocadura até a cabeceira mais distante na bacia. A largura média (L_m) é obtida pela divisão da área (A , km²) pelo

comprimento da bacia (L , km). Quanto mais alongada for a bacia (baixo K_f), menor é a probabilidade de enchentes.

2.2.1.3 Sistema de drenagem

O sistema de drenagem é constituído pelo rio principal e seus tributários. O estudo das ramificações e do desenvolvimento do sistema indica a maior ou menor velocidade com que a água deixa a bacia hidrográfica.

a) Densidade de drenagem (D_d) - relação entre o comprimento total dos cursos d'água (L , km) e a área da bacia (A , km²), ou seja, $D_d=L/A$. Como varia inversamente com a extensão do escoamento superficial, D_d fornece uma indicação sobre a eficiência de drenagem, equivalendo a 0,5 km/km² em bacias de drenagem pobre até 3,5 km/km² (ou mais) em bacias excepcionalmente bem drenadas.

b) Sinuosidade do corpo d'água (Sin) – relação entre o comprimento do rio principal (L , km) e o comprimento de um talvegue (L_r , km), sendo calculada com a fórmula $Sin=L/L_r$. Representa um fator controlador da velocidade de escoamento.

2.2.1.4 Características do relevo

O relevo da bacia exerce grande influência sobre os fatores meteorológicos e hidrológicos. A declividade do terreno controla a velocidade do escoamento superficial, enquanto variáveis climáticas como temperatura, precipitação e evaporação dependem da altitude da bacia (VILLELA e MATTOS, 1979). Através do modelo numérico do terreno (MNT), é possível arquivar eletronicamente a superfície de uma bacia hidrográfica e observar a sua fisiografia (SILVEIRA, 2001). Neste estudo, avaliou-se o MNT constante em FEPAM/FINEP (2003).

2.2.2 Caracterização da sazonalidade através do balanço hídrico climático

Em uma bacia hidrográfica, o ciclo hidrológico pode ser descrito quantitativamente na forma de um balanço hídrico, mediante a aplicação do princípio de conservação de massa (MENDONÇA, 2001). Segundo Cunha (1992), a sazonalidade no regime hidrológico pode ser avaliada pela diferença entre as principais entradas e saídas de água do sistema, representadas, respectivamente, pela precipitação pluviométrica e

evapotranspiração, considerando-se uma determinada capacidade de armazenamento de água no solo. Em um intervalo determinado de tempo, a transferência de água no volume controle, com capacidade finita de armazenamento, pode ser representada por $P + D - ETP - \Delta A - E = 0$, onde P é a precipitação pluvial, D é o déficit hídrico, ETP é a evapotranspiração potencial, ΔA é a variação no armazenamento da água no solo e E é o excesso hídrico (mm). Quando o solo está em sua máxima capacidade de armazenamento e P é superior a ETP , ocorre o excesso hídrico (E), correspondente à perda de água por percolação ou escoamento superficial. O déficit hídrico equivale à quantidade de água que deve ser suplementada ao sistema para manter a evapotranspiração em nível potencial.

No cálculo do balanço hídrico, utilizou-se o algoritmo desenvolvido para fins agroclimáticos por Thornthwaite e Mather, seguindo descrição de Cunha (1992). Este método utiliza como variáveis de entrada a precipitação e a evapotranspiração calculada, apresentando como parâmetros resultantes a evapotranspiração real, o excesso hídrico e a deficiência hídrica (SREEDEVI, 2001; BERGAMASCHI *et al.*, 2003). Considerando a textura dos solos e o tipo de vegetação predominante, arbitrou-se em 100 mm a capacidade de armazenamento de água na bacia.

2.2.2.1 Obtenção dos dados de precipitação e temperatura

Com o auxílio do Serviço de Geoprocessamento da FEPAM, considerou-se a possibilidade de usar dados de precipitação e temperatura coletados em oito estações de medição existentes na bacia dos rios Cadeia e Feitoria e entorno. Entretanto, apenas a Barragem Rio Branco, monitorada pela Superintendência de Portos e Hidrovias (SPH), em São Sebastião do Caí, fornecia uma série de observações diárias suficiente para caracterizar uma normal climatológica, incluindo o período avaliado neste estudo (1999-2000).

Consistiram-se os dados de precipitação da Barragem, seguindo procedimentos descritos por Tucci (2002), Bertoni e Tucci (2001) e Villela e Mattos (1979). Com emprego do método de ponderação regional, preencheram-se eventuais falhas nos registros, tomando como referência dados de estações pluviométricas próximas, com características climáticas semelhantes. Utilizou-se a fórmula $y = 1/3 [x_1/x_{m1} + x_2/x_{m2} + x_3/x_{m3}] \cdot y_m$, onde y é a precipitação a ser estimada, x_1 , x_2 , x_3 são as precipitações observadas nas estações vizinhas, correspondentes ao mês que se deseja

preencher, y_m é a precipitação média do posto a consistir e x_{m1} , x_{m2} , x_{m3} são as precipitações médias nas três estações circunvizinhas. Embora seja prevista no método a seleção de três postos com, no mínimo, dez anos de registros, apenas duas estações meteorológicas apresentavam condições climáticas semelhantes e boa correlação com os dados da Barragem Rio Branco. A primeira selecionada foi Usina Picada, pertencente à bacia dos rios Cadeia e Feitoria, e a segunda foi Porto Garibaldi, situada fora da área de estudo, mas com dados consistidos pela Agência Nacional de Águas (ANA) e valores de precipitação muito semelhantes aos observados na Barragem.

Após o preenchimento da série, analisou-se a consistência dos dados dentro de uma visão regional, visando comprovar seu grau de homogeneidade em relação às observações registradas em estações vizinhas. Utilizou-se o método da dupla massa, que prevê a construção de uma curva dupla acumulativa, relacionando os totais acumulados no posto a consistir com a média acumulada dos outros postos confiáveis considerados na região. Se os valores do posto a consistir são proporcionais aos observados na base de comparação, os pontos alinham-se conforme uma única reta, sendo a proporção entre as séries determinada pela declividade. Mudanças na inclinação da reta apontam a existência de alguma anormalidade (mudança de local, alteração nas condições da aparelhagem, modificação no método de observação), devendo-se corrigir as medidas, de acordo com a tendência a ser considerada.

2.2.2.2 Cálculo da evapotranspiração potencial

A evapotranspiração corresponde à transferência de água de uma superfície, como solo e vegetação, para a atmosfera, na forma de vapor, devido ao efeito combinado de condições climatológicas, umidade no solo e transpiração das plantas. Normalmente, esta variável é definida como potencial, quando determinada com base nas condições climáticas (TUCCI, 2002). Segundo Fontana (1992), a evapotranspiração pode ser obtida com medidas diretas ou estimativas. Devido à dificuldade de se quantificar *in situ* a evapotranspiração potencial, vários métodos estimam esta variável, usando fórmulas baseadas em princípios físico-fisiológicos, fórmulas empíricas ou relações com elementos meteorológicos. A escolha do método depende da precisão necessária, da adequação dos procedimentos às condições locais e da disponibilidade de dados meteorológicos. Neste estudo, utilizou-se a fórmula de Thornthwaite (Equações 1, 2 e 3), originalmente derivada para um clima temperado e continental, com invernos

úmidos e verões secos (TUCCI e BELTRAME, 2001). Por requerer apenas dados de temperatura, que, juntamente com a precipitação são as informações meteorológicas mais disponíveis, este método tem sido amplamente utilizado em todo o mundo.

$$ETP = 16 \left(\frac{10T}{I} \right)^a \quad (1)$$

$$I = \sum_{i=1}^{12} \left(\frac{T_i}{5} \right)^{1,514} \quad (2)$$

$$a = 675 \times 10^{-9} I^3 - 771 \times 10^{-7} I^2 + 0,01792 I + 0,49239 \quad (3)$$

ETP = evapotranspiração potencial calculada para um mês de 30 dias, com 12 horas de duração
(mm/mês)

T = temperatura média mensal do ar (°C)

I = índice calorimétrico anual, igual à soma de 12 índices *i* mensais

a = função cúbica de *I*

A evapotranspiração obtida pelo método de Thornthwaite deve ser ajustada para o número de dias do mês e o período de insolação do dia, através da multiplicação por um fator de correção específico para a latitude e o mês considerados (QUADRO 4).

QUADRO 4

Fator de correção utilizado no cálculo da evapotranspiração potencial, de acordo com a fórmula de Thornthwaite

LAT	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
29°	1,19	1,03	1,06	0,95	0,92	0,86	0,90	0,96	1,00	1,12	1,13	1,20

FONTE: VILLELA e MATTOS (1979)

2.2.3 Caracterização do regime hidrológico

A caracterização do regime hidrológico foi realizada com base em dois parâmetros do escoamento – descarga líquida e nível de água. A descarga líquida em uma determinada secção fluvial representa, por definição, o volume de água que passa

durante a unidade de tempo. Pode-se estabelecer uma relação entre a vazão e a altura do nível da água, com a determinação da curva-chave, o que permite substituir a medição contínua das descargas pela determinação das cotas. Para medir a cota de uma secção fluvial, o modo mais simples é colocar uma série de réguas verticais no leito e observar regularmente a altura d'água. Estas réguas são niveladas com referência a um *datum*, para manter a qualidade das observações (CHEVALIER, 2001).

Nesta etapa do estudo, utilizaram-se diferentes fontes de dados e tipos de abordagem, visando atingir objetivos específicos, conforme descrito a seguir. Cabe salientar que as usinas hidrelétricas instaladas na bacia – Herval, no rio Cadeia, e Picada, no Feitoria, se encontram desativadas e operando a fio d'água, sem interferência no escoamento natural das águas (ORTIZ, 1999).

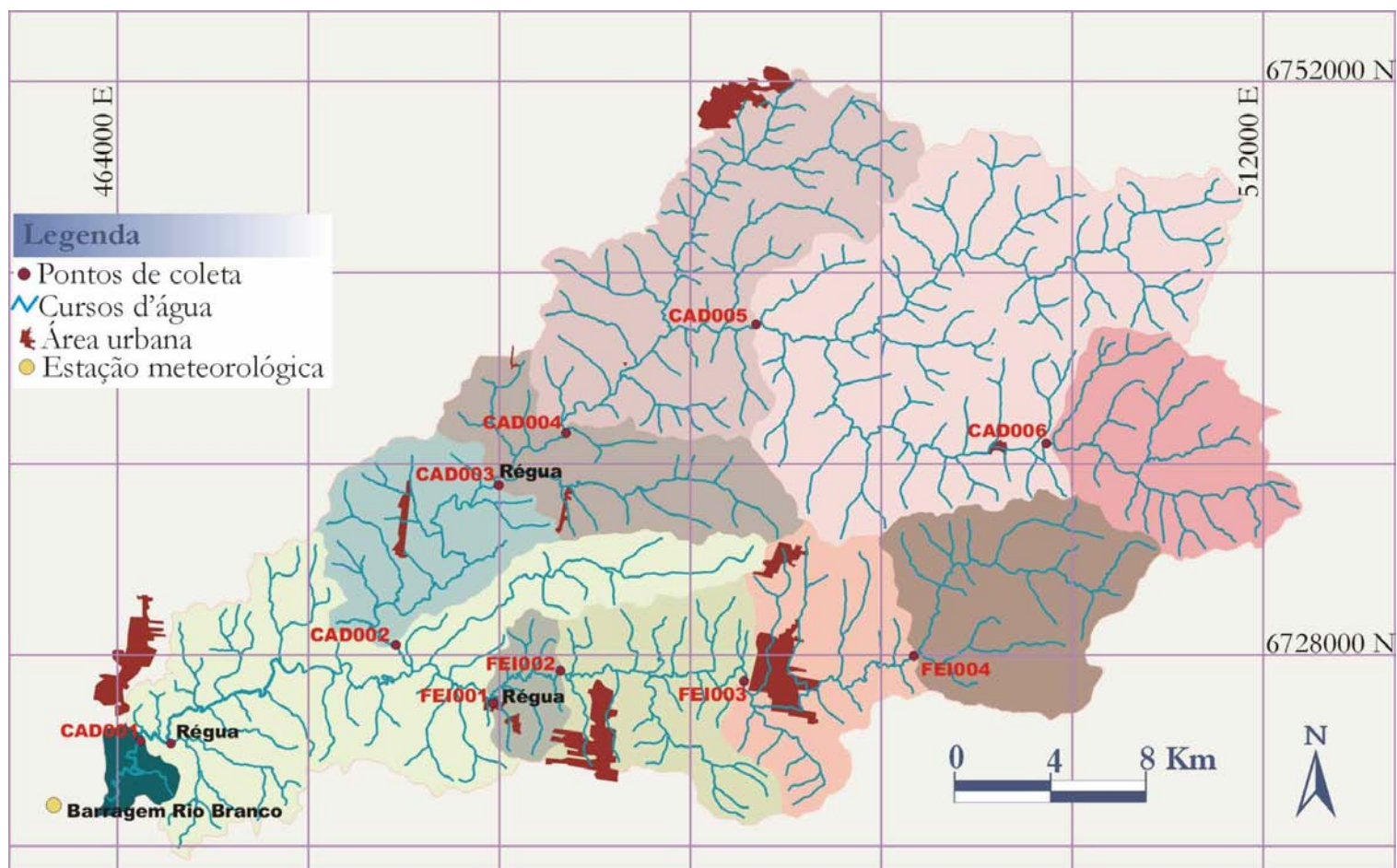
2.2.3.1 Determinação da vazão nos diferentes pontos e datas de coleta

Esta etapa envolveu a medição da descarga fluvial nos pontos FEI001, CAD003 e CAD001, nas quatro datas de amostragem. As determinações foram efetuadas por técnicos do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IPH), empregando o método de integração da distribuição de velocidades, que foram medidas com molinete fluviométrico. A partir desses dados, calcularam-se as vazões nos demais locais, empregando o método da proporcionalidade com as áreas de drenagem, ou seja, $Q_{ref}/A_{ref} = Q_n/A_n$, onde Q_{ref} é a vazão (m^3/s) medida na secção fluvial de referência (ponto de coleta CAD003 para estimativas no rio Cadeia e FEI001 no rio Feitoria), A_{ref} é a área de drenagem (km^2) na secção de referência, Q_n é a vazão a estimar (m^3/s) e A_n é a área de drenagem (km^2) no ponto onde será determinada a vazão. Para estimar as áreas de drenagem, utilizou-se um mapa digitalizado da bacia, onde foram assinalados os divisores de águas. A superfície total foi dividida em dez sub-bacias, tendo os pontos de coleta como exutório (MAPA 6).

A obtenção dos valores de vazão possibilitará determinar, em uma fase posterior do estudo, o fluxo de metais pesados, com a realização de um balanço de massa entre as diferentes secções fluviométricas estudadas.

MAPA 6

Áreas de drenagem correspondentes aos diferentes pontos de coleta na bacia dos rios Cadeia e Feitoria, RS



2.2.3.2 Levantamento de dados do posto fluviométrico Costa do Cadeia

O posto fluviométrico Costa do Cadeia (código 87250000) situa-se nas proximidades do ponto de coleta CAD001 e dispõe de uma curva-chave, elaborada pela Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM), com dados consistidos de cota e vazão referentes ao período 1970-1994. A análise da planilha de dados elaborada pela CPRM, onde se encontram os valores médios mensais, permitiu a avaliação da variabilidade típica das descargas ao longo do ano.

Com o objetivo de estimar a probabilidade de ocorrência das descargas fluviais medidas no ponto CAD001, nas quatro datas de coleta, construiu-se uma curva de permanência, que, segundo Tucci (2002), define a distribuição natural da vazão ao longo do tempo.

A curva de permanência é muito usada para avaliar o potencial de uma secção fluvial, apresentando a frequência com que ocorrem valores iguais ou superiores aos observados em uma série temporal de vazões. No traçado da curva de permanência, ordenam-se as vazões observadas em ordem decrescente, atribuindo ordem 1 ao maior valor e ordem n ao menor, em uma amostra de tamanho n . Computa-se a frequência com que cada valor ordenado é excedido ou igualado como equivalente a $100.(m/n)$, sendo m a ordem e n o tamanho da amostra, e constrói-se um gráfico, considerando a série ordenada e a respectiva escala de permanência de vazões (LANNA, 2001). Se não ocorrerem mudanças substanciais no processo natural de formação das vazões na bacia, pode-se aceitar, em termos probabilísticos, que as frequências observadas descrevem adequadamente as probabilidades futuras de ocorrência desta variável aleatória.

Na construção da curva de permanência, utilizaram-se dados diários originais da Agência Nacional de Águas (ANA). Adotou-se este procedimento devido à possibilidade de resultados discrepantes durante a comparação de medidas diárias de vazão (como as obtidas por medição direta neste estudo) com uma curva de probabilidades de ocorrência obtida com vazões médias mensais (LANNA, 2001).

2.2.3.3 Determinação do nível de água no período de amostragem

Com o objetivo de comparar as flutuações do nível d'água em diferentes secções dos rios, semanalmente, procedeu-se a leitura das cotas nos pontos FEI001, CAD003 e CAD001. As medições visaram caracterizar o período de coleta (julho de

1999 a abril de 2000) quanto à disponibilidade hídrica, de modo a estender a área avaliada para montante da junção dos dois rios, confirmando os resultados obtidos com o cálculo do balanço hídrico (Barragem Rio Branco) e com o estudo da série histórica de vazões (estação fluviométrica Costa do Cadeia). Em cada local avaliado, determinaram-se os valores mensais médios, mínimos e máximos das cotas. Com o emprego do programa de computador *Minitab* e utilizando o método de regressão linear múltipla, obteve-se uma equação que relaciona os níveis de água observados em cada uma das secções.

2.3 Resultados

2.3.1 Características físicas da bacia hidrográfica

A TAB. 2 resume as características físicas da bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria.

TABELA 2
Características físicas da bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	RESULTADOS
<i>Parâmetros medidos</i> (*)	
Área da bacia, A	897 km ²
Perímetro da bacia, P	175 km
Comprimento da bacia	54,2 km
Comprimento total dos cursos d'água	896 km
Comprimento do rio principal	111 km
Comprimento de um talvegue	75 km
<i>Índices de forma</i>	
Coefficiente de compacidade, K_c	1,64
Fator de forma, K_f	0,305
<i>Índices de drenagem</i>	
Densidade de drenagem, D_d	0,998 km/km ²
Sinuosidade do corpo d'água	1,5

(*) Determinados pelo Serviço de Geoprocessamento da FEPAM, em mapa digitalizado

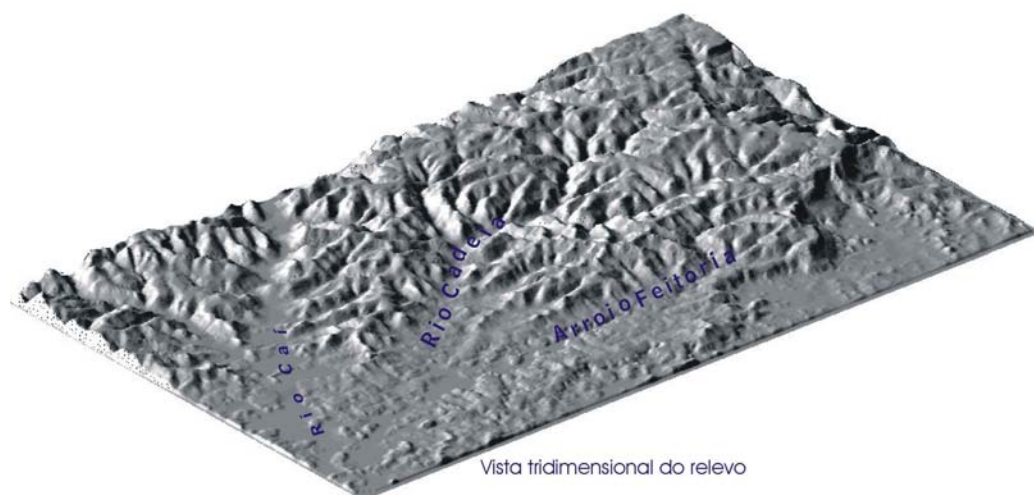
A obtenção de um coeficiente de compacidade igual a 1,64 mostrou que, teoricamente, a bacia não está muito sujeita a enchentes. A tendência para maiores enchentes é acentuada em bacias circulares, onde K_c se aproxima de 1. O fator de forma

igual a 0,305 pode ser considerado baixo, indicando uma bacia relativamente estreita e longa, não muito sujeita ao impacto das cheias. Segundo Villela e Mattos (1979), neste tipo de conformação, a contribuição dos tributários atinge o rio principal em vários pontos, evitando a concentração de todo o deflúvio em um só local. Também existe uma menor possibilidade de ocorrerem chuvas simultâneas ao longo de toda a bacia, o que reduz a vulnerabilidade às cheias.

No que diz respeito à densidade de drenagem, o valor equivalente a 0,998 km/km² apontou uma capacidade de drenagem regular para a bacia. A obtenção de uma sinuosidade igual a 1,5 indicou uma meandração moderada do rio principal, demonstrando que as águas do rio Cadeia percorrem 50% a mais do que o percurso necessário para um deslocamento linear das nascentes até a foz.

A observação do MNT (FIG. 1) mostrou para o rio Cadeia um desnível comparativamente maior entre as altitudes das nascentes (900 m) e da foz (10 m). Desde a origem até a confluência com o rio Feitoria, a aproximadamente 100 m de altitude, o rio Cadeia percorre terrenos com relevo acidentado e declividades acentuadas. O rio Feitoria, por sua vez, percorre uma região muito mais plana, em toda a sua extensão. As características geomorfológicas da sub-bacia do rio Cadeia parecem conferir melhores condições de exportação de materiais em relação à sub-bacia do Feitoria, onde processos de acumulação podem ser mais favorecidos.

FIGURA 1 – Modelo numérico do terreno (MNT)



FONTE: FEPAM/FINEP (2003)

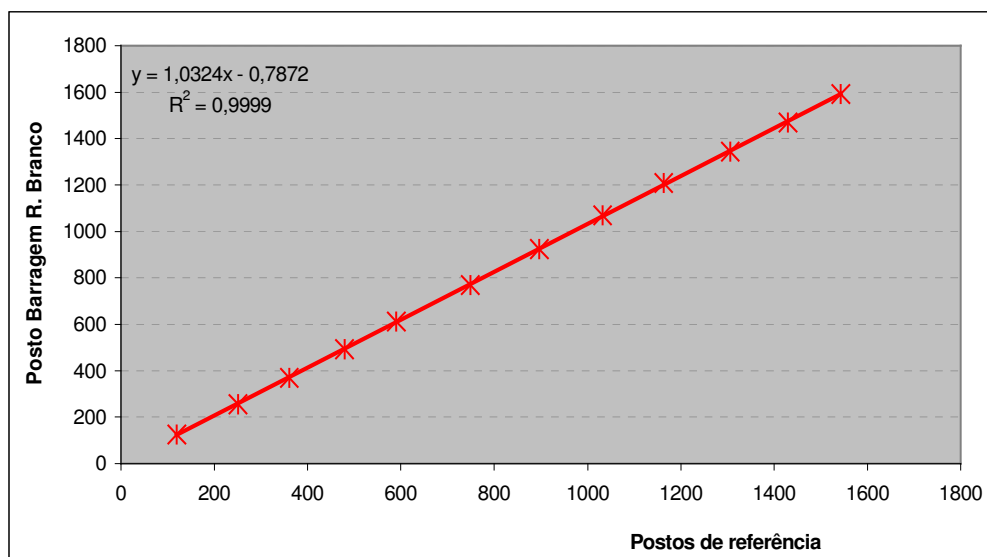
2.3.2 Caracterização da sazonalidade e do regime hidrológico

2.3.2.1 Balanço hídrico climático

A avaliação da sazonalidade na bacia dos rios Cadeia e Feitoria, com base na variação da disponibilidade de água, teve início com a consistência dos dados de precipitação pluviométrica, necessários ao cálculo do balanço hídrico. A TAB. 1 do ANEXO A apresenta os dados brutos de precipitação na estação Barragem Rio Branco, considerada como representativa das condições climáticas na porção inferior da bacia, onde se encontram oito dos dez pontos de coleta. As TAB. 2 e 3 do ANEXO A mostram, respectivamente, os dados dos postos pluviométricos Usina Picada e Porto Garibaldi, utilizados como referenciais no preenchimento de lacunas (método da ponderação regional) e na avaliação de homogeneidade regional das medições da Barragem Rio Branco (método da dupla massa). O GRÁF. 1 ilustra o resultado da aplicação desta última metodologia, onde a obtenção de uma reta demonstrou não ser necessária qualquer correção quanto a alterações de tendências na série de dados. Na TAB. 4 do ANEXO A, se encontram os dados de precipitação consistidos da estação Barragem Rio Branco, enquanto na TAB. 5 do ANEXO A se apresentam os dados de temperatura utilizados no cálculo da evapotranspiração potencial.

GRÁFICO 1

Homogeneidade regional dos dados de precipitação do posto Barragem Rio Branco (1970-2000), demonstrada com a aplicação do método de dupla massa



A TAB. 3 e o GRÁF. 2 mostram o resultado da caracterização de sazonalidade no período de 1970-2000 com o cálculo do balanço hídrico. Apresentaram-se os valores mensais obtidos para as diferentes variáveis na seqüência de julho a junho, para facilitar a comparação com o período de realização deste estudo.

TABELA 3
Balanço hídrico climático no posto Barragem Rio Branco, RS (latitude 29°38'; longitude 51°24'), referente ao período 1970-2000, considerando uma capacidade de armazenamento de água no solo de 100 mm

MÊS	T °C	P mm	ETP mm	P-ETP mm	NEG mm	ARM mm	ΔA mm	ETR mm	DEF mm	EXC mm
Julho	15,1	148	33	115	0	100	0	33	0	115
Agosto	16,3	135	42	93	0	100	0	42	0	93
Setembro	17,9	131	55	76	0	100	0	55	0	76
Outubro	20,8	142	87	55	0	100	0	87	0	55
Novembro	23,0	124	110	14	0	100	0	110	0	14
Dezembro	25,2	113	145	-32	-32	72	-28	141	4	0
Janeiro	26,4	120	160	-40	-72	48	-24	144	16	0
Fevereiro	26,0	131	133	-2	-74	47	-1	132	1	0
Março	24,4	109	118	-9	-83	43	-4	113	5	0
Abril	21,1	119	76	43	-15	86	43	76	0	0
Mai	17,8	111	50	61	0	100	14	50	0	47
Junho	15,3	159	33	126	0	100	0	33	0	126
Média anual	20,8	129	87	*	*	*	*	85	*	*
Total anual	*	1542	1042	500	*	*	0	1016	26	526

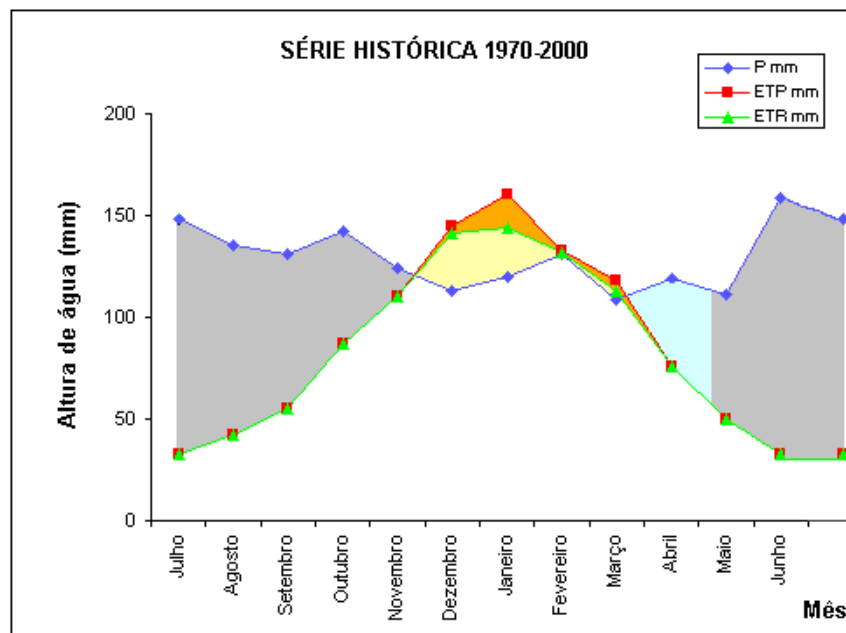
T=temperatura; P=precipitação; ETP=evapotranspiração potencial; NEG=perda acumulada de água no solo; ARM=água armazenada no solo; ΔA =variação no armazenamento no solo; ETR= evapotranspiração real; D=déficit hídrico; E= excesso hídrico.

A análise dos dados climatológicos no período 1970-2000 demonstrou que, em termos médios, a precipitação pluviométrica na região é bem distribuída ao longo do ano, apresentando uma média mensal de 129 mm e um total anual acumulado de 1542 mm. Em geral, a quantidade de chuva supera a evapotranspiração potencial, cuja média mensal equivale a 87 mm, com um total anual médio de 1042 mm. Entretanto, a distribuição sazonal da evapotranspiração, com valores maiores no verão e menores no inverno, aliada à distribuição parcialmente uniforme da chuva nas quatro estações do ano, determina a ocorrência de períodos de superávit e de déficit hídrico na região. O período seco ocorre entre dezembro e março, quando as temperaturas e as perdas de água por evapotranspiração são maiores, sendo mais crítico o mês de janeiro. Apesar do balanço positivo, o mês de abril representa um período de transição entre condições de deficiência e excesso hídrico, devido à necessidade de reposição das

perdas de água no solo. O superávit ocorre entre maio e novembro, quando a precipitação excede a evapotranspiração e o solo se apresenta na capacidade de campo (100 mm de água). Tipicamente, se observam os maiores excedentes de água nos meses de junho e julho, que apresentam chuvas mais intensas e menores temperaturas.

GRÁFICO 2

Balanço hídrico climático no posto Barragem Rio Branco, RS (latitude 29°38'; longitude 51°24'), referente ao período 1970-2000, considerando uma capacidade de armazenamento de água no solo de 100 mm



LEGENDA

	excesso hídrico		retirada de água do solo
	deficit hídrico		reposição de água no solo

A TAB. 4 e o GRÁF. 3 apresentam o balanço hídrico correspondente ao período de realização das coletas (julho de 1999 a junho de 2000). Em comparação à série histórica (1970-2000), observou-se um período de estudo atípico, com distribuição irregular das chuvas, déficit hídrico superior e excedente inferior. Ao contrário do comportamento normal, o mês de fevereiro mostrou um balanço hídrico positivo, enquanto o saldo foi negativo em maio e novembro. Segundo Bergamaschi *et al.* (2003), a variabilidade de precipitação de um ano para outro determina grandes flutuações nos excessos e deficiências de água em uma mesma região.

TABELA 4

Balanço hídrico climático no posto Barragem Rio Branco, RS (latitude 29°38'; longitude 51°24'), referente ao período de julho de 1999 a junho de 2000, considerando uma capacidade de armazenamento de água no solo de 100 mm

MÊS	T °C	P mm	ETP mm	P-ETP mm	NEG mm	ARM mm	ΔA mm	ETR mm	DEF mm	EXC mm
Julho	15,9	178	34	144	0	100	0	34	0	144
Agosto	17,8	88	48	40	0	100	0	48	0	40
Setembro	19,3	101	62	39	0	100	0	62	0	39
Outubro	20,5	146	80	66	0	100	0	80	0	66
Novembro	23,5	100	114	-14	-14	87	-13	113	1	0
Dezembro	25,7	113	151	-38	-52	59	-28	141	10	0
Janeiro	26,9	82	167	-85	-137	25	-34	116	51	0
Fevereiro	26,2	203	136	67	-9	92	67	136	0	0
Março	24,8	94	122	-28	-37	69	-23	117	5	0
Abril	23,2	103	92	11	-22	80	11	92	0	0
Maiο	18,5	44	51	-7	-29	74	-6	50	1	0
Junho	19,0	160	51	109	0	100	26	51	0	83
Média anual	21,8	118	92	*	*	*	*	87	*	*
Total anual	*	1412	1108	304	*	*	0	1040	68	372

T=temperatura; P=precipitação; ETP=evapotranspiração potencial; NEG=perda acumulada de água no solo; ARM=água armazenada no solo; ΔA=variação no armazenamento no solo; ETR= evapotranspiração real; D=déficit hídrico; E= excesso hídrico.

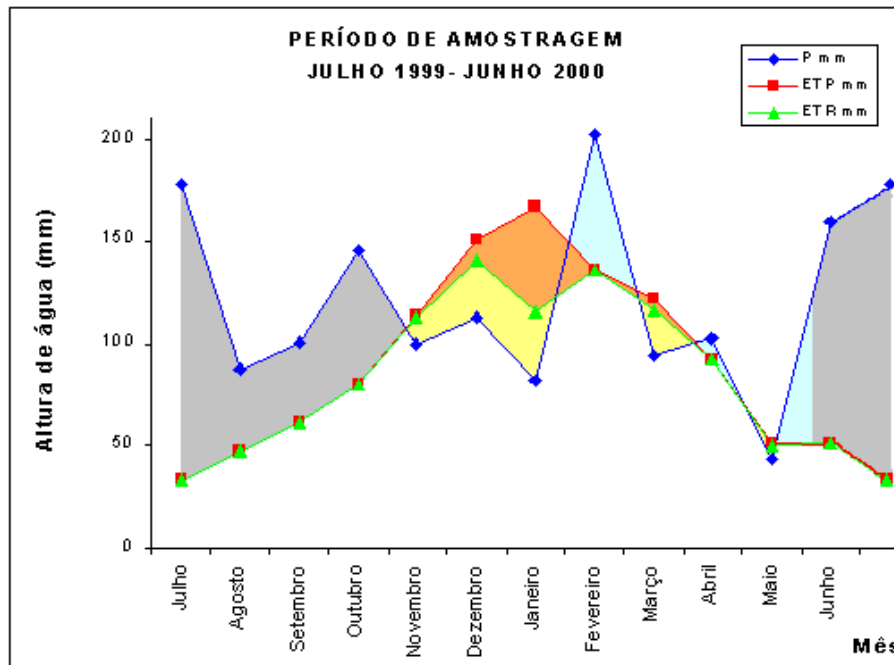
No ano de coleta, observou-se uma precipitação média acumulada de 1412 mm e uma média mensal de 118 mm, abaixo dos valores normalmente verificados. Fevereiro, julho, junho e outubro foram os meses mais chuvosos, nesta ordem. No cômputo geral, a quantidade de chuva superou a evapotranspiração, cuja acumulação durante o ano atingiu 1108 mm, com uma média mensal de 92 mm. Estes valores mostram que a demanda evaporativa foi superior no ano de coleta, em comparação com os resultados históricos.

Quanto às condições predominantes no momento das coletas, de acordo com os dados do posto Barragem Rio Branco, registraram-se, em julho de 1999, 178 mm de precipitação total, concentrados, na maior parte (93%), na segunda quinzena do mês, após a realização da amostragem. Assim, a coleta de julho não foi representativa de condições de maior abundância de água na bacia, mesmo que o balanço hídrico tenha acusado o maior saldo positivo neste mês. Em outubro de 1999, observaram-se 146 mm de precipitação acumulada, o que corresponde a um valor próximo da média calculada para este mês no período 1970-2000 (142 mm). Entretanto, nos cinco dias que antecederam a amostragem, registrou-se uma concentração da pluviosidade, equivalente a 84,3 mm ou seja, 58% do total mensal, o que demonstra que a coleta deste mês foi realizada em condições de alta disponibilidade hídrica. Abril e janeiro mostraram

comportamento coerente com a série histórica, apresentando este último mês um elevado déficit hídrico, representativo das condições mais críticas na bacia quanto à escassez de água e à fragilidade ambiental face ao aporte de poluentes.

GRÁFICO 3

Balço hídrico climático no posto Barragem Rio Branco, RS (latitude 29°38'; longitude 51°24'), referente ao período de julho de 1999 a junho de 2000, considerando uma capacidade de armazenamento de água no solo de 100 mm



LEGENDA

	excesso hídrico		retirada de água do solo
	deficit hídrico		reposição de água no solo

Embora o balanço hídrico climático seja uma ferramenta de grande utilidade para caracterizar a variação da disponibilidade hídrica em uma bacia hidrográfica, algumas considerações devem ser tecidas sobre a representatividade da estimativa, em relação às condições reais verificadas na área de estudo:

a) Segundo Bergamaschi *et al.* (2003), na Serra do Nordeste e no Planalto riograndense, normalmente não ocorrem deficiências pluviométricas, havendo excesso de água durante todo o ano. Assim, nos pontos CAD006 e CAD005, situados na porção mais alta da bacia, é provável que a contabilidade entre entradas e saídas de água apresente resultados diversos, com maior disponibilidade de água ao longo do ano, uma vez que as temperaturas médias locais são mais baixas e as chuvas mais abundantes.

b) O método de Thornthwaite pode ter subestimado a evapotranspiração calculada para a estação Barragem Rio Branco. Em estudo comparativo sobre o clima da região de Eldorado do Sul (RS), Bergamaschi *et al.* (2003) verificaram que este modelo tende a fornecer valores 30% inferiores àqueles obtidos com o método combinado de Penman, que demanda um número mais abrangente de variáveis climatológicas.

c) A adoção de um valor de 100 mm para a capacidade de armazenamento de água no solo baseou-se em informações teóricas sobre o tipo de solo e de vegetação encontrada na área. Uma melhoria do modelo poderia ser obtida com a determinação da curva característica de retenção de água no solo e das peculiaridades do sistema radicular das culturas locais.

2.3.2.2 Caracterização do regime de vazões

2.3.2.2.1 Determinação das vazões nas datas de amostragem

A TAB. 5 indica as vazões medidas nos pontos FEI001, CAD003 e CAD001, bem como as vazões calculadas para os demais locais.

TABELA 5
Vazões nos pontos de coleta dos rios Cadeia e Feitoria (julho de 1999 a abril de 2000), incluindo as áreas de drenagem das sub-bacias

RIO	LOCAL	ÁREA (km ²)	ÁREA ACUMULADA (km ²)	VAZÃO (m ³ /s)			
				Jul/99	Out/99	Jan/00	Abr/00
Feitoria	FEI 004	74,63	74,63	0,70	3,29	0,30	0,99
	FEI 003	62,14	136,78	1,29	6,03	0,55	1,81
	FEI 002	61,56	198,33	1,87	8,75	0,80	2,63
	FEI 001	16,23	214,56	2,02	9,47	0,86	2,84
Cadeia	CAD 006	67,36	67,36	0,52	3,88	0,15	1,05
	CAD 005	213,47	280,83	2,16	16,2	0,61	4,40
	CAD 004	130,07	410,89	3,16	23,6	0,89	6,43
	CAD 003	59,98	470,88	3,63	27,1	1,01	7,37
	CAD 002	55,7	526,58	4,06	30,3	1,13	8,24
Junção	CAD 001	147,6	888,74	6,73	48,5	2,23	9,53
	Foz	8,02	*				
ÁREA		896,76	888,74				

* Área não considerada, por estar a jusante do ponto de coleta CAD001.

As vazões medidas estão em sombreado e as demais foram calculadas por proporcionalidade de áreas.

2.3.2.2.2 Análise da série histórica de dados do posto fluviométrico Costa do Cadeia (código 87250000)

A TAB. 1 do ANEXO B mostra as vazões médias mensais observadas na estação fluviométrica Costa do Cadeia (1970-1993). A planilha também apresenta os valores extremos observados e a vazão média de longo período, equivalente a $20,5 \text{ m}^3/\text{s}$ (ANA, 2003). O GRAF. 1 do ANEXO B ilustra a relação entre cotas e vazões nesta estação de coleta, através da curva-chave disponibilizada pela CPRM.

O GRÁF. 4 apresenta a variação das médias mensais da descarga fluvial na estação Costa do Cadeia (1970-1993), enquanto o GRÁF. 5 compara esses valores com a variação do balanço hídrico mensal, determinado com dados climatológicos da estação Barragem Rio Branco (1970-2000). À semelhança do balanço hídrico, a flutuação das vazões médias mensais mostrou um caráter sazonal. As menores descargas ocorrem de dezembro a março, em período de déficit hídrico, quando a água retida no solo é disponibilizada para manutenção do escoamento, sendo janeiro o mês mais crítico. As vazões são mais altas entre junho e setembro, em condições de maior excedente hídrico. Os períodos abril-maio e outubro-novembro representam uma transição entre meses de baixa e alta e vazão. No mês de abril, mesmo que a entrada de água na bacia supere as perdas, observa-se uma defasagem na resposta da vazão, devido à necessidade de reposição da água armazenada no solo.

GRÁFICO 4

Vazões médias mensais na estação Costa do Cadeia, entre 1970 e 1993 (dados consistidos pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM)

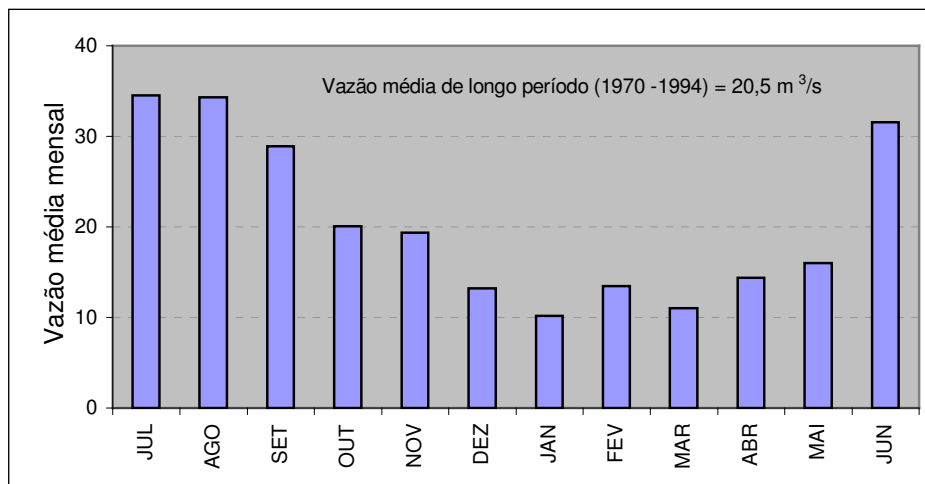


GRÁFICO 5

Comparação da variabilidade mensal do balanço hídrico na estação climatológica Barragem Rio Branco (1970-2000) com as vazões médias mensais (1970-1994) da estação fluviométrica Costa do Cadeia

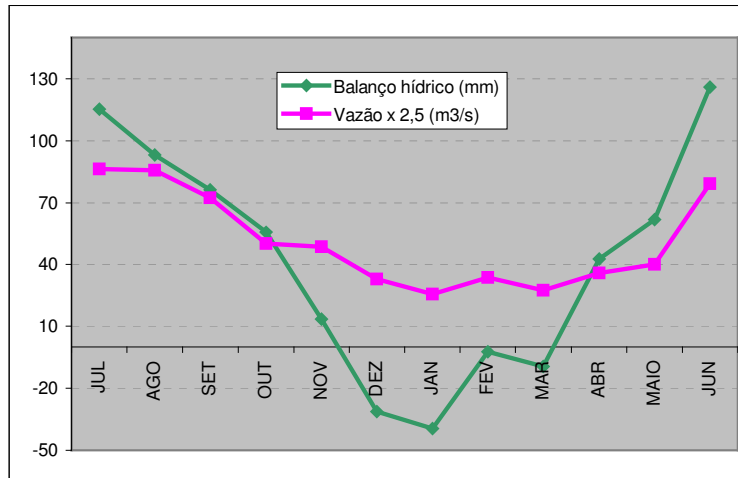
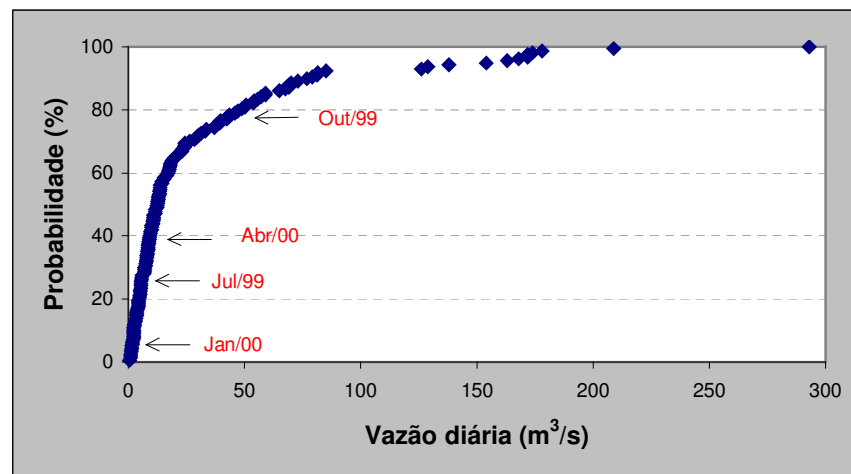


GRÁFICO 6

Curva de probabilidade de ocorrência de vazões no posto Costa do Cadeia (1970-1995)
As setas indicam as vazões medidas nas quatro datas de coleta, com as respectivas probabilidades de permanência



O GRÁF. 6 apresenta a curva de permanência obtida para a estação Costa do Cadeia com os dados diários de vazão (1970-1995), identificando-se duas amostragens em condições opostas de disponibilidade hídrica. A coleta de outubro de 1999 correspondeu a um período de maior abundância de água, registrando uma vazão de $48,5 \text{ m}^3/\text{s}$, com chance inferior a 20% de ser superada ou igualada. A amostragem de

janeiro de 2000, por outro lado, revelou condições críticas de escassez de água, apresentando uma vazão de $2,2 \text{ m}^3/\text{s}$, com probabilidade máxima de ocorrência em apenas 8% do tempo.

2.3.3 Análise da variação do nível de água durante o período de amostragem

A TAB. 6 apresenta as cotas médias, máximas e mínimas mensais obtidas nos pontos FEI001, CAD003 e CAD001, durante o período de estudo. Observaram-se maiores níveis de água e amplitudes de variação no ponto CAD001, próximo à foz do rio Caí. Segundo Barrella (2000), à medida que aumenta a área de drenagem, aumenta a vazão e se amplificam as variações sazonais das cotas entre períodos chuvosos e secos, sendo este um comportamento típico dos trechos inferiores dos rios. Além da variação longitudinal que acompanha picos de cheias, o caráter sazonal da distribuição de água na bacia, associado à geomorfologia da área, pode provocar também variações laterais periódicas nestes trechos de rio.

A aplicação do método de regressão linear múltipla indicou uma relação linear entre as cotas das secções consideradas nos rios Cadeia e Feitoria. Tomando a cota (h) em CAD001 como variável dependente e as cotas nos pontos CAD003 e FEI001 como independentes, obteve-se a equação 2, que relaciona as três variáveis. Para uma margem de erro igual a 5%, observou-se o ajuste à equação de 90% dos pares de dados *observados - preditos pelo modelo*, com uma distribuição normal dos resíduos. O alto valor do coeficiente observado para o ponto FEI001 mostrou que a ocorrência de cotas elevadas no ponto CAD001 está associada a níveis d'água também expressivos no rio Feitoria, caracterizando as condições de maior disponibilidade hídrica na bacia.

$$h_{CAD001} = 2,38h_{FEI001} + 0,17h_{CAD003} - 61 \quad (4)$$

A variação do nível médio de água nos pontos FEI001, CAD003 e CAD001 apresentou tendência similar ao longo do período de coleta (GRÁF. 7), confirmando a ocorrência de flutuações sazonais na distribuição de água na bacia. As cotas foram mais elevadas entre julho e novembro e mais baixas entre dezembro e abril. O balanço hídrico positivo em fevereiro não teve como resposta um aumento do nível d'água nas secções avaliadas, sendo o excedente hídrico possivelmente utilizado para encharcamento do solo e reposição do estoque do lençol freático.

TABELA 6

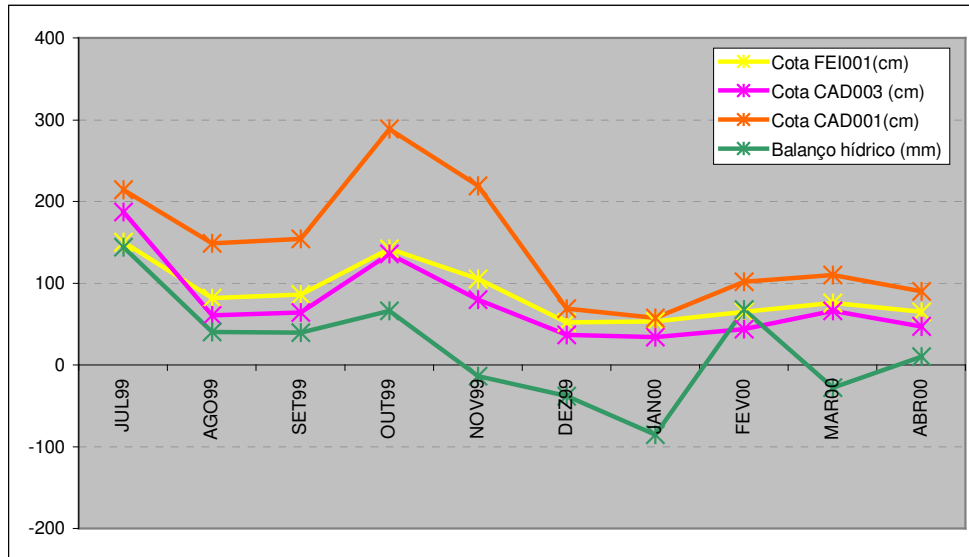
Cotas (cm) observadas em três secções fluviais da bacia dos rios Cadeia e Feitoria, no período de julho de 1999 a abril de 2000

MÊS	FEI 001				CAD 003				CAD 001			
	Média	Máximo	Mínimo	Amplitude	Média	Máximo	Mínimo	Amplitude	Média	Máximo	Mínimo	Amplitude
Jul/99	150	310	68	242	187	440	50	390	214	380	107	273
Ago/99	82	108	66	42	61	96	42	54	149	276	50	226
Set/99	86	136	30	106	64	100	30	70	154	260	90	170
Out/99	142	228	58	170	136	208	68	140	289	584	124	460
Nov/99	105	220	60	160	80	160	40	120	219	550	60	490
Dez/99	52	68	38	30	37	60	20	40	69	109	47	62
Jan/00	53	62	42	20	34	38	30	8	57	60	48	12
Fev/00	65	98	50	48	44	65	30	35	102	208	50	158
Mar/00	76	100	60	40	66	92	48	44	110	128	90	38
Abr/00	65	88	50	38	47	68	36	32	90*	90*	90*	0*
Período	87	310	30	280	76	440	20	420	145	584	47	537

*Número de medidas = 1.

GRÁFICO 7

Varição do balanço hídrico mensal e das cotas médias mensais em três secções dos rios Cadeia e Feitoria, avaliadas entre julho de 1999 e abril de 2000



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Seleção dos pontos de coleta

A escolha dos pontos de coleta foi realizada em expedições a campo, orientadas com cartas topográficas 1:50.000 e sistema de posicionamento global (*GPS*). Considerando a influência potencial de fontes antropogênicas e a viabilidade de acesso, selecionaram-se dez locais para coleta de água e sedimento superficial, realizada com frequência trimestral, em julho de 1999, outubro de 1999, janeiro de 2000 e abril de 2000, de modo a contemplar diferentes cenários hidrológicos.

O QUADRO 5 descreve os pontos de amostragem, enquanto o MAPA 7 apresenta a sua localização em mapa da bacia hidrográfica. As FIG. 2 a 12 ilustram a área de estudo. Por estarem geograficamente afastadas da influência de fontes antrópicas potenciais, as estações de amostragem FEI004, no rio Feitoria, e CAD006, no rio Cadeia, foram utilizadas como referenciais de comparação dos resultados analíticos.

Com o objetivo de avaliar o histórico da contaminação por metais identificados como críticos na bacia e também de estimar suas concentrações de *background*, coletaram-se, em fevereiro de 2000, perfis verticais de sedimento em três locais - trecho inferior do rio Cadeia (CAD002), trecho inferior do rio Feitoria (a jusante do ponto FEI001) e após a junção dos dois cursos d'água (a montante do ponto CAD001). Esses pontos foram escolhidos por situarem-se, teoricamente, em locais preferenciais de deposição de partículas, integrando todas as contribuições de montante.

Uma vez identificados os locais com maior contaminação das águas e sedimentos, procedeu-se a coleta de peixes nas proximidades do ponto FEI001, sendo utilizado para comparação o ponto FEI004, pertencente à bacia, além da Lagoa Fortaleza, situada no litoral gaúcho (controle externo). De acordo com a legislação brasileira (CONAMA, 2005), as águas da lagoa podem ser classificadas como não poluídas (classe 1). As coletas de peixes foram realizadas entre junho e agosto de 2000. Ao todo, recolheram-se 58 exemplares, distribuídos em nove diferentes datas.

Pelas características peculiares apresentadas, os locais CAD003, CAD001 e FEI001 foram selecionados para determinação de vazão, nas quatro datas de amostragem da água e dos sedimentos superficiais.

QUADRO 5

Localização e descrição dos pontos de amostragem na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria, RS

PONTO DE COLETA	COORDENADAS GEOGRÁFICAS (UTM)		LOCALIZAÇÃO	DESCRIÇÃO	AVALIAÇÃO
	X	Y			
FEI004	497414	6728187	Picada Verão	Ponto controle do rio Feitoria, a jusante da confluência dos arroios Jacó e Lauer.	Água, sedimento superficial e peixes.
FEI003	490181	6726932	Clube Cascatinha, em Dois Irmãos	A jusante da cidade de Dois Irmãos.	Água e sedimento superficial.
FEI002	482591	6727333	Ivoti	A jusante da cidade de Ivoti, onde ocorre a maior concentração de curtumes na bacia.	Água e sedimento superficial.
FEI001	479605	6726261	Lindolfo Collor	A jusante da ponte, na cidade de Lindolfo Collor.	Água, sedimento superficial, perfil sedimentar ⁽¹⁾ , peixes e vazão.
CAD006	503200	6736878	Prainha do Jacaré, em Santa Maria do Herval	Ponto controle do rio Cadeia, a montante da cidade de Santa Maria do Herval.	Água e sedimento superficial.
CAD005	490752	6741837	Joaneta	Recebe a influência das águas de drenagem do município de Gramado	Água e sedimento superficial.
CAD004	482784	6737411	Picada Café	Recebe a influência de despejos industriais e domésticos dos municípios de Nova Petrópolis e Picada Café.	Água e sedimento superficial.
CAD003	479759	6735298	Presidente Lucena	Recebe as águas do arroio Veado e a contribuição da cidade de Presidente Lucena.	Água, sedimento superficial e vazão.
CAD002	475666	6728389	São José do Hortêncio	Recebe águas de drenagem do município de São José do Hortêncio	Água, sedimento superficial e perfil sedimentar.
CAD001	464910	6724794	São Sebastião do Caí	Próximo à desembocadura do rio Cadeia no rio Caí, a jusante da ponte sobre a rodovia RS122.	Água, sedimento superficial, perfil sedimentar e vazão ⁽²⁾ .

⁽¹⁾ O perfil sedimentar foi coletado na localidade de Capivari, a jusante da cidade de Lindolfo Collor, em local onde o leito do rio apresentava menor profundidade.

⁽²⁾ As medidas de vazão foram realizadas sob a ponte da rodovia RS122 e a coleta do perfil sedimentar logo a montante desta ponte.

MAPA 7
Localização das estações de coleta na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria (RS)

Legenda:

- ponto de captação de água
- pontos de coleta
- ▲ indústrias de couros e peles
- divisa municipal
- áreas urbanas
- rios principais
- rios secundários

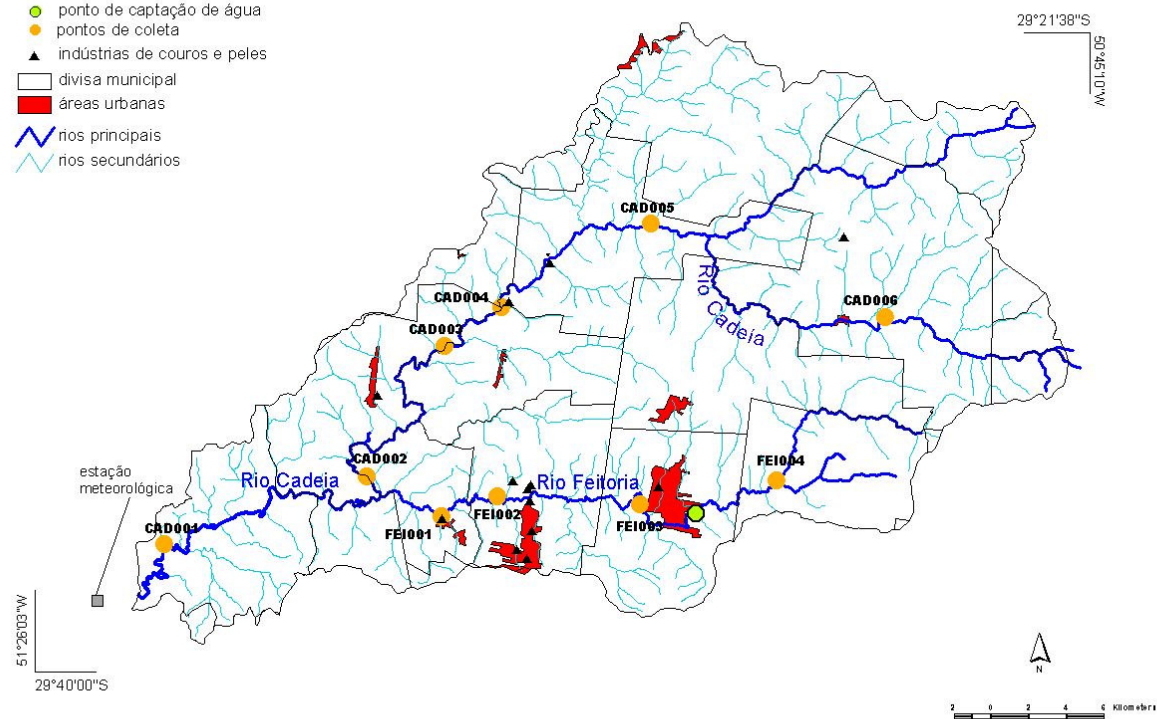


FIGURA 2 – Ponto FEI004
(controle do rio Feitoria), situado
em Picada Verão



FIGURA 3 – Ponto FEI003, no rio
Feitoria, a jusante de Dois Irmãos

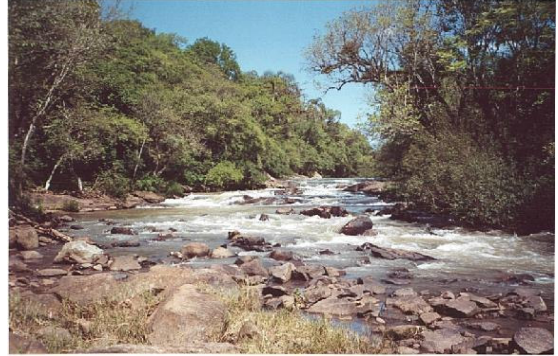


FIGURA 4 – Ponto FEI002, no rio
Feitoria, a jusante de Ivoti



FIGURA 5 – Ponto FEI001, no rio
Feitoria, a jusante da ponte de
Lindolfo Collor



FIGURA 6 – Proximidades do
Ponto FEI001, no rio Feitoria
(Lindolfo Collor)



FIGURA 7 – Ponto CAD006
(controle do rio Cadeia), em Santa
Maria do Herval



FIGURA 8 – Ponto CAD005, no rio
Cadeia, situado em Joaneta



FIGURA 9 – Ponto CAD004, no rio
Cadeia, a jusante de Picada Café



FIGURA 10 – Ponto CAD003,
no rio Cadeia, a jusante de
Presidente Lucena



FIGURA 11 – Ponto CAD002, no
rio Cadeia, em São José do
Hortêncio



FIGURA 12 – Ponto CAD001, em
São Sebastião do Caí



3.2 Coleta de amostras e medição de variáveis em campo

3.2.1 Água

A coleta das amostras de água foi realizada de acordo com os procedimentos descritos no manual da CETESB (1977) e com a norma NBR 9898 (ABNT, 1987). O acondicionamento e a preservação das amostras seguiram recomendações de APHA (1995) e NBR 9898 (ABNT, 1987). Em campo, mediram-se as seguintes variáveis: temperatura, oxigênio dissolvido, pH, Eh e condutividade.

3.2.2 Sedimento superficial

As amostras de sedimento superficial, representativas de uma poluição mais recente, foram, em geral, coletadas em locais rasos, com um coletor manual em forma de cachimbo e confeccionado em PVC (FIG. 13). Em locais mais profundos, utilizou-se uma draga de Petersen confeccionada em bronze. Após cada dragagem, retirou-se apenas a porção central do sedimento coletado, de modo a evitar uma possível contaminação a partir das paredes metálicas (TESSIER *et al.*, 1979).

FIGURA 13 - Coleta de sedimento superficial com amostrador de PVC



A coleta da camada superior teve por objetivo a avaliação do material oxidado, buscando eliminar problemas de amostragem, preservação e análise de sedimentos anaeróbicos (GURRIERI, 1998). Sempre que possível, a coleta foi realizada nas duas margens e no centro da secção transversal do leito. As porções recolhidas em cada local foram reunidas e homogeneizadas em bandeja de PVC, acondicionadas em

saco plástico e transportadas sob refrigeração a 4°C até o laboratório da Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul (FEPAM).

3.2.3 Perfil sedimentar

A coleta dos perfis verticais dos sedimentos foi efetuada em período de baixa disponibilidade hídrica, em locais suficientemente rasos para a introdução dos amostradores, com o auxílio de uma haste acoplada (FIG. 14). Os tubos de PVC com 4 cm de diâmetro e aproximadamente 80 cm de comprimento foram introduzidos por pressão manual e percussão, até encontrar-se resistência no leito sedimentar, a cerca de 50 cm de profundidade. A retirada dos testemunhos foi realizada com extremo cuidado, evitando ao máximo a perturbação das camadas de amostra. As extremidades foram imediatamente vedadas com tampas de PVC, sendo identificados a base e o topo dos perfis. Seguindo recomendações de Mudroch e Azcue (1995), os tubos foram mantidos na posição vertical, sob refrigeração a 4°C, até a chegada no laboratório, onde foram conservados sob congelamento a -20°C, até a data da abertura.

FIGURA 14 - Coleta de perfis sedimentares no ponto CAD002



3.2.4 Peixes

Os exemplares de peixes da espécie de fundo *Rineloricaria cadeae*, popularmente conhecida como violinha (FIG. 15), foram coletados com picaré. Escolheu-se essa espécie devido ao hábito alimentar de raspar superfícies, potencialmente impactadas pela deposição de poluentes. Essa característica permite

avaliar tanto substâncias suspensas na água como as depositadas sobre plantas ou pedras (LUBIANCA *et al.*, 2003).

FIGURA 15 - *Rineloricaria cadeae*



3.2.5 Vazão e leitura do nível de água

Nos três locais selecionados, as medidas de vazão foram realizadas por técnicos do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com emprego de molinete para avaliação da velocidade das águas (FIG. 16). Para os demais pontos de coleta, calculou-se a vazão através da proporcionalidade entre as diferentes áreas de drenagem.

FIGURA 16 - Régua instalada para leitura do nível de água (ponto CAD003) e medição de vazão por técnicos do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (ponto CAD001)



3.3 Preparação das amostras

3.3.1 Água

A separação dos materiais suspensos foi realizada por filtração a vácuo das amostras naturais, em sistema de policarbonato, através de membranas de éster de

celulose (45 µm). A filtração de volumes conhecidos das amostras foi realizada no laboratório, em um período que não excedeu 6 horas, a partir da coleta. A fração filtrada foi preservada (APHA,1995) e reservada para posterior análise de metais. Os filtros, previamente pesados e dessecados, contendo o material particulado, foram encaminhados para a quantificação dos sólidos suspensos.

3.3.2 Sedimento superficial

Imediatamente após a chegada ao laboratório, as amostras de sedimento foram homogeneizadas e separadas por quarteamento em três porções, destinadas à análise de metais, análise mineralógica e granulométrica e contra-prova. Até a manipulação, foram mantidas sob congelamento a -20°C , sendo descongeladas à temperatura ambiente antes do processamento das análises.

As amostras submetidas à determinação de metais passaram por tratamento prévio para correção do efeito da granulometria, seguindo recomendações de Tessier *et al.* (1979) e De Groot *et al.* (1982). As amostras foram peneiradas a úmido, com água do próprio local de coleta, através de peneira de PVC com malha de nylon (63 µm de abertura), previamente limpa e enxaguada com solução diluída de ácido nítrico concentrado p.a.. Após a peneiração, a fração silte-argila foi seca em estufa a temperatura inferior a 40°C , sendo desagregada em gral de ágata e acondicionada em frascos de polietileno com vedação em fita teflon. Segundo Agemian e Chau (1976), o emprego da fração silte/argila, onde os metais estão preferencialmente associados, evidencia melhor os contrastes entre teores metálicos considerados anômalos em relação ao nível natural.

3.3.3 Perfil sedimentar

As colunas de PVC contendo os perfis sedimentares foram mantidas a -20°C , em posição vertical, até o momento da separação das camadas. Após descongelamento, foram abertas com serra manual, evitando a perturbação das diferentes camadas e o contato do material metálico com as amostras. Estas foram separadas de acordo com os eventos observados na deposição dos sedimentos, assinalados pela observação de diferentes cores e texturas. As camadas dos sedimentos foram peneiradas a úmido, para obtenção da fração silte-argila, conforme o

procedimento descrito para os sedimentos superficiais. Uma porção integral de cada fase foi reservada para análise mineralógica e granulométrica.

3.3.4 Peixes

Mantiveram-se os peixes sob congelamento (-20°C) até o momento da dissecação, quando foram descongelados à temperatura ambiente. Os espécimes foram medidos e abertos com bisturi de aço inoxidável, reservando-se o tecido muscular para análise de metais pesados e sólidos totais. Devido às pequenas dimensões dos exemplares coletados e à dificuldade em obter uma suficiente quantidade de amostra, procedeu-se a composição do tecido muscular por data de coleta. Ao todo, dissecaram-se 58 exemplares, distribuídos em nove diferentes datas ou conjuntos de amostras.

3.4 Análise das amostras

3.4.1 Água

As análises de água foram realizadas no Laboratório da FEPAM. Utilizou-se a amostra integral para análise do teor total de metais, enquanto o teor dissolvido foi determinado na amostra filtrada. A filtração em membrana de 0,45 µm constitui um procedimento operacionalmente definido, padronizado em normas analíticas (USEPA, 1991; ABNT, 1997; APHA, 1995) e amplamente referido em estudos que abordam a separação de materiais dissolvidos e particulados em amostras de águas (HART e HINES, 1995; KANAN *et al.*, 1998; SEKALY *et al.*, 1999; GUERRA, 2000; LECHLER *et al.*, 2000). Encaminharam-se as membranas contendo o material retido para determinação gravimétrica de sólidos suspensos totais (secagem em estufa até peso constante), realizando as análises em duplicata, com emprego de filtros previamente pesados e dessecados.

Com exceção dos sólidos suspensos, cuja análise acompanhou os procedimentos operacionais utilizados na separação dos metais dissolvidos, as metodologias empregadas seguiram recomendações de APHA (1995). O QUADRO 6 apresenta os parâmetros físicos e químicos avaliados nas amostras, indicando as respectivas metodologias analíticas e os limites de detecção.

QUADRO 6

Técnicas analíticas utilizadas na avaliação da qualidade das águas dos rios Cadeia e Feitoria (RS), no período de julho de 1999 a abril de 2000

PARÂMETROS	TÉCNICAS ANALÍTICAS	INSTRUMENTOS	LIMITES DE DETECÇÃO (µg/L)
Temperatura	Termometria	Termômetro de mercúrio	
Oxigênio Dissolvido	Oximetria	Oxímetro MO 128 Mettler Toledo	
pH	Potenciometria	pHmetro M90 Mettler Toledo	
Eh	Potenciometria	Potenciômetro pH 206 INGOLD com eletrodo redox PT 4805 Mettler Toledo;	
Condutividade	Condutimetria	Condutímetro Orion modelo 135	
Sólidos Totais	Gravimetria	Balança Precisa 240 A; precisão 0,1 mg	
Sólidos Suspensos Totais	Gravimetria	Balança Precisa 240 A; precisão 0,1 mg	
Cádmio	ICP/OES	Jobin - Yvon 38S com nebulizador ultrassônico CETAC U-50000	0,2
Cobre	ICP/OES	Jobin - Yvon 38S com nebulizador ultrassônico CETAC U-50000	0,2
Chumbo	EAA chama ar-acetileno	Varian AA 250 Plus	16
Níquel	ICP/OES	Jobin - Yvon 38S com nebulizador ultrassônico CETAC U-50000	0,2
Cromo	ICP/OES	Jobin - Yvon 38S com nebulizador ultrassônico CETAC U-50000	0,2
Cromo Hexavalente	Espectrometria UV/Visível	Varian DMS 80	10
Merúrio	EAA/geração de vapor a frio	Varian AA 250 Plus com acessório VGA - 77	0,2
Zinco	ICP/OES	Jobin - Yvon 38S com nebulizador ultrassônico CETAC U-50000	0,2
Manganês	EAA chama ar-acetileno	Varian AA 250 Plus	4
Ferro	EAA chama ar-acetileno	Varian AA 250 Plus	9
Alumínio	EAA chama óxido nitroso-acetileno	Varian AA 250 Plus	100
Titânio	Espectrometria UV/Visível	Varian DMS 80	99
Sódio	Emissão de chama	Varian AA 1475	100
Potássio	Emissão de chama	Varian AA 1475	100
Cálcio	Emissão de chama	Varian AA 1475	200
Magnésio	Emissão de chama	Varian AA 1475	200

ICP/OES = espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado

EAA = espectrometria de absorção atômica

Sólidos Dissolvidos Totais: podem ser obtidos pela diferença entre os teores de Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Totais

3.4.2 Sedimento superficial

3.4.2.1 Metais pesados

As análises de metais pesados nas amostras de sedimento foram realizadas no Laboratório da FEPAM e envolveram a avaliação do teor total e da parcela com disponibilidade potencial para o meio ambiente.

3.4.2.1.1 Avaliação do teor total de metais

A avaliação de metais totais nos sedimentos envolve uma completa decomposição da amostra e engloba tanto a fração ligada à matriz cristalina, ocupando posições estruturais, quanto aquela fracamente ligada, com maior mobilidade potencial. Dependendo das características da matriz e dos metais avaliados, diferentes procedimentos analíticos devem ser adotados, seja na digestão ou na leitura das amostras.

a) Alumínio, cádmio, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel, titânio e zinco

A abertura das amostras foi realizada em forno de microondas da marca CEM, modelo MARS-5, seguindo os procedimentos do método SW-846 EPA3052 (USEPA, 1996). Após pesagem de aproximadamente 0,25 g da amostra em balança analítica e adição de 5 mL de água ultrapurificada, acrescentaram-se 3 mL de ácido fluorídrico, 9 mL de ácido nítrico e 3 mL de ácido clorídrico, necessários, respectivamente, à dissolução de silicatos, eliminação de matéria orgânica e estabilização de amostras com altos teores de ferro e alumínio em solução (AGEMIAN e CHAU, 1976; FÖRSTNER e SCHOER, 1984; USEPA, 1996). Visando à eliminação dos resíduos de ácido fluorídrico, realizou-se uma segunda digestão com solução saturada de ácido bórico, conforme sugerido por PAUDYN e SMITH (1991). Após resfriamento, transferiram-se as amostras para balões volumétricos de 100 mL.

Procedeu-se a leitura dos metais em espectrômetro ótico de emissão por plasma indutivamente acoplado, modelo JY 38-S, equipado com nebulizador Meinhard, purga de nitrogênio e umidificador de argônio. Para minimizar o efeito matriz devido à

presença de sais de cálcio e sódio, que podem causar depressão no sinal do analito e aumento do ruído de fundo (THOMPSON e WALSH, 1989), adicionaram-se esses elementos à curva de calibração, em quantidades similares às encontradas nas amostras. As concentrações de cálcio e sódio foram previamente avaliadas em análise semi-quantitativa, realizada no ICP/OES, com auxílio do programa de computador *Semiquant*.

b) Mercúrio

A digestão de aproximadamente 0,5 g da amostra foi realizada com 10 mL de ácido nítrico concentrado p.a., em forno de microondas MILESTONE modelo MLS-1200 MEGA, seguindo instruções do método SW-846 EPA3051 (USEPA, 1995). Após o resfriamento, transferiram-se as amostras para balões volumétricos de 100 mL. Procedeu-se a leitura em espectrômetro de absorção atômica VARIAN 250-PLUS acoplado a um sistema gerador de vapor a frio VARIAN VGA-77, após atomização do metal por redução com solução de boro-hidreto de sódio.

3.4.2.1.2 Avaliação do teor de metais potencialmente móveis

Vários procedimentos são encontrados na literatura para a estimativa da fração potencialmente móvel de metais nos sedimentos, com diferentes graus de complexidade na execução. Esses métodos podem envolver uma única extração parcial, separando a fase residual da fase móvel, potencialmente mais disponível (AGEMIAN e CHAU, 1976; CHESTER e VOUTSINO, 1981; FISZMAN *et al.*, 1984), ou empregar elaboradas extrações sequenciais com reagentes seletivos (TESSIER *et al.*, 1979; MEGUELATI *et al.*, 1983; TESSIER e CAMPBELL, 1987), em que uma mesma alíquota da amostra é submetida à ação sucessiva de diversos extratores, visando avaliar as frações metálicas associadas às diferentes fases do sedimento. O aumento das concentrações de metais pesados em fases geoquímicas menos estáveis do sedimento reflete, em geral, uma contribuição antropogênica.

A seleção do método analítico depende dos objetivos do estudo e da natureza da amostra, não existindo, até o momento, um procedimento universalmente aceito para a determinação da fração potencialmente móvel dos metais no sedimento. Devem ser ressaltados os esforços da Comunidade Européia no sentido de desenvolver

um método analítico padronizado, baseado em um esquema de extração sequencial e validado para a análise de alguns metais, com o processamento de um material de referência certificado (QUEVAUVILLER *et al.*, 1994; FIEDLER *et al.*, 1994; QUEVAUVILLER *et al.*, 1996; LÓPEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 1998; DAVIDSON *et al.*, 1999; SINGH *et al.*, 2000).

Com o objetivo de avaliar a fração dos metais com maior mobilidade potencial, utilizaram-se diferentes metodologias analíticas, que são descritas a seguir:

a) Extração parcial dos metais com ácido nítrico concentrado em forno de microondas (método SW-846 EPA 3051)

Na química analítica ambiental, a lixiviação ácida tornou-se um procedimento comum para a extração de metais em diferentes matrizes. Em geral, os métodos de lixiviação que empregam apenas o ácido nítrico ou uma combinação dos ácidos nítrico e clorídrico não promovem a extração do teor total de metais em amostras geológicas, pois a exclusão do ácido fluorídrico inviabiliza o ataque da matriz de aluminossilicatos.

Em inúmeros estudos, entretanto, ao invés do teor total, o conhecimento da fração extraível dos metais fornece melhores informações sobre a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais potencialmente tóxicos. Além disso, os procedimentos de lixiviação são rápidos, de fácil execução e evitam inconvenientes causados pelo manuseio do ácido fluorídrico, como prejuízos à saúde do analista, danos à vidraria em geral e interferência nos resultados analíticos. A necessidade de remover o ácido fluorídrico, seja por evaporação ou complexação com ácido bórico, tem como desvantagem a introdução de etapas adicionais no processo analítico e maiores interferências no momento da leitura (FLORIAN *et al.*, 1998).

O método SW-846 EPA3051 é recomendado para estudos ambientais pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, envolvendo a preparação das amostras para análise dos denominados *metais recuperáveis totais* (USEPA, 1996). Na digestão das amostras, realizada em forno de microondas MILESTONE MLS-1200 MEGA, empregaram-se 10 mL de ácido nítrico concentrado p.a. e aproximadamente 0,5 g de amostra, pesada em balança analítica com quatro decimais. Procedeu-se a leitura

em espectrômetro ótico de emissão por plasma indutivamente acoplado, a exemplo da análise dos metais na forma total.

Com o emprego dessa metodologia para estimativa da fração metálica com mobilidade potencial, procurou-se adotar uma postura conservadora em relação à proteção do meio ambiente. Segundo FÖRSTNER e SCHOER (1984), a digestão com ácidos fortes busca mimetizar as condições ambientais mais severas possíveis, que propiciem a introdução de metais pesados na cadeia alimentar, seja por processos químicos ou biológicos, sem a completa degradação dos sedimentos. Os resultados obtidos foram comparados ao teor total dos metais, de modo a avaliar a possibilidade de utilização do método EPA 3051 em monitoramentos de rotina da FEPAM, devido à maior simplicidade e ao menor custo envolvido na execução das análises.

b) Digestão prévia com peróxido de hidrogênio seguida de extração parcial dos metais com solução de ácido clorídrico 0,3 M (MALO, 1977)

A utilização da metodologia de digestão proposta por MALO (1977) teve por objetivo a comparação dos resultados deste estudo com dados previamente obtidos por RODRIGUES (1997) na bacia do rio Caí, onde se inserem os rios Cadeia e Feitoria. Quando empregado pelo *U.S. Geological Survey*, o método demonstrou eficiência na remoção da fração metálica não residual, com um mínimo de ataque às estruturas cristalinas do sedimento (MALM, 1986). As condições fortemente oxidantes utilizadas no início da digestão visam a uma completa destruição da matéria orgânica. O posterior emprego de ácido clorídrico diluído não destrói a matriz cristalina, dissolvendo apenas as camadas superficiais de óxidos de ferro e manganês, além de carbonatos eventualmente presentes na amostra (TORRES, 1992).

O processo de digestão envolveu a pesagem de cerca de 3 g da amostra, com aproximação de quatro casas decimais, adição de 40 mL de peróxido de hidrogênio suprapur a 30% (acidificado com ácido nítrico concentrado p.a. até $\text{pH} < 2$) e aquecimento em banho-maria durante 2 horas, com agitação ocasional, em temperatura $< 85^{\circ}\text{C}$. Após evaporação até quase a secura, acrescentaram-se 100 mL de solução de ácido clorídrico 0,3 M, mantendo o béquer em chapa quente por 30 minutos, em temperatura abaixo do ponto de ebulição. A suspensão foi imediatamente filtrada em papel Whatman 42, sendo o resíduo lavado a quente por três vezes com 20 mL de

solução de ácido clorídrico a 5%. Evaporou-se o filtrado a um volume conveniente, evitando a insolubilização de sais. Após resfriamento, transferiu-se o extrato para um balão volumétrico de 100 mL, contendo 10 mL de ácido nítrico. Procedeu-se a leitura em espectrômetro ótico de emissão por plasma indutivamente acoplado, conforme descrito na análise de metais totais.

c) Extração seqüencial dos metais nas amostras de sedimento (método da Comunidade Européia)

Os sedimentos consistem de diferentes fases geoquímicas, como carbonatos, sulfetos, matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês e argilominerais, que atuam como reservatórios de metais antropogênicos lançados no ambiente aquático (KHEBOYAN e BAUER, 1987). Assim, a determinação do teor total de metais não é suficiente para avaliar o grau de contaminação dos sedimentos, quando se consideram a intensidade das ligações e o risco potencial de liberação para o meio circundante, tendo maior utilidade o fracionamento das espécies presentes (GULMINI *et al.*, 1994). Segundo DAVIDSON (1999), o ideal seria a determinação do composto específico ou de seu estado de oxidação nos sedimentos. Como isto raramente é viável, a análise da distribuição de metais entre as fases geoquímicas tem envolvido o emprego de extrações seletivas, através de um único ou de múltiplos reagentes (KHEBOYAN e BAUER, 1987).

Neste estudo, seguiu-se o procedimento de extração seqüencial detalhado no protocolo da Comunidade Européia (QUEVAUVILLER *et al.*, 1994; FIEDLER *et al.*, 1994; TACK e VERLOO, 1995; QUEVAUVILLER *et al.*, 1996; LÓPEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 1998; RAURET *et al.*, 1999; DAVIDSON *et al.*, 1999), incluindo uma quarta etapa para quantificação dos metais associados à fase residual (TEIXEIRA *et al.*, 2003). A leitura de cobre, cromo, níquel, ferro, manganês, zinco, alumínio e titânio foi efetuada por espectrometria ótica de emissão por plasma indutivamente acoplado, com nebulização ultra-sônica e purga de nitrogênio para reduzir os limites de detecção. No QUADRO 7, apresenta-se o esquema de extração seqüencial aplicado às amostras coletadas em janeiro de 2000, em período mais seco e de maior estabilidade dos sedimentos.

QUADRO 7
Esquema de extração seqüencial

ETAPAS	REAGENTES	FASES DO SEDIMENTO
1	Solução de ácido acético 0,11 M/L.	Trocável – espécies solúveis em água e ácido.
2	Solução de cloridrato de hidroxilamina 0,10 M/L, a pH 2.	Redutível - espécies associadas a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês.
3	Solução de acetato de amônio 1,0 M/L, após digestão com peróxido de hidrogênio 8,8 M/L a pH 2.	Oxidável – espécies ligadas a matéria orgânica e sulfetos.
4 (*)	Ácido fluorídrico, nítrico e clorídrico. Complexação do ácido fluorídrico residual com ácido bórico.	Residual - espécies associadas à matriz silicática.

FONTE: DAVIDSON *et al.* (1999), modificado

(*) Adotada neste estudo

3.4.2.2 Parâmetros complementares

3.4.2.2.1 Carbono orgânico

O teor de matéria orgânica nos sedimentos não apenas indica o grau de poluição orgânica do meio, mas também exerce importante papel nos processos de retenção ou liberação de diferentes micropoluentes (LIVENS, 1991; TAM e YAO, 1998). A matéria orgânica forma complexos estáveis com os metais pesados (AGEMIAN e CHAU, 1976) e, sob condições oxidantes, pode ser degradada, levando à liberação de traços metálicos solúveis (TESSIER *et al.*, 1979).

Segundo TAM e YAO (1998), a matéria orgânica presente nos sedimentos pode ser avaliada através da quantificação do teor de carbono orgânico, existindo na literatura várias metodologias descritas para tal fim, seja por volumetria, gravimetria ou fotometria. Neste estudo, utilizou-se o método de Walkley-Black (WALKLEY-BLACK, 1965; TEDESCO *et al.*, 1995), com emprego de volumetria de oxi-redução, tendo como agente oxidante o dicromato de potássio em meio ácido.

3.4.2.2 Enxofre

O enxofre total foi analisado no laboratório da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (CIENTEC), em aparelho LECO, modelo SC-132, conforme a técnica ASTM D-4239 (ASTM, 1995). Os procedimentos consistiram na queima das amostras em atmosfera de oxigênio puro, sendo o enxofre oxidado a dióxido de enxofre (SO₂) e medido por um detector de infravermelho. Os resultados foram expressos em percentual de enxofre, com uma faixa de detecção de 0,01 a 10% e precisão de $\pm 1\%$.

A avaliação do enxofre nos sedimentos de águas correntes é particularmente importante, devido ao vínculo de seu estado de oxidação com processos de imobilização e liberação de metais pesados. Vários estudos abordam o papel do enxofre na produção da forma tóxica de mercúrio (metilmercúrio), através de processos intermediados por bactérias anaeróbicas, redutoras de sulfato (BENOIT *et al.*, 2001; USGS, 2004).

3.4.2.3 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada no laboratório do Centro de Estudos Costeiros e Oceânicos do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CECO) e envolveu a separação das principais classes texturais dos sedimentos grossos e finos (seixo, cascalho, areia, silte e argila).

No fracionamento dos sedimentos mais grossos (>62,5 μm), empregou-se um arranjo de peneiras segundo abertura de Wentworth, em intervalos de phi (ϕ) inteiro. Para separar os sedimentos finos (<62,5 μm), utilizou-se o método de pipetagem, baseado na lei de sedimentação de Stokes.

Além de fornecer uma noção a respeito dos locais onde estão concentrados os maiores depósitos de finos e, conseqüentemente, onde podem ocorrer os maiores estoques de metais, o conhecimento da distribuição granulométrica permite inferências a respeito da energia do sistema e das condições ambientais de sedimentação. Geralmente, o tamanho dos grãos diminui no sentido de jusante, seja pela seleção progressiva ou pela abrasão sofrida durante o percurso (SUGUIO e BIGARELLA, 1979). Em geral, os sedimentos grossos são encontrados no trecho

superior do rio, em ambientes de maior energia e mais próximos da rocha-mãe, enquanto os sedimentos ricos em finos estão localizados nos ambientes de menor energia, nas proximidades da foz, onde o gradiente é mais suave e o vale mais largo, favorecendo a sedimentação (PRESS e SIEVER, 1986).

3.4.2.2.4 Minerais pesados

Na análise qualitativa de minerais pesados, executada no Laboratório do CECO, utilizaram-se as amostras coletadas em janeiro de 2000. A escolha das frações texturais de interesse, correspondentes à areia fina (0,125 mm) e muito fina (0,0625 mm), baseou-se na observação de uma maior ocorrência de minerais pesados em exame prévio com lupa. A separação dos minerais foi realizada em separador magnético de Frantz, com inclinação frontal de 20° e inclinação lateral de 15°, após remoção dos magnéticos naturais com um ímã de mão (MARTINS, 1964). Utilizaram-se intensidades magnéticas de 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6 A, restando a fração diamagnética, que concentra o quartzo. No exame das diferentes frações, verificou-se a presença do grão mineral em campo ótico, com o auxílio de uma lupa com alcance máximo de 45 vezes.

Além de fornecer informações sobre a origem dos metais presentes nos sedimentos, a identificação dos minerais pesados permite inferências sobre o grau de intemperização das rochas que contribuem para a formação dos depósitos.

3.4.2.2.5 Argilominerais

Para identificação dos grupos de argilominerais utilizaram-se as amostras de sedimento coletadas em janeiro de 2000. As análises também foram realizadas no laboratório do CECO, em difratômetro de raio-X SIEMENS, modelo D5000, com goniômetro θ - θ e radiação $K\alpha$, em tubo de cobre, nas condições de 40 kV e 30 mA.

O processo de preparação das amostras envolveu dispersão, extração dos argilominerais por via úmida (fração $<2 \mu\text{m}$) e montagem de uma lâmina com os argilominerais orientados ao longo do eixo z. O uso de amostras orientadas na análise difratométrica evidencia as reflexões basais e facilita a identificação dos grupos presentes. Após análise das amostras naturais, as mesmas foram borrifadas com solução de etilenoglicol e novamente analisadas, a fim de verificar a ocorrência de expansão das

distâncias interplanares basais dos argilominerais. Por fim, as amostras foram calcinadas em mufla a 500°C, durante 2 horas, sendo analisadas novamente no difratômetro, para observação de possível colapso estrutural dos argilominerais. Na identificação dos argilominerais, estabeleceram-se comparações com valores de referência para os espaçamentos interlamelares (d), disponíveis na biblioteca do *software* do equipamento ou encontrados na literatura (BRINDLEY e BROWN, 1980; FORMOSO, 1984).

Além de fornecer uma indicação sobre o grau de intemperismo local, a identificação dos diversos tipos de argilominerais nos sedimentos contribui para a elucidação do destino final dos metais pesados no ambiente fluvial (VELDE, 1992). Os argilominerais não apenas possuem uma grande área superficial, mas também uma forma estrutural caracterizada por cargas negativas, que podem ser balanceadas através de processos de trocas catiônicas. Assim, cations de metais pesados podem ser facilmente trocados por elementos inócuos como cálcio e sódio, principalmente em presença de argilominerais expansivos, como as esmectitas, que são capazes de adsorver contaminantes nos espaços interlamelares (SIANTAR *et al.*, 1994).

3.4.3 Peixes

Segundo Mudroch e Azcue (1995), quando ocorrem valores anômalos de metais pesados no ambiente fluvial, é necessário expandir a pesquisa, a fim de avaliar a extensão da contaminação e detectar uma possível bioacumulação. Uma vez reconhecida a contaminação por cromo e mercúrio nos sedimentos dos rios Cadeia e Feitoria, investigou-se a incidência destes metais no tecido muscular de uma espécie nativa de peixe de fundo (*Rineloricaria cadeae*).

A digestão das amostras foi realizada em forno de microondas Milestone, modelo MLS-1200 MEGA, conforme os métodos de número 60 e 64, resumidos em MILESTONE (1996). Utilizaram-se aproximadamente 0,5 g do tecido muscular, 6 mL de ácido nítrico concentrado p.a. e 1 mL de peróxido de hidrogênio suprapur a 30%. Previamente à digestão, os frascos permaneceram abertos e em repouso, para permitir a evolução dos gases e evitar uma pressão excessiva durante o aquecimento. As amostras foram processadas conforme as condições descritas no QUADRO 8 e, posteriormente, transferidas para balões volumétricos de 50 mL.

QUADRO 8
Condições de digestão das amostras de peixe em forno de microondas, válidas para seis tubos por batelada

ETAPA	TEMPO (minutos)	POTÊNCIA (Watts)	PRESSÃO ^(*) (bar)	TEMPERATURA ^(*) (°C)
1	1	250	10	150
2	1	0	15	150
3	5	250	20	150
4	5	400	20	200
5	5	650	25	200

FONTE: MILESTONE, 1996

^(*) Condições pré-fixadas como limite de segurança

Determinou-se o cromo em espectrômetro de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado, com purga de nitrogênio e nebulizador Meinhard. Na leitura de mercúrio, utilizou-se espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio, em aparelho VARIAN AA-275 PLUS, acoplado com o acessório VGA-77. No processo de atomização do mercúrio, utilizou-se como agente redutor uma solução contendo 0,2% de boro-hidreto de sódio e 0,05% de hidróxido de sódio.

3.4.4 Perfil sedimentar

Enquanto a análise dos sedimentos superficiais permite caracterizar o atual estado de contaminação do ambiente fluvial, o perfil sedimentar (testemunho) serve para avaliar o histórico do impacto ambiental sofrido ao longo do tempo. Os testemunhos podem ter grande utilidade na estimativa do nível basal dos metais no sedimento, uma vez que a estabilização da concentração nas camadas mais profundas pode ser associada a uma deposição característica de sociedades pré-industriais (CHAPMAN, 1987).

3.4.4.1 Metais pesados (cromo, mercúrio e ferro)

Nas diferentes camadas do perfil sedimentar, analisaram-se as concentrações totais dos metais identificados como mais relevantes na área de estudo, considerando tanto uma contribuição natural (ferro) quanto antropogênica (cromo e mercúrio). A exemplo dos sedimentos superficiais, a digestão das amostras para análise

de ferro e cromo teve como modelo o método SW-846 EPA3052 (USEPA, 1996), sendo a leitura realizada por espectrometria ótica de emissão por plasma indutivamente acoplado. Quanto a mercúrio, a solubilização das amostras seguiu as recomendações do método SW-846 EPA3051 (USEPA, 1995), com leitura por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio. Todas as análises foram realizadas no Laboratório da FEPAM.

3.4.4.2 Cor

As cores das diferentes camadas foram avaliadas no Laboratório do CECO, no momento da abertura dos testemunhos, mediante comparação visual das amostras úmidas com escala cromática padrão (*Rock Color Chart, R. C. C. Committee*). O desenvolvimento e a distribuição de cores nos perfis sedimentares resultam das condições de intemperismo e do potencial redox do meio. Durante o intemperismo, o ferro e o manganês presentes nas rochas tendem a oxidar-se, formando, respectivamente, pequenos cristais amarelos ou vermelhos e depósitos minerais negros. Já a matéria orgânica decompõe-se em humus negro. Ambientes aeróbios produzem perfis de cores uniformes ou com leves alterações, enquanto a ocorrência de condições anaeróbias produz determinados padrões, que “quebram” a harmonia da gradação de cores (USDA, 2000).

Em geral, quando as taxas de sedimentação são elevadas, registram-se condições mais reductoras, tipicamente representadas por colorações na gama do preto acinzentado. As taxas de sedimentação mais lentas permitem uma maior oxidação dos sedimentos, registrada por uma cor marrom avermelhada, resultante da oxidação do ferro (BRALOWER *et al.*, 2002).

3.4.4.3 Granulometria, minerais pesados e argilominerais

Os procedimentos analíticos estão descritos nos itens 3.4.2.2.3 a 3.4.2.2.5, que tratam da análise de sedimentos superficiais.

3.5 Controle de qualidade das análises de metais pesados

O material utilizado nas análises de metais pesados foi previamente lavado com solução de detergente neutro, enxaguado com água da torneira e imerso por 48 horas em solução a 40% de ácido nítrico concentrado p.a.. Após enxagüe com água destilada, deionizada e ultrapurificada em sistema Milli-Q, o material foi seco ao ar livre, em ambiente isento de poeira.

Nos procedimentos analíticos, empregaram-se reagentes da marca Merck (p.a. ou suprapur) e água ultrapurificada, sendo todos previamente testados quanto ao teor de metais. Com exceção da extração sequencial dos sedimentos, realizada em três vias, as amostras e os materiais de referência foram processados em duplicata. Cada conjunto de análises foi acompanhado pela determinação de, no mínimo, duas provas em branco.

Na calibração dos aparelhos empregaram-se soluções-padrão com concentrações adequadas às curvas de trabalho e fundo similar ao das amostras, com a finalidade de evitar problemas de matriz, ocasionados por diferentes viscosidades. Essas soluções foram preparadas a partir de padrões certificados das marcas Spex e Titrisol Merck (100 e 1.000 mg/L, respectivamente). Cada curva de calibração foi construída com a leitura de pelo menos cinco soluções contendo diferentes concentrações do analito. Nos diferentes equipamentos utilizados, a cada dez determinações procedeu-se a leitura de uma solução-padrão de concentração conhecida, também preparada em fundo similar ao das amostras.

Com o objetivo de avaliar a exatidão das análises em sedimentos, empregaram-se os materiais de referência CANMET STSD-3 e STSD-4, comercializados pelo Centro Canadense de Tecnologia Mineral e Energia, e APSD-4288, disponibilizado pelo Laboratório de Radioisótopos do Instituto de Biofísica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Conforme referido pela agência de proteção ambiental americana, adotou-se um intervalo de aceitação entre 75 e 125% para a recuperação dos metais avaliados nesses materiais, além de uma diferença relativa entre replicatas inferior a 20% (KIMBROUGH e WAKAKUWA, 1989).

A cada batelada de análise de água, processaram-se paralelamente soluções-padrão preparadas no momento da análise, contendo concentrações de metais similares às observadas em amostras reais. Seguindo as recomendações de APHA

(1992), considerou-se satisfatória uma recuperação dos metais entre 80 e 120%. Quanto à precisão, aceitou-se uma diferença de 25% entre duplicatas para concentrações baixas (< 20 vezes o limite de detecção) e até 10% para concentrações mais altas (> 20 vezes o limite de detecção).

Com relação ao material biológico, avaliou-se a recuperação de mercúrio com a análise simultânea de dois materiais de referência, também fornecidos pelo Laboratório de Radioisótopos. O primeiro é de produção própria (AFPX5130) e o segundo é proveniente da Suécia (*Swedish Food Administration*). A recuperação de cromo foi avaliada mediante a adição de quantidades conhecidas do metal a amostras de tecido muscular dos peixes. Considerou-se satisfatória uma recuperação média de 90 a 110%, com coeficiente de variação entre replicatas <10%.

Previamente ao processamento das amostras, avaliaram-se os limites de detecção obtidos na leitura dos metais. Definiu-se o limite de detecção (*LD*) como a concentração do metal equivalente a três desvios-padrão acima do valor médio obtido em dez leituras do branco (THOMPSON, 1987; BOUMANS, 1994).

Considerando o emprego de diferentes métodos de extração e condições de leitura para as amostras de sedimento, apresentam-se a seguir apenas os limites de detecção observados na análise de metais totais, ou seja, em fundo com maior viscosidade, menor peso de amostra (0,25 g) e maior volume de diluição (100 mL). Os limites de detecção assim obtidos foram os seguintes: Cd=0,4; Cu=1,0; Ni=2,2; Zn=0,8; Cr=0,4; Fe=0,6; Mn=0,2; Ti=0,8 e Al=7,0 µg/g de sedimento. Com exceção de cádmio, não detectado em todas as amostras, as concentrações de metais em geral superaram amplamente os limites de detecção e demonstraram ser perfeitamente quantificáveis. Para mercúrio, analisado por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio, o limite de detecção correspondeu a 0,03 µg/g, considerando a pesagem de 0,5 g da amostra e o volume final de 100 mL.

Verificaram-se limites de detecção iguais a 0,04 µg/g para cromo e 0,015 µg/g para a análise de mercúrio em peixes, observando-se uma maior sensibilidade em relação às análises de sedimento. No tocante aos limites de detecção dos metais nas amostras de água, os mesmos foram anteriormente referidos no item 3.4.1.

3.6 Análise dos dados

3.6.1 Elaboração dos bancos de dados

A etapa inicial da avaliação dos resultados envolveu a montagem dos bancos de dados originais, obtidos com a análise de múltiplos parâmetros nos diferentes compartimentos ambientais. Nas colunas, lançaram-se as variáveis, enquanto as linhas corresponderam às unidades amostrais, cada uma representando as medidas realizadas em um local, em determinada data de coleta. A seguir, efetuaram-se algumas adequações nas matrizes de dados, de modo a viabilizar o processamento da análise estatística com os programas de computador selecionados. No caso de parâmetros com resultados não detectados em todas as amostragens, excluíram-se as colunas correspondentes dos bancos de dados. Para os demais valores não detectados, adotou-se metade do limite de detecção no preenchimento das células. Em eventual ocorrência de dado prejudicado, preencheu-se a lacuna de acordo com o comportamento da variável, considerando médias globais ou sazonais, correlações com outras variáveis ou tendências espaço-temporais.

3.6.2 Aplicação de estatística descritiva

Inicialmente, observou-se o comportamento das variáveis nos compartimentos avaliados, ao longo do espaço e do período amostral. Computaram-se número de medidas (n), média, desvio-padrão, máximo e mínimo, tanto para o conjunto global de dados da bacia hidrográfica quanto separadamente para os rios Cadeia e Feitoria. Para melhor visualizar possíveis tendências das variáveis investigadas, construíram-se gráficos de variação espacial e temporal.

Com a finalidade de avaliar a ordem de grandeza dos valores observados, compararam-se os resultados das análises de água com os limites estabelecidos na Resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), além de valores típicos observados em águas correntes (BOWEN, 1979).

Como a legislação brasileira não prevê padrões de qualidade para sedimentos, utilizaram-se referenciais da literatura para avaliar a magnitude da concentração de metais observadas nestas amostras - folhelho médio padrão (BOWEN,

1979), sedimentos de rios poluídos e não poluídos (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981; SINGH, 2000) e limites estabelecidos por outros países (NETHERLANDS, 2000; ENVIRONMENT CANADA, 2003; USEPA, 2004-c).

Os teores de metais observados nas amostras de peixes foram comparados aos padrões de qualidade para consumo alimentar definidos pelo Ministério da Saúde (ANVISA, 1998) e Organização Mundial da Saúde (OLIVERO *et. al.*, 1998).

A comparação entre os próprios dados, incluindo pontos de referência, permitiu a detecção de valores anômalos, indicativos da influência de fontes poluidoras.

3.6.3 Aplicação de estatística multivariada

A caracterização de um compartimento ambiental envolve, na maioria das vezes, a observação de múltiplas medidas para diferentes objetos, sendo necessário examinar associações entre variáveis e aplicar técnicas que ressaltam diferenças entre amostras do universo sob investigação. A análise multivariada compreende um conjunto de algoritmos que permitem a avaliação de bancos de dados complexos. Diversos estudos têm utilizado essa técnica para revelar padrões em matrizes ambientais, caracterizando as propriedades mais relevantes para a descrição da área sob investigação (SALMAN e RUKA'H, 1999).

Mesmo que se identifiquem padrões no conjunto de dados, ainda é necessário considerar a hipótese de que qualquer diferença entre as amostras pode ser resultado de processos unicamente aleatórios. Na análise de dados ambientais multivariados, também devem ser utilizadas metodologias estatísticas capazes de evidenciar a significância das diferenças, sejam elas espaciais ou temporais.

3.6.3.1 Análise fatorial

A análise fatorial é uma técnica estatística multivariada muito usada na construção de índices, onde um grupo inicial de variáveis é substituído por um conjunto menor de fatores ou variáveis hipotéticas, que explicam a maior parte da variância dos dados originais (FACHEL, 1976). A aplicação de análise fatorial possibilita o cálculo de um índice de qualidade estatístico que envolve a combinação, numa escala comum, de um grupo de variáveis correlacionadas (Equação 5). Obtém-se, assim, um único valor

numérico, que sintetiza a qualidade ambiental de cada ponto de coleta, em uma determinada data. Valores extremos dos índices (positivos ou negativos) representam condições de melhor ou pior qualidade ambiental, que são reconhecidas por comparação com o ponto controle.

$$IQ = c_1z_1 + c_2z_2 + \dots + c_nz_n \quad (5)$$

IQ = escore fatorial (ou índice de qualidade) calculado para cada unidade amostral

c_n = coeficiente fatorial, que representa o peso de cada variável na composição do índice

z_n = variável padronizada

As etapas básicas da análise fatorial envolvem a preparação de uma matriz de correlações entre as variáveis, a extração dos fatores e uma possível rotação, à procura de uma solução final com fatores mais simples e interpretáveis (FACHEL, 1976). O emprego desta técnica permite avaliar associações entre as variáveis selecionadas, determinar a relevância de cada variável na descrição do cenário ambiental e detectar tendências espaciais e temporais. Além de oferecer flexibilidade na seleção das variáveis e possibilitar uma adequação aos dados existentes, a análise fatorial tem mostrado resultados satisfatórios quando aplicada em diferentes bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul (HAASE *et al.*, 1989; HAASE e POSSOLI, 1993; RODRIGUES, 1997; TEIXEIRA *et al.*, 2000; RODRIGUES e RAYA-RODRÍGUEZ, 2003; HAASE *et al.*, 2003).

Os índices de qualidade obtidos por análise fatorial são específicos para o conjunto de dados a partir do qual foram calculados. Por sintetizarem as informações, têm um caráter genérico, não sendo aplicáveis a decisões que requeiram conhecimento mais detalhado e preciso do corpo d'água (KISHI e LUCA, 1991).

3.6.3.2 Testes de aleatorização

Os testes de hipótese são empregados para visualizar, com base em uma probabilidade, se a associação entre variáveis ou unidades amostrais avaliadas é significativa ou obra do acaso. Para avaliar se existe diferença estatisticamente significativa entre medidas multivariadas, estipula-se a hipótese de nulidade (H_0), onde a configuração observada dos dados é totalmente aleatória. Adota-se um critério para

testar H_0 e avalia-se a probabilidade (P) de ocorrência da combinação original dos dados. Se P é muita baixa, o evento é raro, havendo pouca chance de que seja mera obra do acaso. Então, a hipótese nula, de não existir diferença significativa entre as medidas, é rejeitada. Ao contrário, se P for igual ou superior ao nível de significância arbitrado, H_0 é aceita.

Na Estatística clássica, obtém-se P em tabelas, assumindo que os dados sigam uma distribuição teórica (geralmente, a normal). Como isto nem sempre ocorre em estudos ambientais, os testes de aleatorização têm a vantagem de gerar P a partir dos próprios dados, considerando as condições estabelecidas em H_0 . Determina-se a significância dos resultados com a repetida permutação dos vetores de dados e o cômputo do teste estatístico que gera a probabilidade P . Um algoritmo iterativo é usado na geração aleatória das permutações. O método descrito por Pillar e Orlóci (1996) e aplicado a um conjunto de dados ambientais por Rodrigues *et al.* (2003-b) utiliza como critério do teste a soma de quadrados entre grupos (Q_b), equivalente à diferença entre a soma de quadrados total (Q_t) e a soma de quadrados dentro de grupos (Q_w).

As unidades amostrais podem ser estratificadas, sendo as permutações restritas dentro de blocos, ao invés de ocorrerem livremente na matriz de dados. Assim, o poder do teste aumenta, com um maior controle de fatores e um menor erro residual. Nos testes de aleatorização com delineamento em blocos, podem ser avaliados os contrastes, que confrontam as diferentes unidades amostrais e indicam se há diferença significativa entre elas. Os contrastes são definidos por coeficientes positivos e negativos, que apontam os grupos comparados.

Um dos cuidados que devem ser tomados no momento da interpretação dos resultados é que as conclusões não podem ser generalizadas, sendo específicas para o banco de dados avaliado. Os testes de aleatorização apenas informam se um determinado padrão das variáveis no banco de dados ocorreu ou não por obra do acaso.

3.6.3.3 Análise de variância (ANOVA)

Considerando um nível de significância de 95% ($\alpha=0,05$), utilizou-se a análise de variância (ANOVA) para testar a ocorrência de diferenças significativas entre médias de concentrações metálicas nos peixes dos diferentes locais.

3.6.4 Aplicação de índices de poluição do sedimento

Com o objetivo de detectar possíveis alterações na qualidade dos sedimentos investigados e de avaliar em que ordem de grandeza foi ultrapassada a concentração basal de metais na área de estudo, utilizaram-se como ferramentas exploratórias alguns índices descritos na literatura - fator de contaminação (FC), fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (I_{geo}).

Por expressarem os resultados em relação a um valor de referência (*background* geoquímico local ou média mundial estimada para sedimentos), os índices são bastante úteis para comparar o grau de poluição por metais em sedimentos com características geoquímicas diferenciadas. Entretanto, devem ser tomados cuidados no momento da interpretação dos resultados, pois os índices de poluição não consideram que o efeitos adversos causados pela presença dos metais não estão relacionados apenas com a magnitude da concentração, mas também com a toxicidade específica de cada poluente, a sensibilidade do meio e a ocorrência de sinergismo (LAYBAUER, 1999).

Com o intuito de considerar as características naturais da própria região, empregaram-se como valores de referência as concentrações metálicas observadas nos sedimentos dos pontos controle – FEI004 para o rio Feitoria e CAD006 para o rio Cadeia. Os teores utilizados como referência não necessariamente correspondem ao verdadeiro nível basal de metais, mas indicam um valor estimativo, obtido em trechos não impactados por atividades de curtumes.

3.6.4.1 Fator de contaminação

O fator de contaminação (FC) equivale ao quociente entre a concentração do metal na amostra de sedimento considerada e o nível basal estimado para a área de estudo (FÖRSTNER, 1989).

3.6.4.2 Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) envolve a normalização dos teores metálicos em relação às concentrações de um elemento conservativo, observadas no ponto controle e no local considerado (Equação 6). Pode ser empregado para verificar se valores anômalos de metais correspondem a flutuações naturais ou envolvem aportes

antrópicos. Em geral, compara-se o enriquecimento dos metais avaliados em relação ao alumínio (WASSERMANN e QUEIROZ, 2004), mas, alternativamente, podem ser utilizados na normalização os teores de ferro, titânio ou matéria orgânica.

$$FE = \frac{[Me_n]_s / [El_c]_s}{[Me_n]_b / [El_c]_b} \quad (6)$$

[Me_n]_s = concentração do metal n na amostra de sedimento considerada
 [El_c]_s = concentração de alumínio na amostra de sedimento considerada
 [Me_n]_b = concentração do metal n na amostra de sedimento do ponto controle
 [El_c]_b = concentração de alumínio na amostra de sedimento do ponto controle

3.6.4.3 Índice de geoacumulação

O índice de geoacumulação (I_{geo}) é uma medida quantitativa da poluição causada por metais nos sedimentos e pode ser calculado através da Equação 7 (FÖRSTNER, 1989). Originalmente, estabelece a relação entre os teores de metais encontrados na região em análise e um valor referencial equivalente à média mundial de metais associados a argilas (MALM, 1986). O valor obtido permite classificar os níveis de enriquecimento dos metais em sete estratos, com intensidades progressivas de contaminação, que variam de 0 a 6. O valor mais alto corresponde a um enriquecimento ao redor de 100 vezes em relação ao *background*.

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot C_b} \quad (7)$$

C_n = concentração do elemento n no sedimento a ser classificado

C_b = concentração do elemento n no sedimento do ponto controle ou concentração do elemento no folhelho médio padrão

1,5 = fator de correção para possíveis variações do *background* causado por diferenças litológicas

3.6.5 Mapeamento dos resultados de acordo com o grau de contaminação das águas e sedimentos

Com o objetivo de divulgar os resultados deste estudo através de uma ferramenta simplificada e de fácil entendimento para o público em geral, sintetizaram-se os dados de água e do sedimento por meio de índices, passíveis de representação gráfica em mapas de qualidade ambiental. Para tanto, utilizaram-se os escores obtidos com a análise fatorial, considerada como a técnica que melhor expressou uma condensação dos resultados. Os resultados da categorização gráfica dos índices em classes de qualidade da água e dos sedimentos podem ser lançados em mapa da bacia hidrográfica, sintetizando as informações obtidas no diagnóstico ambiental e subsidiando a futura elaboração de um atlas ambiental da bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria. As informações assim resumidas e espacializadas poderão ser sobrepostas a diagnósticos de parâmetros biológicos e às características físicas da bacia.

3.6.5.1 Água

O processo de categorização dos pontos de coleta quanto à contaminação das águas teve início com o cálculo dos quartis correspondentes aos escores no primeiro fator. Conforme critérios descritos no QUADRO 9, atribuíram-se notas aos escores fatoriais obtidos para cada unidade amostral, que foram denominados no presente estudo de índices de contaminação da água (*ICs*).

QUADRO 9
Atribuição de notas às unidades amostrais, com base nos quartis

INTERVALO DE VARIAÇÃO DOS ESCORES FATORIAIS NO PRIMEIRO FATOR (OU ÍNDICES DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA, <i>IC</i>)	NOTA ATRIBUÍDA
$IC < \text{quartil inferior}$	1
$\text{quartil inferior} < IC < \text{mediana}$	2
$\text{mediana} > IC > \text{quartil superior}$	3
$IC > \text{quartil superior}$	4

A seguir, computou-se o número de vezes em que cada local de coleta situou-se em determinada categoria, multiplicando o valor obtido pelo peso arbitrado e somando os resultados. Como existem quatro resultados para cada local, o maior número possível de pontos (*X*) corresponde a 16 (4 x 4), equivalente à pior qualidade

ambiental, e o mínimo a 4 (4 x 1), representativo da melhor qualidade. Considerando este intervalo com 12 unidades de variação (16-4), arbitraram-se quatro intervalos de qualidade representados no QUADRO 10. No caso de impressão mapa em preto e branco, a qualidade da água no ponto de coleta pode ser representada diretamente pelo número correspondente a cada categoria.

A adoção desse procedimento de classificação, ao invés do simples emprego da média dos escores, teve por objetivo evitar uma atenuação de possíveis variações sazonais na qualidade da água.

QUADRO 10
Classificação dos locais de coleta, conforme a qualidade das águas superficiais

QUALIDADE AMBIENTAL	NÚMERO DE PONTOS (X)	CLASSIFICAÇÃO
Melhor	$4 \leq X < 7$	① verde
Média superior	$7 \leq X < 10$	② amarelo
Média inferior	$10 < X \leq 13$	③ laranja
Pior	$13 < X \leq 16$	④ vermelho

3.6.5.2 Sedimento

Devido ao caráter conservativo dos sedimentos, a média dos escores fatoriais obtidos no primeiro eixo da ordenação foi representativa do grau de contaminação em cada ponto de coleta. Valores negativos dos escores médios identificaram sedimentos com melhor qualidade (classe 1 – cor verde), valores positivos corresponderam a uma pior qualidade (classe 3 – vermelho) e valores em torno da média dos escores (zero) demonstraram uma zona de transição, com qualidade intermediária (classe 2 - amarelo).

3.6.6 Avaliação de risco toxicológico

A avaliação de risco toxicológico é uma análise da potencial ocorrência de efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, no presente e/ou no futuro, causados pela liberação de substâncias perigosas por quaisquer atividades antropogênicas ou mesmo naturais, em uma área física delimitada (BIDONE *et al.*, 2000). Esta análise tem uma expressão quantitativa, pois caracteriza individualmente as

substâncias poluentes, usando modelos estatísticos e biológicos, com o objetivo de calcular estimativas numéricas do risco ou derivar critérios numéricos de qualidade para diferentes meios (USEPA, 1989; BIDONE *et al.*, 2000).

Segundo USEPA (1989), a avaliação de risco define as consequências adversas à saúde humana como resultado de uma exposição a agentes tóxicos, englobando quatro etapas: identificação do risco, avaliação da relação entre dose e resposta, avaliação da exposição e caracterização do risco. Para o desenvolvimento da metodologia adotada, é necessário definir os seguintes termos:

- Quociente de Risco (QR): razão entre a dose de exposição ou dose ingerida do agente tóxico (D) e a dose de referência (RfD). Quando $QR > 1$, pode-se considerar a existência de efeitos não carcinogênicos potenciais causados pelo agente avaliado.

- Dose de referência (RfD): estimativa de exposição diária da população humana a um perigo potencial, provavelmente isenta de risco quanto a um efeito prejudicial, considerando todo o período de vida (VALAORAS *et al.*, 1991).

- Índice de Risco (IR): soma dos quocientes de risco das múltiplas substâncias potencialmente tóxicas investigadas, desprezando possíveis efeitos sinérgicos ou antagônicos. Quando $IR > 1$, deve-se considerar a ocorrência de efeitos potenciais adversos à saúde (USEPA, 1989).

- Incremento de Risco relativo ao *background* natural (IRb): razão entre os índices de risco no local considerado e na estação controle, potencialmente isenta de influência antropogênica (CASTILHOS *et al.*, 1998).

Neste estudo, rastreou-se inicialmente o risco toxicológico de efeitos crônicos não carcinogênicos à saúde humana, associado à ingestão de metais pesados através do consumo de água dos rios Cadeia e Feitoria. A análise exploratória teve por objetivo uma identificação rápida de fatores potencialmente importantes no cenário de contaminação das águas superficiais, bem como a eliminação de fatores com menor significância.

Visando a uma maior proteção à saúde humana, adotou-se uma abordagem conservadora, calculando a dose de exposição em condições críticas, ou seja, ingestão de água bruta, concentração máxima de metais totais em cada ponto de coleta e conversão de todo o cromo à forma tóxica hexavalente. A equação (8) expressa o mecanismo de cálculo da dose ingerida:

$$D = \frac{C \times TI \times FE \times DE}{PC \times TM} \quad (8)$$

D = dose de exposição ou dose ingerida (mg/kg.dia)

C = concentração total do poluente na água (mg/L)

TI = taxa de ingestão diária de água (2 L/dia)

FE = frequência de exposição (365 dias/ano)

DE = duração da exposição (70 anos)

PC = peso corporal do indivíduo (70 kg)

TM = tempo médio de exposição (25.550 dias)

Com o objetivo de evitar um aumento do risco de exposição humana ao mercúrio, metal considerado como crítico nas áreas contaminadas, estimou-se também a taxa máxima de ingestão diária de peixes, passível de consumo diário durante o período de vida e potencialmente isenta de efeitos tóxicos não carcinogênicos prejudiciais à saúde. Nesse caso, assumiu-se um quociente de risco igual a 1, quando a dose ingerida é igual à dose de referência e a taxa de ingestão é calculada com a Equação 9.

$$TI = (RfD \times P \times 1000) / C \quad (9)$$

TI = consumo diário de filé de peixe (g/dia)

RfD = dose de referência (1×10^{-4} mg metilmercúrio/ kg peso corporal/ dia)

P = peso corporal médio (70 kg)

C = concentração média do contaminante no filé de peixe ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

As doses de referência (*RfD*) utilizadas nas equações 8 e 9 foram compiladas no banco de dados da agência de proteção ambiental americana (USEPA, 2004-a).

3.7 Dados complementares

3.7.1 Avaliação de parâmetros físicos e químicos nas amostras de água

Como subsídio à visualização do cenário ambiental, apresentam-se no ANEXO C alguns dados de qualidade das águas obtidos nos rios Cadeia e Feitoria, em janeiro (período seco) e abril de 2000, nos mesmos pontos contemplados no presente estudo. A coleta das amostras e a análise dos parâmetros Alcalinidade, Bicarbonato,

Cloreto, DBO₅, DQO, Fósforo Total, Nitrogênio Total (Kjeldahl) Sulfato e Turbidez foram realizadas pelo Departamento de Laboratórios da FEPAM. A determinação de Sílica Total foi encaminhada pela empresa Laborquímica. As metodologias analíticas seguiram procedimentos descritos em APHA (1995), enquanto as de amostragem basearam-se em recomendações de CETESB (1977) e da NBR 9898 (ABNT, 1987).

3.7.2 Avaliação de metais pesados em efluentes de curtumes

Com o objetivo de melhor identificar a origem dos metais pesados identificados como críticos no ambiente em estudo, apresentam-se, no ANEXO D, resultados obtidos na análise de cromo e mercúrio em efluentes de curtumes instalados no trecho inferior da bacia dos rios Cadeia e Feitoria. As empresas foram inspecionadas pelo Serviço de Fiscalização Industrial da FEPAM, nos meses de junho e julho de 2000. As coletas e as análises dos efluentes brutos e tratados foram realizadas pelo Departamento de Laboratórios da FEPAM, seguindo procedimentos descritos em APHA (1995).

4. RESULTADOS

4.1 Artigo científico 1

Metal contamination of stream waters under the impact of tanneries



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
revista **Pesquisas em Geociências**

Porto Alegre, 4 de outubro de 2006.

Ilmo. Prof. Milton L. L. Formoso
Neste Instituto

Prezado Colega:

Em nome da Comissão Editorial da Revista PESQUISAS EM GEOCIÊNCIAS, vimos comunicar que o artigo "*Rodrigues, Maria Lucia Kolowski & Formoso, Milton Luiz, Laquintinie Metal Contamination of Stream Waters Under the Impact of Tanneries.*" será aceito para publicação, uma vez consideradas as recomendações do consultor enviadas em anexo. A versão final, revisada e aceita para publicação deverá ser enviada em cópia em papel (1) e em meio eletrônico (preferentemente CD ou disquete 3.5 HD), com conteúdo idêntico; - remeta os arquivos de figuras em disquete separado ou no mesmo CD; - assegure-se de que os disquetes não contenham vírus; - a versão final deve ser processada em Microsoft Word, em formato PC; - a etiqueta dos disquetes ou CD deve conter: título da revista, nome dos arquivos contidos no disco, tipo de hardware (PC ou Mac) e de software (nome e versão) utilizados. Devolver, também a cópia com as correções assinaladas pelo revisor.

Agradecendo sua participação enviamos nossas cordiais saudações.

Atenciosamente

Lauro Valentim Stoll Nardi
editor-chefe

METAL CONTAMINATION OF STREAM WATERS UNDER THE IMPACT OF TANNERIES

Maria Lucia Kolowski Rodrigues^(1,2) & Milton Luiz Laquintinie Formoso⁽¹⁾

Programa de Pós-Graduação em Geociências⁽¹⁾

Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Av. Bento Gonçalves, 9500, prédio 43113

CEP 91509 – 900

Porto Alegre – RS

Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul⁽²⁾

Rua Aurélio Porto 45

CEP 90620-090

Porto Alegre – RS

e-mails: metaisfepam@hotmail.com; milton.formoso@ufrgs.br

ABSTRACT

This study evaluated the contamination of water samples from Cadeia and Feitoria rivers (Rio Grande do Sul State, Brazil), affected by tannery activities. From July 1999 to April 2000, four sampling campaigns were performed at ten sites in order to evaluate selected metals and ancillary physicochemical variables. Sample preservation and analyses followed recommendations of the *Standard Methods*. Factor analysis was used to obtain statistical indexes representing the contamination degree of waters evaluated. The information was summarized in two principal components. The first, which accounted for 50% of the total variance, was associated to a tannery contribution and generated a contamination index. Total, Suspended and Dissolved Solids, Dissolved Oxygen, Conductivity, Chromium, Manganese, Copper, Nickel, Sodium, Calcium, Potassium, and Magnesium were the well-correlated variables with this first component. The water quality decreased from headwaters up to mouth along both streams, but the most contaminated sites were located at the lower reach of Feitoria river (Ivoti and Lindolfo Collor cities), where tanneries are concentrated. After the entrainment of Feitoria waters (São Sebastião do Caí municipality), Cadeia river also presented an increased contamination degree. The application of statistical randomization tests highlighted these same sites as significantly distinct from the others. Water contamination also showed association to flow variations, and a poorer water quality was observed during the dry period (January). The second component, in which Iron, Aluminum, and Suspended Solids were the relevant variables, was loaded with 15% of the total variance. It was linked to natural events, since higher factor scores in this component were obtained during a period of increased water discharge (October), which caused re-suspension and entrainment of solid material to the rivers bed. As a final result of the study, sampling stations were classified according to the contamination degree, and graphically represented on a basin map, which synthesized the environmental diagnosis.

Keywords: Heavy metals; stream water; tannery.

1. INTRODUCTION

Processing hides and skins, together with the footwear sector, is a traditional activity in the State of Rio Grande do Sul, Brazil. During several decades, tanneries discharged considerable volumes of liquid effluents into some state rivers, while solid wastes were disposed directly on the land, often on the banks of rivers or in flood-prone areas (Krieger, 2000). Even though over the last years specific laws and an improved effluent control have helped reduce pollutant emissions, many toxic compounds from the tanneries can still be observed in the waters and river sediments, representing a potential risk to the environment, with a direct or cumulative impact on the aquatic life and human health.

Leather manufacturing is one of the potentially most polluting branches of industry. Several substances are added to the skins until their transformation into leather, and they are present in the main tannery wastes. The use of chromium salts as tanning agents and their possible toxicity have been broadly discussed (Valaoras *et al.*, 1991; Carré *et al.*, 1994; Armienta *et al.*, 1996; Jordão *et al.*, 1997; Armienta *et al.*, 2001; Aravindham *et al.*, 2004). There is great concern to identify the metal in the liquid effluents, in the solid wastes deposited in the environment and in the tanned, finished leathers. However, there is a worldwide tendency to maintain the use of chromium predominantly in the tanneries, because besides generating high-quality leather, the production process is rather favorable from the economic viewpoint (Guterres, 1997).

In areas that are under the impact of tanneries, other metals can pollute the water resources, whether by addition during the production process or by contamination of the raw materials. Even after appropriate treatment of the tanning rejects, it is difficult to foresee the supporting capacity of the environment in relation to the accumulated discharge (Jordão *et al.*, 1997). Thus, areas under the influence of tanneries should be carefully monitored, in order to prevent possible damage to the environment and to human health.

The characterization of an environmental compartment involves multiple measures for different objects, requiring the use statistical techniques to identify associations between variables and highlight differences between samples of the universe investigated. Considering the diversity and the complexity of the information generated when evaluating water quality, besides the need for later integration of the results with other compartments, it is important to have mathematical tools available that could summarize the data, making them easier to interpret and to recognize

tendencies. Factor analysis is a multivariate statistical technique that is often used to build environmental indexes in which a group of variables is substituted by a smaller set of hypothetical variables (or factors), which account for most of the variance of the original data. Applying factor analysis makes it possible to calculate a numerical value which combines a group of correlated variables on a common scale (Fachel, 1976), synthesizing the environmental contamination at each sampling point on a given date. Besides providing flexibility to select variables and allowing an adaptation to existing data, factor analysis has shown satisfactory results when applied to performing environmental diagnoses (Haase *et al.*, 1993; Teixeira *et al.*, 2000; Rodrigues & Raya-Rodríguez, 2003).

Even if certain patterns are identified in a set of environmental data, it should still be conjectured that any difference observed might have resulted uniquely from random processes. Based on a probability P , the hypothesis tests aim at interpreting the significance of similarities observed in a given sample of the universe under investigation. Considering that the data obtained in environmental studies do not always follow a theoretical distribution like the normal one, the tests of hypothesis by randomization have the advantage of generating P based on the data themselves. An iterative algorithm generates the repeated permutation of the data vectors and computes the statistical test that determines P (Pillar, 2000). The foundations of the randomization tests applied here are described by Pillar & Orlóci (1996), with an application of the methodology to environmental data in Rodrigues *et al.* (2003).

Once the significant spatial and temporal variations have been identified, it is important to look for environmental descriptors that will support the interpretation of the results. In this sense, it is essential to understand the hydrologic regime, especially to identify the water surplus and deficit periods that normally control pollutant dilution and concentration (Laybauer, 1995). Because of the input of toxic agents to the receiving body, the hydrodynamics configures scenarios of more or less critical water quality conditions, and exerts great influence on the supporting capacity of the environment (Hatje, 1996).

This study evaluated the total and dissolved content of selected metals - cadmium (Cd), copper (Cu), lead (Pb), nickel (Ni), chromium (Cr), zinc (Zn), iron (Fe), manganese (Mn), aluminum (Al), and titanium (Ti), in the waters of Cadeia and Feitoria rivers (RS, Brazil), potentially under the impact of tanneries. In order to perform the environmental diagnosis the river flows and the variables of temperature (T), dissolved

oxygen (DO), pH, Eh, electrical conductivity (EC), total (TS) and dissolved solids (DS), hexavalent chromium (Cr(VI)), sodium (Na), potassium (K), calcium (Ca), and magnesium (Mg) were also analyzed, applying descriptive and multivariate statistics to identify the tendencies in the set of data. The results were compared to the standards of the Brazilian law in force, and to typical values found in river environments. The determination of a statistical index of water contamination using factor analysis sought to condense and simplify the data so as to make them more intelligible to the public at large. As a tool to disseminate information, the sampling stations were identified on the basin map, according to the relative degree of water contamination.

2. STUDY AREA

The Cadeia and Feitoria rivers lie in the northeastern region of the state of Rio Grande do Sul, in southern Brazil, with a drainage area of approximately 900 km². After their waters flow together, they discharge into the Caí, one of the main rivers forming the Guaíba hydrographic basin. The relief of Cadeia and Feitoria rivers basin is quite varied. In the lower-lying parts of the basin, close to the mouth discharging into the Caí river, the relief is flat and slightly hilly, and towards the higher part there are regions with a markedly hilly relief and mountain slopes. The altitudes range from approximately 10 m in the Central Depression to approximately 800 m on the Plateau. According to Von Koeppen classification, in the areas that lie at a higher altitude, the climate is the *Cfb* type, defined as temperate, with well-distributed rainfall throughout the year. In the lower region, the climate is *Cfa*, i.e., subtropical, with precipitation also well distributed throughout the year (FEPAM/FINEP, 2003).

The local geology consists of Serra Geral Formation, where basalt rocks predominate, Botucatu Formation, represented by sandstones of aeolian origin, and Tertiary sediments. According to FEPAM/FINEP (2003), the soils in the higher regions are mainly formed by basalt weathering, while at lower altitudes they derive from Botucatu sandstone. Generally they have good drainage, acid character, high oxide content (especially Fe), and variable depths, due to the relief. Because of the steep slope, soils are highly susceptible to erosion, and very stony in some places, especially on the Serra Geral slopes. About 60,000 inhabitants are distributed heterogeneously along the basin boundaries, 25,000 in the rural areas and 35,000 in urban areas. The region is characterized as based on a smallholding landownership structure. Labor is family-based, with subsistence farming, domestic animals raising and commercial

production of vegetable and fruits. Only 2% of the territory correspond to urban areas, while 55% are occupied by native forests or reforestation areas, 6% by sparse woods, 28% by agricultural land and 5% by pastures.

Following the expansion of the hides and skins industry in the state, small and medium-sized tanneries settled in the region over time. They are currently the only relevant industrial activity in Cadeia/Feitoria watershed. The eleven main tanneries established in the region process green or salted hides, until finished leather is obtained. The liquid effluents of these businesses undergo primary and secondary treatment to fulfill the legal specifications for punctual discharge into the receiving body of water. Part of the leather and footwear industry center of Rio Grande do Sul lies in the area of the study. This state accounts for 30% of the Brazilian foreign sales of leather, which were a total of US\$1.4 billions in 2005 (Campos, 2006).

3. MATERIALS AND METHODS

3.1. Sampling and analyses of samples

Ten places were selected to collect surface water, which was done in July 1999, October 1999, January 2000 and April 2000, covering different hydrologic scenarios throughout the year. Due to the distance from anthropogenic sources, the references used were points FEI004 and CAD006. Points CAD003, CAD001 and FEI001 were chosen to measure discharge, performed with a current meter by technicians of the Instituto de Pesquisas Hidráulicas at Universidade Federal do Rio Grande do Sul. For the other sites, the discharge was estimated by the proportionality between drainage areas, taking sites CAD003 and FEI001 as the base for calculation in each river. Sampling followed procedures described by CETESB (1977) and Brazilian standard NBR9898 (ABNT, 1987), for a total of 40 samples. The packaging, preservation and field analyses followed the recommendations of NBR 9898 (ABNT, 1987) and APHA (1995).

Total metals, dissolved metals, total solids (TS), and suspended solids (SS) were analyzed in the laboratory of the environmental protection agency of Rio Grande do Sul (FEPAM). The content of dissolved solids (DS) was obtained by the difference between TS and SS. The analytic methods followed recommendations of APHA (1995), except for SS, determined according to the operational procedures for separating dissolved metals. The total metal content was evaluated in the whole samples, preserved during the collection with nitric acid ($\text{pH} < 2$). The concentration of

dissolved metals was analyzed in portions of the natural samples, which were vacuum-filtered through cellulose ester membranes (0.45 μm) and preserved at $\text{pH} < 2$, right after arriving in the laboratory. The previously tared filters, containing the particulate material, were submitted to SS analysis. According to the element characteristics and after proper digestion procedures, the metal analyses were carried out by different techniques: a) Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn - using a Jobin Yvon 38S inductively coupled plasma optical emission spectrometer, coupled to a CETAC U-50000 ultrasonic nebulizer, in order to attain lower detection limits; b) Al - with a Varian 250-plus atomic absorption spectrometer, using a nitrous oxide-acetylene flame; c) Fe, Mn, and Pb - with a Varian 250-plus atomic absorption spectrometer, using an air-acetylene flame; d) Na, K, Ca, and Mg - by flame emission in a Varian 250-plus spectrometer; e) Hg - by cold vapor generation, using a Varian VGA-77 system coupled to a Varian 250-plus spectrometer; f) Ti - using a Varian UV-visible DMS-80 spectrometer, after complexation with hydrogen peroxide. Using a sample aliquot without acid preservation, Cr(VI) was analyzed in the filtrate, after complexation with diphenylcarbazide, using an UV/visible Varian DMS-80 spectrometer.

The samples were processed in duplicate, using ultrapurified water and Merck suprapur or p.a reagents. Each set of samples was accompanied by three blanks. Seeking to eliminate viscosity effects, reagent matched, multi-element standard solutions were used for calculating calibration curves. These solutions were prepared from certified standards Spex and Titrisol Merck (1,000 mg/L). The analytic accuracy was assessed with the simultaneous processing of standard-solutions prepared at the time of analysis, containing amounts of elements similar to those observed in real samples. The accuracy and precision of the analyses was satisfactory, in general obeying the criteria recommended by APHA (1992), i.e., recoveries between 80 and 120%, and differences between duplicates of up to 25% for concentrations 20 times lower than the detection limit (DL) and up to 10% for concentrations 20 times higher than the DL. DL was defined as three times the concentration equivalent to the background noise (APHA, 1995).

3.2. Data analysis

3.2.1. Preparation of the database and descriptive analysis of the variables

A data matrix with 39 columns (variables) and 40 lines (sample units) was organized. A sample unit represents the measures performed at each sampling site

on a given date. Before the statistical analysis, variables with values not detected at all samplings – Cd, Cr(VI), Hg, and Pb were excluded. The other values not detected were substituted by half the DL. In a possible occurrence of impaired data, the gap was filled according to the behavior of the variable, considering mean values, correlation with other variables or spatial-temporal tendencies. Mean, standard deviation, maximum and minimum for each variable were calculated. The results were compared to the water quality standards established by Brazilian law (CONAMA, 2005) and also to typical contents observed in stream waters (Bowen, 1979).

3.2.2. Applying factor analysis

Aiming to determine a statistical index of water contamination, the factor analysis technique was applied to the data set, using the *Statistica for Windows 4.3* software with an option for principal components. The process began with the determination of the Pearson correlation matrix for the purpose of viewing associations and defining the relevant universe of variables. Next, the possibility of reducing the data and building a new set of synthetic variables or factors was explored. The correlation of the original variables with the extracted factors resulted in the factor loading matrix, in which the first component represents the best synthesis of the linear relationship exhibited by the data. Based on the factor loading matrix, the factor coefficients needed to calculate the factor scores were determined. The factor scores in relation to each factor were obtained from the following equation: $FS = c_1z_1 + c_2z_2 + \dots + c_nz_n$, where FS is the factor score, calculated for each sample unit in relation to a given factor; c_n is the factor coefficient or weight of each variable in the composition of the factor score; and z_n is the standardized variable. In this study, it was not necessary to have an optional rotation in search of a solution with simpler factors that were easier to interpret. The factors retained for interpretation were selected using the *broken-stick* technique (Jackson, 1993; Rodrigues *et al.*, 2003) that compares eigenvalues observed for the real data with eigenvalues calculated for random data (Eq.1), where b_k = magnitude of the eigenvalue for the k th component, p = number of variables; i = integer that varies from k to p . The components whose eigenvalues are higher than those expected with random data are considered significant.

$$b_k = \sum_{i=k}^p 1/i, \quad (1)$$

3.2.3. Applying randomization tests

The MULTIV computer program (Pillar, 2000) was used in the randomization tests in order to successively evaluate two null hypotheses (H_0): 1- On each sampling date, the observed data set is independent of its position along the rivers; 2- At each sampling site, the observed data set is independent of its position over time. The data matrix was submitted to a vectorial transformation (centering and normalization within variables) and a dissimilarity matrix was determined, computing Euclidean distances to compare sample units. Considering the original configuration of the data, the test criterion (λ) was calculated, corresponding to the sum of squares observed between groups (Q_b). After 10,000 random permutations of the data vectors, determining the respective sums of squares between the groups (Q_{b0}), the probability of the occurrence of the event was calculated as: $P(\lambda_0 \geq \lambda) = \text{Number of iterations } \lambda_0 \geq \lambda / \text{Total number of iterations}$. H_0 was accepted when P was superior to the level of significance (α), assumed as 0.05.

The sample units were stratified in homogeneous blocks. During the first test, the dates were fixed as blocks, and the significant differences between sampling sites were evaluated. During the second test the sites were fixed as blocks, evaluating whether the collection dates were significantly different from each other. Then, the contrasts between groups were evaluated. The contrasts are defined by positive and negative coefficients, which indicate the compared sample units. The probabilities $P(Q_{b0} \geq Q_b)$ were likewise generated and interpreted by comparison with arbitrated α (5%).

3.2.4. Mapping the results according to the degree of water contamination

For the purpose of obtaining a simple tool to disseminate the results, a water quality map was prepared, showing the sampling sites according to the relative degree of contamination. For this purpose, the factor scores on the first component were used, which best expressed the anthropogenic influence in the study area. The process began by calculating the quartiles of the first factor scores that were taken in the present study as water contamination indexes (CI). Using the criteria in Table 1 a new score was assigned to each sample unit, according to the magnitude of the factor score obtained. The number of times each site was located at a given interval was calculated, the value obtained was multiplied by the new score given, and the parcels were added up. Since there are four results per site, the largest possible number of points was 16 (worst

environmental quality), and the minimum was 4 (best quality). Considering the interval with 12 units of variation, four classes of water quality were arbitrated (Table 2). The results of the classification were recorded on the river basin map, summarizing the information obtained in the environmental diagnosis. Adopting this procedure to classify collection points, instead of simply using the arithmetic mean of the scores, was intended to avoid the attenuation of possible seasonal water quality variations.

Table 1 - Quartile-based criterion to assign scores to the sample units

RANGE OF VARIATION OF FACTOR 1 SCORES (OR CONTAMINATION INDEX, <i>CI</i>)	NEW SCORE ASSIGNED
$IC < \text{Lower quartile}$	1
$\text{Lower quartile} < CI < \text{Median}$	2
$\text{Median} > CI > \text{Upper quartile}$	3
$CI > \text{Upper quartile}$	4

Table 2 - Classification of the collection sites according to the surface water quality

ENVIRONMENTAL QUALITY	NUMBER OF POINTS (X)	CLASSIFICATION
Best	$4 \leq X < 7$	①
Upper mean	$7 \leq X < 10$	②
Lower mean	$10 < X \leq 13$	③
Worst	$13 < X \leq 16$	④

4. RESULTS

4.1. Description of the behavior of variables

Tables 3 and 4 contain, respectively, the results of the study and a summary of the descriptive analysis of the data. At all collections undetected values were observed for Cd, Hg, Pb, and Cr(VI). The waters evaluated reflected oxidizing conditions, with generally high DO contents and markedly positive values of Eh. The pH remained close to neutrality and the Temperature fluctuations were compatible with the regional climate. In response to the increasing urban density and to the presence of sources of industrial and agricultural pollution, the DO contents diminished from the sources to the mouth, while EC, DS, TS, Cr, Mn and Na presented the opposite behavior, with a more marked deviation from the baseline in Feitoria river. On the contrary of DO, the highest EC, DS and TS values occurred in January 2000 (dry period) and the lowest in October 1999, under conditions of greater water availability, revealing discharge-dependent processes for the dilution of materials. Considering the

typical values for stream waters, DS contents were mostly below the world average (100 mg/L), and similar to the South-American rivers (55 mg/L), which reflected a relatively high degree of water dilution (Berner & Berner, 1987).

On the contrary of Ca, which was below the world average, relatively high mean concentrations of Al, Cr, Fe, Mn and Na were found. It is in fact expected that subtropical rivers have waters with high Al and Fe content. Due to intense leaching processes, the suspended particles originate in soils enriched with these scarcely soluble elements (Berner & Berner, 1987). In the waters evaluated, the high Fe concentrations could be accounted for the weathering of altered basalts of Serra Geral Formation and the ferruginous matrix of the Botucatu sandstones (Baisch, 1994). Fine-grained Fe and Mn oxides/hydroxides are typical products of basalt alterations, and potential carriers of metals into the water environment (Förstner & Wittmann, 1981).

The analysis of the ratio of Na to Ca content showed a value close to 1 at the points with less influence from anthropogenic sources (0.8 at sites FEI004 and FEI003 of Feitoria river and 1.1 in the CAD006-CAD003 section of Cadeia river). On the other hand, this quotient attained a value of 1.7 at the most contaminated points of Cadeia river (CAD001 and CAD002) and 2.4 in the area that suffers the greatest impact of the tanneries (points FEI002 and FEI001 of Feitoria river), which revealed an important input of anthropogenic Na at these sites. Cr and Mn presented comparatively high contents at these same sampling sites, which also indicated a potential contribution of the anthropogenic activities developed in the region.

Table 5 ranks the metals analyzed as to the mean dissolved percentage. Na, Ca, Mg and K, which occurred in an almost entirely dissolved form (>90%), showed the highest potential for export by the waters in the downstream direction. Zn, Cu and Mn, with an intermediary dissolved fraction (about 50%), also showed a considerable mobility and potential bioavailability, while Ti, Ni, Fe and Al (<30%) showed less mobility, less potential bioavailability and a higher tendency to retention within the limits of the area of study. The dissolved parcel of Cr was located between the low and medium magnitude intervals (39%).

Table 4 - Results of applying descriptive statistics and comparison with quality standards

VARIABLE	FEITORIA RIVER (n=16)				CADEIA RIVER (n=24)				REFERENCE SITE		DETECTION LIMIT	TYPICAL ^(a) CONTENT STREAMS	COMPARISON WITH CONAMA-357 ^(b)			
	MEAN	MAX.	MIN.	STD. DEV.	MEAN	MAX.	MIN.	STD. DEV.	FEITORIA (mean)	CADEIA (mean)			QUALITY STANDARD	OUT OF STANDARD	Feitoria	Cadeia
Temp. (°C)	18.3	22.9	14.1	2.8	17.9	25.6	13.4	3.4	18.1	15.6						
DO (mg/L O ₂)	8.9	11.9	3.2	2.1	9.6	11.9	6.4	1.3	10.3	10.5			> 5	1	0	
pH	6.8	7.7	6.1	0.5	6.8	7.5	5.8	0.5	6.7	6.6			6.0 - 9.0	0	1	
Eh (mV)	208	341	125	55	220	300	146	38	225	220						
Cond. (µS/cm)	147	542	36.6	140	78.2	221	22.8	53.2	42	29.6						
TS (mg/L)	116	318	44	73.8	83	144	24	31.8	53	38						
SS (mg/L)	16.8	47	2.15	12.8	12.9	52.5	2.75	10.7	4.69	9.05						
DS (mg/L)	99.6	271	41.5	65.9	70.2	135	6.45	31.4	48.3	28.9			500	0	0	
Cd T (µg/L)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0	< 0.2	< 0.2	0.2	0.1	1	0	0	
Cd D (µg/L)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0	< 0.2	< 0.2	0.2					
Cu T (µg/L)	2.3	6.2	0.6	1.7	2.0	7.9	0.6	1.6	0.8	0.8	0.2	3				
Cu D (µg/L)	1.2	5.2	0.3	1.2	0.9	1.7	< 0.2	0.4	0.5	0.4	0.2		9			
Pb T (µg/L)	< 16	< 16	< 16	0	< 16	< 16	< 16	0	< 16	< 16	16	3	10	(c)	(c)	
Pb D (µg/L)	< 16	< 16	< 16	0	< 16	< 16	< 16	0	< 16	< 16	16					
Ni T (µg/L)	1.2	3	< 0.2	0.8	0.7	2.3	< 0.2	0.6	0.3	0.3	0.2	0.5	25	0	0	
Ni D (µg/L)	0.3	1.5	< 0.2	0.3	0.2	0.5	< 0.2	0.1	< 0.2	< 0.2	0.2					
Cr T (µg/L)	14.6	43.7	0.7	14.9	4.3	15.4	0.3	4.5	0.8	0.4	0.2	1	50	0	0	
Cr D (µg/L)	5.9	26.9	< 0.2	7.4	1.7	6.8	< 0.2	2	0.4	< 0.2	0.2					
Cr(VI) (µg/L)	< 10	< 10	< 10	0	< 10	< 10	< 10	0	< 10	< 10	10					
Hg T (µg/L)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0	< 0.2	< 0.2	0.2	0.1	0.2	0	0	
Hg D (µg/L)	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0	< 0.2	< 0.2	< 0.2	0	< 0.2	< 0.2	0.2					
Zn T (µg/L)	11.8	46	4	9.9	12.1	38.3	3	8.6	9.1	8.4	0.2	15	180	0	0	
Zn D (µg/L)	5.2	10.5	2.5	2.7	5.4	12.2	2.1	2.5	3.5	4.2	0.2					
Mn T (µg/L)	56	156	5	42	34	109	9	24	11	20	4	8	100	2	1	
Mn D (µg/L)	39	122	< 4	35	16	54	4	14	< 4	9	4					
Fe T (mg/L)	1.44	3.47	0.36	0.86	1.36	3.64	0.47	0.79	0.56	0.87	0.01	0.5				
Fe D (mg/L)	0.31	0.76	0.14	0.16	0.36	0.87	0.13	0.18	0.21	0.19	0.01		0.3	6	14	
Al T (mg/L)	1.53	3.43	0.2	0.9	1.31	2.97	0.36	0.7	0.56	0.79	0.1	0.3				
Al D (mg/L)	0.34	0.92	0.13	0.22	0.39	1.45	< 0.10	0.33	0.26	0.1	0.1		0.1	16	21	
Ti T (mg/L)	0.14	0.36	< 0.10	0.11	0.16	0.39	< 0.10	0.09	< 0.10	< 0.10	0.1	0.005				
Ti D (mg/L)	< 0.10	0.23	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.2	< 0.10	0.03	< 0.10	< 0.10	0.1					
Na T (mg/L)	16.2	67.9	2.58	18.9	7.3	23	2.09	6.08	2.74	2.1	0.1	6				
Na D (mg/L)	15.7	66.1	2.58	18.3	7.2	22.8	2.03	6	2.71	2.04	0.1					
K T (mg/L)	1.7	3.66	0.85	0.79	1.71	2.79	1.09	0.41	1.08	1.27	0.1	2.2				
K D (mg/L)	1.53	3.04	0.84	0.66	1.53	2.19	1.08	0.3	0.99	1.16	0.1					
Ca T (mg/L)	7.73	18.5	2.99	4.2	5.36	11.2	1.89	2.48	3.62	2.04	0.2	15				
Ca D (mg/L)	7.41	18.3	2.99	4.05	5.01	9.78	1.48	2.17	3.54	1.89	0.2					
Mg T (mg/L)	2.36	4.12	1.02	0.87	1.88	3.16	0.56	0.74	1.4	0.82	0.2	4				
Mg D (mg/L)	2.22	3.8	0.95	0.83	1.72	2.99	0.52	0.68	1.33	0.77	0.2					

(a) Bowen (1979); (b) CONAMA (2005) - class 2; (c) Detection limit above the quality standard

Table 5 - Percentagewise fraction of the elements analyzed observed in the dissolved fraction, considering all collection sites (mean of 40 results)

	Ti	Ni	Fe	Al	Cr	Mn	Cu	Zn	K	Mg	Ca	Na
Mean (%)	8	17	28	29	39	51	53	54	91	93	95	99
Std. Dev.	21	27	11	18	22	22	21	25	7	6	6	2

The experimental results of the present study indicated the occurrence of the trivalent form of Cr in the water samples, since the concentrations of Cr(VI) were located below the detection limit of the analytic method (<10 µg/L). Cr(VI) is highly toxic and water soluble, while Cr(III) is essential for the organisms and presents a lower migration potential, because it tends to precipitate as a scarcely soluble hydroxide or form chelates with organic molecules adsorbed to mineral surfaces (Armienta *et al.*, 1996; Wittbrodt & Palmer, 1996). When Cr is introduced into the environment, its speciation and its solubility are strongly conditioned by the pH and Eh conditions. Several reducing agents can convert Cr(VI) into Cr(III), as Fe(II) (Buerge & Hug, 1997), organic matter (Wittbrodt & Palmer, 1996; Vitale *et al.*, 1997; Nakayasu *et al.*, 1999) and sulfide (Vitale *et al.*, 1997). According to many studies, aerobic and anaerobic bacteria are also able to mediate the reduction of Cr(VI) (Marsh & McInerney, 2001). On the other hand, there are indications that the only natural oxidants of Cr(III) in the surface environment are the Mn oxides, which are widely distributed in the suspended material of stream waters, also occurring as nodules and coating of particles in soils and sediments (Kim *et al.*, 2002). The oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in the aqueous medium is very complex and depends on the conjunction of various factors, unlikely to be observed in natural streams.

Regarding the proportion of SS and DS in the waters evaluated, against expectations, the dissolved materials content was always higher, even in the period of higher discharges. Although many studies use the 0.45 µm membrane to separate the suspended material, the filtrate may contain a high amount of colloidal matter (0.001-1 µm in diameter) and not truly dissolved forms (Hart & Hines, 1995).

Save for a few exceptions, the results were satisfactory when compared to the current standards of class 2 waters. Point FE1001 presented a DO value that disagrees with the limit (3.2 mg/L in January 2000), and concentrations that are incompatible with the Total Mn standard (121 µg/L in July 1999 and 156 µg/L in January 2000). In October 1999, point CAD001 also presented a value of Total Mn above the limit (109 µg/L) and

point CAD002 presented a pH 5.8 below the legal level. Almost all the Dissolved Al values and a large part of the Dissolved Fe concentrations went higher than the quality standards. High Al and Fe contents are continuously observed by FEPAM while monitoring the quality of the river waters in Rio Grande do Sul, indicating that the national quality standards established for these parameters probably do not agree with the regional geochemical characteristics. Al is generally not considered a typical contaminant in surface waters, but there is evidence of its connection to human diseases like bone problems, Alzheimer's disease and encephalopathy in patients on dialysis (Florence, 1982; Nriagu, 1988; ATSDR, 1999). The physicochemical characteristics and bioavailability of Al are influenced by the water pH. In $\text{pH} < 4$, large amounts of Al may be dissolved, but between 4 and 9, as in the present case, solubility is limited to < 1 mg/L (Brownlow, 1972).

4.2. Multivariate analysis

4.2.1. Factor analysis

Once factor analysis had been applied, the *broken-stick* test indicated that the first two factors should be retained for interpretation (Fig. 1). These factors, observed in the factor loading matrix (Table 6), together accounted for approximately 66% of the variance of the original data, and they were characterized by sets of well-correlated variables, that can be associated with common sources of metals.

Figure 1 - Eigenvalues resulting from factor analysis of observed and random data, containing 32 variables and 40 sample units (*broken stick* method)

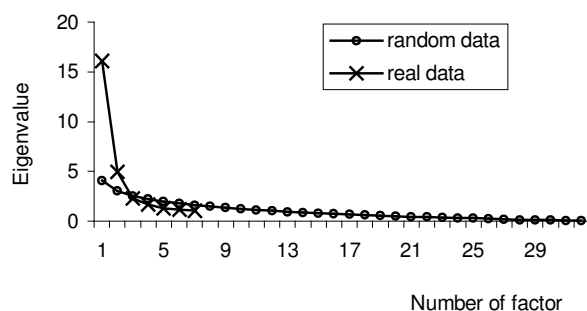


Table 6 – Factor loading matrix

VARIABLE	FACTOR 1	FACTOR 2
Temperature	0.372	0.148
Dissolved Oxygen	-0.861	0.174
PH	0.108	-0.480
Eh	-0.203	-0.005
Conductivity	0.945	-0.256
Total Solids	0.963	-0.117
Suspended Solids	0.606	0.627
Dissolved Solids	0.914	-0.275
Total Copper	0.665	0.333
Dissolved Copper	0.742	0.070
Total Nickel	0.489	0.655
Dissolved Nickel	0.618	0.038
Total Manganese	0.931	0.163
Dissolved Manganese	0.949	-0.076
Total Chromium	0.865	0.035
Dissolved Chromium	0.840	0.078
Total Aluminum	0.490	0.794
Dissolved Aluminum	-0.050	0.787
Total Iron	0.472	0.814
Dissolved Iron	0.113	0.871
Total Zinc	0.405	0.334
Dissolved Zinc	0.410	0.221
Total Sodium	0.926	-0.304
Dissolved Sodium	0.927	-0.304
Total Calcium	0.961	-0.144
Dissolved Calcium	0.965	-0.140
Total Potassium	0.833	-0.273
Dissolved Potassium	0.852	-0.272
Total Magnesium	0.735	-0.139
Dissolved Magnesium	0.726	-0.211
Total Titanium	0.368	0.460
Dissolved Titanium	0.542	-0.177
Variance Explanation	16.1	4.9
Proportion of Total (%)	50.3	15.4

The first factor presented an eigenvalue of 16.1, with 50.3% of the total variance. The variables more closely correlated with this factor were DO, EC, TS, SS, DS, Total and Dissolved Cu, Dissolved Ni, Total and Dissolved Mn, Total and Dissolved Cr, Total and Dissolved Na, Total and Dissolved Ca, Total and Dissolved K, and Total and Dissolved Mg. High values of most of these variables could be linked to the contribution from the tanneries that are the main sources of punctual pollution in the region. On the contrary of the other variables, DO was negatively correlated with the first factor, since its content in water diminishes when contamination increases.

The second factor presented an eigenvalue of 4.9, containing 15.4% of the total variance. The variables that were well correlated with this factor were Total and Dissolved Al, Total and Dissolved Fe, Total Ni and SS, which would indicate a natural influence on water quality, probably because of erosion and silting processes which occur during high discharge periods in the rivers. Due to the predominance of basalt rocks in the basin, high concentrations of Al and Fe are expected in the waters, especially during heavy rainfall events. The variable SS was distributed between the two factors (correlations around 0.6), and its behavior was associated both with an anthropogenic contribution and with natural events which promote the mobilization of solids by river waters.

Table 7 presents the factor scores obtained by the sample units regarding factors 1 and 2. Since they reflected the contribution of anthropogenic sources, the scores in the first factor were interpreted as water contamination indexes (*CI*). The spatial and temporal variation of these indexes is illustrated in figure 2, in which a contamination gradient can be observed from the sources to the mouth in both rivers. Figure 3 presents the mean of contamination indexes at each collection point, highlighting in dark colors the sites where there is lower environmental quality. The following hierarchy of contamination was observed: CAD006 < FEI004 < CAD005 < CAD004 < CAD003 < FEI003 < CAD002 < CAD001 < FEI002 < FEI001. The most contaminated points were located in Feitoria river, showing the contribution of the municipalities of Lindolfo Collor (FEI001) and Ivoti (FEI002), which concentrated most of the hides and skins industries. Cadeia river was most affected environmentally at point CAD001, in São Sebastião do Caí, after the inflow of the Feitoria river waters. Point CAD002 also showed a certain degree of water contamination, probably due to the influence of a tannery established in São José do Hortêncio city.

Among the variables investigated, T, pH and Eh, besides Zn and Ti in the total and dissolved form had low correlations with the factors that could be interpreted, and were less relevant to characterize the study area. On the other hand, the variables that are highly correlated with the first factor indicated contamination that was characteristic of tannery activity. Tanning operations typically originate wastewaters with high contents of TS, both in dissolved form, due to the different types of salts used in the productive processes, or suspended, because of the presence of hairs, greases, fibers and other undesirable materials. Even after treatment, the liquid effluent discharged into water may still contain residual amounts of SS or DS, which mark the

sites that suffer the impact. Another characteristic of tannery influence is the reduction of DO in the receiving waters, due to the possible presence of biodegradable materials (Schünemann *et al.*, 1983).

Table 7 - Factor scores in the first factor or water contamination indexes (*CI*)

SAMPLE UNIT	SITE	DATE	FACTOR 1	FACTOR 2
1	FEI004	Jul 99	-1.063	-1.003
2		Oct 99	-1.079	-0.295
3		Jan 00	-0.732	-0.612
4		Apr 00	-0.905	-0.394
5	FEI003	Jul 99	-0.474	-0.889
6		Oct 99	-0.281	1.006
7		Jan 00	0.202	0.729
8		Apr 00	-0.486	-0.086
9	FEI002	Jul 99	0.923	-0.904
10		Oct 99	0.251	1.581
11		Jan 00	1.356	-1.047
12		Apr 00	0.395	-0.792
13	FEI001	Jul 99	2.671	-0.331
14		Oct 99	0.518	2.700
15		Jan 00	3.778	-0.455
16		Apr 00	0.938	-0.721
17	CAD006	Jul 99	-0.958	-0.129
18		Oct 99	-1.162	-0.470
19		Jan 00	-0.994	-0.396
20		Apr 00	-1.053	-0.609
21	CAD005	Jul 99	-0.960	-0.931
22		Oct 99	-0.595	0.729
23		Jan 00	-0.171	1.349
24		Apr 00	-0.628	0.214
25	CAD004	Jul 99	-0.268	-0.504
26		Oct 99	-0.447	0.451
27		Jan 00	-0.201	0.366
28		Apr 00	-0.500	-0.104
29	CAD003	Jul 99	-0.577	-0.700
30		Oct 99	-0.277	1.654
31		Jan 00	0.182	-0.164
32		Apr 00	-0.471	-0.003
33	CAD002	Jul 99	0.262	-0.978
34		Oct 99	-0.041	1.370
35		Jan 00	0.521	-0.386
36		Apr 00	-0.164	-0.365
37	CAD001	Jul 99	0.613	-0.640
38		Oct 99	0.607	2.970
39		Jan 00	0.848	-1.279
40		Apr 00	0.426	0.071

Figure 2 - Spatial and temporal variation of factor 1 scores, arbitrated as water contamination indexes (*IC*)

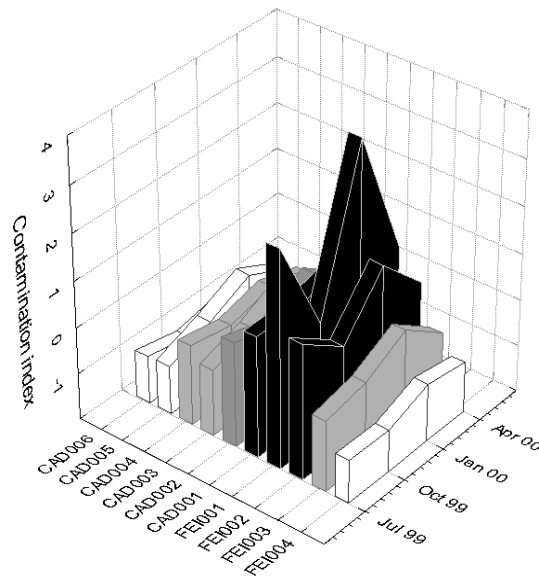
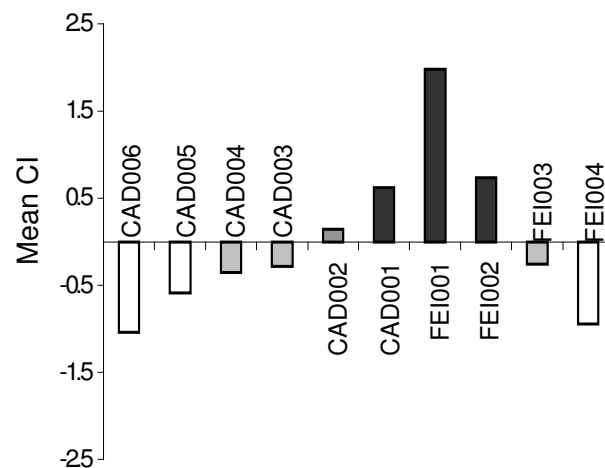


Figure 3 - Spatial variation of the mean scores in factor 1, arbitrated as water contamination indexes (*CI*). Positive values indicate sites with poorer environmental quality.



The gradual increase observed in the contents of Cr and Mn along both rivers also appeared to signal the growing influence of the hides and skins industries. Given that salts of Cr(III) are commonly used as tanning agents, this element can be considered the source signature of the tanneries in the aquatic environment. Mn sulfate

can be used as a catalyst in the oxidation of sulfides that should be eliminated during the treatment of tannery effluents. On the other hand, the increased salt contents of waters affected by tanneries might generate a cation competition for binding sites at solid particles, and thus promote a migration of natural metals with high potential availability (such as Mn) from the river sediments to the overlying waters (WHO, 2004).

Concerning the possibility of conversion of Cr(III) to the hexavalent toxic form, the dissolved oxygen alone would not cause a measurable oxidation, but the presence of MnO_2 could catalyze the reaction (ATSDR, 1999). Schröder & Lee (1975) suggest that a potential oxidation of Cr(III) in the presence of MnO_2 demands the sorption of the cation to given sites, which, in general, are scarce as compared to the total surface area. If, by chance, Cr(VI) were to occur in the environmental conditions studied, a reduction to Cr(III) would be probably favored, due to the complexation of Cr with natural or anthropogenic organic materials (Armienta *et al.*, 2001).

Until the finished leather is obtained, many toxic substances may be introduced into the surrounding environment. Even if small, the increased content of metals such as Cu (total and dissolved) and dissolved Ni observed in the waters that are more affected by tanneries could be considered as caused by impurities in the products used in tanning. Cu could also be associated with the use of dyes and paints in the leather finish. The contents of these metals are however, close to baseline and to the detection limit of the analytic method, and so far have not arise great concern in the area investigated.

The relatively high content of alkaline and alkaline earth metals in the tannery concentration area is probably due to the use of several salts and bases, both in the production processes and in the effluent treating (sodium and calcium formiate, sodium bicarbonate, sodium carbonate, borax, sodium sulfide, sodium bisulfite, sodium chloride, sodium hydroxide, calcium hydroxide, potassium hydroxide, potassium alum, magnesium oxide, among others). One of the main characteristics of tannery wastewaters is the increased hardness, represented by high Ca and Mg contents (Schünemann *et al.*, 1983).

As to temporal variability of water quality, figure 4 relates the mean values of the contamination indexes to the mean values of stream flows obtained at the different collection dates (Table 8). Considering the variables highlighted in the first factor, a lower water quality was found in January 2000, when the lowest flows occurred. This sampling revealed low water availability conditions, with the occurrence

of a flow equal to $2.2 \text{ m}^3/\text{s}$ at collection point CAD001. The flow permanence curve showed a probability of only 8% for the local occurrence of river discharges equal to or below this value over time. According to a procedure described by Lanna (2001), the permanence curve was built with daily flow measures data at the Costa do Cadeia station (code 87250000 of the National Water Agency), referring to the 1970-1995 period.

Figure 4 - Temporal variation of the mean of water contamination indexes and corresponding stream flows (positive values of the indexes indicate sampling dates when a lower water quality was found)

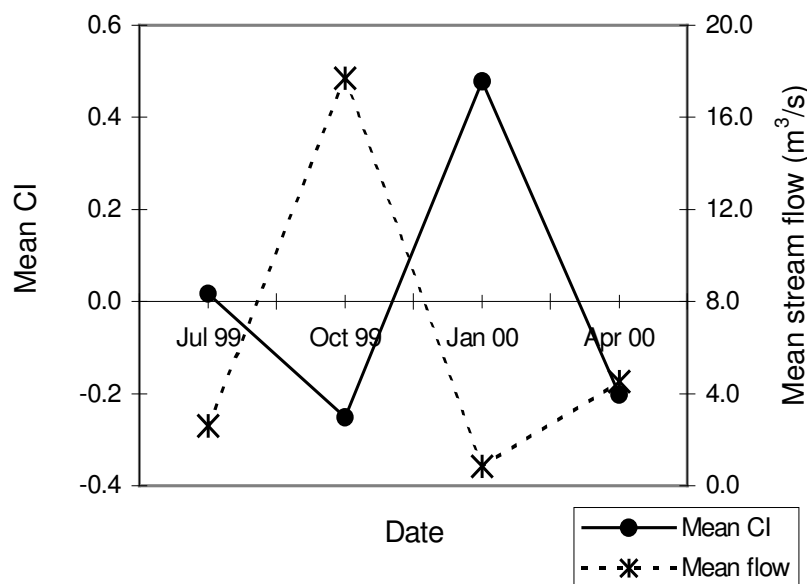


Figure 5 presents the spatial variation of the second factor scores. Increased scores were observed in October 1999, during the period of high water availability. On that date, at point CAD001, a $48.5 \text{ m}^3/\text{s}$ flow was recorded (Table 8), with a chance less than 20% of being surpassed or equalled over time. Figure 6 shows the variation of second factor scores and stream flow in the same date, which was the only one that presented similar tendencies for both variables throughout the length of Cadeia and Feitoria rivers. The pattern observed during a period with greater water availability revealed the influence of high flows on the occurrence of suspended materials, naturally rich in Fe and Al, in the water. Besides erosion and silting processes, this behavior is probably associated with the resuspension of materials from the riverbed itself. The response of the scores to the high river discharge event was more marked in Feitoria river where finer-grained materials are deposited. Due to the greater

stream competency, conditions in Cadeia river usually appear to be more favorable for exporting fine materials to the mouth or even to Caí river.

Table 8 - Flows and drainage areas of the sub-basins of the Cadeia and Feitoria rivers

LOCAL	DRAINAGE AREA (km ²)	Σ AREA (km ²)	STREAM FLOW (m ³ /s)			
			Jul 99	Oct 99	Jan 00	Apr 00
FEI004	74.6	74.6	0.70	3.29	0.30	0.99
FEI003	62.1	136.8	1.29	6.03	0.55	1.81
FEI002	61.6	198.3	1.87	8.75	0.80	2.63
FEI001	16.2	214.6	2.02	9.47	0.86	2.84
CAD006	67.4	67.4	0.52	3.88	0.15	1.05
CAD005	213.5	280.8	2.16	16.2	0.61	4.40
CAD004	130.1	410.9	3.16	23.6	0.89	6.43
CAD003	60.0	470.9	3.63	27.1	1.01	7.37
CAD002	55.7	526.6	4.06	30.3	1.13	8.24
CAD001	147.6	888.7	6.73	48.5	2.23	9.53
Mouth	8.0	(*)				
Total	896.8	888.7				

*Area not considered because it lies downstream from point CAD001.

Figure 5 - Spatial and temporal variation of the scores obtained in the second component of factorial analysis (natural contribution)

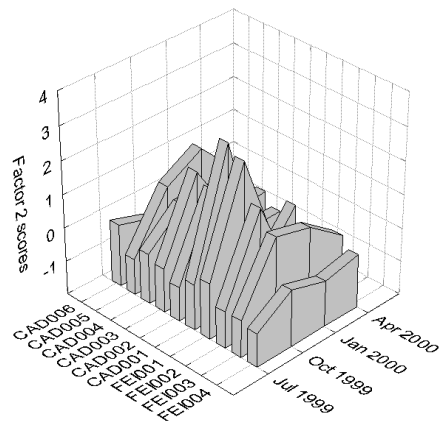
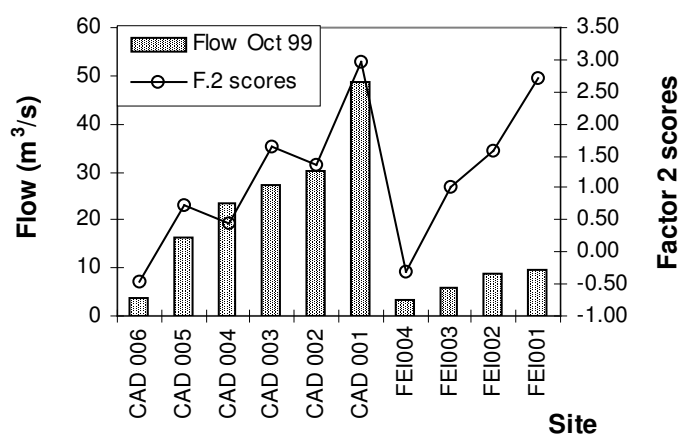


Figure 6 - Variation of stream flows and second component scores in October 1999 (natural contribution)



4.2.2. Randomization tests

Obtaining $P=0.0001$, both when comparing dates and sites, indicated that at least a pair of dates and a pair of sites were significantly different, and that the contrasts should now be analyzed individually. For $\alpha=0.05$, the comparison of sites indicated a dissimilarity between the controls and points FEI002, FEI001 and CAD001 that suffered the greatest impact of tannery activity (Table 9). If a greater chance of error were considered in the statistical analysis ($\alpha=0.10$), point CAD002 would also be significantly different from the respective control (CAD006), since it showed indications of environmental degradation, possibly due to the influence of tannery activities in the municipality of São José do Hortêncio. Considering the set of variables evaluated and a 5% level of significance, all collection dates were dissimilar from each other (Table 10). This result highlighted the great variation in water quality over time, and the instantaneous character of physicochemical measurements, when dealing with this environmental compartment.

The results of the randomization tests ratified those obtained using factorial analysis showing the same sites as relatively more contaminated. In the two rivers, the points located between the controls and the contaminated region of the lower reach alternately presented significant similarities or differences with points located upstream (less contamination) or downstream (more contamination), which configured its intermediary position in the hierarchy of environmental water quality.

Table 9 - Result of randomization tests comparing the sampling sites

Contrasts	Locals	P	Comparison to alpha	Ho
1 -1 0 0 0 0 0 0 0	FEI004 - FEI003	0.3562	> 0.05	Accepted
1 0 -1 0 0 0 0 0 0	FEI004 - FEI002	0.0269	< 0.05	Rejected
1 0 0 -1 0 0 0 0 0	FEI004 - FEI001	0.0001	< 0.05	Rejected
1 0 0 0 -1 0 0 0 0	FEI004 - CAD006	0.9407	> 0.05	Accepted
1 0 0 0 0 -1 0 0 0	FEI004 - CAD005	0.4674	> 0.05	Accepted
1 0 0 0 0 0 -1 0 0	FEI004 - CAD004	0.3834	> 0.05	Accepted
1 0 0 0 0 0 0 -1 0	FEI004 - CAD003	0.2834	> 0.05	Accepted
1 0 0 0 0 0 0 0 -1	FEI004 - CAD002	0.1393	> 0.05	Accepted
0 1 -1 0 0 0 0 0 0	FEI003 - FEI002	0.2015	> 0.05	Accepted
0 1 0 -1 0 0 0 0 0	FEI003 - FEI001	0.0022	< 0.05	Rejected
0 1 0 0 -1 0 0 0 0	FEI003 - CAD006	0.2298	> 0.05	Accepted
0 1 0 0 0 -1 0 0 0	FEI003 - CAD005	0.5441	> 0.05	Accepted
0 1 0 0 0 0 -1 0 0	FEI003 - CAD004	0.8319	> 0.05	Accepted
0 1 0 0 0 0 0 -1 0	FEI003 - CAD003	0.7315	> 0.05	Accepted
0 1 0 0 0 0 0 0 -1	FEI003 - CAD002	0.7927	> 0.05	Accepted
0 0 1 -1 0 0 0 0 0	FEI002 - FEI001	0.0862	> 0.05	Accepted
0 0 1 0 -1 0 0 0 0	FEI002 - CAD006	0.0127	< 0.05	Rejected
0 0 1 0 0 -1 0 0 0	FEI002 - CAD005	0.0470	< 0.05	Rejected
0 0 1 0 0 0 -1 0 0	FEI002 - CAD004	0.1186	> 0.05	Accepted
0 0 1 0 0 0 0 -1 0	FEI002 - CAD003	0.1318	> 0.05	Accepted
0 0 1 0 0 0 0 0 -1	FEI002 - CAD002	0.4702	> 0.05	Accepted
0 0 0 1 -1 0 0 0 0	FEI001 - CAD006	0.0001	< 0.05	Rejected
0 0 0 1 0 -1 0 0 0	FEI001 - CAD005	0.0002	< 0.05	Rejected
0 0 0 1 0 0 -1 0 0	FEI001 - CAD004	0.0008	< 0.05	Rejected
0 0 0 1 0 0 0 -1 0	FEI001 - CAD003	0.0010	< 0.05	Rejected
0 0 0 1 0 0 0 0 -1	FEI001 - CAD002	0.0104	< 0.05	Rejected
0 0 0 1 0 0 0 0 0 -1	FEI001 - CAD001	0.0493	< 0.05	Rejected
0 0 0 0 1 -1 0 0 0	CAD006 - CAD005	0.4309	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 1 0 -1 0 0	CAD006 - CAD004	0.2748	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 1 0 0 -1 0	CAD006 - CAD003	0.1657	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 1 0 0 0 -1	CAD006 - CAD002	0.0693	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 1 -1 0 0	CAD005 - CAD004	0.7958	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 1 0 -1 0	CAD005 - CAD003	0.6732	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 1 0 0 -1	CAD005 - CAD002	0.2710	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 1 0 0 0 -1	CAD005 - CAD001	0.0676	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 0 1 -1 0	CAD004 - CAD003	0.9952	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 0 1 0 -1	CAD004 - CAD002	0.6412	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 0 1 0 0 -1	CAD004 - CAD001	0.1774	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 0 0 1 -1	CAD003 - CAD002	0.7041	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 0 0 1 0 -1	CAD003 - CAD001	0.1956	> 0.05	Accepted
0 0 0 0 0 0 0 0 1 -1	CAD002 - CAD001	0.6002	> 0.05	Accepted

Table 10 - Result of randomization tests comparing the sampling dates

Contrasts	Dates	P	Ho ($\alpha=0.05$)
1 -1 0 0	Jul 99-Oct 99	0.0001	Rejected
1 0 -1 0	Jul 99-Jan 00	0.0005	Rejected
1 0 0 -1	Jul 99-Apr 00	0.0064	Rejected
0 1 -1 0	Oct 99-Jan 00	0.0001	Rejected
0 1 0 -1	Oct 99-Apr 00	0.0012	Rejected
0 0 1 -1	Jan 00-Apr 00	0.0003	Rejected

4.2.3. Spatial representation of the results

Tables 11 and 12 contain, respectively, the values of the quartiles used in categorizing the first factor scores, and the results of the classification of sampling sites. The final product of the study is presented in figure 7, where these sites were marked on a map, according to the relative degree of water quality. As to the variables analyzed, the control points (CAD006 and FEI004) and site CAD005 (Joaneta) were outstanding for their better environmental quality. In the two rivers, the water quality was degraded from the sources to the mouth, with greater contamination of sites FEI002 (Ivoti), FEI001 (Lindolfo Collor) and of the region of Cadeia river mouth (point CAD001 at São Sebastião do Caí). The environmental misadjustment found in the lower reach of Feitoria river showed a close relationship with the concentration of tanneries in this area, the lower slope of the terrain and the comparatively low dilution capacity of the water in this part of the basin.

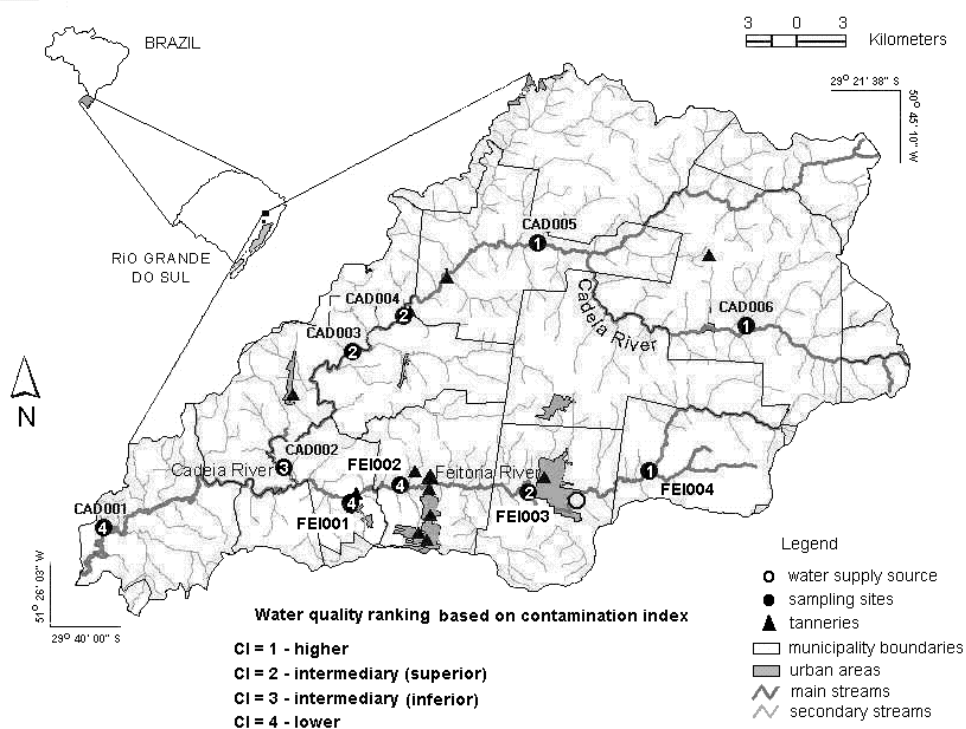
Table 11 - Values of the quartiles used in categorizing the scores in factor 1

Lower quartile	Median	Upper quartile
-0.612	-0.234	0.472

Table 12 - Result of the categorization of first factor scores (or water contamination indexes)

Number of points	Site	Classification	Symbol
4 to 7	CAD006, FEI004, CAD005	Higher quality	①
8 to 10	CAD004, CAD003, FEI003	Higher intermediary quality	②
11 to 13	CAD002	Lower intermediary quality	③
14 to 16	CAD001, FEI002, FEI001	Lower quality	④

Figure 7 - Location of the study area and classification of sampling sites regarding water quality in the period from July 1999 to April 2000



5. CONCLUSIONS

Save for a few exceptions, the concentration of metals evaluated in Cadeia and Feitoria rivers was in agreement with the Brazilian water quality standards. Although surpassing the respective limits, the increased dissolved aluminum and iron contents probably reflected the conditions of the natural environment. However, it was observed that the water quality diminished from headwaters up to mouth along both streams, and increased levels of contaminants that are typical of tannery inputs were found at the lower reach of the watershed. The water contamination also showed association to flow variations, and a poorer quality was observed in January, during the dry period.

The application of multivariate statistics to the database helped to pinpoint the relevant variables to describe the environmental scenario, and helped to identify tendencies over time and space. Although the conclusions cannot be generalized and are specific to the data evaluated, obtaining a water contamination index not only highlighted the relative environmental quality between collection points, it also delimited the area which is most influenced by the tannery plants. The spatial

visualization of the results allowed the evaluation of the extent of environmental contamination in the study area, and it may be very useful in decision-making concerning priority actions to recover degraded areas in the state of Rio Grande do Sul.

ACKNOWLEDGMENTS

To the FEPAM/PADCT/FINEP agreement for financial and logistic support. To Dr. Vera Vargas for her support as coordinator of project EcoRISCO. To the FEPAM Laboratory for its support in collecting and analyzing the samples, and especially to Chemists Darlan Mello and Maria Helena Stringhini, for the invaluable help provided throughout the study. To Geographer Lilian Ferraro and Agronomist Eliana Sarmento for geocoding the collection points and for making the map.

References

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1987. **Água – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (NBR9898)**. Rio de Janeiro, ABNT.
- APHA - American Public Health Association. 1992. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington DC, APHA. 18th ed.
- APHA - American Public Health Association. 1995. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington DC, APHA. 19th ed.
- Armienta, M.A.; Rodríguez, R.; Ceniceros, N.; Juárez, F. & Cruz, O. 1996. Distribution, origin and fate of chromium in soils in Guanajuato, Mexico. **Environmental Pollution**, **91**(3):391-397.
- Armienta, M.A.; Morton, O.; Rodríguez, R.; Cruz, O. & Aguayo, N. 2001. Chromium in a tannery wastewater irrigated area, León Valley, Mexico. **Bulletim of Environmental Contamination and Toxicology**, **66**:189-195.
- Aravindham, R.; Madham, B.; Rao, J.R.; Nair, B.U. & Ramasami, T. 2004. Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach for chrome recovery and reuse. **Environmental Science Technology**, **38**:300-306.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1999. **Toxicological profile for chromium**. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.html>. Acesso em: nov. 2004.

- Baisch, P. 1994. **Les oligo-elements metalliques du systeme fluvio-lagunaire dos Patos. (Brasil)** : flux et devenir. Bordeaux. 358p. Tese de Doutorado em Geologia Marinha, L'Université de Bordeaux I.
- Berner, E.K.; Berner, R.A. 1987. **The global water cycle**. Englewood Cliffs, Prentice-Hall Inc., 397p.
- Bowen, H.J.M. 1979. **Environmental chemistry of the elements**. London, Academic Press, 333p.
- Brownlow, A.J. 1972. **Geochemistry**. New Jersey, Prentice-Hall, 498p.
- Buerge, I.J. & Hug, S.J. 1997. Influence of mineral surfaces on Chromium(VI) reduction by Iron(II). **Environmental Science Technology**, **33**:4285-4291.
- Campos, S.H. 2006. **A indústria de couros no Brasil: desempenho superior ao da indústria calçadista em 2006**. Disponível em: http://www.fee.tche.br/sitefee/download/indicadores/34_02/6_parte.pdf. Acesso em: out. 2006.
- Carré, M.C.; Vulliermet, A.; Vulliermet, B. 1994. **Tannerie et environnement**. Lion, Centre Technique du Cuir, 412p.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1977. **Guia técnico de coleta de amostras de água**. São Paulo, CETESB, 257p.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2005, p.59-60.
- Fachel, J.M.G. 1976. **Análise fatorial**. São Paulo. 81p. Dissertação de Mestrado em Estatística, Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo.
- FEPAM/FINEP, Vargas, V.M.F. (coord.). 2003. **Estratégias ecotoxicológicas de avaliação de risco**. Porto Alegre, FEPAM, Relatório de Projeto PADCT/CIAMB.
- Florence, T.M. 1982. The speciation of trace elements in waters. **Talanta**, **29**:345-364.
- Förstner, U.; Wittman, G.T.W. 1981. **Metal pollution in the aquatic environment**. Berlin, Springer-Verlag, 2nd ed., 486p.
- Guterres, M. 1997. Considerações sobre curtimento ao couro e meio ambiente. **Revista do Couro**, **28**:28-29.
- Haase, J. & Possoli, S. 1993. Estudo da utilização da técnica de análise fatorial na elaboração de um índice de qualidade da água: comparação entre dois regimes hidrológicos diferentes, **RS Acta Limnologica Brasiliensis**, **6**:245-255.
- Hart, B.T. & Hines, T. 1995. Trace elements in rivers. In: Salbu, B. & Steinnes, E. (eds). **Trace elements in natural waters**. Boca Raton, CRC Press. p.203-221.

- Hatje, V. 1996. **Caracterização por metais pesados no rio dos Sinos – RS: uma abordagem dinâmica a partir de balanços de massa.** Niterói. 101p. Dissertação de Mestrado em Geoquímica Ambiental, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense.
- Jackson, D.A. 1993. Stopping rules in principal component analysis: a comparison of heuristical and statistical approaches. **Ecology**, **74**:2204-2214.
- Jordão, C.P.; Pereira, J.L. & Jham, G.N. 1997. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, **207**:1-11.
- Kim, J.G.; Dixon, J.B.; Chuseuei, C.C. & Deng, Y. 2002. Oxidation of Chromium(III) to (VI) by manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, **66**:306-315.
- Krieger, E.I.F. 2000. **Avaliação da contaminação de águas subterrâneas na área de influência da Usina de Tratamento de Resíduos S/A – UTRESA, em Estância Velha (RS).** Porto Alegre. 142p. Dissertação de Mestrado em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Lanna, A.E. 2001. Elementos de estatística e probabilidades. In: Tucci, E.M. (organizador). **Hidrologia – Ciência e Aplicação**, 2^a ed.. Porto Alegre, Editora da Universidade/UFRGS. p.79-176.
- Laybauer, L. 1995. **Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas de Camaquã, RS.** Porto Alegre. 164p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Marsh, T.L. & McInerney, M.J. 2001. Relationship of hydrogen bioavailability to chromate reduction in aquifer sediments. **Applied and Environmental Microbiology**, **67**(4):1517-1521.
- Nakayasu, K.; Fukushima, M.; Sasaki, K.; Tanaka, S. & Nakamura, H. 1999. Comparative studies of the reduction behaviour of Cr(VI) by humic substances and their precursors. **Environmental Toxicology and Chemistry**, **18**(6):1085-1090.
- Nriagu, J.O. 1988. A silent epidemic of environmental poisoning. **Environmental Pollution**, **50**:139-161.
- Pillar, V.D.P. 2000. **MULTIV - Software para análise multivariada e testes de aleatorização.** Porto Alegre, UFRGS.
- Pillar, V.D.P. & Orlóci, L. 1996. On randomization testing in phytocoenology: multifactor comparisons of relevé groups. **Journal of Vegetation Science**, **7**:585-592.

- Rodrigues, M.L.K.; Pillar, V.D.P.; Raya-Rodríguez, M.T. & Filho, S.P. 2003. Aplicação de ordenação bootstrap na identificação de padrões de distribuição de metais em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Caí (RS, Brasil). **Brazilian Journal of Ecology**, **5-6**(1-2):39-45.
- Rodrigues, M.L.K. & Raya-Rodríguez, M.T. 2003. Statistical factor analysis of heavy metal pollution in the Caí River Basin sediments (Brazil). In: II SYMPOSIUM ON CONTAMINATED SEDIMENTS, 2003, Québec. **Transactions ...** Québec, Locat, J.; Galvez-Cloutier, R.; Chaney, R.C. & Demars, K. (eds.). p.349-399.
- Rodrigues, M.L.K.; Raya-Rodríguez, M.T. & Pillar, V.D.P. 2003. Randomization tests: a statistical tool to assess heavy metal pollution in Caí River Basin sediments (RS, Brazil). In: Locat, J.; Galvez-Cloutier, R.; Chaney, R.C. & Demars, K. (eds.). **Contaminated Sediments**. West Conshohocken, ASTM International. STP 1442, p.62-72.
- Schroeder, D.C. & Lee, G. F. 1975. Potential transformations of chromium in natural waters. **Water, Air, and Soil Pollution**, **4**:355-365.
- Schünemann, A.M.C.; Paz, A.M.A.S.; Krieger, E.I.F. ... [*et al.*]. 1983. Reciclo dos banhos de calceiro e oxidação dos sulfetos contidos nos efluentes de curtumes. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1983, Camboriú, SC. **Resumos...** Camboriú, ABES.
- Teixeira, E.C.; Fachel, J.M.G.; Vecchio, G.; Migliavacca, D.; Sanchez, J.C.D., Haase, J. & Cobalchini, S. 2000. Proposal of a water quality index for the Baixo Jacuí region, RS, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, **14**(2):209-217.
- Valaoras, G.; Gogliano, V.J. & Herman, G. 1991. Risk assessment methodology applications in Greece: exposure to pesticides and chromium. In: II CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1991, Aegean, Greece, 1991. **Proceedings...** Aegean, University of Aegean.
- Vitale, R.J.; Mussoline, G.R.; Rinehimer, K.A. 1997. Environmental monitoring of Cr in air, soil, and water. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, **26**:80-85.
- WHO - World Health Organization. 2004. **Manganese and its compounds: environmental aspects**. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad63.htm>. Acesso em: set. 2005.
- Wittbrodt, P.R. & Palmer, C.D. 1996. Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances. **Environmental Science and Technology**, **30**: 2470-2477.

4.2 Artigo científico 2

**Exposure to selected heavy metals through water ingestion in an area under the
influence of tanneries**

Exposure to selected heavy metals through water ingestion in an area under the influence of tanneries

Maria Lucia K. Rodrigues^{1,2,3} & Milton L. L. Formoso²

¹*Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil*

²*Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil*

³*Author for correspondence (Address: Rua Aurélio Porto 45 - 90620/090 Porto Alegre - Rio Grande do Sul - Brazil; tel.: + 55-51-32265633; fax: + 55-51-33848077; e-mail: cesarrod@uol.com.br)*

Received 1 September 2004; Accepted 17 December 2004

Key words: Chromium, hazard index, heavy metals, risk assessment, tanneries

Abstract

This study evaluated the potential toxicological risk posed to human health due to the exposure to heavy metals by water ingestion in an area affected by tanneries – the Cadeia-Feitoria hydrographic basin (Brazil). River water was collected at 10 sites, every 3 months, from July 1999 to April 2000. After acid digestion, total metal concentration was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (Cd, Cu, Cr, Ni, Zn), flame atomic absorption (Al, Fe, Pb, Mn), or cold vapor atomic absorption spectrometry (Hg). Cr(VI) was complexed with diphenyl-carbazide and detected by UV–vis spectrometry. In order to quantify the risk of exposure, the risk assessment methodology employed by the Environmental Protection Agency of the United States was applied at a screening level. The assumed scenarios included extreme exposure patterns (ingestion of untreated water, conversion of Cr(III) to Cr(VI), temporal peaks of pollution). Fe, Al, Cd, Hg, and Pb were not included in the risk analysis, since they showed a low toxicity potential or were undetected in the samples. The selected metals presented Hazard Quotients <1, in the following order of increasing risk: Cu < Cr(III) < Zn < Ni < Mn < Cr(VI). Hazard indexes, representing the additive effect of contaminants, were also low in the basin (<1), but comparatively increased in the lower reach of Feitoria and Cadeia Rivers. Although noncarcinogenic risk levels did not suggest possible adverse toxicological effects to the human population, a considerable deviation from background conditions was observed downstream the area where tanneries are mainly located.

Introduction

The risk assessment methodologies used in this paper have been developed over the last 30 years, and their purpose is to quantify the risks of exposure of humans and ecological receptors to toxic or radioactive substances. At the Environmental Protection Agency of the United States (US EPA), risk assessments are usually aimed at assessing the risks of environmental pollutants to the public health or to the environment, for the purposes of prioritizing risk management activities

or triggering regulatory action (Valaoras *et al.* 1991; US EPA 2001).

Risk assessment entails producing qualitative or quantitative estimates of the potential risks associated with exposure to specific concentrations or amounts of hazardous substances, originated from anthropogenic activities or even from natural events. The general objective of risk assessment is to identify risks to human health and ecological receptors at or near contaminated sites, and to compare current and potential future risks to aid in the decision of remedial alternatives (US EPA 2002).

Risk assessment comprises four sequential steps: hazard identification, dose-response assessment, exposure assessment, and risk characterization, as described by Valaoras *et al.* (1991) and US EPA (2004). The characterization of chronic non-cancer effects resulting from any level of exposure to a chemical is generally based on a reference dose (RfD), defined as the daily intake dose below which adverse health effects are not expected to occur. RfDs have been developed based on the 'lowest' or preferably on the 'no-observed-adverse-effect-level' in animal tests, often including additional uncertainty factors such as animal-to-human extrapolations and impacts to sensitive subpopulations. Cancer effects are generally described by a cancer potency factor, also known as a cancer slope factor. These factors are also most often developed from animal testing and are developed as 95% confidence estimates.

The ingestion and inhalation exposure pathways often result in higher exposure estimates, because of greater absorption of contaminants through the gastrointestinal tract and lungs. Once the exposure pathways to be quantitatively evaluated are selected for a site, contaminant concentrations and exposure parameters are used to calculate the intake level of each contaminant. For each current and potential future exposure scenario, exposure parameters may be selected to represent typical, reasonable maximum, and, in some instances, worst-case exposure conditions.

It may be important in a risk assessment to estimate background exposures separately from specific sources-related exposures, so that the risk assessor can provide the community with a more complete picture of both total and known source-related risks. Background concentrations can be categorized as either naturally-occurring, that is, chemicals which are naturally present in the environment, or anthropogenic, that is, present in the environment due to historical human-made sources (US EPA 2001).

Valaoras *et al.* (1991) discuss the uncertainties associated with extrapolating results of animal toxicity testing to humans. Another difficulty is the integration of individual risks posed by specific compounds, in order to determine the total risk to an individual (Bidone *et al.* 2000). This total risk is often termed 'cumulative risk'. Even though there is still an incomplete understanding for most adverse health responses associated with toxic mixtures, in

the present state-of-the-art, there are some limited procedures to combine individual risks in order to estimate the cumulative risk. According to US EPA (2001), the question of how to assess the cumulative effect of a pool of chemicals on individuals and on the population will be a great challenge in the field of risk assessment for years to come.

This study assessed the potential toxicological risk posed to human health due to exposure to heavy metals by water ingestion, in an area under the influence of tanning processes. In order to compare the risk potentially associated with the human exposure in background and contaminated sites, a screening approach developed by US EPA (1989) was used. This screening assessment focused on identification of factors that are potentially relevant in the contamination scenario, as well as the identification of factors that would provide a justification to exclude scenarios because they were of lesser significance.

Experimental

Study area

The area under investigation was the Cadeia-Feitoria hydrographic basin, located in the Northeast part of Rio Grande do Sul, the Southeast Brazilian State (Figure 1). The catchment basin area is approximately 900 km², with altitudes varying from 800 m in the highlands to 10 m a.s.l. at the watershed exutory at the Cai River.

According to Von Koeppen's climatic classification, the higher lands are considered as *Cfb* type, defined as temperate, with well-distributed rainfall along the year, and the lower as *Cfa* type, defined as subtropical, with homogeneous rainfall during the year (FEPAM/FINEP 2003).

The local geology consists of Serra Geral Formation rocks, where basalts predominate, sandstones from Botucatu Formation, and Tertiary sediments. According to FEPAM/FINEP (2003), the soils are generally well-drained, and present acid characteristics, high oxides content (notably iron), and variable depths, depending on the relief. In higher altitudes, the soils mainly originated from the weathering of basalts, and in the lowlands from the Botucatu sandstones. At the steep slopes, the soils are subject to erosion and are high in rock content.

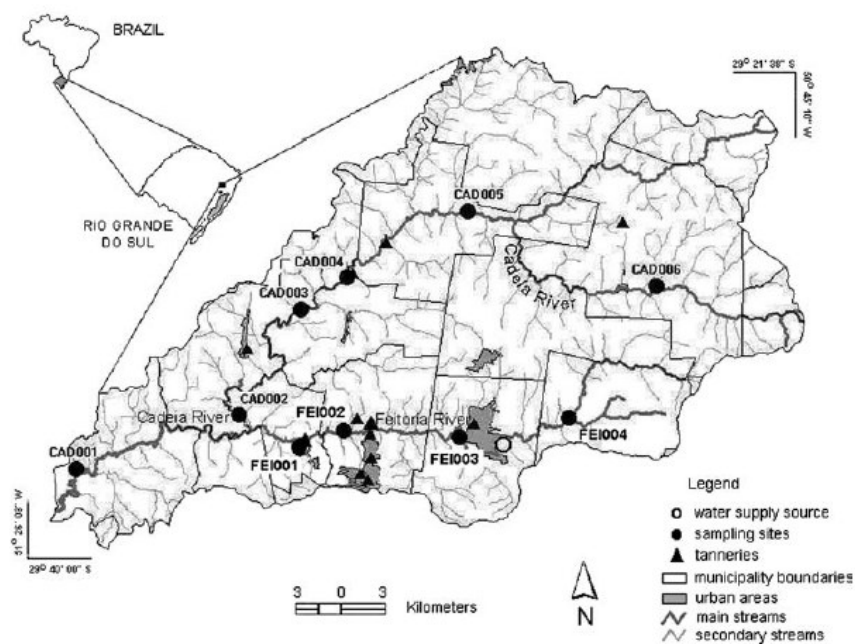


Fig. 1. Sampling sites in Cadeia-Feitoria hydrographic basin.

Approximately 60,000 inhabitants live inside the basin limits – 35,000 in urban and 25,000 in rural areas. The population follows a heterogeneous distribution, since only 2% of the territory correspond to urban space. Individual small property owners who conduct subsistence agriculture are predominant in the area. They grow vegetables and fruits for their own consumption and also for commercial purposes (FEPAM/FINEP 2003).

Cattle raising and leather manufacture are traditional activities in Rio Grande do Sul State. The local footwear industry began in 1824, with the arrival of the first German immigrants. The production flourished during the Paraguay War (1864–1870), and was progressively industrialized, with the establishment of tanneries and the manufacture of machines. Nowadays, footwear is one of the most important Brazilian export items (Abicalçados 2004). Following the expansion of leather-and-shoes manufacturing in Rio Grande do Sul, several small- and medium-scale tanneries have begun operating at the edges of Cadeia and Feitoria Rivers. Locally these industries represent the main potential source of heavy metal pollution.

For many years, the watercourses and soils in the region have been directly exposed to the impact of tanning activities, but, along the last three decades, local authorities have issued regulations concerning tannery emissions (Krieger 2000). Environmental permits are presently required for tannery installation and operation, and the effluent monitoring is part of tanneries' own process control procedures. Even though, persistent contaminants may still be found in water, or remain in the bottom sediments, posing a potential risk to the human health.

Sampling and analysis of water

In order to estimate the human intake dose for the selected contaminants due to the water ingestion pathway, the heavy metals content in water samples collected along Cadeia and Feitoria Rivers was determined.

The collection of samples was performed at 10 sites, every 3 months, from July 1999 to April 2000, for a total of 40 samples. These sites are shown in Figure 1. One sample was taken from a sampling site at each sampling time.

The four sampling times corresponded to different conditions of water availability. The sampling carried out in January 2000 was characterized by a low river water level, and consequently by a low dilution capacity. On this date, the water discharge at site CAD001 was $2.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, with an 8-percent probability of occurrence for similar or lower flows, as determined by the permanence curve. On the other hand, the October 1999 sampling was performed in conditions of high river water level and the flow of $48.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ has statistically a less than 20-percent chance of occurring or being exceeded.

Due to the absence of any relevant anthropogenic contribution, two sites were set as controls, in order to estimate background conditions for the selected heavy metals – CAD006 at Cadeia and FEI004 at Feitoria River.

Samples were preserved in the field with nitric acid until a pH < 2 was reached, and transported under refrigeration at 4 °C to the laboratory of FEPAM, the environmental protection agency of Rio Grande do Sul State. Following recommendations of APHA (1995), the metal analyses were carried out by different methods:

- (a) Cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), nickel (Ni), and zinc (Zn) – After nitric acid digestion and fivefold concentration of samples on a hot plate, the quantitative analysis was accomplished with a sequential Jobin Yvon 38S inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP/OES), fitted with an ultrasonic nebulizer CETAC U-50000 and a nitrogen purge. This spectrometer operated at a frequency of 40.68 MHz, with a double diffraction grating (2400 and 4320 grooves mm^{-1}), and focal length of 1 m.
- (b) Aluminum (Al) – Following nitric–hydrochloric acid digestion and fivefold concentration of samples on a hot plate, the determination was carried out on a Varian 250-plus atomic absorption spectrometer (FAAS), using a nitrous oxide-acetylene flame.
- (c) Iron (Fe), lead (Pb), and manganese (Mn) – After a previous digestion with nitric acid and fivefold concentration of samples on a

hot plate, the analysis was performed with a Varian 250-plus atomic absorption spectrometer (FAAS), using an air-acetylene flame.

- (d) Mercury (Hg) – The acid digestion of samples was performed in a water bath (95 °C), using sulfuric acid, nitric acid, potassium permanganate, and potassium persulfate. After reducing the excess of potassium permanganate with hydroxylamine chlorhydrate, and converting mercury to the elemental form with sodium borohydride, the analysis was carried out by flameless atomic absorption, on a Varian 250-plus spectrometer, coupled to a VGA-77 cold vapor generation system (CV/AAS).
- (e) Hexavalent chromium (Cr(VI)) – Using a sample aliquot without previous acid preservation, the analysis was performed colorimetrically in the filtrate, by reaction with diphenyl-carbazide, and detection with a Varian DMS-80 UV–vis spectrophotometer adjusted to 540 nm.

Glassware and polyethylene flasks used in sampling and analyses were leached in a nitric acid bath (50%) for 48 h and rinsed thoroughly with ultrapurified water prior to use (APHA 1995). Grade p.a. reagents that had previously been tested as to metal content and ultrapurified water were used to process the sample duplicates. For every set of samples, three blanks were analyzed at the same time. In order to assess the accuracy of results, standard solutions prepared in the laboratory from dilution of Titrisol and Spex certified standards were also simultaneously analyzed (without replicates). The detection limit was computed as the analyte concentration that produced a signal equivalent to three times the background noise, and was obtained with respect to the blank of the calibration curve (Mermet & Samuel 1994; APHA 1995).

Toxicological risk assessment

The US EPA does not use a probabilistic approach to estimating the potential for noncarcinogenic health effects (US EPA 1989). Instead, this potential is evaluated by comparing an exposure dose over a specified time period (e.g., lifetime) with a reference dose derived for a similar period.

This ratio of exposure is called a hazard quotient (HQ). The non-cancer hazard quotient assumes that there is a level of exposure (RfD or reference dose) below which it is unlikely for even sensitive populations to experience adverse health effects. If the exposure level (E) exceeds this threshold (i.e., if $E/\text{RfD} > 1$), there may be concern for potential non-cancer effects (US EPA 2001). The exposure dose (E) due to a lifetime pattern of ingestion of contaminated water is calculated by Equation (1).

$$E = \frac{C \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \quad (1)$$

where E = exposure dose or intake dose of the contaminant (mg kg^{-1} of body weight per day); C = contaminant total concentration in water (mg L^{-1}); IR = water daily intake rate (typically 2 L day^{-1} , which is the value used in this assessment); EF = exposure frequency (365 days year^{-1}); ED = exposure duration (70 years); BW = individual body weight (70 kg); and AT = averaging time of exposure (25,550 days was used in this assessment, which corresponds to a lifetime of 70 years). For less-than-lifetime exposures, exposure duration, ED , would be less than 70 years and would correspond to the amount of time that exposure to the contaminated media occurs. Then, assignment of the averaging time, AT , would depend on whether the exposure dose were calculated for purposes of assessing cancer risk or chronic non-cancer risk. For cancer risk, AT would be assigned the lifetime value of 25,550 days, and for chronic non-cancer risk, AT would be assigned a value equal to the exposure duration.

The Hazard Index (HI) is calculated as the sum of all hazard quotients for multiple substances and/or multiple exposure pathways within an 'exposure scenario'. The assumption made when adding hazard quotients is that no synergistic or antagonistic effect occurs by the multiple exposures. When $\text{HI} > 1$, there may be concern for potential health effects (US EPA 1989; Bidone *et al.* 2001). When a high HI is observed, the toxicity of pollutants should be individually evaluated, considering the different health effect endpoints in the human body (US EPA 2001).

The Superfund program uses a screening tool that combines all risks using the Hazard Index (HI) formula (US EPA 1989). Situations where acceptable risk cannot be assumed are further assessed by separating the toxic endpoints. A weakness of the

index approach is that information is 'lost', and the meaning of the final score can be obscured by aggregating dissimilar information through index scores (US EPA 2001).

Castilhos *et al.* (1998) describe the importance of determining the risk increment in comparison to the natural background (RI_b), defined as the ratio of the risk indexes in a contaminated site and in the control site, potentially unaffected by anthropogenic activities. According to the authors, this approach allows one to compare the differences between impacted and background areas, in such a way that the toxicological – rather than simply statistical – significance of the contamination can be ascertained.

According to US EPA (2002), prior to beginning the human health risk assessment, site data must be collected and analyzed to determine the contaminant concentrations in the media of interest and the potential routes of exposure to contaminated media. Available historical data, including information on site use and possible contaminant sources, should be reviewed to focus sampling efforts on contaminants known or likely to be present. Samples should also be collected at one or more reference sites, i.e., areas that are unlikely to be influenced by contaminants within the area of concern or by other anthropogenic sources. A screening step is conducted to exclude contaminants that only contribute a minimal amount to the overall site risk. The contaminants present at concentrations near background levels or infrequently detected may be excluded. Risks associated with the maximum detected concentration can be calculated using toxicity data available in US EPA's Integrated Risk Information System – IRIS database (US EPA 2004). Using the highest measured concentration assumes a higher degree of exposure than is likely to occur at the site. Such an approach is considered to be conservative because it incorporates assumptions that may overestimate risks in order to ensure that risks are not neglected. Using this 'screening' approach, contaminants can be then excluded when they contribute a hazard quotient of less than 0.1 (for noncarcinogens).

It is advisable to start the risk assessment with 'the worst case study', considering extreme exposure patterns, as well as temporal peaks of pollution (Bidone *et al.* 2001). In order to better protect human health, we used a conservative approach,

screening the most critical potential conditions of contamination by the selected heavy metals. Ingestion of water without previous treatment was assumed as the main local route of human exposure, since the fish ingestion is not relevant in the study area. Although the chromium present in water samples was experimentally identified as trivalent, a hypothetical scenario, in which all the chromium would be converted to the toxic hexavalent form, was also considered. Besides the average content in water, representative of the usual conditions, the maximum element concentrations observed during the sampling period were also used to calculate the exposure dose in a 'worst-case' scenario.

According to US EPA (1989), it is not necessary to include in the risk analysis those elements that are essential, or only toxic in extremely high doses, or occurring in very low concentrations, slightly higher than the background level. The exclusion of contaminants must be made very carefully. The assessor must be assured that the observed concentrations are not associated with adverse effects to human health. According to these criteria, the elements iron, aluminum, cadmium, mercury, and lead were not included in the risk analysis, since they showed a low potential of toxicity in the water under investigation.

In summary, in order to evaluate the human exposure potentially associated with different environmental conditions, two scenarios were developed, depending on the occurrence and form of the investigated contaminants. The first scenario (A) accounted for lesser hazardous conditions, and included the presence of copper, nickel, manganese, zinc, and chromium in the trivalent form, as indicated by the analytical results. In the second scenario (B), the same metals were present in water samples, but all the chromium would be converted to its most toxic hexavalent form. According to Bidone *et al.* (2001), copper is classified as noncarcinogenic, but sufficient data is not available to derive its reference dose, so that it would not be possible to estimate the hazard quotient for human health. Although there is presently no copper RfD in the IRIS database (US EPA 2004), in the screening level risk assessment, we assumed a RfD = 1.0 mg kg⁻¹ of body weight day, as reported by Hatje (1996), Ortiz (1999), Spanemberg (1999), and Guerra (2000). Therefore, the following reference doses for oral exposure

(RfD, in mg kg⁻¹ of body weight per day) were used to calculate the risk quotients: copper = 1.0 (Hatje 1996; Ortiz 1999; Spanemberg 1999; Guerra 2000); chromium (VI) = 0.003; chromium (III) = 1.5; manganese = 0.140; nickel = 0.020; zinc = 0.300 (US EPA 2004).

Results and discussion

Table 1 shows the heavy metal concentrations in water samples, which represent the experimentally obtained data used in this study. The detection limits, expressed as µg L⁻¹, were as follows: Cd = 0.18, Cu = 0.15, Cr = 0.15, Ni = 0.24, Zn = 0.23 (ICP/OES); Al = 100, Fe = 10, Pb = 16, Mn = 4 (FAAS); Hg = 0.15 (CV/AAS); and Cr(VI) = 2 (UV/vis). Using a conservative approach to express hexavalent chromium results, the concentration of the lowest point of the calibration curve was also considered (10 µg L⁻¹). The metal contents found in the blanks are listed in Table 2.

The analytical reproducibility, estimated by carrying out two water sample replicates, was satisfactory, with a coefficient of variation lower than 10% for concentrations higher than 20 times the detection limit and 25% for concentrations lower than 20 times the detection limit (APHA 1992). Concerning the accuracy of the analyses (Table 3), the metal recovery from the standard solutions prepared in the laboratory was also in agreement with the accepted range of variation recommended by APHA (1992), between 80 and 120%.

Tables 4 and 5 summarize the toxicological risk assessment results for copper, nickel, manganese, chromium, and zinc, assuming two different environmental scenarios, where the consumption of untreated water would occur. The determination of the intake dose for the selected heavy metals took in account maximum and mean total concentrations, which represent the worst and the usual conditions, respectively.

The results indicated Hazard Quotients (HQs) below a value of 1.0 for all the investigated heavy metals, even though the presence of chromium in its most toxic forms were considered.

Concerning the individual HQs for the selected elements, the following trend was observed, in increasing order: Cu < Cr(III) < Zn < Ni < Mn < Cr(VI). Besides copper, which has a minimal contribution to the overall risk, zinc

Table 1. Heavy metals content in water samples collected in Cadeia and Feitoria Rivers from July 1999 to April 2000.

Local	Date	Al mg L ⁻¹	Cr µg L ⁻¹	Cu µg L ⁻¹	Fe mg L ⁻¹	Mn µg L ⁻¹	Ni µg L ⁻¹	Zn µg L ⁻¹
CAD006	July 1999	1.35	0.6	1.1	1.57	35	0.5	6.2
	Oct 1999	0.52	0.4	0.7	0.59	16	<0.2	13.0
	Jan 2000	0.60	0.3	0.6	0.72	20	<0.2	11.5
	Apr 2000	0.70	0.3	0.6	0.59	10	0.6	3.0
CAD005	July 1999	0.36	0.5	0.9	0.47	9	0.2	6.3
	Oct 1999	1.30	1.5	1.5	1.04	17	0.3	38.3
	Jan 2000	2.85	1.2	2.6	2.92	30	0.9	35.5
	Apr 2000	1.45	0.8	1.8	1.18	23	1.0	7.7
CAD004	July 1999	0.60	3.5	1.4	0.63	14	0.3	16.8
	Oct 1999	1.45	1.8	2.3	1.54	27	0.6	9.8
	Jan 2000	1.87	2.8	2.2	1.67	24	0.5	7.4
	Apr 2000	1.30	1.5	1.1	1.09	21	0.9	3.7
CAD003	July 1999	0.65	2.5	1.2	0.69	16	0.4	7.1
	Oct 1999	2.28	3.3	2.4	1.95	35	1.1	12.3
	Jan 2000	0.99	2.9	7.9	0.93	25	0.4	15.5
	Apr 2000	1.43	2.2	0.9	1.17	22	0.4	9.3
CAD002	July 1999	0.69	6.0	1.3	0.76	31	0.4	7.7
	Oct 1999	1.62	12.1	2.8	2.53	47	1.8	14.3
	Jan 2000	1.86	9.2	4.2	1.81	61	1.8	12.5
	Apr 2000	1.14	6.1	1.1	1.16	30	0.4	13.5
CAD001	July 1999	1.21	15.4	1.5	1.44	70	0.8	6.3
	Oct 1999	2.97	14.0	3.9	3.64	109	2.3	14.2
	Jan 2000	0.57	6.4	2.2	0.84	74	0.3	5.4
	Apr 2000	1.72	8.2	1.6	1.69	57	1.5	12.2
FEI001	July 1999	2.20	29.4	5.4	2.10	121	1.5	13.1
	Oct 1999	3.43	16.8	3.9	3.47	74	3.0	20.1
	Jan 2000	2.42	43.7	6.2	2.30	156	1.8	46.0
	Apr 2000	1.63	19.6	1.1	1.47	68	0.5	12.0
FEI002	July 1999	1.05	29.6	1.7	1.05	70	0.8	7.6
	Oct 1999	2.34	29.9	2.9	2.06	53	2.1	11.6
	Jan 2000	1.52	37.6	2.5	1.35	86	1.0	6.0
	Apr 2000	1.22	6.6	1.3	1.20	68	1.4	6.0
FEI003	July 1999	0.69	4.7	1.2	0.69	30	0.6	4.0
	Oct 1999	2.29	4.4	2.5	1.84	32	1.1	9.7
	Jan 2000	2.39	7.2	3.5	2.43	71	2.3	9.6
	Apr 2000	1.03	1.5	1.2	0.90	22	1.2	7.3
FEI004	July 1999	0.20	0.7	0.6	0.36	5	0.2	7.1
	Oct 1999	0.58	1.1	0.8	0.70	12	<0.2	11.1
	Jan 2000	0.80	0.8	1.1	0.65	16	<0.2	11.8
	Apr 2000	0.67	0.7	0.6	0.53	9	0.9	6.4
Detection limit	0.10	0.2	0.2	0.01	4	0.2	0.2	

Note: For all samples, the concentrations of cadmium, hexavalent chromium, lead, and mercury were lower than the detection limit (0.2, 10, 16 and 0.2 µg L⁻¹, respectively).

and nickel were not identified as toxic agents of primary concern in the basin. When the scenario with Cr(VI) was excluded, manganese posed the

highest toxicological risk among the investigated metals. Still, manganese HQs were very low, all less than 0.1, which indicated that this metal

Table 2. Analytical blanks processed through the entire analytical method.

	Cd $\mu\text{g L}^{-1}$	Cr $\mu\text{g L}^{-1}$	Cu $\mu\text{g L}^{-1}$	Ni $\mu\text{g L}^{-1}$	Zn $\mu\text{g L}^{-1}$	Al mg L^{-1}	Fe mg L^{-1}	Mn $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb $\mu\text{g L}^{-1}$	Hg $\mu\text{g L}^{-1}$	Cr(VI) $\mu\text{g L}^{-1}$
Mean	0.3	1.0	0.4	0.1	3.0	0.04	0.07	3	1	0.04	2
Standard deviation	0.3	0.5	0.5	0.1	4.1	0.05	0.08	5	3	0.1	1

($n = 12$; fivefold concentration, except for mercury and hexavalent chromium).

Table 3. Test of the analytical accuracy with the analysis of standard solutions.

Toxic agent	Tested concentrations	Range of recovery
Cd	20/ 10/ 10/ 5 $\mu\text{g/L}^{-1}$	97–114%
Cr	50/ 25/ 10/ 10 $\mu\text{g/L}^{-1}$	87–116%
Cu	50/ 20/ 10/ 10 $\mu\text{g/L}^{-1}$	90–106%
Ni	50/ 20/ 10/ 10 $\mu\text{g/L}^{-1}$	82–92%
Zn	50/ 25/ 10/ 10 $\mu\text{g/L}^{-1}$	83–96%
Al	5/ 5/ 3/ 3 mg/L^{-1}	89–108%
Fe	3/ 3/ 0.5/ 0.5 mg/L^{-1}	90–106%
Mn	0.40/ 0.10/ 0.05 mg/L^{-1}	80–112%
Pb	0.20/ 0.10/ 0.05 mg/L^{-1}	89–94%
Hg	0.5/ 0.5/ 0.5 /0.5 $\mu\text{g/L}^{-1}$	96–114%
Cr(VI)	10/ 10/ 10/ 10 $\mu\text{g/L}^{-1}$	90–110%

was also not relevant in the human exposure scenario. The HQs were larger than 0.1 only in sampling sites FEI002, FEI001, and CAD001 (for usual and worst conditions) and CAD002 (for the worst condition), when a potential conversion of chromium to its most dangerous form, Cr(VI), was assumed.

According to the risk assessment methodology used for this assessment, noncarcinogenic risk levels associated with the measured concentrations of metals were mostly not of great concern. This risk can be expected to be even lower if water treatment is considered. Meanwhile, a potential conversion of trivalent chromium to the toxic hexavalent form or the remobilization of metals from the sediments to the water column could contribute to an increase in the estimate of noncarcinogenic risk for water ingestion, mainly in sampling sites FEI002, FEI001, CAD002, and CAD001.

If present in raw water, trivalent chromium may be oxidized to the hexavalent state during chlorination. Toxic effects of chromium to man are attributed primarily to the hexavalent form. At the

maximum acceptable concentration in drinking water ($50 \mu\text{g L}^{-1}$), ingestion of hexavalent chromium has not resulted in any known harmful effects on the health of man or animals (Health Canada 1986). This is the maximum concentration recommended by Brazilian quality standards for total chromium in drinking water (Brasil 2004).

Of the two common valence states of chromium, Cr(III) is the less toxic and easier to remove from water supplies through alum coagulation, iron coagulation (using ferric sulfate), or lime softening. On the other hand, none of these methods is very effective in removing hexavalent chromium (Health Canada 1986).

Since chlorination processes may result in oxidation of Cr(III) present in raw waters to the hazardous and more soluble Cr(VI), the use of waters for human consumption containing more than $50 \mu\text{g Cr L}^{-1}$ should be monitored carefully (Health Canada 1986). In the present study, the sampling sites FEI001 and FEI002 would be of concern by this criteria, since they contained Cr(III) concentrations near this threshold (around $40 \mu\text{g Cr}^{-1}\text{L}$), during conditions of low water river level. However, the concentrations of Cr(III) at location of the water source system supply in the basin, between sampling sites FEI003 and FEI004, are low, around the background level.

Table 6 compares the Hazard Indexes, HIs, obtained in Cadeia and Feitoria Rivers with the results for the whole basin. Feitoria River presented the most expressive HQs and HIs, when a scenario where all the chromium would be converted to the hexavalent form was assumed. Although the results were lower than 1.0, and this suggests that no important risk exposure occurs, it was observed that the waters of Feitoria River negatively affected the environmental quality of Cadeia-Feitoria basin.

The Hazard Indexes (HIs), which consider the additive effect of the selected contaminants, were

Table 4. Reference Doses (RfD), mean and maximum Hazard Quotients (HQ), Risk Indexes (RI) and Risk Indexes in relation to the background (RI_b) obtained for different scenarios in Cadeia River.

Toxic agent	RfD	CAD006		CAD005		CAD004		CAD003		CAD002		CAD001	
		QR		QR		QR		QR		QR		QR	
		max.	mean	max.	mean	max.	mean	max.	mean	max.	mean	max.	mean
Cu	1.0E+00	3.3E-05	2.2E-05	7.5E-05	4.8E-05	6.5E-05	5.0E-05	2.3E-04	8.8E-05	1.2E-04	6.8E-05	1.1E-04	6.5E-05
Ni	2.0E-02	8.6E-04	4.7E-04	1.4E-03	8.5E-04	1.3E-03	8.5E-04	1.6E-03	8.3E-04	2.6E-03	1.5E-03	3.2E-03	1.7E-03
Mn	1.4E-01	7.1E-03	4.1E-03	6.1E-03	4.0E-03	5.5E-03	4.4E-03	7.1E-03	5.0E-03	1.2E-02	8.6E-03	2.2E-02	1.6E-02
Cr(VI)	3.0E-03	5.4E-03	3.5E-03	1.4E-02	9.3E-03	3.3E-02	2.3E-02	2.3E-02	2.6E-02	1.2E-01	7.9E-02	1.5E-01	1.0E-01
Cr(III)	1.5E+00	1.1E-05	7.1E-06	2.8E-05	1.9E-05	6.6E-05	4.6E-05	6.3E-05	5.2E-05	2.3E-05	1.6E-04	2.9E-04	2.1E-04
Zn	3.0E-01	1.2E-03	8.0E-04	3.6E-03	2.1E-03	1.6E-03	9.0E-04	1.5E-03	1.1E-03	1.4E-03	1.1E-03	1.4E-03	9.1E-04
HI (Scenario A)		9.3E-03	5.4E-03	1.1E-02	7.0E-03	8.6E-03	6.2E-03	1.1E-02	7.0E-03	1.7E-02	1.2E-02	2.7E-02	1.9E-01
HI (Scenario B)		1.5E-02	9.0E-03	2.5E-02	1.6E-02	4.1E-02	2.9E-02	4.2E-02	3.3E-02	1.3E-01	9.1E-02	1.7E-01	1.2E-01
RI _b (Scenario A)		*	*	1.2	1.3	0.9	1.1	1.1	1.3	1.8	2.1	2.9	2.0
RI _b (Scenario B)		*	*	1.7	1.8	2.8	3.2	2.9	3.7	9.0	10	12	14

Note: Scenario A = Cu, Ni, Mn, Cr(III), Zn; scenario B = Cu, Ni, Mn, Cr(VI), Zn.

Table 5. Reference Doses (RfD), mean and maximum Hazard Quotients (HQ), Risk Indexes (RI) and Risk Indexes in relation to the background (RI_b) obtained for different scenarios in Feteoria River.

Toxic agent	RfD	FEI004		FEI003		FEI002		FEI001	
		QR		QR		QR		QR	
		max.	mean	max.	mean	max.	mean	max.	mean
Cu	1.0E+00	3.0E-05	2.2E-05	1.0E-04	6.0E-05	8.2E-05	6.0E-05	1.8E-04	1.2E-04
Ni	2.0E-02	1.3E-03	4.7E-04	3.2E-03	1.8E-03	3.0E-03	1.9E-03	4.2E-03	2.4E-03
Mn	1.4E-01	3.3E-03	2.1E-03	1.4E-02	7.9E-03	1.8E-02	1.4E-02	3.2E-02	2.1E-02
Cr(VI)	3.0E-03	1.0E-02	7.8E-03	6.8E-02	4.3E-02	3.6E-01	2.5E-01	4.2E-01	2.6E-01
Cr(III)	1.5E+00	2.0E-05	1.6E-05	1.4E-04	8.5E-05	7.2E-04	4.9E-04	8.3E-04	5.2E-04
Zn	3.0E-01	1.1E-03	8.7E-04	9.3E-04	7.3E-04	1.1E-03	7.4E-04	4.4E-03	2.2E-03
HI (Scenario A)		5.7E-03	3.5E-03	1.9E-02	1.1E-02	2.2E-02	1.7E-02	4.1E-02	2.7E-02
HI (Scenario B)		1.6E-02	1.1E-02	8.7E-02	5.3E-02	3.8E-01	2.6E-01	4.6E-01	2.9E-01
RI _b (Scenario A)		*	*	3.3	3.0	3.9	4.9	7.2	7.6
RI _b (Scenario B)		*	*	5.5	4.7	34	23	29	25

Note: Scenario A = Cu, Ni, Mn, Cr(III), Zn; Scenario B = Cu, Ni, Mn, Cr(VI), Zn.

Table 6. Mean Hazard Quotients (HQ) and mean Hazard Indexes (HI) obtained for different scenarios in Cadeia River, Feitoria River, and the whole Basin.

Toxic agent	Mean HQ Feitoria		Mean HQ Cadeia		Mean HQ Basin	
	Max.	Average	Max.	Average	Max.	Average
Cu	9.7E-05	6.5E-05	1.0E-04	5.7E-05	1.0E-04	6.1E-05
Ni	2.9E-03	1.6E-03	1.8E-03	1.0E-03	2.4E-03	1.3E-03
Mn	1.7E-02	1.1E-02	1.0E-02	7.0E-03	1.3E-02	9.2E-03
Cr(VI)	2.1E-01	1.4E-01	5.8E-02	4.1E-02	1.4E-01	9.0E-02
Cr(III)	4.3E-04	2.8E-04	1.2E-04	8.2E-05	2.7E-04	1.8E-04
Zn	1.9E-03	1.1E-03	1.8E-03	1.1E-03	1.8E-03	1.1E-03
HI (A)	2.2E-02	1.5E-02	1.4E-02	9.3E-03	1.8E-02	1.2E-02
HI (B)	2.3E-01	1.5E-01	7.1E-02	5.0E-02	1.5E-01	1.0E-01

Note: Assumed scenarios: A = Cu, Ni, Mn, Zn, Cr (III); B = Cu, Ni, Mn, Zn, Cr (VI).

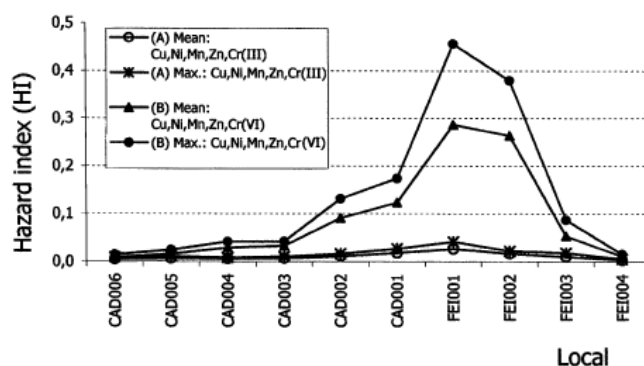


Fig. 2. Toxicological Hazard Index (HI) associated to the ingestion of noncarcinogenic substances through consumption of water collected in Cadeia and Feitoria Rivers, between July 1999 to April 2000. Scenario A considers chromium in the less toxic trivalent state and scenario B assumes that chromium is converted to the hexavalent state. The average of four samplings represents the usual conditions occurring in the basin, while maximum concentration corresponds to the worst situation.

always lower than 1.0 and did not suggest possible adverse toxicological effects to the human population in the basin (Table 4 and Figure 2). In Cadeia and Feitoria Rivers, the HIs increased from the headwaters to the mouth. The highest values were found in Feitoria River, downstream Ivoti (FEI002) and Lindolfo Collor (FEI001) cities, and after the rivers confluence, in São Sebastião do Caí municipality (CAD001). For scenario A, in which trivalent chromium is present, as observed in the experimental analyses, mean and maximum HIs were practically negligible in the majority of the sampling sites. The most remarkable HIs were observed in the hypothetical condition in which all the chromium would be converted to the hexavalent state (scenario B).

Concerning the Risk Increment in relation to the background level (RI_b), presented in Tables 4 and 5, and also in Figure 3, it was observed that the estimated toxicological risk posed to the human population due to chronic ingestion of contaminated water was higher in Feitoria River. The sampling sites FEI002 and FEI001 had the highest estimated risks, notably for scenario B, in which a RI_b approximately 30 times higher than the baseline was found. In Cadeia River, sampling sites CAD002 and CAD001 showed a higher RI_b , especially for the most severe conditions (occurrence of chromium in the hexavalent form). In this situation, the RI_b in the latter site was around 15 times higher than the background level.

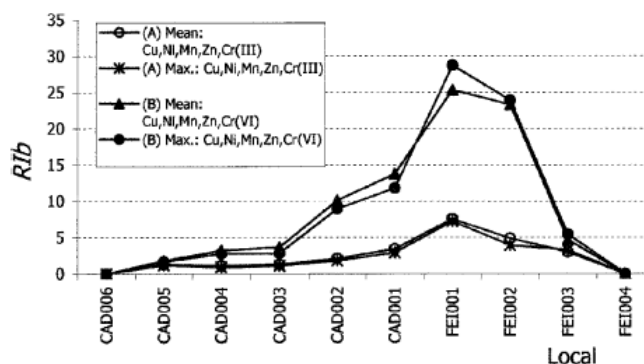


Fig. 3. Risk Increment in relation to the background (RI_b), associated to the human exposure to noncarcinogenic substances through ingestion of water collected in Cadeia and Feitoria Rivers, between July 1999 to April 2000. Scenario A considers chromium in the less toxic trivalent state and scenario B assumes that chromium is converted to the hexavalent state. The average of four samplings represents the usual conditions occurring in the basin, while maximum concentration corresponds to the worst situation.

It was concluded that even if all the chromium were converted to the most toxic hexavalent form, the risk of human exposure in the study area would be still acceptable, based on the measured concentrations in water. When the occurrence of Cr(VI) was excluded, manganese posed the highest toxicological risk among the investigated metals. Although the hazard quotients and indexes were relatively low in the basin (<1), a considerable deviation from background conditions was observed in Feitoria River, in the area where tanneries are concentrated. The Risk Index in relation to the background level (RI_b) expressively increased in the Cadeia River, after the water discharge of Feitoria River.

This kind of study does not take into account the possibility of synergistic interactions when the human exposure to multiple chemicals occurs (dose additivity), nor does it consider the extreme variability among individuals in their responses to the individual toxic substances. US EPA (2001) discusses the importance of these types of cumulative exposures for assessing human health risk. Given the current state-of-the-science, calculating individual risks and then adding them is probably the best known approach to cumulative risk assessment, although there are currently many gaps in the science of cumulative risk, especially in the area of toxicity of mixtures.

Within the method limitations, the screening-level risk analysis conducted in this paper allowed a prompt assessment of the most relevant heavy

metals in the water contamination scenarios. This type of analysis is critical not only for the tannery impacts that were considered in this paper, but also for future decisions concerning the environment management of Cadeia-Feitoria basin.

Acknowledgements

This work was financially supported by FEPAM and FINEP/PADCT (Brazil) on the scope of the EcoRISCO Project. The authors thank the Laboratory of FEPAM for helping in the collection and analyses of samples, Dr Vera Vargas for all the support as EcoRISCO Project coordinator, and MSc Mr. Matthew Lorber (US EPA) for the invaluable suggestions and for the text revision that significantly improved the manuscript.

References cited

- Abicalçados. 2004 Associação Brasileira das Indústrias de Calçados. <http://www.abicalcados.com.br>.
- APHA. 1992 American Public Health Association, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th ed. Washington DC: APHA.
- APHA. 1995 American Public Health Association, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed. Washington DC: APHA.
- Bidone ED, Castilhos ZC, Guerra T. 2000 Integração dos estudos através de uma abordagem (socio)econômico-ambiental. In: Centro de Ecologia/UFRGS ed. *Carvão e meio ambiente*. Ed. Universidade/UFRGS, Porto Alegre, Brazil, pp. 378–439.

- Bidone ED, Laybauer L, Maddock JL. 2001 Environmental risk increase due to heavy metal contamination caused by a copper mining activity in Southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **73**(2), 277–286.
- Brasil. 2004. Portaria 518 de 25/03/2004 da Fundação Nacional de Saúde/ Ministério da Saúde. *Diário Oficial da União*, Brasília, p. 266.
- Castilhos ZC, Bidone ED, Lacerda LD. 1998 Increase of the background human exposure to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós river region, Pará State, Amazon. *Bull Environ Contam Toxicol* **61**, 202–209.
- FEPAM/PADCT-FINEP. 2003. *Estratégias ecotoxicológicas para avaliação de risco*. EcoRISCO Project (technical report), Porto Alegre, Brazil.
- Guerra T. 2000 Estudo da contaminação hidrogeoquímica fluvial e sua inserção na avaliação econômico-ambiental da mineração de carvão na região do Baixo Jacuí, Rio Grande do Sul, Brasil. Dr Thesis, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brazil.
- Haŕje V. 1996 Caracterização por metais pesados no rio dos Sinos – RS: uma abordagem dinâmica a partir de balanços de massa. MSc Thesis, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brazil.
- Health Canada. 1986 *Chromium*. http://www.hc-sc.gc.ca/ehp/ehd/catalog/bch_pubs/dwgsup_doc/chromium.pdf.
- Krieger EIF. 2000 Avaliação da contaminação das águas subterrâneas na área de influência da Usina de Tratamento de Resíduos S/A – UTRESA, em Estância Velha (RS), MSc Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil.
- Mermet JM, Samuel O. 1994 Influence of operating parameters. Ref.: AO038/1/E. In ICP User Training Course. Jobin-Yvon: France
- Ortiz, LS. 1999 Avaliação do incremento potencial de risco toxicológico associado às concentrações de metais pesados de origem antrópica nas águas do rio Caí, RS, Brasil, MSc. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil.
- Spanemberg GS. 1999 Estimativa das concentrações e fluxos de metais pesados de origem antrópica no rio dos Sinos, RS, como suporte à avaliação de risco toxicológico potencial à saúde humana, MSc. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil.
- US EPA. 1989 Human health evaluation manual (part A). In *Risk assessment guidance for Superfund*. <http://www.epa.gov/superfund/programs/risk/ragsa>.
- US EPA. 2001 *Framework for cumulative risk assessment*. Review draft, NCEA-F-1098, Washington.
- US EPA. 2002 Risk assessment and modeling overview document. In Great Lakes National Program Office – ARCS Program, *Assessment and remediation of contaminated sediments*. <http://www.epa.gov/glnpo/arcs/EPA-905-R93-007/EPA-905-R93-007.html>.
- US EPA. 2004 IRIS/Integration Risk Information System. <http://www.epa.gov/iris>
- Valaoras G, Gogliano VJ, Herman G. 1991 Risk assessment methodology applications in Greece: exposure to pesticides and chromium. In *Proceedings of the II Conference on Environmental Science and Technology*, University of the Aegean, Greece.

4.4 Artigo científico 3

**Heavy metals in recent sediments and bottom-fish under the influence of tanneries
in South Brazil**

HEAVY METALS IN RECENT SEDIMENTS AND BOTTOM-FISH UNDER THE INFLUENCE OF TANNERIES IN SOUTH BRAZIL

MARIA LUCIA KOLOWSKI RODRIGUES^{1,*} and MILTON LUIZ LAQUINTINIE FORMOSO²

¹*Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul, Rua Aurélio Porto 45, CEP 90620/090 Porto Alegre, RS, Brazil, and Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, RS, Brazil;* ²*Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, RS, Brazil*
(*author for correspondence, e-mail: cesarrod@uol.com.br)

(Received 11 November 2005; accepted 28 April 2006)

Abstract. Selected metals were evaluated in surface sediments from Cadeia and Feitoria Rivers (Brazil), potentially affected by tanneries. Statistical factor analysis of sediment data allowed the identification of critical metals and priority areas for biological monitoring, *i.e.*, chromium and mercury at the lower course of Feitoria River. Non-piscivorous bottom-fish from the species *Rineloricaria cadeae* (*violinha*) were collected at reference and contaminated sites. Chromium was undetected in fish tissues, and mercury accumulated in individuals living in contact with contaminated deposits. Mercury contents in fish were below World Health Organization quality standard for human consumption (0.5 $\mu\text{g/g}$). The ratio of total mercury content in fish (wet weight) to sediment (dry weight, $<63 \mu\text{m}$) was 0.5 and 0.7 at reference and contaminated sites, respectively. A risk assessment based on hazard index showed that maximum consumption of fish from contaminated site by human population should be 32 g/day, while at reference site the allowable amount could reach 140 g/day.

Keywords: heavy metals, river sediment, bottom-fish, chromium, mercury, tanneries, risk analysis, Brazil

1. Introduction

Since the beginning of European settlement in South Brazil, the State of Rio Grande do Sul was dedicated to cattle raising. The leather manufacture exerted a multiplying effect, and generated other correlate activities, like the operation of tanneries, shoe factories and leather goods industries. Nowadays the industrial activity of tanneries is a relevant economic resource in the State and footwear represents one of the most important Brazilian export items (Abicalçados, 2004). Leather manufacturing is a productive process with high potential of environmental pollution, which arises from hides and chemicals incompletely absorbed during tanning activities (Carré *et al.*, 1994). Even after a proper treatment of hazardous wastes, it is impossible to predict how long the environment will be able to sustain the accumulated discharges (Jordão *et al.*, 1997). Areas under the influence of tanneries should be thus carefully monitored, in order to minimize potential environmental damages.

Among the environmental compartments, aquatic sediments tend to accumulate a myriad of contaminants, which represent a potential threat to water quality

and ecological receptors. Sediment is an essential, integral and dynamic part of the river basin, forming a variety of habitats and environments. Sediment dwelling species not only mediate biogeochemical transformations, but are essential to the maintenance of clean water, decomposition of organic material, uptake and transfer of materials, including sediment-bound contaminants and primary production (SEDNET, 2004). The sorption of heavy metals to sediments is very complex. The physical and chemical structure of the ecosystem affects the availability and toxicity of metals to resident species, whereas biological interactions may determine their transport and fate into the environment (USEPA, 2004a). The decision to conduct a biological monitoring normally results from the discovery of specific contaminants during water or sediment quality studies or from the identification of pollutant sources in waters routinely used for recreational or subsistence purposes (USEPA, 2005). When the occurrence of a contaminant is of human health concern, there is a need to quantify the association between concentrations in fish tissue and sediments, so that health-protective clean-up and source control decisions can be made (USEPA, 2000). Proportionality constants can be calculated for specific sites and so describe the particular relationship between the concentration of a substance in aquatic organisms and its concentration in the surrounding medium (Ecology, 1997; USEPA, 1997).

At sites with contaminated sediments, a risk assessment methodology (USEPA, 1989) may be applied at a screening level to produce estimates of potential risks to human health or ecological receptors, which are associated with exposure to specific concentrations of contaminants (USEPA, 2004a). Such preliminary site assessments intend to identify sediment concentrations associated with threshold tissue concentrations that are protective to aquatic organisms or their predators, including humans, in order to aid in the decision of sediment remedial alternatives (USEPA, 2000). Once potential exposure pathways are identified for a site, contaminant concentrations and exposure parameters may be used to calculate chronic or subchronic contaminant intake levels that are without a risk if ingested by humans over a given period of time (Kanan *et al.*, 1998; USEPA, 2004a). At a screening level, a Hazard Quotient approach (*HQ*) assumes that there is a level of exposure for non-carcinogenic substances (*i.e.*, *Rfd* or reference dose) below which it is unlikely for even sensitive populations to experience adverse effects (USEPA, 1989; Data and Young, 2005).

This study evaluated the levels of selected metals in surface sediment samples from Cadeia and Feitoria Rivers (Brazil), impacted by tanneries. In order to compare the results, total and extractable contents were analyzed, using methods SW-846 EPA 3052 (USEPA, 1996) and 3051 (USEPA, 1995). Elements which have been found critical in the area of most concern were analyzed in the tissue of the bottom-fish *Rineloricaria cadeae* (popularly known as *violinha*), in order to investigate the availability to local biota. A screening approach was used to calculate daily intake rates of fish that are likely to be lifetime protective to the human health, without appreciable risk of deleterious effects due to heavy metals exposure.

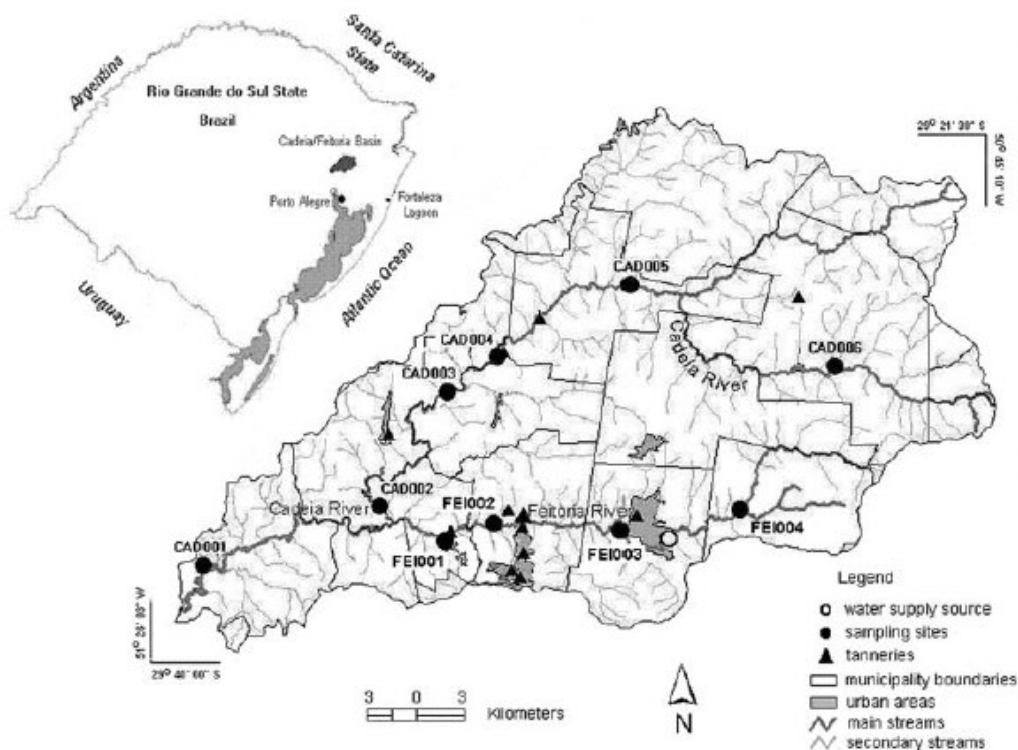


Figure 1. Location of sampling sites in Cadeia and Feitoria Rivers

2. Materials and Methods

2.1. STUDY SITE

Cadeia and Feitoria Rivers are located in South Brazil (Figure 1), and belong to Caí River basin, a tributary of Guaíba Lake. The catchment area is approximately 900 km², and intercepts 19 municipalities. The relief varies from mountainous and strongly undulating in the higher parts of the basin to flat and slightly undulating in the lower ones. Altitudes are between 800 m on the Brazilian Plateau and 10 m a.s.l. at the mouth on the Central Depression. On the higher lands the clima is temperated, with mean temperatures of 15–18°C and precipitations of 1600–2100 mm, while on the lower lands it is subtropical, with mean temperatures of 17–20°C and precipitations of 1400–2000 mm. The local geology consists of Serra Geral Formation rocks (mainly basalts), sandstones of Botucatu Formation, and Tertiary sediments. The region concentrates agricultural activities in small properties, mainly dedicated to fruit and vegetables production for own consumption and commercial purposes. Despite some influence of urban and agricultural discharges, the leather and footwear manufacture represents the main anthropogenic activity contributing to a local increase of environmental contamination by metals (FEPAM/FINEP, 2003).

2.2. SAMPLING AND HEAVY METAL ANALYSIS

A total of 40 sediment samples were taken from 10 sites (Figure 1) in July 1999, October 1999, January 2000, and April 2000, using a Petersen grab or a pipe-shaped PVC device. Sites CAD006 and FEI004, located upstream urban and industrial contributions, were set as reference. Metals were analyzed in the silt/clay fraction. For Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, Mn, Ti, and Al analysis, the total dissolution of samples was achieved in a microwave system CEM MARS-5, using the method SW-846 EPA3052 (USEPA, 1996). A sample of 0.25 g was digested with 5 mL of water, 9 mL of nitric acid, 3 mL of hydrochloric acid, and 3 mL of hydrofluoric acid, whose residues were eliminated with boric acid. The potentially available fraction of metals was extracted in a microwave oven Milestone MLS-1200 MEGA, using a sample of 0.5 g and 10 mL of nitric acid, according to method SW-846 EPA 3051 (USEPA, 1995). The digestion for Hg analysis followed the same recommendations of USEPA (1995).

Fish were collected at site FEI001 for evaluation of Cr and Hg. Two sites were set as reference, FEI004 and Fortaleza, an unpolluted lagoon located in the coastal town of Cidreira (Figure 1). The selected species was *Rineloricaria cadeae*, a non-piscivorous bottom-fish which feeds scrapping algae and organic debris, also deposited on stones and roots of flooded vegetation (Lubianca *et al.*, 2003). Although not included among the most abundant species that inhabit Cadeia/Feitoria River waters, it is typically found in Serra Geral region and also recorded in coastal lagoons of the State (Malabarba and Isaia, 1992). Fish were captured with a seine net, during 9 field campaigns (June–August 2000). A total of 58 specimens were dissected with a stainless steel knife. Similar pieces of skinless flesh from individuals collected in the same date at a given site were pooled, crushed, and homogenized, resulting in 9 composite samples. Digestion was carried out in a microwave unit Milestone MLS-1200 MEGA, using 0.5 g of sample, 1 mL of hydrogen peroxide 30%, and 6 mL of nitric acid.

Metals were determined with a Jobin-Yvon 38S inductively coupled plasma optical emission spectrometer, except for Hg, analyzed with a Varian 250-plus atomic absorption spectrometer coupled to a VGA-77 vapor generation system. Ultra-purified water, grade p.a. and suprapur reagents were used throughout the analyses. For every set of duplicate samples, blanks were analyzed concurrently. Reference sediments CANMET STSD-3 and 4 (Canadian Certified Reference Materials Project) were used to assess the accuracy of total metal analyses. Cr recovery during fish analysis was checked with spikes of 50 $\mu\text{g Cr/kg}$ tissue, and Hg recovery with reference materials supplied by the Swedish Food Control Secretary (7.1 mg/kg) or prepared by the Institute of Biophysics at the Federal University of Rio de Janeiro (13.1 mg/kg). Recoveries were 87–103%, except for Cr in sediment (76%). A maximum coefficient of variation between replicates was obtained for Hg analyses (7%).

2.3. ANCILLARY ANALYSES

Eh was measured *in situ*, at the water-sediment interface, using a potentiometer pH 206 INGOLD with a cable connected to an electrode PT 4805 Mettler Toledo. Sulfur (*S*) was determined in sediment samples with a LECO SC-132 analyzer, following recommendations of ASTM (1995), and organic carbon (*OC*) through the method described by Walkley-Black (1965). Grain size was determined by sieving and sedimentation techniques. In order to express the results on a dry-weight basis, the moisture content of powdered sediment and fish samples was separately determined. The water quality status was assessed in January 2000, under critical conditions of low river water level, when the influence of point sources is emphasized. On this date the water discharge at site CAD001 was only 2.2 m³/s, with an 8% probability of occurrence for similar or lower flows, according to the permanence curve. Some physical and chemical parameters that are typically monitored in tannery wastewaters were evaluated, following recommendations of APHA (1995).

2.4. ANALYSIS OF DATA

Multivariate statistical analysis was conducted with the STATISTICA software (Statsoft Inc., USA). Aiming at comparing the results yielded by methods EPA 3052 and 3051, two sediment databases were set up and separately evaluated. Contamination factor (*CF*) and enrichment factor (*EF*) were used to quantify metal accumulation in sediments. *CF* is the metal content ratio with respect to background level, and ranks the degree of sediment contamination in four classes: $CF < 1 =$ low; $1 < CF < 3 =$ moderate; $3 < CF < 6 =$ considerable; $CF > 6 =$ very high (Hakanson, 1984). *EF* is given by $[(M_x/Al_x)]/[(M_{bg})/(Al_{bg})]$, where M_x is the metal content at site x , Al_x is the aluminum content at site x , M_{bg} is the geochemical background value of the metal, and Al_{bg} is the geochemical background value of aluminum (Wassermann and Queiroz, 2004).

In order to identify critical areas for biological monitoring and variables deserving detailed investigation, a factor analysis of sediment data sets was carried out. *Eh* was excluded, since it was not evaluated at the first sampling campaign. Using the option for principal component analysis and a final solution with Varimax normalized rotation, the factor scores were calculated (i.e. single numeric values representative of measurements taken at a sampling site at a given date). At the end of the process, detailed by Rodrigues and Raya-Rodríguez (2003) and Xie *et al.* (2005), the first factor was retained for interpretation, since it showed association to the influence of tanneries.

The variance analysis (ANOVA) was applied to fish data ($\alpha = 0.05$), on the purpose to detect significant differences between mean metal contents at the sampling sites. Although metal content in fish may increase with size, weight and exposure time (USEPA, 2000), these relationships were not examined here, due to the use

of pooled samples from several individuals. In order to account for the accumulation of contaminants, site-specific ratios of mean metal concentration in fish tissue ($\mu\text{g/g}$, wet weight) to sediment ($\mu\text{g/g}$, dry weight) were derived (Ecology, 1997; USEPA, 1997 and 2000). To estimate the maximum daily amount of locally caught fish that could be ingested by humans over a lifetime, without toxic effects arising from metal contamination, an unitary value of hazard risk (HQ) was assumed. HQ provides an estimate of potential non-carcinogenic health effects by comparing an exposure dose (D) over a specified time period with a reference dose (RfD) derived for a similar period. If $HQ < 1$, it is unlikely for even sensitive populations to experience adverse effects (USEPA, 2001). The intake rate which would reach an HQ value of unity (*i.e.*, when $D = RfD$) is given by: $IR = (RfD \times W \times 1000) / C$, where IR = fish daily intake (g/day); RfD = reference dose (mg/kg body weight per day); W = average body weight (70 kg); C = mean contaminant content in fish ($\mu\text{g/g}$). A RfD of 1×10^{-4} g/kg body weight per day (USEPA, 2004c) was used to calculate the allowable intake rate of fish, because over 90% of Hg present in fish is speciated as methylmercury (USEPA, 1997).

3. Results and Discussion

3.1. STREAM WATER

Table I compares the water analysis results to Brazilian water quality standards (CONAMA, 2005) and worldwide discharge standards for tannery effluents (SSMA, 1989; PNUMA, 1991). Away from tannery plants the water quality status was satisfactory even when compared to more stringent class 1 standards. The water quality diminished from headwaters up to mouth along the streams, and increased levels of contaminants that are typical of tannery inputs were found at sites FEI002 and FEI001. Downstream Ivoti and Lindolfo Collor cities, the concentration of total Cr almost reached the maximum allowable value of $50 \mu\text{g/L}$, but Hg concentration kept below the detection limit of $0.2 \mu\text{g/L}$.

3.2. SEDIMENT

3.2.1. Descriptive Analysis of Data

The analysis of Eh did not reveal a tendency to reducing conditions in the sediments. The mean Eh value was leveled along sections CAD006-CAD002 and FEI004-FEI003 (208 mV), but dropped to 127 mV at sites FEI002, FEI001, and CAD001. Sediments were mainly composed by sand. Grain-size analyses indicated depositional conditions at the lower course of Feitoria River, while section CAD006-CAD002 represented an erosional environment with lower likelihood of sediment contamination.

TABLE I

Water quality status along Cadeia and Feitoria Rivers in comparison with Brazilian water standards and worldwide discharge standards for typical parameters in tannery wastewaters

	LOCAL	pH	Temp. °C	Conduct. µS/cm	BOD5 mg/L	COD mg/L	Total solids mg/L	Susp. solids mg/L	Total Cr µg/L	Cr(VI) µg/L	Chloride mg/L	Sulphate mg/L	Phosphorus mg/L	TKN mg/L
Feitoria River water	FEI004	7.2	20.8	43.8	1	<5	58	*	0.8	<10	3.4	5	0.02	0.25
	FEI003	7.4	22.8	77.6	1	6	79	*	7.2	<10	4.5	6	0.11	0.74
	FEI002	7.0	21.8	260	8	24	164	*	37.6	<10	45.6	8	0.11	2.18
	FEI001	6.6	22.9	542	4	38	318	*	43.7	<10	98.6	40	0.12	6.20
Cadeia River water	CAD006	6.6	18.3	27.0	1	<5	42	*	0.3	<10	4.0	5	0.09	0.25
	CAD005	6.1	22.1	41.1	1	8	68	*	1.2	<10	5.3	3	0.05	0.25
	CAD004	7.0	21.8	61.8	1	10	76	*	2.8	<10	6.9	6	0.06	0.53
	CAD003	6.5	23.3	113	1	10	104	*	2.9	<10	11.1	8	0.05	0.25
Water quality standards ⁽¹⁾	CAD002	7.4	23.1	129	1	6	93	*	9.2	<10	10.6	6	0.04	0.51
	CAD001	6.9	25.6	221	1	10	143	*	6.4	<10	30.7	11	0.04	0.63
	Brazil: class 1	6-9	*	*	3	*	*	*	50	*	250	250	0.1	2.18 ^(4,5)
	class 2	6-9	*	*	5	*	*	*	50	*	250	250	0.1	2.18 ^(4,5)
Discharge standards for tannery wastewaters	class 3	6-9	*	*	10	*	*	*	50	*	250	250	0.15	2.18 ^(4,5)
	Brazil ⁽²⁾	6.0-8.5	40	*	20-120	100-360	*	40-120	500	100	*	*	1	10 ⁽⁴⁾
	India ⁽³⁾	5.5-9.0	30	*	250	*	*	100	*	*	*	1000	*	*
	Italy ⁽³⁾	5.5-9.5	30	*	40	160	*	80	*	200	1200	1000	10	*
Netherlands ⁽³⁾ Switzerland ⁽³⁾ USA ⁽³⁾	Japan ⁽³⁾	5.0-9.0	*	*	160	*	*	200	2000	*	*	*	10	*
	Netherlands ⁽³⁾	6.5-8.5	25	*	50	*	*	80	50	*	1200	150	*	3
	Switzerland ⁽³⁾	5.5-8.5	30	*	20	*	*	20	*	100	200	*	*	*
	USA ⁽³⁾	6.0-9.0	*	*	40	*	*	60	1000	*	4000	*	*	*

Notes: *Not available; (1) CONAMA (2005); (2) Rio Grande do Sul State (SSMA, 1989); (3) PNUMA (1991); (4) Total nitrogen; (5) Indicative value. Hg was not detected in the water samples (<0.2 µg/L).

Tables II and III show the results of *OC*, *S*, and metal analyses, respectively for Feitoria and Cadeia Rivers. *S* varied in a narrow range (<0.05–0.08%), except for points FEI002 and FEI001 (mean values of 0.14 and 0.20%, respectively), most affected by the vicinity of tanneries. Relatively higher mean contents of *OC* were found at the same sites (3.1 and 3.6%, respectively), but also in pristine areas of the basin (3.1% at sites FEI004 and CAD005, and 4.0% at site CAD006), probably due to influence of well-preserved riverbank vegetation. Cd was undetected in the samples. The extractable fraction of metals revealed the following order of mean metal availability in Cadeia River sediments: Mn (81%) > Cr (79%) > Zn (77%) > Fe (69%) > Cu (63%) > Ni (61%) > Al (44%) > Ti (10%). The sequence was slightly modified for Feitoria River sediments: Cr (87%) > Mn (80%) = Zn (80%) > Fe (68%) > Cu (67%) > Ni (60%) > Al (45%) > Ti (9%), and the increased mobility of Cr was attributed to a stronger influence of tanneries established at the edges of this watercourse.

CF and *EF* values are compared in Table IV. When total extraction was considered, *CF* and *EF* showed similar results, because the reference element Al kept relatively unchanged in the samples evaluated. Higher values of *EF* were found when extractable metals were examined, probably due to a lower relative efficiency in the recovery of Al when a nitric digestion is performed. Mean metal enrichment of Feitoria River sediments varied from near parity for Zn, Ti, Fe, Al, Cu, and Ni to 1.0–3.1 for Hg, and 1.5–6.9 for Cr. A depletion of Mn occurred at the lower reach of Feitoria River, and it was probably linked to the high salt contents found in the water. Due to increased competition for binding sites, natural occurring metals with high potential availability, like Mn, could be driven off from sediments into overlying waters (WHO, 2004). In Cadeia River, the mean enrichment ranged from near 1.0 (Zn, Ti, Fe, Al) to 0.7–1.6 (Hg), 1.4–2.7 (Cu, Ni, Mn), and 2.0–18.8 (Cr).

In both rivers the mean concentrations of Zn, Ti, Fe, Al, Cu, Ni, and Mn were apparently expressing natural sediment characteristics. Although exceeding the average shale contents (Bowen, 1979), the concentrations of Ti, Fe, Al, Cu, and Mn generally reflected an increased baselevel, probably resultant from the contribution of basalts. Despite *EC* and *EF* are indicating an enrichment of Cu, Mn, and Ni in Cadeia River sediments, the results might be only reflecting the low levels of these metals at the reference site CAD006, eventually arising from lithogenic variations. According to Hakanson's scale, a moderate contamination by Hg and a considerable contamination by Cr occur at sites FEI002 (downstream Ivoti city) and FEI001 (Lindolfo Collor city). However, the classification of Cadeia sediments as moderately to highly contaminated by Cr should be carefully examined, since the low metal contents at reference site CAD006 do not seem representative of the local geochemical background. Cr concentration in sediments gradually increased along both watercourses, but higher values were found in Feitoria River, at sites FEI002 and FEI001 (maximum of 1031 and 782 μg total Cr/g, respectively), and not at Cadeia River, where the maximum concentration reached 391 μg total Cr/g at site CAD001. The lower reach of Feitoria River exceeded Cr contents of contaminated

TABLE II
Concentration of total and extractable metals, organic carbon (OC) and sulfur (S) in Feitoria River sediments

SITE	DATE	METAL CONTENT	Cu μg/g	Ni μg/g	Zn μg/g	Cr μg/g	Ti mg/g	Fe mg/g	Al mg/g	Mn mg/g	Hg μg/g	OC %	S %
FEI004	Jul 99	Total	107	85.6	153	225	17.7	96.3	94.6	1.69	0.096	2.3	<0.05
		Extract.	68.3	44.7	117	179	1.79	69.6	39.8	1.51			
	Oct 99	Total	88.5	71.0	120	146	12.0	101	88.0	1.64	0.121	3.0	<0.05
		Extract.	64.4	44.2	101	109	1.90	72.9	51.2	1.45			
Jan 00	Total	Total	93.8	77.3	136	169	12.7	94.6	90.1	1.80	0.112	3.1	0.05
		Extract.	59.0	45.0	102	102	2.17	55.7	42.5	1.19			
	Apr 00	Total	86.7	60.7	130	137	11.0	93.2	85.4	1.85	0.088	4.1	0.06
		Extract.	58.1	38.1	92.3	91.2	1.53	62.8	41.1	1.34			
FEI003	Jul 99	Total	102	74.5	140	200	16.4	100	94.3	1.61	0.100	2.6	<0.05
		Extract.	67.9	43.2	119	177	1.70	72.3	37.8	1.54			
	Oct 99	Total	112	91.7	155	302	17.8	103	93.2	1.39	0.096	2.5	0.06
		Extract.	75.0	60.5	137	239	1.59	77.0	44.7	1.19			
Jan 00	Total	Total	36.7	31.2	18.1	63.4	16.2	26.4	48.5	0.20			
		Extract.	106	91.1	144	295	11.5	103	91.6	2.23	0.100	1.8	<0.05
	Apr 00	Total	38.0	42.1	28.0	82.0	9.73	38.3	55.1	0.70			
		Extract.	109	86.2	162	264	10.3	107	98.3	1.76	0.150	2.3	0.06
FEI002	Jul 99	Total	35.0	42.8	58.0	77.0	9.13	40.0	60.0	0.59			
		Extract.	80.3	64.4	135	786	14.5	87.5	82.8	0.93	0.277	3.0	0.14
	Residual	Total	56.1	42.2	118	715	1.46	58.7	35.9	0.78			
		Extract.	24.2	22.2	17.0	71.0	13.0	28.8	46.9	0.15			

(Continued on next page)

TABLE II
Concentration of total and extractable metals, organic carbon (OC) and sulfur (S) in Feitoria River sediments (Continued)

SITE	DATE	METAL	Cu	Ni	Zn	Cr	Ti	Fe	Al	Mn	Hg	OC	S
		CONTENT	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	µg/g	%	%
Mean		Total	99.2	74.1	141	484	13.6	92.8	89.8	1.48	0.203	3.0	0.13
		Extract.	66.5	44.7	114	419	1.54	63.6	40.3	1.16			
		Residual	30.9	29.5	27.6	66.3	12.1	29.2	49.5	0.3			
St. dev.		Total	8.9	11.0	10.4	29.7	2.9	8.6	4.3	0.4	0.112	0.7	0.09
		Extract.	5.9	5.6	12.3	28.0	0.3	6.7	3.9	0.3			
		Residual	5.1	7.4	12.0	36.0	2.8	6.9	6.2	0.2			
Oct 99		Total	103	63.0	130	523	17.0	82.4	89.1	1.25	0.187	2.7	0.10
		Extract.	74.4	46.5	114	518	1.45	62.9	38.2	1.09			
		Residual	28.6	16.5	16.0	4.5	15.5	19.5	50.9	0.16			
Jan 00		Total	98.8	71.2	140	1031	12.3	93.5	80.3	1.08	0.299	4.0	0.17
		Extract.	63.0	44.0	130	908	1.72	54.6	37.1	0.75			
		Residual	35.8	27.2	10.0	123	10.6	38.9	52.2	0.33			
Apr 00		Total	91.4	59.0	140	805	10.7	86.4	87.0	0.76	0.344	2.7	0.16
		Extract.	65.7	36.1	101	718	1.22	58.5	38.2	0.44			
		Residual	25.7	22.9	39.0	87.0	9.43	27.8	48.8	0.32			
Jul 99		Total	100	77.1	149	752	15.6	81.5	87.4	1.35	0.446	3.6	0.16
		Extract.	73.2	49.1	130	608	1.32	63.3	41.3	1.31			
		Residual	26.8	28.0	19.0	144	14.3	18.2	46.1	0.04			
Oct 99		Total	96.7	74.9	145	635	16.9	81.5	85.1	1.71	0.243	3.3	0.09
		Extract.	69.6	45.7	120	564	1.29	62.2	40.8	1.46			
		Residual	27.1	29.2	25.1	71.0	15.6	19.3	44.3	0.25			
Jan 00		Total	95.7	75.4	145	782	11.7	86.8	85.5	1.37	0.292	3.8	0.18
		Extract.	65.0	45.9	116	703	1.49	57.1	43.3	0.95			
		Residual	30.7	29.5	29.0	79.0	10.2	29.7	42.2	0.42			
Apr 00		Total	88.1	63.9	139	698	9.66	85.4	94.5	1.24	0.294	3.7	0.36
		Extract.	62.1	37.7	104	675	1.05	57.3	37.9	0.89			
		Residual	26.0	26.2	35.0	23.0	8.61	28.1	56.6	0.35			

Notes: a) Metal concentration expressed on dry-weight (<63 µm);

b) Residual metal content is given by the difference between total and extractable metal contents;

c) Cd concentrations were below the detection limit (<0.1 mg/g).

TABLE III

Concentration of total and extractable metals, organic carbon (OC) and sulfur (S) in Cadeia River sediments

SITE	DATE	METAL CONTENT	Cu μg/g	Ni μg/g	Zn μg/g	Cr μg/g	Ti mg/g	Fe mg/g	Al mg/g	Mn mg/g	Hg μg/g	OC %	S %
CAD006	Jul 99	Total	63.2	30.2	146	30.8	18.0	102	88.9	1.28	0.103	3.0	<0.05
		Extract.	41.0	19.6	137	27.8	1.69	82.1	44.5	1.20			
		Residual	22.2	10.6	9.0	3.0	16.3	20.3	44.4	0.08			
	Oct 99	Total	56.4	30.2	173	27.9	11.6	89.1	84.9	0.98	0.126	3.8	0.07
		Extract.	38.4	21.2	122	25.8	1.49	68.2	52.1	0.86			
		Residual	18.0	9.0	51.0	2.1	10.1	20.9	32.8	0.12			
	Jan 00	Total	57.8	27.0	143	34.7	12.4	87.6	82.8	1.09	0.164	4.2	0.06
		Extract.	33.0	19.0	119	19.0	1.89	57.2	38.1	0.81			
		Residual	24.8	8.0	24.0	15.7	10.5	30.4	44.7	0.28			
	Apr 00	Total	53.7	23.6	147	28.4	10.7	77.7	87.4	1.18	0.093	5.2	0.08
		Extract.	31.7	12.4	96.4	16.2	1.14	58.8	32.5	0.84			
		Residual	22.0	11.2	50.6	12.2	9.54	18.9	54.9	0.34			
CAD005	Jul 99	Total	88.9	60.9	138	93.2	16.4	90.5	83.7	1.96	0.095	2.3	<0.05
		Extract.	49.5	27.5	88.9	49.9	1.37	69.9	32.7	1.48			
		Residual	39.4	33.4	48.8	43.3	15.1	20.6	51.0	0.48			
	Oct 99	Total	88.9	41.8	129	81.6	14.9	91.6	83.5	1.13	0.094	3.7	0.07
		Extract.	53.8	29.0	105	49.0	1.56	60.6	46.0	0.95			
		Residual	35.1	12.8	24.0	32.6	13.3	31.0	37.5	0.19			
	Jan 00	Total	82.1	47.9	126	76.6	12.6	94.3	85.0	2.21	0.084	3.0	0.06
		Extract.	46.1	32.4	116	46.1	1.66	61.5	41.1	1.89			
		Residual	36.0	15.5	10.0	30.5	10.9	32.8	43.9	0.32			
	Apr 00	Total	71.8	30.9	147	45.2	11.8	84.1	83.2	1.76	0.086	3.4	0.06
		Extract.	48.0	18.7	102	28.3	1.41	63.6	33.3	1.31			
		Residual	23.8	12.2	45.0	16.9	10.4	20.5	49.9	0.45			
CAD004	Jul 99	Total	101	59.4	126	181	16.2	99.6	82.6	2.28	0.122	2.1	<0.05
		Extract.	54.1	37.1	101	216	1.57	59.9	27.9	2.04			
		Residual	47.0	22.3	24.8	0.0	14.6	39.7	54.7	0.23			
	Oct 99	Total	97.4	55.6	128	126	17.3	96.9	83.3	1.79	0.155	2.0	<0.05
		Extract.	69.4	42.8	109	119	1.59	72.8	35.2	1.61			
		Residual	28.0	12.8	18.5	7.0	15.7	24.1	48.1	0.18			
	Jan 00	Total	102	72.7	147	214	10.7	103	87.3	1.78	0.129	2.0	<0.05
		Extract.	60.0	48.2	109	147	1.96	61.3	36.6	1.32			
		Residual	42.0	24.5	38.0	67.0	8.73	42.0	50.7	0.46			
	Apr 00	Total	81.7	49.5	129	121	10.6	82.7	82.6	1.59	0.173	3.5	0.05
		Extract.	54.1	27.1	87.9	88.0	1.07	52.5	31.4	1.08			
		Residual	27.6	22.4	41.1	33.0	9.54	30.2	51.3	0.50			
CAD003	Jul 99	Total	103	62.8	125	206	18.4	101	83.1	1.62	0.112	2.4	<0.05
		Extract.	62.4	43.8	105	172	1.20	67.8	34.0	1.47			
		Residual	40.5	19.0	20.0	34.1	17.2	33.0	49.1	0.15			
	Oct 99	Total	101	58.8	123	150	16.1	92.7	85.2	1.48	0.115	2.7	<0.05
		Extract.	69.8	36.8	100	130	1.47	66.3	44.2	1.25			
		Residual	31.5	22.0	22.7	20.0	14.7	26.4	41.0	0.23			
	Jan/00	Total	102	74.9	122	255	11.7	90.8	87.8	2.02	0.107	3.0	0.05
		Extract.	69.4	37.9	87.3	179	1.10	60.9	36.5	1.62			
		Residual	32.6	37.0	34.7	76.0	10.6	29.9	51.4	0.40			
	Apr 00	Total	95.5	62.8	113	167	11.2	90.0	87.3	1.36	0.077	2.8	0.05
		Extract.	65.9	47.4	92.7	121	1.57	62.2	36.0	0.93			
		Residual	29.6	15.4	20.3	46.0	9.60	27.8	51.3	0.43			

(Continued on next page)

TABLE III

Concentration of total and extractable metals, organic carbon (OC) and sulfur (S) in Cadeia River sediments (Continued)

SITE	DATE	METAL CONTENT	Cu	Ni	Zn	Cr	Ti	Fe	Al	Mn	Hg	OC	S
			$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	$\mu\text{g/g}$	%	%
CAD002	Jul 99	Total	95.3	62.4	117	272	17.6	94.4	82.1	2.22	0.097	2.3	<0.05
		Extract.	58.3	33.8	82.9	205	1.15	72.3	37.1	1.77			
		Residual	37.0	28.6	34.0	67.4	16.4	22.1	45.0	0.44			
	Oct 99	Total	97.5	61.7	117	389	17.5	86.1	84.8	1.53	0.115	2.7	0.06
		Extract.	64.2	40.3	93.5	341	1.30	62.1	53.2	1.25			
		Residual	33.3	21.4	23.5	48.0	16.2	23.9	31.6	0.29			
	Jan/00	Total	90.8	68.1	123	419	13.4	91.8	85.1	1.64	0.105	2.2	0.05
		Extract.	54.0	38.0	94.0	329	1.38	51.5	31.4	1.17			
		Residual	36.8	30.1	29.0	90.0	12.0	40.3	53.7	0.47			
	Apr 00	Total	85.7	53.5	119	352	11.3	84.1	83.7	1.54	0.083	3.7	0.07
		Extract.	60.6	38.5	98.7	323	1.45	60.4	35.8	1.13			
		Residual	25.1	15.0	20.3	29.0	9.82	23.8	47.9	0.41			
CAD001	Jul 99	Total	88.0	58.4	116	377	17.1	85.5	84.8	2.19	0.176	2.5	0.06
		Extract.	53.1	36.9	99.0	328	0.97	57.7	32.2	2.07			
		Residual	34.9	21.5	17.0	48.9	16.1	27.8	52.6	0.11			
	Oct 99	Total	91.3	60.1	121	377	16.9	83.0	83.4	1.84	0.196	2.5	0.06
		Extract.	58.3	37.9	93.6	326	1.17	60.7	37.8	1.59			
		Residual	33.0	22.2	27.4	50.9	15.8	22.3	45.5	0.25			
	Jan/00	Total	82.6	58.3	124	391	11.6	88.5	84.5	1.74	0.203	2.1	0.07
		Extract.	54.2	26.7	85.2	313	0.78	58.0	27.7	1.46			
		Residual	28.4	31.6	38.8	78.0	10.8	30.5	56.8	0.28			
	Apr 00	Total	70.2	43.8	111	348	10.2	72.7	81.1	1.96	0.164	3.2	0.08
		Extract.	43.4	24.3	82.1	308	0.88	50.8	29.7	1.48			
		Residual	26.8	19.5	28.9	40.0	9.36	22.0	51.4	0.47			
Mean	Total	85.3	53.2	130	205	14.0	90.0	84.5	1.67	0.124	2.9	0.06	
	Extract.	53.9	32.4	100	163	1.37	62.5	37.0	1.36				
	Residual	31.5	19.9	29.2	37.2	12.6	27.6	47.5	0.32				
St. dev.	Total	15.5	14.4	14.5	136	2.91	7.5	2.0	0.38	0.038	0.8	0.01	
	Extract.	10.9	9.7	13.4	121	0.30	7.2	6.8	0.36				
	Residual	6.8	7.7	11.6	24.5	2.80	6.4	6.3	0.13				

Notes: a) Metal concentration expressed on dry-weight (<63 μm);

b) Residual metal content is given by the difference between total and extractable metal contents;

c) Cd concentrations were below the detection limit (<0.1 mg/g).

watercourses – 493 $\mu\text{g/g}$ at Rhein River, Germany (Förstner and Wittmann, 1981), and 394 $\mu\text{g/g}$ at Yamuna River, India (Singh, 2000). At sites FEI002, FEI001, CAD002, and CAD001, Cr contents surpassed the 380 $\mu\text{g/g}$ intervention value of Netherlands (Netherlands, 2004) and the 370 $\mu\text{g/g}$ USA quality criteria for range-median effects (USEPA, 2004b) (Table V).

Hg and S contents correlated significantly in the sediments ($r = 0.738$, $p = 0.000$), with a similar baseline deviation at sites FEI002, FEI001, and CAD001. On the other hand, Hg concentrations in sediments were not significantly correlated

TABLE IV

Comparison between contamination factor (*CF*) and enrichment factor (*EF*) of Cadeia and Feitoria River sediments (average of 4 sampling times)

SITE	METAL CONTENT	Cu	Ni	Zn	Cr	Ti	Fe	Al	Mn	Hg
FEI003	Total (CF/EF)	1.0/1.0	1.3/1.2	1.1/1.1	1.6/1.5	1.0/1.0	1.1/1.0	1.1/1.0	1.0/0.9	
	Extractable (CF/EF)	1.1/1.3	1.1/1.3	1.2/1.3	1.7/1.9	0.8/0.9	1.1/1.2	0.9/1.0	1.0/1.1	1.1/1.0
FEI002	Total (CF/EF)	0.9/0.9	0.9/0.9	1.0/1.0	4.6/4.8	1.0/1.0	0.9/0.9	1.0/1.0	0.6/0.6	
	Extractable (CF/EF)	1.0/1.2	1.0/1.1	1.1/1.3	5.9/6.9	0.8/0.9	0.9/1.1	0.9/1.0	0.6/0.7	2.7/2.7
FEI001	Total (CF/EF)	0.9/0.9	1.0/1.0	1.1/1.1	4.2/4.3	1.0/1.0	0.9/0.9	1.0/1.0	0.8/0.8	
	Extractable (CF/EF)	1.1/1.2	1.0/1.1	1.1/1.2	5.3/5.7	0.7/0.7	0.9/1.0	0.9/1.0	0.8/0.9	3.1/3.1
CAD005	Total (CF/EF)	1.4/1.5	1.8/1.9	0.9/0.9	2.4/2.5	1.1/1.1	1.0/1.0	1.0/1.0	1.6/1.6	
	Extractable (CF/EF)	1.4/1.5	1.5/1.6	0.9/0.9	2.0/2.1	1.0/1.1	1.0/1.0	0.9/1.0	1.5/1.7	0.7/0.8
CAD004	Total (CF/EF)	1.7/1.7	2.1/2.2	0.9/0.9	5.3/5.4	1.0/1.1	1.1/1.1	1.0/1.0	1.6/1.7	
	Extractable (CF/EF)	1.6/2.1	2.1/2.7	0.9/1.1	6.4/8.2	1.0/1.3	0.9/1.2	0.8/1.0	1.6/2.1	1.2/1.2
CAD003	Total (CF/EF)	1.7/1.7	2.3/2.3	0.8/0.8	6.4/6.4	1.1/1.1	1.0/1.1	1.0/1.0	1.4/1.4	
	Extractable (CF/EF)	1.9/2.1	2.3/2.6	0.8/0.9	6.8/7.5	0.9/1.0	1.0/1.1	0.9/1.0	1.4/1.6	0.8/0.8
CAD002	Total (CF/EF)	1.6/1.6	2.2/2.3	0.8/0.8	11.8/12.1	1.1/1.2	1.0/1.0	1.0/1.0	1.5/1.6	
	Extractable (CF/EF)	1.6/1.7	2.1/2.2	0.8/0.8	13.5/14.3	0.9/0.9	0.9/1.0	0.9/1.0	1.4/1.5	0.8/0.8
CAD001	Total (CF/EF)	1.4/1.5	2.0/2.0	0.8/0.8	12.3/12.6	1.1/1.1	0.9/1.0	1.0/1.0	1.7/1.8	
	Extractable (CF/EF)	1.5/1.9	1.7/2.3	0.8/1.0	14.4/18.8	0.6/0.8	0.9/1.1	0.8/1.0	1.8/2.3	1.5/1.6

with *OC* ($r = 0.190$, $p = 0.241$). At the lower stretch of Feitoria River, Hg content in sediments was three times superior to background levels. Given that the use of Hg compounds is banned from tanneries in South Brazil, these increased levels could stem from the former use of mercurial compounds in the old processes of leather preservation, or from a minor contamination of chemicals presently used in leather manufacture. Even taking in mind that Hg was not detected during the surveying of correspondent overlying waters (Rodrigues and Formoso, 2005), its anomalous occurrence in the sediments arised concern on a potential accumulation in bottom-fish. Chemicals that readily adsorb to sediments can occur in surface waters at concentrations below detection limits and still significantly bioaccumulate (USEPA, 1989). According to USEPA (2000), apparently low, no-effect concentrations of Hg in abiotic media may elicit adverse effects in higher-trophic level organisms, due to accumulation in sediments and transformation to methylmercury, mainly by naturally occurring sulfate-reducing bacteria. Since the natural biogeochemical cycle of sulfur may be expressively modified in areas under the influence of tanneries, different species of this element could locally play an important role on Hg mobilization and production of toxic methylmercury (Benoit *et al.*, 2001).

3.2.2. Factor Analysis of Data

The structuring of both sediment data sets (*S*, *OC*, and total or extractable metals) by factor analysis presented similar results, with the extraction of three principal factors with eigenvalues > 1 . The first factor was loaded with 28% of the total variance for total extraction data and 31% when the extractable fraction was considered (Table VI). The well-correlated variables with the first factor were Cr, Hg, and S, which could be associated to potential tannery inputs. Mn and Fe were negatively

TABLE V

Total metal content in Feitoria and Cadeia River sediments (average of 4 sampling times) in comparison to international references and data from other studies

REFERENCE	Cd $\mu\text{g/g}$	Cu $\mu\text{g/g}$	Ni $\mu\text{g/g}$	Zn $\mu\text{g/g}$	Cr $\mu\text{g/g}$	Ti mg/g	Fe mg/g	Al mg/g	Mn mg/g	Hg $\mu\text{g/g}$
Feitoria River - Total content (This study)	<0.1	99.2	74.1	141	484	13.6	92.8	89.8	1.48	
Feitoria River - Extractable content (This study)		66.5	44.7	114	419	1.5	63.6	40.3	1.16	0.203
Cadeia River - Total content (This study)	<0.1	85.3	53.2	130	205	14.0	90.0	84.5	1.67	
Cadeia River - Extractable content (This study)		53.9	32.4	100	163	1.4	62.5	37.0	1.36	0.124
Yamuna River - Delhi (Singh, 2000)	4.5	275	159	561	394		40.0			
Yamuna River - Agra (Singh, 2000)	32.5	339	101	554	263		37.7			
Rhein River - contaminated section (Förstner and Wittmann, 1981)	13	286	175	1240	493					9
Average shale (Bowen, 1979)	0.22	39	68	120	90	4.6	48	48	0.85	0.180
Environment Canada - ISQG (Environment Canada, 2005)	0.6	35.7		123	37.3					0.17
Environment Canada - Probable effect level (Environment Canada, 2005)	3.5	197		315	90.0					0.486
Netherlands List - Target value (Netherlands, 2004)	0.8	36	35	140	100					0.300
Netherlands List - Intervention value (Netherlands, 2004)	12	190	210	720	380					10
USA NSQS - Effects range-low (US EPA, 2004b)	1.2	34	21	150	81					0.15
USA NSQS - Effects range median (US EPA, 2004b)	9.6	270	52	410	370					0.71

Note: The comparison of sediment standards and metal concentrations from several studies is only indicative of orders of magnitude, since these values are many times obtained under different analytical conditions.

TABLE VI

Correlation matrix between the original variables and factor 1

VARIABLE	FACTOR 1 Total metals	FACTOR 1 Extractable metals
Cu	0.19	0.22
Ni	0.29	0.20
Zn	0.06	0.25
Cr	0.94	0.89
Ti	-0.16	-0.24
Fe	-0.45	-0.49
Al	0.11	0.02
Mn	-0.45	-0.59
Hg	0.91	0.89
OC	0.23	0.41
S	0.86	0.90
Explanation of variance	3.08	3.36
Proportion of total variance	0.28	0.31

correlated on factor 1, indicating a possible depletion in sediments under major tannery influence. Figure 2 illustrates the variation of first factor scores along the sampling sites at the different dates. Factor scores present a mean equal to zero and a variance equal to 1. In this study, high and positive score values correspond to increased levels of sediment contamination. Only the score plot for total metals is

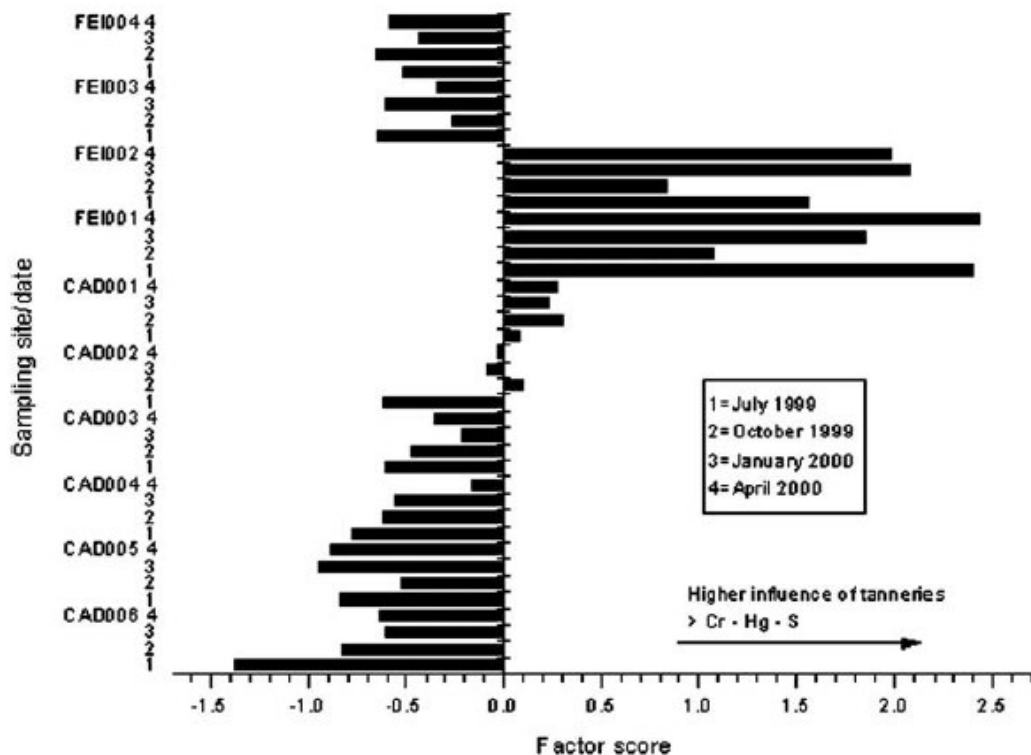


Figure 2. Factor scores on the first principal component

presented here, because a similar pattern was obtained with the extractable fraction. No temporal trend was recognized, but the geographical variation of Cr, Hg, and S was influenced by the proximity of tanneries. The most contaminated sites FEI002 and FEI001 showed average scores of 1.6 and 1.9, respectively, while the less contaminated river sections CAD006-CAD003 and FEI004-FEI003 showed a score variation from -0.9 to -0.4 . Factor analysis demonstrated a well-defined spatial distribution of contaminants in sediments, highlighting metals and river segment that should be considered during biological monitoring, *i.e.*, Cr and Hg at the lower reach of Feitoria River.

3.3. FISH

Table VII summarizes the parameters used to interpret fish monitoring results. Mean individual length varied between 10.4 ± 2.6 cm at site FEI001 ($n = 22$), 10.7 ± 1.7 cm at reference site FEI004 ($n = 19$), and 12.2 ± 0.8 cm at external reference site Fortaleza Lagoon ($n = 17$). The average water content in tissue pools was $77.4 \pm 1.7\%$ ($n = 9$). Cr concentration was below the detection limit for the nine investigated pools ($<40 \mu\text{g}/\text{kg}$). Although sediments frequently contain elevated Cr concentrations, little evidence exists for its bioaccumulation or biomagnification in aquatic food webs (ATSDR, 2004). The bioavailability of Cr is generally limited un-

TABLE VII
Parameters used to interpret the results of fish monitoring

SITE	SEDIMENT				FISH				
	Date	Total Hg in <63 mm fraction, $\mu\text{g/g}$, dry weight (A)	Date	Number of individuals	Average length, cm	Water content, %	Total Hg in tissue $\mu\text{g/g}$, wet weight (B)	Ratio (B/A)	Allowable ingest ion rate, g/day
FEI004	Jul 1999	0.096	Jun 2000	7	11.3	78.8	0.046		
	Oct 1999	0.121	Jul 2000	6	9.0	79.3	0.046		
	Jan 2000	0.112	Aug 2000	6	11.7	79.8	0.060		
	Apr 2000	0.088							
FEI001	Average	0.104	Weighted average		10.7	79.3	0.050	0.5	140
	Jul 1999	0.446	Jun 2000	3	12.8	77.0	0.205		
	Oct 1999	0.243	Jul 2000	10	9.4	78.5	0.213		
	Jan 2000	0.292	Jul 2000	3	11.2	76.9	0.355		
	Apr 2000	0.294	Aug 2000	6	10.6	74.5	0.178		
	Average	0.319	Weighted average		10.4	77.0	0.222	0.7	32
Fortaleza Lagoon			Aug 2000	8	12.4	73.3	0.071		
			Aug 2000	9	12.0	79.0	0.066		
			Weighted average		12.2	76.3	0.068		103

der typical conditions of most aquatic habitats, because it tends to bind to sediments in the less mobile and toxic trivalent state (USEPA, 2000; Rodrigues and Formoso, 2006). None of the pools surpassed a value of $0.5 \mu\text{g Hg/g}$ in fish tissue, which corresponds to World Health Organization (Olivero *et al.*, 1998) and Brazilian standard for consumption of fish (ANVISA, 1998). However, the ANOVA test indicated a significant difference between mean concentrations of Hg observed at the three sampling sites ($F = 11.3$, $p = 0.009$). No significant difference was detected between references FEI004 and Fortaleza ($p = 0.920$), where weighted averages of 0.050 and $0.068 \mu\text{g Hg/g}$ fish tissue were respectively found. However, these sites significantly differed from FEI001 ($p = 0.011$ and 0.031 , respectively), with a weighted average of $0.222 \mu\text{g Hg/g}$ fish tissue. Since it was comparable to a pristine aquatic environment, FEI004 attained the requirements as a reference site for fish monitoring in the study area. Despite the small number of sample pools, the Hg contamination in fish tissues at the lower reach of Feitoria River was clearly demonstrated.

Considering Hg concentrations observed in fish and sediment samples, ratios of 0.5 and 0.7 were respectively obtained at reference and contaminated sites (μg total Hg/g wet fish divided by μg total Hg/g dry silt-clay fraction of sediment). The slightly higher ratio observed at the lower part of Feitoria River might not appear to be meaningful. However, it might also indicate that, in addition to the fine-grained sediments, lower trophic organisms contaminated with Hg are probably contributing to a locally higher fish body burden. According to USEPA (2000) the results of such screening level estimates may help provide a framework for establishing chemical-specific concentrations that may not be exceeded in sediments, in order to avoid direct or indirect hazardous effects on wildlife and human health.

The calculation of fish enrichment factor, $FEF = (\text{Hg at contaminated site} - \text{Hg at reference site}) / \text{Hg at reference site}$ (Castilhos *et al.*, 1998), yielded a value of 3.4 . In comparison to reference FEI004, this means an incremental Hg level of 340% in fish captured at contaminated site FEI001. When the same equation was applied to sediment samples, a value of 220% was obtained, which means that bottom-fish were more responsive to the local Hg contamination than the abiotic compartment. These organisms were good indicators of Hg pollution, and able to reveal a spatial variation in the quality of the environment in which they live (Silva *et al.*, 2005). The allowable ingestion rate for humans was estimated in 140 g/day for fish caught at site FEI004 and 103 g/day at Fortaleza Lagoon. However, it should be restricted to 32 g fillet/day if the capture were conducted at site FEI001, under direct influence of tanning activities.

4. Conclusions

Independently from the method of extraction (EPA 3052 or 3051), the analysis of selected heavy metals in recent sediments revealed that contamination was not spread along Cadeia and Feitoria Rivers, but mainly restricted to Cr and Hg, down-

stream the area where most tanneries operate. The results also indicated that the content of the selected metals did not increase in sediments through the one-year period of investigation.

In contrast to the contamination of sediments, more satisfactory results were obtained for Cr and Hg analysis in water samples. Considering a period of low water flow (January 2000), Hg was undetected in water samples ($<0.2 \mu\text{g/L}$), while total Cr concentration was below the standard established by Brazilian law ($50 \mu\text{g/L}$). The evaluation of water quality status under critical conditions was useful to recognize a tendency of contamination enhancement along both streams and also to delimitate the lower part of the basin as the most environmentally affected by typical contaminants arising from tannery discharges.

Even at the area most affected by tannery plants, Cr was not detected in the tissue of the native fish *Rineloricaria cadeae*, which lives in contact with contaminated sediments. Although no evidence of Cr accumulation was observed in the investigated fish, the considerable contamination of sediments with Cr indicated that other adverse effects on biota are expected to occur in the lower reach of Feitoria River. On the other hand, evidence was found that Hg is undergoing accumulation in the organism under study, but in levels that did not exceed World Health Organization and Brazilian standards for fish ingestion. A screening risk analysis based on the hazard quotient approach revealed that, in order to avoid non-carcinogenic toxic effects arising from Hg exposure, a lifetime consumption of non-piscivorous fish by the human population should be limited to 140 g/day at the reference site FEI004 and to 32 g/day at the contaminated site FEI001.

In comparison to other Brazilian States, the human consumption of fish is relatively low in Rio Grande do Sul. In spite of this, the results showed that an eventual ingestion of a non-piscivorous, bottom dwelling-fish captured at the lower reach of Feitoria River could result in a risk of Hg contamination for recreational fishers or people that depend on this protein source for survival. Higher-trophic level organisms, like piscivorous fish, birds, and mammals, would be also at risk, due to the potential of Hg to biomagnify as it moves through the food chain.

Rather than abiotic compartments, Hg content in fish was a sensitive indicator of metal accumulation in the studied watercourses. In addition to a direct measure of Hg bioavailability, the evaluation of bottom-fish tissue indicated that part of Hg accumulated in sediments may suffer remobilization and methylation under the local environmental conditions. The results suggested that a potential Hg methylation would be associated to the sulfur cycling, but further assessments are necessary to confirm this hypothesis. The findings highlighted the need for future researches at the contaminated area, which could involve native organisms with different habitats and food preferences. A better understanding of the potential processes of metal bioaccumulation will provide useful information for future decisions concerning the environment management of Cadeia-Feitoria Rivers Basin.

Acknowledgments

This research is part of a project supported by FEPAM/RS and FINEP/PADCT (Brazil). The authors thank to the team of FEPAM Laboratory (specially to Chem. A. Barcellos, D. Mello, C. Troian, J. Barbosa, and M. H. Stringhini), to M.Sc.L. Ferraro and E. Sarmiento for map preparation, to Dr. J. Fachel for the assistance with statistical techniques, and to Dr. V. Vargas for the support as project coordinator. The authors also express their gratitude to M.Sc. G. D. Souza for fish collection and unvaluable help during identification and dissection of fish.

References

- Abicalçados (2004). Institucional. Histórico. <<http://www.abicalçados.com.br>> Accessed: Nov 2004.
- ANVISA, Brasil (1998). Portaria 685 - 08.27.98. *Diário Oficial da União - 09.04.98*. <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm> Accessed: Sept 2005.
- APHA (1995). *Standard methods for the evaluation of waters and wastewaters*, 19 ed. APHA, Washington DC.
- ASTM (1995). Standard test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high temperature tube furnace combustion methods, *ASTM-D 4239-94*, 5(5), 363–375.
- ATSDR (1999). Toxicological profile for chromium. <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.html>> Accessed: Nov 2004.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., & Mason, R.P. (2001). The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environ. Sci. Technol.* 35, 127–132.
- Bowen, H.J.M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*, Academic Press, London, 333 pp.
- Carré, M.C., Vulliamet, A., & Vulliamet, B. (1994) *Tannerie et environnement*, Centre Technique du Cuir: Lion, 412 pp.
- Castilhos, Z.C., Bidone, E.D., & Lacerda, L.D. (1998). Increase of the background human exposure to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós river region, Pará State, Amazon, *Bull. Environ. Cont. Tox.* 61, 202–209.
- CONAMA, Brasil (2005). Resolução 357 - 03.17.2005. *Diário Oficial da União de 03.18.2005*. Brasília, p. 59–60.
- Data, S.P., & Young, S.D. (2005). Predicting metal uptake and risk to the human food chain from leaf vegetables grown on soils amended by long-term application of sewage sludge, *Water, Air, and Soil Pollut.* 163, 119–136.
- Ecology/ Washington State Department of Ecology (1997). *Developing health-based sediment quality criteria for cleanup sites: a case study report*. Washington, 117 pp.
- Environment Canada (2003). *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. <<http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe>> Access: Oct 2005.
- FEPAM/FINEP, Vargas, V.M.F. (coord.) (2003). *Estratégias Ecotoxicológicas de Avaliação de Risco*, EcoRISCO Project (technical report), Porto Alegre, Brazil.
- Förstner, U., & Wittman, G.T.W. (1981). *Metal pollution in the aquatic environment*, 2.ed. Springer-Verlag, Berlin, 486 pp.
- Hakanson, L. (1984). Aquatic contamination and ecological risk: an attempt to a conceptual framework, *Water Res.* 18(9), 1107–1118.

- Jordão, C.P., Pereira, J.L., & Jham, G.N. (1997). Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ.* 207, 1–11.
- Kanan, K., Smith, R.G., & Lee, R.F. et al. (1998). Distribution of total methyl mercury in water, sediment, and fish from South Florida Estuaries. *Arch. Environ. Cont. Tox.* 34, 109–118.
- Lubianca, J.M., Iranço, F.A., Souza, G.D., & Lemos, C.T. June (2003). Micronucleus frequency in fish - *Rineloricaria cadeae* - from Feitoria Stream (Dois Irmãos, RS) influenced by tannery effluents. *Genetics and Molecular Biology* 26(2), p. 146.
- Malabarba, L.R., & Isaia, E.A. (1992). The fresh water fish fauna of the rio Tramandaí drainage, RS, Brasil, with a discussion of its historical origin. *Comunicações do Museu de Ciências da PUCRS, série Zoologia*, Porto Alegre 5(12), 197–223.
- Netherlands (2000). *Circular on target values and intervention values for soil remediation*. <<http://www2.minvrom.nl>> Accessed: Sept 2004.
- Olivero, J., Solano, B., & Acosta, I. (1998). Total mercury in muscle of fish from two marshes in Goldfields, Colombia. *Bull. Environ. Cont. Tox.* 61, 182–187.
- PNUMA (1991). *Guidelines for treating, storing and disposing of tannery wastes*. <<http://www.cepis.org.pe>> Accessed March 2006.
- Rodrigues, M.L.K., & Raya-Rodríguez, M.T. (2003). Statistical factor analysis of heavy metal pollution in the Caf river basin sediments (Brazil), in: Locat, J. et al. (eds.), Transactions of the II International Symposium on Contaminated Sediments, Québec, May 2003, pp. 394–399.
- Rodrigues, M.L.K., & Formoso, M.L.L. (2005). Exposure to selected heavy metals through water ingestion in an area under the influence of tanneries. *Environ. Geochem. Hlth.* 27, 397–408.
- Rodrigues, M.L.K., & Formoso, M.L.L. (2006). Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediments affected by tannery activities. *Water, Air, and Soil Pollut.* 169, 167–184.
- SEDNET. *Contaminated Sediment in European River Basins*. <http://sednet.org/materiale/SedNet_booklet_final_version.pdf> Accessed: Nov 2004.
- Singh, M. (2000). Heavy metal pollution in freshly deposited sediments of the Yamuna River (the Ganges River tributary): a case study from Delhi and Agra urban centres, India. *Environ. Geol.* 40(4), 664–671.
- Silva, D.S., Lucotte, M., & Roulet, M. et al. (2005). Trophic structure and bioaccumulation of mercury in fish of three natural lakes of the Brazilian Amazon. *Water, Air, and Soil Pollut.* 165, 77–94.
- SSMA, Rio Grande do Sul (1989). Norma técnica 01/89- 03.16.1989. *Diário Oficial do Estado de 03.29.2005*.
- USEPA (1989). *Risk assessment guidance for Superfund*. Office of Emergency and Remedial Response, Washington DC.
- U.S. EPA (1995). Method EPA 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, in *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. USEPA, Washington, DC, USA.
- U.S. EPA (1996). Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based sediments, in *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. USEPA, Washington, DC, USA.
- USEPA (1997). *Mercury report to the Congress*. EPA-452/R-97-003. <<http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports>> Accessed: Aug 2005.
- USEPA (2000). *Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment. Status and needs*. EPA-823-R-00-001. Bioaccumulation Analysis Workgroup, Washington DC, 111 pp.
- USEPA (2001). *A framework for cumulative risk assessment*. Review draft, NCEA-F-1098, Washington DC.
- USEPA (2004a). Risk assessment and modeling overview document, in *ARCS Program*, Great Lakes National Program Office. <<http://www.epa.gov/glnpo/arcs/EPA-905-R93-007/EPA-905-R93-007.html>> Accessed: Apr 2004.

- USEPA (2004b). *Screening values for chemicals evaluated*. NSQS. <http://www.epa.gov/waterscience/cs/vol1/appdx_d.pdf> Accessed: Sept. 2004.
- USEPA (2004c). *IRIS database for risk assessment*. <<http://www.epa.gov/iris>> Accessed: Aug 2005.
- USEPA (2005). *Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories*. <<http://www.epa.gov/ost/fishadvice/volume1/v1ch6.pdf>> Accessed: March 2005.
- Walkley-Black, C.A. (1965). Chemical and microbiological properties, in Soil Science Society of America, *Methods of soil analysis*, Madison, v.2, pp.1372–1378.
- Wasserman, J.C., & Queiroz, E. L. (2004). The attenuation on concentrations model: a new method for assessing Hg mobility in sediments. *Quím. Nova* 27(1), 17–21.
- WHO (2004). *Manganese and its compounds: environmental aspects*. IPSC. <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad63.htm>> Accessed: Sept 2005.
- Xie, X., Norra, S., Berner, Z., & Stüben, D. (2005). A GIS-supported multivariate statistical analysis of relationships among stream water chemistry, geology and land use in Baden-Württemberg, Germany. *Water, Air, and Soil Pollut.* 167, 39–57.

4.4 Artigo científico 4

**Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediments affected by
tannery activities**

Errata do artigo científico 4			
Página	Tabela	Onde se lê:	Leia-se:
175	III	Al, % 4.8	Al, % 8.8

GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF SELECTED HEAVY METALS IN STREAM SEDIMENTS AFFECTED BY TANNERY ACTIVITIES

MARIA LUCIA KOLOWSKI RODRIGUES^{1,2,*}
and MILTON LUIZ LAQUINTINIE FORMOSO²

¹*Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil;* ²*Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, RS, Brazil*

(*author for correspondence, e-mail: metaisfepam@hotmail.com, Tel: +55-51-33845285, Fax: +55-51-33848077)

(Received 23 March 2005; accepted 9 August 2005)

Abstract. This study describes the geochemical distribution and potential mobility of selected heavy metals in sediments affected by tanneries established in the Cadeia-Feitoria River basin, South Brazil. Surficial samples were taken at ten sites, in January 2000, during dry season. Metal contents were determined according to their association with main sediment phases by applying a sequential extraction scheme proposed by the 'Community Bureau of Reference' of the European Commission. In order to compare the results, total and partial extractions were performed, following analytical methods used by US EPA and US Geological Survey. Metals were analyzed in the silt/clay fraction, using inductively coupled plasma – optical emission spectrometry. The results indicate the following order of metal mobility: Ti (1%) < Al (5%) < Ni (6%) < Fe (10%) < Cu (20%) < Zn (28%) < Cr (49%) < Mn (76%). Manganese was highly mobile along the sampling sites, and mainly bound to exchangeable and reducible phases. Total Ti, Al, Fe, Cu, and Mn exceeded two or three times the average shale metal concentration, but generally reflected background conditions in the basin, where basalt rocks predominate. Ni and Zn were homogeneously distributed along the rivers, with concentrations comparable to the average shale and local concentration levels. Sediments affected by tanneries were enriched with chromium (geoaccumulation index = 2 and 3), preferentially associated to the oxidizable phase. The potential release of this metal and conversion to toxic forms seems closely related to the prevailing redox conditions. The relationship between data obtained from sequential extraction and from partial and total extractions are briefly discussed.

Keywords: heavy metals, river sediments, chromium, speciation, tanneries, Brazil

1. Introduction

Sediments are recognized as an important sink of heavy metals in aquatic systems, as well as a potential non-point source which may directly affect overlying waters. Heavy metals are not fixed permanently in the sediment and may be recycled via biological and chemical agents both within the sedimentary compartment and the water column (Zoumis *et al.*, 2001). Mobility, availability and related ecotoxicity of trace metals strongly depend on their specific chemical forms or ways of association. Consequently, these have to be determined rather than total contents, in order to

assess their environmental behaviour and effect, to study geochemical pathways, and to predict their future impact on the environment (Quevauviller *et al.*, 1996).

Aquatic sediments consist of several geochemical phases, mainly carbonates, sulfides, organic matter, iron and manganese oxides, clays, which act as scavengers of trace metals in the environment (Tessier and Campbell, 1987). Sediment analysis for environmental purposes often use so-called operationally defined extractions involving single or multiple extracting reagents which enable the analysis of metals associated to main sediment phases, and so give a measure of metals mobility (Rauret *et al.*, 1999). In searching for methods to determine metal mobility, several chemical and physical procedures have been developed during the last 3 decades.

Sequential chemical extraction schemes are using increasingly strong extracting reagents to get a measure of the strength of association between metals and particulate phases. Heavy metals are fractionated according to their binding strength with different sediment phases. However, the obtained analytical results have to be treated carefully, as they depend much on the particular conditions of the extraction method used (Rauret *et al.*, 1999). For this reason, the distribution of a metal among various sediment fractions does not necessarily reflect its association with a discrete phase, but should be rather considered as a first estimate defined by the selected method (Rapin *et al.*, 1986).

The application of sequential extraction is still subject to a broad controversy and main problems are related to nonselectivity of extractants, redistribution of metals among various phases during extraction, and to sampling differences (Tack and Verloo, 1995). Due to the lack of uniformity in the adopted procedures, the 'Community Bureau of Reference' (BCR) of the European Commission proposed a standardised three-step sequential extraction scheme for sediment analysis and a correspondent certified reference material, to offer validation of the method and comparability of the produced data (López-Sánchez *et al.*, 1998; Rauret *et al.*, 1999).

The study we present here is evaluating the geochemical distribution of cadmium (Cd), copper (Cu), chromium (Cr), nickel (Ni), zinc (Zn), manganese (Mn), iron (Fe), aluminum (Al), and titanium (Ti) in sediments taken from Cadeia and Feitoria Rivers (Rio Grande do Sul State, Brazil), which has been mainly affected by leather manufacturing activities. The BCR sequential extraction scheme was used to estimate the potential mobility and bioavailability of the selected heavy metals in the sediments. Arsenic and mercury contamination was not considered in this study, although both metals can be observed in areas affected by tanneries (US EPA, 2004b). The use of arsenic in leather manufacture is not reported in South Brazil since 1930–1940, and perhaps the last report of its use as preservative goes back to the late 1950's (Dieter Lehmann, personal communication, 2005). Although banned from tanning processes, traces of mercury may be still found in tannery effluents, probably arising from minor contaminations (the contamination of Cadeia-Feitoria sediments by mercury and possible implications for its bioaccumulation will be discussed by the authors in another paper in preparation). The sum

of the three mobile phases obtained by the BCR scheme was compared with results of partial extractions, which were conducted with analytical methods commonly used by the environmental protection agency of Rio Grande do Sul (FEPAM) – US Geological Survey (Malo, 1977) and US EPA (1995). These procedures were used in addition, because they are based on a single extracting reagent, and are very conservative in relation to environmental protection.

2. Study Site

The Cadeia-Feitoria hydrographic basin is located in Rio Grande do Sul, the southernmost Brazilian State (Figure 1), and covers an area of approximately 900 km². The altitudes vary from 800 m at the headwaters on the Brazilian Plateau to 10 m a.s.l. at the region of the mouth on the Central Depression. Soils in the region are generally acid and well-drained, with high oxides content. At the steep slopes, the erosion is intense, and soils are high in rock content (FEPAM/FINEP,

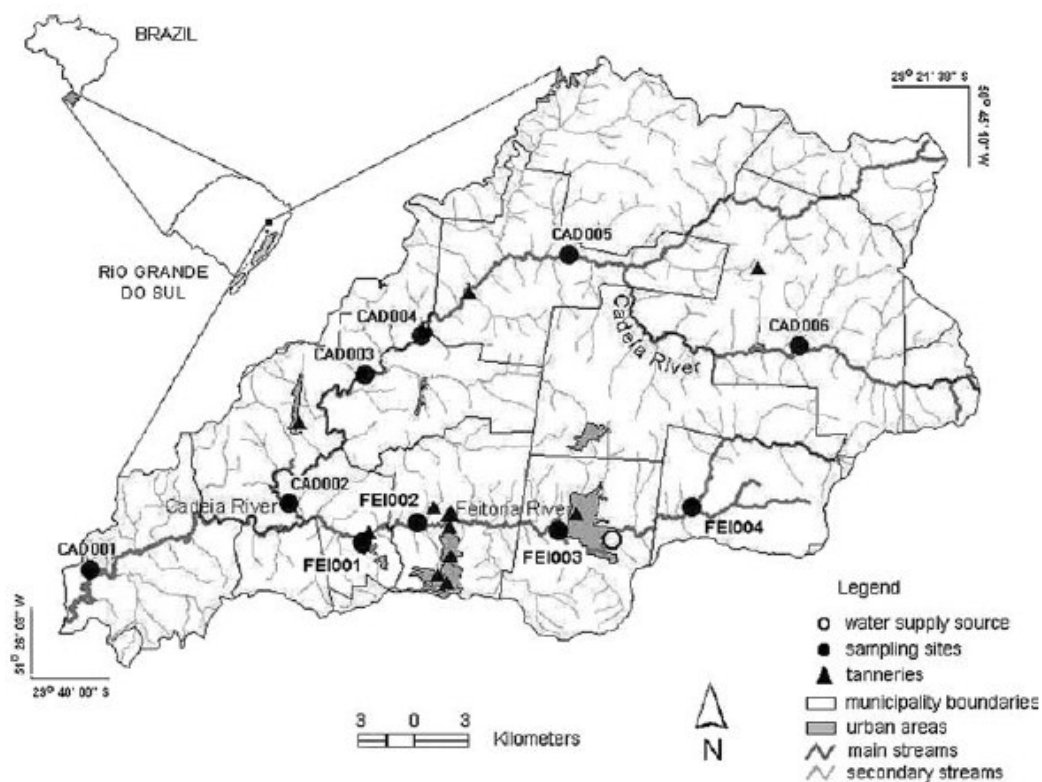


Figure 1. Sampling sites in Cadeia-Feitoria hydrographic basin (M.L.K. Rodrigues and M.L.L. Formoso, article accepted for publication in the journal Environmental Geochemistry and Health).

2003). The local geology consists of basaltic rocks from Serra Geral Formation, sandstones from Botucatu Formation, and Tertiary sediments. Compared to the other lithologies, Serra Geral basalts present higher content of heavy metals. During the expansion of leather-and-shoes manufacturing in Rio Grande do Sul, small- and medium-sized tanneries began operating in the region, and the watercourses and soils were directly exposed to the impact of tanning activities. During the last three decades, however, tannery emissions were progressively regulated, and a strict control of discharges was provided. In spite of that, heavy metals may still persist in the sediments, posing a potential risk to aquatic life, and even to human health.

3. Materials and Methods

3.1. SAMPLING AND PREPARATION OF SEDIMENT SAMPLES

Ten stations were selected for sediment sampling – FEI004 to FEI001 at Feitoria River; CAD006 to CAD002 at Cadeia River; and CAD001, after the confluence of the two streams (Figure 1). CAD006 and FEI004 were chosen as reference sites, in an attempt to estimate the geochemical background for the selected metals. The native forest predominates in these areas, and the land is mainly dedicated to subsistence farming or leisure activities in small properties (FEPAM/FINEP, 2003).

Surficial sediment samples were taken in January 2000, during a dry period, which assured stable conditions for deposited materials. Samples were collected with a pipe-shaped PVC device, except for site CAD001, where a Petersen grab was required. We collected the upper oxic sediment layer, to eliminate complicating factors involved in handling anaerobic sediments (Gurrieri, 1998). Composite samples of each site were homogenized, transported into polyethylene bags to the laboratory (4 °C), and screened with ambient water through a 63 μm nylon mesh. The silt/clay fraction was oven dried (<40 °C), ground in an agate mortar, and stored in a polyethylene flask until analysis. According to Davidson *et al.* (1999), information on metal speciation may be lost when samples are dried. However, the use of field-moist samples also presents practical difficulties, such as homogenization and interspecies transformation due to microbial and chemical reactions, if an immediate extraction is not possible.

3.2. ANALYSIS OF SEDIMENT SAMPLES

3.2.1. *Sequential Extraction and Total Metal Analysis*

The BCR sequential scheme comprises 3 steps, as detailed by Quevauviller *et al.* (1996). The first evaluates exchangeable metals and those bound to carbonates, which are respectively affected by adsorption-desorption processes or ion exchange, and by changes of pH. Approximately 1 g of sample was extracted with 40 mL 0.11

mol·L⁻¹ of acetic acid, using a mechanical end-over-end shaker (30 rpm, 16 h, ambient temperature of 22 °C). The second step evaluates acid reducible fractions, *i.e.*, metals bound to Fe/Mn oxides, which are unstable under anoxic conditions. The residue from step 1 was treated with 40 mL 0.1 mol·L⁻¹ hydroxylamine hydrochloride, at pH 2, and the extraction was conducted again with the end-over-end shaker. The third step extracts the oxidizable fraction, which entails metals bound to organic material, such as living organisms, detritus, organic coatings on mineral particles, and sulfides (Tokalioglu *et al.*, 2000). The step 2 residue was digested with 10 mL 30% hydrogen peroxide (H₂O₂) for 1 h at room temperature, followed by addition of 10 mL H₂O₂, and digestion for 1 h at 85 °C. After reducing the volume to almost dryness, the residue was extracted with 1 mol·L⁻¹ ammonium acetate (pH 2), by using the end-over-end shaker.

In the present study, a fourth step was included, in order to evaluate the metal content bound to the silicate matrix or to crystalline Fe/Mn oxides, which are not released under natural conditions. The residual fraction was assessed with the analytical method SW-846 EPA3052 (US EPA, 1996). This extraction was performed in a CEM MARS-5 microwave oven, using a sample of approximately 0.25 g, 5 mL of ultrapurified water, 9 mL nitric acid (HNO₃), 3 mL hydrochloric acid (HCl), and 3 mL hydrofluoric acid (HF). A second digestion with a saturated solution of boric acid (H₃BO₃) was conducted to eliminate HF residues.

Accuracy of the fractionation was checked by comparing the sum of metal concentrations from the four different sediment extractions with the total metal content. Total metal analyses followed the SW-846 EPA3052 method, as described above. The reference material CANMET STSD-4 (Canadian Certified Reference Materials Project) was analyzed to assess the analytical accuracy of obtained results. Grade p.a. or suprapur reagents, and ultrapurified water, were used to process sample, blank, and reference material triplicates.

3.2.2. *Extraction with Concentrated HNO₃ (US EPA, 1995)*

Ten mL of HNO₃ was added to 0.5 g of the sediment sample, weighed to the nearest 0.1 mg in a fluorocarbon digestion vessel. The mixture was heated in a microwave unit (Milestone MLS-1200 MEGA) prior to metal analyses.

3.2.3. *Extraction with HCl 0.3 M Solution (Malo, 1977)*

Approximately 3 g of sample were treated with H₂O₂ at pH 2, and heated on a steam bath to destroy the organic matter. After evaporation until almost dryness, 100 mL of 0.3 M HCl was added to the sample, and the suspension was heated to just below boiling on a hot plate (90 °C, 30 min). Following filtration through a Whatman 42 filter paper, the residue was washed 3 times with hot 5% (v/v) HCl. In order to obtain a proper volume of sample, the filtrate was carefully concentrated on a hot plate, avoiding precipitation of solid material. The sample was cooled, brought to volume, and stored in a sealed polyethylene flask prior to analysis.

3.2.4. Analysis of Selected Heavy Metals

Cd, Cu, Cr, Ni, Zn, Mn, Fe, Al, and Ti were analyzed with a sequential Jobin-Yvon 38-S inductively coupled plasma – optical emission spectrometer, fitted with an ultrasonic nebulizer CETAC U-50000 and a nitrogen purge. Reagent matched, multi-element standard solutions were used for calculating calibration curves.

3.2.5. Complementary Measurements

Total sulfur (S) was determined with a LECO SC-132 analyzer, according to the method ASTM D-4239 (ASTM, 1995). Organic carbon (OC) was analyzed through the method proposed by Walkley-Black (1965), and grain size by sieving and sedimentation techniques. The occurrence of heavy minerals was observed with a binocular microscope in fine and very fine sand fractions (63–250 μm), after removal of materials with magnetic properties. Clay minerals were identified after preparing oriented-clay glass slides of the sediment samples. Air-dried, ethylene glycol solvated, and calcinated clay slides were successively run through an X-ray diffractometer Siemens D5000, in the 2θ range between 2–28°, using $\text{CuK}\alpha$ radiation.

3.3. ANALYSIS OF DATA

The analysis of data followed a descriptive approach. Spatial tendencies of metal contents along the sampling sites were reported, as well as variations in their partitioning among geochemical phases. Since there are no guidelines for sediment quality in Brazil, total metal contents were compared to quality criteria derived for other countries and from other studies (Netherlands, 2004; US EPA, 2004a; Bowen, 1979). In order to quantify metal accumulation in the sediments, and represent their contamination degree, the geoaccumulation index (I_{geo}) was calculated. This index is expressed by Equation (1), where C_n is the total concentration of metal n in the silt/clay fraction, B_n is the geochemical background value of element n , and 1.5 is a correction factor due to lithogenic effects. The I_{geo} classification entails seven grades (0 to 6), ranging from no pollution to very high pollution (Förstner, 1989).

$$I_{\text{geo}} = \frac{\log_2 C_n}{1.5B_n} \quad (1)$$

4. Results and Discussion

4.1. SEDIMENT PARAMETER

Sulfur (S) was homogeneously distributed in the basin (<0.05 to 0.07%), except for sites FEI002 and FEI001, where higher contents were found (0.17 and 0.18%, respectively). Organic carbon (OC) ranged from approximately 4.0% at

sites CAD006, FEI002, and FEI001 to 1.8% at site FEI003, which is under intense leaching conditions. S and OC contents were relatively high downstream the area where most tanneries are established. The considerable content of OC at the reference points could be attributed to the influence of well-preserved river-bank vegetation.

The sediment texture was dominated by sand. Coarse-grained sediments were found at site CAD002, indicating a high water flow and discharge rate of the Cadeia River. The increased mud contents at sites FEI002 and FEI001 suggest that the river section most affected by the tanneries in the vicinity was also the most favorable for fine grain deposition and metal accumulation in the basin.

X-ray diffraction analysis showed little difference in sediment mineralogy of samples, and indicated an advanced weathering-stage. Quartz and kaolinite were disseminated along the basin, while smectites were absent only at site FEI003. On the steep slopes, weathering products may be quickly washed away by heavy rains, and become homogeneously distributed up to the river mouth region.

The grain size fraction 63–250 μm was mostly composed by quartz, and heavy minerals were mainly represented by magnetite, ilmenite, limonite, biotite and tourmalines. The occurrence of Fe oxides/hydroxides locally developed as amorphous concretions was remarkable. Sediments containing swelling clays (smectites) and secondary Fe oxides/hydroxides may strongly retain metals, which can undergo remobilisation under differing environmental conditions.

4.2. HEAVY METAL ANALYSES

Results of metal analyses are listed in Tables I and II, respectively for Feitoria and Cadeia Rivers (<63 μm fraction, dry weight). Reference material analyses showed an average recovery of 95–100% for total metal contents, except for Cr (78%). Coefficients of variation between replicates were <5%, and the relative recovery between total extraction and sum of four sequential phases was generally satisfactory.

4.2.1. Total Extraction

Table III shows the average of total metal contents for Cadeia and Feitoria Rivers, and respective standard deviations. Al, Fe, Ti, Mn, and Cu contents exceeded 2 or 3 times the average global shale standard concentration, but generally reflected natural background conditions in the basin, which mainly result from the weathering of altered basaltic rocks. Ni and Zn contents were comparable to the average shale and also close to the reference levels. Cd concentrations were below the detection limit (<0.1 $\mu\text{g/g}$). The total concentration of selected metals generally spanned narrow ranges, except for Cr, which was correlated with tanneries. At sites FEI002, FEI001 (Table I), CAD002, and CAD001 (Table II), total Cr contents surpassed the intervention values of the Netherlands List, and the USA quality criteria for range-median effects.

TABLE I
Sequential, total, and partial extractions applied to Feitoria River sediments

Local	Analytical procedure	Cu, $\mu\text{g/g}$	Ni, $\mu\text{g/g}$	Zn, $\mu\text{g/g}$	Cr, $\mu\text{g/g}$	Mn, mg/g	Fe, mg/g	Al, mg/g	Ti, mg/g
FEI004	Step 1	1.29	1.12	7.20	0.26	0.92	0.02	0.06	nd
	Step 2	1.70	1.34	10.0	0.90	0.44	3.26	0.65	nd
	Step 3	13.6	2.98	15.4	34.3	0.16	3.34	3.44	0.20
	Step 4	74.2	69.2	110	151	0.47	86.3	75.9	10.0
	Sum 4 steps	90.8	74.6	143	186	1.99	93.0	80.0	10.2
	EPA 3052	93.8	77.3	136	169	1.80	94.6	90.1	12.7
	Recovery (%)	96.8	96.5	105	110	110	98.3	88.8	80.6
	Malo (1977)	33.6	11.0	48.2	40.5	1.04	21.6	9.62	0.13
	EPA 3051	59.0	45.0	102	102	1.19	55.7	42.5	2.17
FEI003	Step 1	3.13	2.89	19.0	2.42	1.00	0.05	0.09	nd
	Step 2	11.5	3.70	24.2	14.2	0.66	7.98	1.52	nd
	Step 3	7.40	5.70	11.9	120	0.14	1.62	2.47	0.07
	Step 4	81.8	78.0	100	186	0.44	97.4	82.2	9.13
	Sum 4 steps	104	90.3	155	322	2.24	107	86.3	9.21
	EPA 3052	106	91.1	144	295	2.23	103	91.6	11.5
	Recovery (%)	98.0	99.1	107	109	100	104	94.2	80.0
	Malo (1977)	42.6	17.0	70.0	140	1.41	26.3	9.05	0.08
	EPA 3051	68.0	49.0	116	213	1.53	65.1	36.5	1.77
FEI002	Step 1	3.94	1.84	18.2	10.8	0.54	0.44	0.08	nd
	Step 2	1.29	1.68	15.5	25.6	0.23	6.52	0.62	nd
	Step 3	17.9	3.68	15.7	779	0.07	4.21	2.72	0.01
	Step 4	75.1	65.8	105	223	0.38	82.0	62.4	10.9
	Sum 4 steps	98.2	73.0	155	1039	1.22	93.2	65.8	10.9
	EPA 3052	98.8	71.2	140	1031	1.08	93.5	89.3	12.3
	Recovery (%)	99.4	103	111	101	113	99.6	73.7	88.8
	Malo (1977)	45.7	11.8	65.7	813	0.60	26.2	9.56	0.08
	EPA 3051	63.0	44.0	130	908	0.75	54.6	37.1	1.72
FEI001	Step 1	2.90	2.06	17.8	10.3	0.75	0.43	0.09	nd
	Step 2	1.20	2.01	14.6	21.4	0.30	6.42	0.55	nd
	Step 3	19.8	3.96	15.2	682	0.11	4.31	3.40	0.03
	Step 4	69.7	59.2	90.1	175	0.32	72.3	79.4	9.84
	Sum 4 steps	93.6	67.2	138	888	1.49	83.5	83.4	9.87
	EPA 3052	95.1	75.4	145	782	1.37	86.8	85.5	11.7
	Recovery (%)	98.4	89.1	94.9	114	108	96.2	97.5	84.2
	Malo (1977)	40.6	10.8	55.8	566	0.80	22.3	8.16	0.06
	EPA 3051	65.0	45.9	116	703	0.95	57.1	43.3	1.49

nd = not detected.

HEAVY METALS IN SEDIMENTS

TABLE II
Sequential, total, and partial extractions applied to Cadeia River sediments

Local	Analytical procedure	Cu, $\mu\text{g/g}$	Ni, $\mu\text{g/g}$	Zn, $\mu\text{g/g}$	Cr, $\mu\text{g/g}$	Mn, mg/g	Fe, mg/g	Al, mg/g	Ti, mg/g
CAD006	Step 1	1.00	0.49	13.9	0.05	0.59	0.26	0.17	nd
	Step 2	2.43	0.36	14.1	0.46	0.12	6.68	1.50	nd
	Step 3	6.24	2.87	19.5	7.46	0.06	3.33	3.42	0.12
	Step 4	48.5	27.0	102	27.1	0.37	79.2	74.0	10.4
	Sum 4 steps	58.2	30.7	149	35.1	1.14	89.5	79.1	10.5
	EPA 3052	57.8	27.0	143	34.7	1.09	87.6	82.8	12.4
	Recovery (%)	101	114	104	101	105	102	95.5	84.4
	Malo (1977)	19.3	4.16	55.7	8.01	0.62	30.3	11.2	0.12
	EPA 3051	33.0	19.0	119	19.0	0.84	57.2	38.1	1.89
CAD005	Step 1	1.43	1.09	9.09	0.21	1.23	0.06	0.09	nd
	Step 2	1.08	0.88	11.1	0.57	0.52	5.36	0.59	nd
	Step 3	11.6	2.84	13.6	15.0	0.18	3.42	3.00	0.10
	Step 4	71.9	47.5	110	70.0	0.49	86.8	66.4	10.3
	Sum 4 steps	86.0	52.3	144	85.8	2.42	95.6	70.1	10.4
	EPA 3052	82.1	47.9	126	76.6	2.21	94.3	85.0	12.6
	Recovery (%)	105	109	114	112	109	101	82.5	82.5
	Malo (1977)	34.5	9.57	51.7	22.1	1.43	26.3	10.0	0.09
	EPA 3051	46.1	32.4	116	46.1	1.89	61.5	41.1	1.66
CAD004	Step 1	1.33	1.50	6.93	0.44	0.67	0.02	0.05	nd
	Step 2	8.51	2.45	15.1	3.38	0.58	5.08	1.29	nd
	Step 3	6.90	4.67	9.51	86.3	0.13	1.47	2.58	0.11
	Step 4	79.6	62.7	96.0	129	0.47	90.8	76.6	9.84
	Sum 4 steps	96.3	71.4	128	219	1.84	97.4	80.5	9.95
	EPA 3052	102	72.7	147	214	1.78	103	87.3	10.7
	Recovery (%)	94.4	98.2	86.7	102	104	94.2	92.2	93.1
	Malo (1977)	33.2	11.7	46.8	80.6	1.11	23.8	9.35	0.77
	EPA 3051	60.0	48.2	109	147	1.32	61.3	36.6	1.96
CAD003	Step 1	1.55	1.74	6.87	0.66	0.99	0.04	0.05	nd
	Step 2	8.36	2.57	12.4	3.73	0.56	4.48	1.35	nd
	Step 3	8.43	5.41	8.00	134	0.14	1.76	2.80	0.08
	Step 4	75.8	60.4	90.8	129	0.40	80.6	75.1	9.21
	Sum 4 steps	94.2	70.1	118	268	2.09	86.9	79.3	9.29
	EPA 3052	102	74.9	122	255	2.02	90.8	87.8	11.7
	Recovery (%)	92.3	93.6	96.7	105	103	95.6	90.3	79.3
	Malo (1977)	39.2	13.3	40.4	119	1.30	20.8	8.83	0.05
	EPA 3051	69.4	37.9	87.3	179	1.62	60.9	36.5	1.10

(Continued on next page)

TABLE II
(Continued)

Local	Analytical procedure	Cu, $\mu\text{g/g}$	Ni, $\mu\text{g/g}$	Zn, $\mu\text{g/g}$	Cr, $\mu\text{g/g}$	Mn, mg/g	Fe, mg/g	Al, mg/g	Ti, mg/g
CAD002	Step 1	1.22	1.41	6.54	2.22	0.69	0.02	0.06	nd
	Step 2	7.63	2.17	11.9	8.01	0.39	3.06	0.58	nd
	Step 3	6.7	4.5	7.90	285	0.11	1.48	2.47	0.14
	Step 4	72.0	55.0	89.9	135	0.46	79.9	77.2	10.9
	Sum 4 steps	87.5	63.1	116	431	1.65	84.5	80.3	11.1
	EPA 3052	90.8	68.1	123	419	1.64	91.8	85.1	13.4
	Recovery (%)	96.4	92.6	94.5	103	101	92.1	94.4	82.9
	Malo (1977)	35.3	11.3	39.6	253	0.99	20.0	7.96	0.07
	EPA 3051	54.0	38.0	94.0	329	1.17	51.5	31.4	1.38
CAD001	Step 1	2.72	1.53	9.37	2.33	0.98	0.16	0.03	nd
	Step 2	1.92	1.66	11.9	9.58	0.60	7.39	0.44	nd
	Step 3	12.4	2.53	12.8	268	0.13	4.37	2.66	0.02
	Step 4	63.0	51.3	89.9	143	0.34	74.4	75.0	10.2
	Sum 4 steps	80.1	57.0	124	423	2.04	86.3	78.2	10.2
	EPA 3052	82.6	58.3	124	391	1.74	88.5	84.5	11.6
	Recovery (%)	97.0	97.8	100	108	117	97.5	92.5	87.6
	Malo (1977)	32.3	9.24	44.5	250	1.17	25.5	6.96	0.04
	EPA 3051	54.2	26.7	85.2	313	1.46	58.0	27.7	0.78

nd = not detected.

Table IV presents the sediment classification based on the geo-accumulation index (I_{geo}). Sediments were classified as practically not polluted (class 0) for Al, Fe, Ti, Zn, and Cd. Concerning Cu, Ni, and Mn, Feitoria River sediments were practically not polluted (class 0), while in Cadeia River the classification varied from not polluted to moderately polluted (class 0 to 1), reflecting the low concentrations at the control point CAD006. Higher Cr contents were found in Feitoria River, at sites FEI002 and FEI001 (1032 and 782 $\mu\text{g/g}$, respectively), followed by CAD001 and CAD002 (391 and 419 $\mu\text{g/g}$, respectively). However, due to the increased background values, Feitoria sediments were classified as not polluted to moderately polluted by Cr (class 0–2), while Cadeia sediments varied from not polluted to strongly polluted (class 0–3).

Although useful to recognize sites affected by tanneries and the relevance of Cr in the contamination scenario, total concentrations and the correspondent I_{geo} did not allow to predict the potential mobility of metals under study. For this purpose the knowledge of heavy metals partitioning among labile sediment fractions was required.

HEAVY METALS IN SEDIMENTS

TABLE III
Comparison of metal concentrations of Cadeia and Feitoria Rivers sediments with international references

Metal	Average Shale ⁽¹⁾	Netherlands list ⁽²⁾		USA – National Sediment quality survey ⁽³⁾			Feitoria river		Cadeia river	
		Target value	Intervention value	Effects range low	Effects range-median	Average	Standard deviation	Average	Standard deviation	
Cd, µg/g	0.22	0.8	12	1.2	9.6	<0.1	0	<0.1	0	
Cu, µg/g	39	36	190	34	270	98.6	5.4	86.2	16.5	
Ni, µg/g	68	35	210	21	52	78.8	8.6	58.2	18.3	
Zn, µg/g	120	140	720	150	410	141	4.1	131	11.1	
Cr, µg/g	90	100	380	81	370	569	406	232	158	
Mn, mg/g	0.85	*	*	*	*	1.62	0.5	1.75	0.4	
Fe, %	4.8	*	*	*	*	9.5	0.7	9.3	0.6	
Al, %	4.8	*	*	*	*	8.9	0.3	8.5	0.2	
Ti, %	0.46	*	*	*	*	1.2	0.1	1.2	0.1	

*Not available; (1) Bowen, 1979; (2) Netherlands, 2004; (3) US EPA, 2004a.

TABLE IV
 Classification of sediment samples, according to the geoaccumulation index (I_{geo})

Classification	I_{geo}	HEI003	FEI002	FEI001	CAD005	CAD004	CAD003	CAD002	CAD001
6 – Extremely polluted	>5								
5 – Strongly polluted to extremely polluted	>4 to 5								
4 – Strongly polluted	>3 to 4								
3 – Moderately polluted to strongly polluted	>2 to 3					Cr	Cr	Cr	Cr
2 – Moderately polluted	>1 to 2		Cr	Cr					
1 – Not polluted to moderately polluted	>0 to 1	Cr			Ni, Mn, Cr	Cu, Ni, Mn	Cu, Ni, Mn	Cu, Ni, Mn	Ni, Mn
0 – Practically not polluted	<0	Cu, Ni, Mn, Cd, Al, Fe, Zn, Ti	Cu, Ni, Mn, Cd, Al, Fe, Zn, Ti	Cu, Ni, Mn, Cd, Al, Fe, Zn, Ti	Cu, Cd, Al, Fe, Zn, Ti	Cd, Al, Fe, Zn, Ti	Cd, Al, Fe, Zn, Ti	Cd, Al, Fe, Zn, Ti	Cu, Cd, Al, Fe, Zn, Ti

4.2.2. Sequential Extraction

Figures 2 and 3 illustrate the percentual distribution of selected metals in the sediment phases along the sampling sites. The mean potential availability in relation to total metal content, assessed by adding up the results for the three mobile phases of the BCR sequential scheme, showed the following order: Mn (76%) > Cr (49%) > Zn (28%) > Cu (20%) > Fe (10%) > Ni (6%) > Al (5%) > Ti (1%). The high percentage of Ti, Al, Fe, and Ni in the residual phase indicated that these elements have a low environmental availability and are poorly affected by human activity in the study area. Most of Cu was observed in the inert phase, but a slight increase in the oxidizable fraction at sites FEI002, FEI001, and CAD001, indicated a possible interference in its geochemical distribution derived from tanning activities. Potentially mobile Zn was higher in Feitoria River than Cadeia River, but it was impossible to recognize a pattern of variation or a link to a potential source of contamination.

Mn showed the highest potential mobility, followed by Cr (Figure 2). A preferential association of Mn to the labile fraction of sediments was reported in other

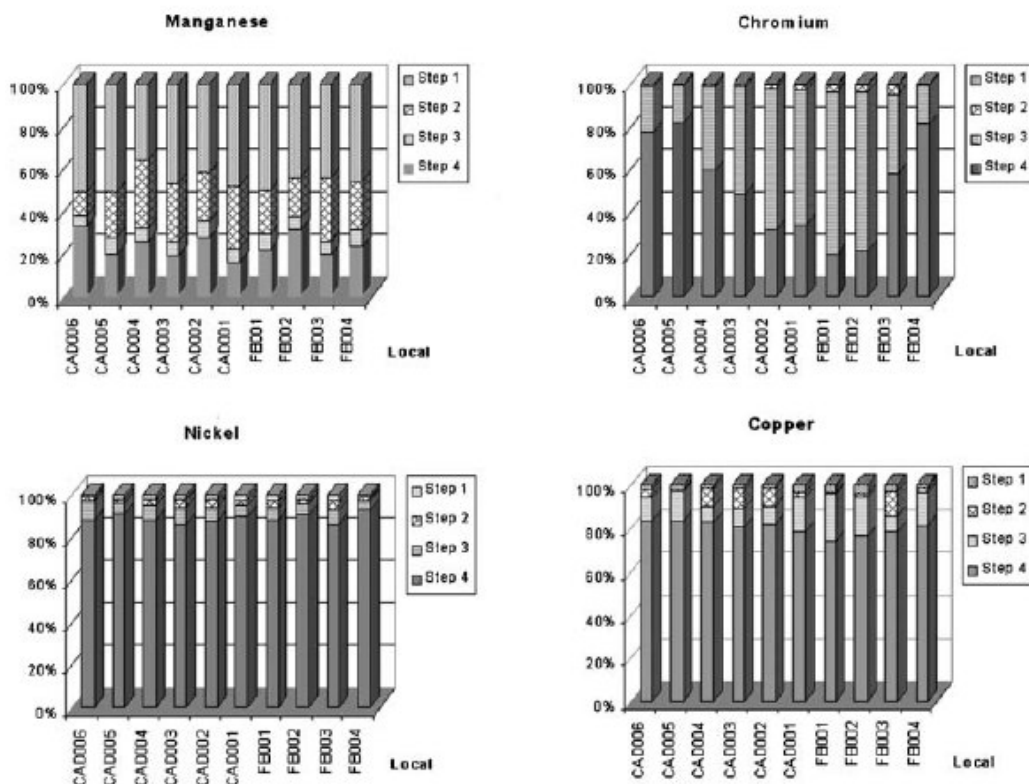


Figure 2. Geochemical distribution of Mn, Cr, Ni, and Cu in the sediments of Cadeia-Feitoria basin (step 1 = available fraction, i.e., exchangeable and bound to carbonates; step 2 = reducible fraction; step 3 = oxidizable fraction; step 4 = residual fraction).

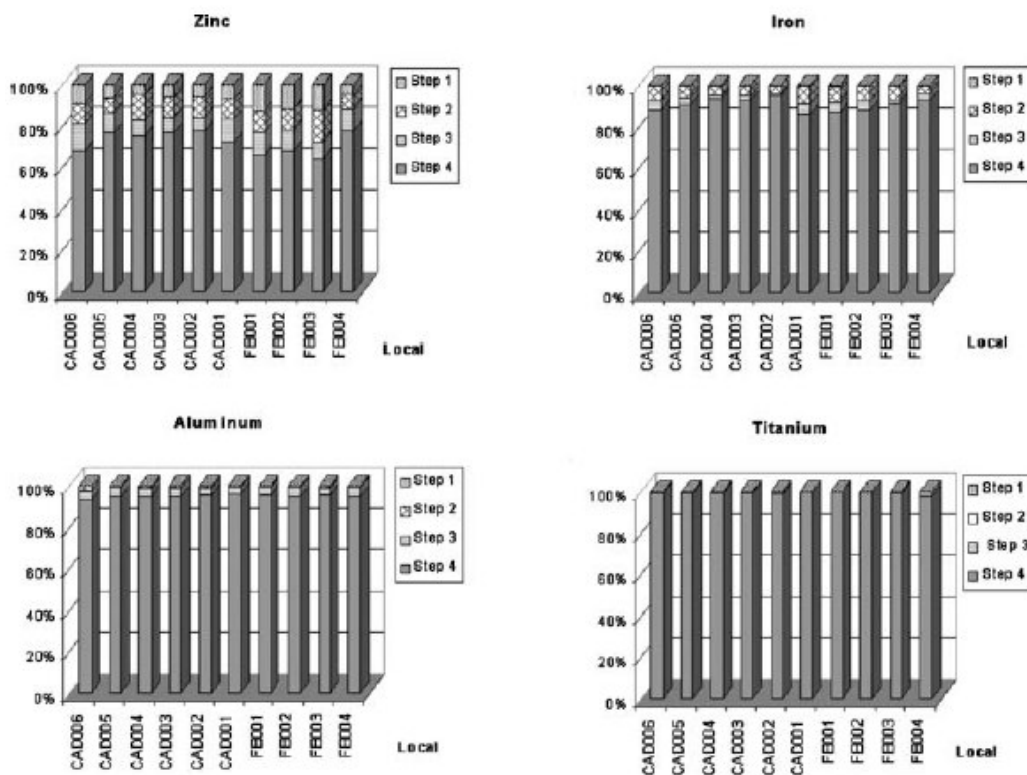


Figure 3. Geochemical distribution of Zn, Fe, Al, and Ti in the sediments of Cadeia-Feitoria basin (step 1 = available fraction, i.e., exchangeable and bound to carbonates; step 2 = reducible fraction; step 3 = oxidizable fraction; step 4 = residual fraction).

studies (Teixeira *et al.*, 2003), and does not necessarily indicate an anthropogenic contribution. Mn was preferentially associated to the exchangeable phase, followed by the reducible one. Unlike Cr, whose distribution among phases was affected by the vicinity of tanneries, the potentially mobile Mn was relatively homogeneous along the rivers, probably due to its natural origin. Cr content in the mobile phases tended to enhance from headwaters to the mouth along both rivers. In the pristine areas of the basin, about 80% of chromium was bound in the residual phase. In the area where tanneries are concentrated, residual Cr forms dropped to approximately 20%, and most of the metal was present in the oxidizable phase, reaching 779 mg/kg at site FEI002. Sahuquillo *et al.* (1995) obtained similar results after applying the BCR sequential scheme to sediments from the Sinos River basin, which is adjacent to the Cadeia-Feitoria drainage area, and which is also affected by tanneries.

The preferential association of Cr to the oxidizable phase indicated that most of that metal could be temporarily retained in the sediments, probably in the trivalent state and bound to organic matter (Armienta, 1996; Wittbrodt and Palmer, 1996). However, changing hydrodynamic conditions associated with heavy rainfall events could result in re-suspension and oxidation of the bottom sediments, with a

subsequent release of Cr to the aqueous phase or transformation at the solid phase to a more bioavailable form (Petersen *et al.*, 1997; US EPA, 2004b).

4.2.3. Comparison of Total, Sequential, and Partial Extraction Results

Figures 4 and 5 compare the results of total, sequential, and partial extractions applied to the collected sediment samples, showing similar trends of spatial distribution for the selected metals. The different analytical methods highlighted Cr contamination at sites affected by tanneries, and the expressive potential mobility of Mn. However, depending on the method, different extraction efficiencies were achieved. As expected and especially for metals embedded in the silicate matrix (Fe, Al, and Ti), recoveries obtained with HF were largely superior to those of partial extractions. In comparison to the total metal content, the following order was generally found for the metal fraction associated with the labile phases: *Sum of sequential extraction mobile phases (1 + 2 + 3) < US Geological Survey (Malo 1977) < EPA 3051*.

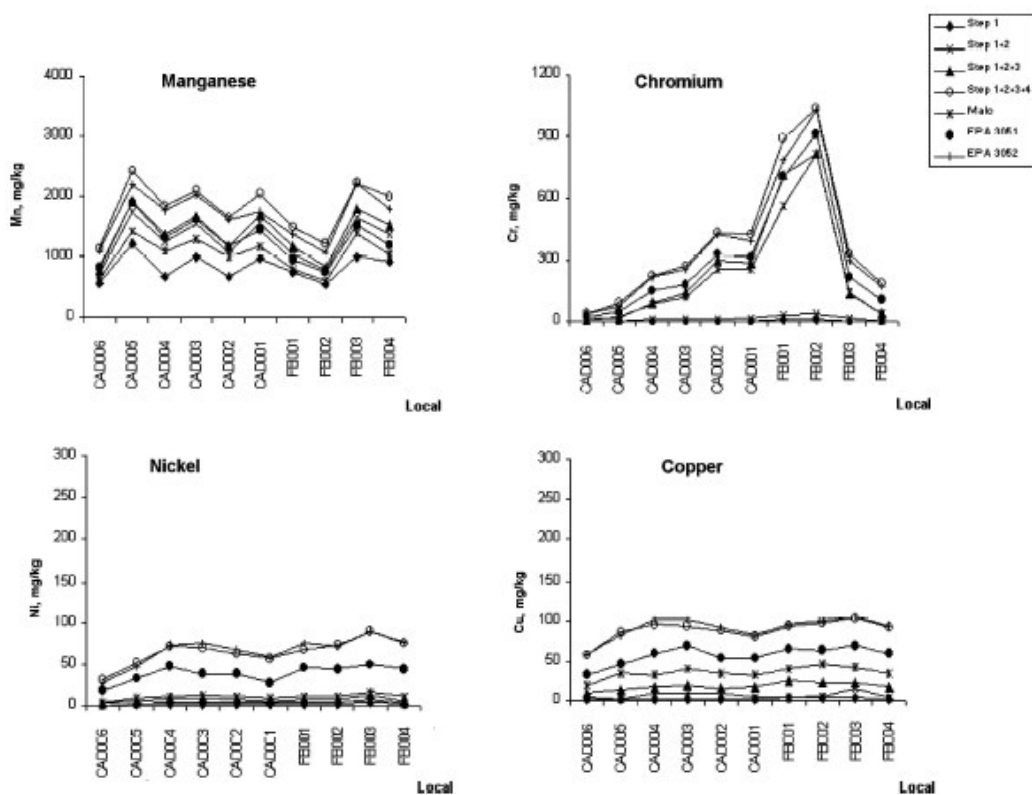


Figure 4. Comparison of sequential, partial, and total extraction results obtained for Mn, Cr, Ni, and Cu (step 1 = available fraction, i.e., exchangeable and bound to carbonates; step 2 = reducible fraction; step 3 = oxidizable fraction; step 4 = residual fraction; Malo = partial extraction with 0.3M HCl; EPA 3051 = partial extraction with conc. HNO₃; EPA 3052 = total extraction with conc. HNO₃, HCl and HF).

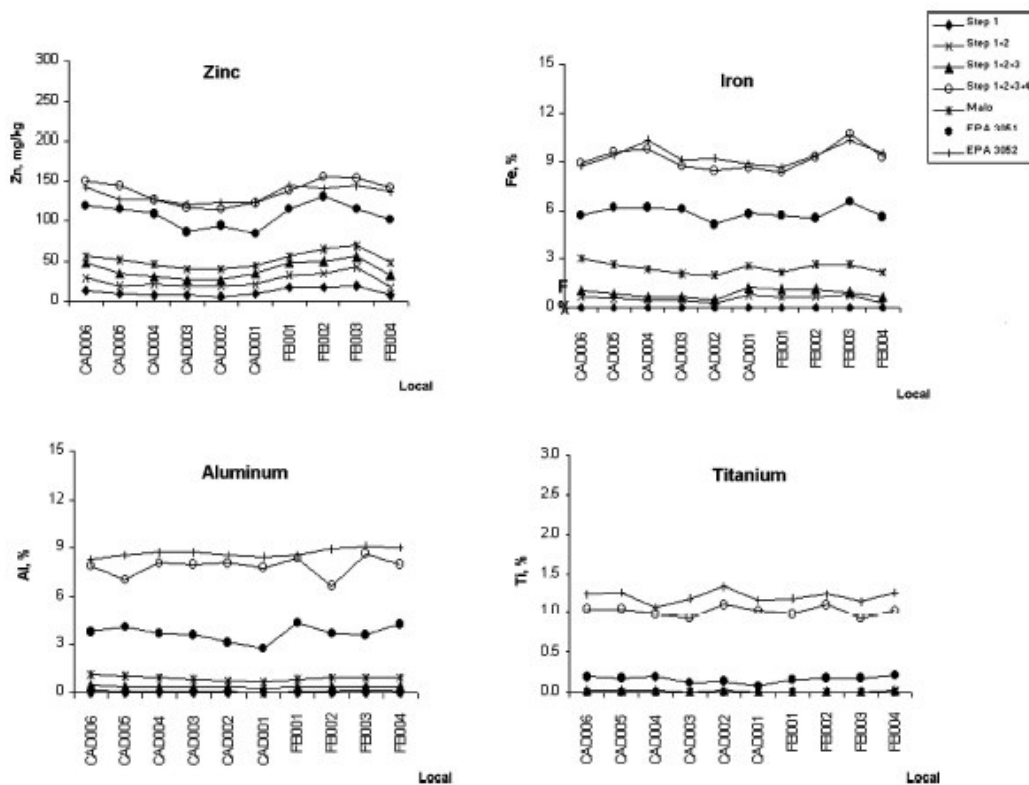


Figure 5. Comparison of sequential, partial, and total extraction results obtained for Zn, Fe, Al, and Ti (step 1 = available fraction, i.e., exchangeable and bound to carbonates; step 2 = reducible fraction; step 3 = oxidizable fraction; step 4 = residual fraction; Malo = partial extraction with 0.3 M HCl; EPA 3051 = partial extraction with conc. HNO_3 ; EPA 3052 = total extraction with conc. HNO_3 , HCl and HF).

5. Conclusions

Total metal concentrations in sediments from Cadeia and Feitoria Rivers mainly ranged around background levels, with the exception of chromium. Sequential extraction revealed a high potential mobility of Mn in sediments from all sampling sites, followed by Cr close to tanneries. The contamination of recent sediments with Cr was mainly restricted to the lower reach of Feitoria River (downstream Ivoti city), and to a lesser extent to the last section of Cadeia River (downstream São José do Hortêncio city). The high occurrence of Cr in oxidizable sediment phases can be used as a fingerprint for the impact of tanneries, but also indicates that most of this metal is temporarily retained in the sediment, probably in the less toxic trivalent state. However, a possible release of Cr could take place under changing environmental conditions, which in the present case would especially involve redox reactions. In addition, accumulation of Cr in sediments from the lower course of Feitoria River would be facilitated by a decreasing flow rate and by a lower dilution

capacity in this part of the basin. Although speciation analysis revealed that the sediments have been affected by tanneries, the I_{geo} did not confirm these results. Unexpectedly, it indicated higher contamination in Cadeia River instead of Feitoria. The contrasting results may be attributed to the lower concentrations found for selected metals in the reference sediment of the Cadeia River, probably due to lithogenic variations.

In general, the environmental risk arising from metal contamination in river sediments can not be assessed only on the basis of total contents, but needs to consider also the forms in which they are associated with the sediment. Partial extractions are valuable tools for a preliminary survey, where critical contaminants and priority areas have to be identified. Moreover, sequential extraction schemes generate more complete information, allowing a more detailed characterisation of the origin, chemical form, distribution, and potential availability of metals.

Acknowledgments

This work was funded and supported by FEPAM and FINEP/PADCT (Brazil). The authors thank the Laboratory of FEPAM for the assistance in sampling and chemical analyses, the Laboratory of CECO/UFRGS for textural and mineralogical analyses, Dr. Vera Vargas for the support as Research Coordinator at FEPAM, and student research assistants Marta Alves and Suzi Koch (FEPAM/CNPq) for helping during the sequential extraction procedures.

References

- Armienta, M. A., Rodríguez, R., Cenicerros, N., Juárez, F. and Cruz, O.: 1996, 'Distribution, origin and fate of chromium in soils in Guanajuato, Mexico', *Environ. Pollut.* **91**(3), 391–397.
- ASTM: 1995, 'Standard test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high temperature tube furnace combustion methods', *ASTM-D 4239-94* **5**(5), 363–375.
- Bowen, H. J. M.: 1979, *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London, 333 pp.
- Davidson, C. M., Ferreira, P. C. S. and Ure, A. M.: 1999, 'Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil', *Fresenius J. Anal. Chem.* **363**, 446–451.
- FEPAM/PADCT-FINEP: 2003, *Estratégias ecotoxicológicas de avaliação de risco*, EcoRISCO Project (technical report), Porto Alegre, Brazil.
- Förstner, U.: 1989, 'Contaminated sediments', in: S. Bhattacharji, G. M. Fridman, H. J. Neugebauer, *et al.*, *Lecture notes in earth sciences*, Springer-Verlag, Berlin **21**, 1–157.
- Gurrieri, J. T.: 1998, 'Distribution of metals in water and sediment and effects on aquatic biota in the upper Stillwater River basin, Montana', *J. Geochem. Explor.* **64**, 83–100.
- López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Fiedler, H. D., Rubio, R., Rauret, G., Muntau, H. and Quevauvillier, Ph.: 1998, 'CRM 601, a stable material for its extractable content of heavy metals', *Analyst* **123**, 1675–1677.

- Malo, B. A.: 1977, 'Partial extraction of metals from aquatic sediments', *Environ. Sc. Technol.* **11** (3), 277–282.
- Netherlands. Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation. <http://www2.minvrom.nl>. Accessed: 14.09.2004.
- Petersen, W., Willer, E. and Willamowski, C.: 1997, 'Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water', *Water Air Soil Pollut.* **99**, 515–522.
- Quevauviller, Ph., Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Rubio, R. Ure, A. and Muntau, H.: 1996, The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure – EUR17554 EN. Office for Official Publications of the European Communities, BCR Information, Louxembourg, 59 pp.
- Rapin, F., Tessier, A., Campbell, G. C. and Carignan, R.: 1986, 'Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure', *Environ. Sci. Technol.* **20**(8), 836–840.
- Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. and Quevauvillier, Ph.: 1999, 'Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials', *J. Environ. Monitor.* **1**, 57–61.
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J. F., Rubio, R., Rauret, G. and Hatje, V.: 1995, 'Sequential extraction of trace metals from sediments. I. Validation of Cr determination in the extracts by AAS', *Fresenius J. Anal. Chem.* **351**, 197–203.
- Tack, F. M. and Verloo, M. G.: 1995, 'Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review', *Int. J. Environ. An. Chem.* **59**, 225–238.
- Teixeira, E. C., Rodrigues, M. L. K., Alves, M. F. C. and Barbosa, J. R.: 2003, 'Study of geochemical distribution of heavy metals in sediments in areas impacted by coal mining', in J. Locat, R. Galvez-Cloutier, R. C. Chaney and K. Demars (eds.), *Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, and Management Strategy Performance*, ASTM STP 1442, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, pp. 72–86.
- Tessier, A. and Campbell, P. G. C.: 1987, 'Partitioning of trace metals in sediments: Relationship with bioavailability', *Hydrobiologia* **149**, 43–52.
- Tokalioglu, S., Kartal, S. and Elçi, L.: 2000, 'Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure', *Analytica Chimica Acta* **413**, 33–40.
- US EPA: 1995, 'Method EPA 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils', in *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. US EPA, Washington, DC, USA.
- US EPA: 1996, 'Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based sediments', in *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. US EPA, Washington, DC, USA.
- US EPA: 2004a. National Sediment Quality Survey / NSQS. Screening values for chemicals evaluated. http://www.epa.gov/waterscience/cs/vol1/appdx_d.pdf. Accessed: 20.09.2004.
- US EPA: 2004b, 'Preliminary investigation of the extent and effects of sediment contamination in White Lake, MI', in *Great Lakes Contaminated Sediments*. <http://www.epa.gov/glnpo/sediment/whitelake>. Accessed: 17.09.2004.
- Walkley-Black, C. A.: 1965, 'Chemical and Microbiological Properties', in *Methods of soil analysis*, Soil Science Society of America, Madison, Wisc., USA **2**, 1372–1378 (Agronomy, n. 9).
- Wittbrodt, P. R. and Palmer, C. D.: 1996, 'Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances', *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2470–2477.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L. and Calmano, W.: 2001, 'Contaminants in sediments: Remobilisation and demobilisation', *Sci. Total Environ.* **266**, 195–202.

4.5 Artigo científico 5

Avaliação textural, mineralógica e de metais pesados em perfis verticais de sedimentos fluviais impactados por curtumes



Revista Pesquisas em Geociências

Porto Alegre, 13 de dezembro de 2006

Ilma.Sra.
Maria Lucia Kolowski Rodrigues
FEPAM/RS

Prezada colega
Acusamos o recebimento do trabalho intitulado "Avaliação textural, mineralógica e de metais pesados em perfis verticais de sedimentos fluviais impactados por curtumes", de autoria de Rodrigues, M.L K & Formoso, M.L.L, para ser submetido à publicação neste periódico.

Atenciosamente


Maria do Carmo Lima e Cunha

Editora Adjunta

Revista Pesquisas em Geociências
Instituto de Geociências
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
pesquisas@ufrgs.br

**AVALIAÇÃO TEXTURAL, MINERALÓGICA E DE METAIS PESADOS EM
PERFIS VERTICAIS DE SEDIMENTOS FLUVIAIS IMPACTADOS POR
CURTUMES**

Maria Lucia Kolowski Rodrigues*

Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul

Rua Aurélio Porto 45, 90620-090

Porto Alegre – RS

e-mail: cesarrod@uol.com.br

Milton Luiz Laquintinie Formoso*

Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Av. Bento Gonçalves, 9500, prédio 43113, 91509 – 900

Porto Alegre – RS

e-mail: milton.formoso@ufrgs.br

*Programa de Pós-Graduação em Geociências

Abstract

Grain-size, mineralogical and selected metal analyses were carried out for sediment cores collected at the lower course of Cadeia and Feitoria Rivers (RS, Brazil). The results highlighted natural and anthropogenic influence on the composition of sediment layers, mainly represented by basaltic rocks and the activity of tanneries. The hydrodynamic conditions were also relevant for the selective distribution of particles, occurrence of secondary minerals, and distribution of heavy metals. The features of the sediment profile obtained at Feitoria River permitted estimating the local baselevel concentrations for the elements under study: Cr=158 mg/kg, Hg=122 µg/kg, and Fe=9,7%.

Keywords

Sediment profile - heavy metals - tanneries

INTRODUÇÃO

Os metais pesados estão presentes em todos os compartimentos ambientais, onde ocorrem nas mais variadas concentrações. Em tempos pré-tecnológicos, o ciclo de cada metal no meio ambiente se desenvolvia no estado natural, havendo rigoroso controle do ambiente geoquímico original sobre a sua distribuição nos ecossistemas. Nos dias atuais, são crescentes as evidências de que a ação antrópica alterou expressivamente o ciclo biogeoquímico de muitos metais. A maior circulação destes agentes tóxicos no meio ambiente tornou inevitável a sua incorporação à cadeia alimentar, atingindo também o homem, como último elo da rede trófica (Nriagu, 1988).

Quando liberados no meio ambiente, os metais podem depositar-se no fundo dos rios, acumulando-se na fração fina dos sedimentos. Muitos locais podem ter sido contaminados há muitos anos atrás por agentes tóxicos que atualmente têm seu uso restrito ou mesmo banido das atividades industriais e agrícolas. Ainda que hoje sejam encontrados com menor frequência nas águas de superfície, esses contaminantes podem permanecer por longo tempo nos sedimentos, causando efeitos adversos aos organismos aquáticos e à saúde humana (USEPA, 1998).

Através de um processo de atenuação natural, a deposição de sedimentos com menor grau de contaminação pode recobrir as antigas camadas enriquecidas em metais. Entretanto, as atividades de dragagem, a construção civil ou mesmo os eventos naturais que promovam a remobilização do material de fundo, em períodos de alta descarga fluvial, podem novamente expor as camadas mais profundas dos sedimentos, tornando os metais potencialmente disponíveis para incorporação biológica.

A maioria dos estudos sobre a qualidade dos sedimentos está baseada na coleta de amostras superficiais. Contudo, as avaliações realizadas com testemunhos têm demonstrado que os sedimentos mais contaminados podem estar localizados bem abaixo da superfície. A representação da variabilidade tridimensional da distribuição dos metais nos sedimentos, realizada através de amostragens longitudinais e em profundidade, representa uma componente essencial no processo de avaliação global dos sedimentos, permitindo a localização de depósitos antigos, com alto grau de contaminação (USEPA, 2004).

Teoricamente, o estudo do perfil sedimentar permite acompanhar a evolução da contaminação ao longo do tempo, enquanto a amostragem da camada superior indica a distribuição horizontal dos metais nos sedimentos, considerando uma deposição mais recente. O perfil típico dos metais ao longo de um testemunho mostra

uma redução exponencial da concentração com o aumento da profundidade, até um patamar estável, correspondente ao *background* geoquímico (Mudroch & Azcue, 1995).

O entendimento da dinâmica da sedimentação fluvial é importante não apenas para a identificação do possível impacto gerado por atividades antropogênicas, mas também para a caracterização dos teores basais de metais pesados nos sedimentos (Ortiz *et al.*, 2001). A estimativa do *background* geoquímico permite quantificar o aumento relativo da carga metálica causado por influência humana, bem como estabelecer metas realistas na recuperação de sedimentos em áreas contaminadas. Neste caso, o desconhecimento do nível basal pode suscitar debates quanto a aspectos legais, no que se refere a um maior ou menor rigor nos objetivos estabelecidos (Helgen & Moore, 1996).

A capacidade de adsorção dos metais pesados aos sedimentos depende da composição mineralógica e das características texturais dos depósitos. O exame da distribuição granulométrica permite inferências a respeito da energia do sistema e das condições ambientais de sedimentação, favorecendo o reconhecimento das profundidades onde a deposição de finos é mais expressiva e, conseqüentemente, dos locais onde podem ocorrer os maiores estoques de metais pesados. A análise mineralógica é uma importante ferramenta para determinar a possível origem dos metais presentes nos sedimentos. A presença de distintas assembléias de argilominerais exerce grande influência sobre a capacidade de troca catiônica (CTC) dos sedimentos, ou seja, sobre os processos de adsorção e dessorção, que determinam uma maior ou menor disponibilidade potencial dos metais pesados.

No presente estudo, avaliou-se a distribuição geoquímica de cromo (Cr), mercúrio (Hg) e ferro (Fe) em perfis sedimentares verticais coletados no trecho inferior dos rios Cadeia e Feitoria, localizados no Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, e impactados pela atividade de indústrias do setor coureiro-calçadista. Procurou-se estimar o nível de base regional desses metais, que foram identificados em estudos prévios como os mais relevantes na área de estudo, tanto pela origem natural (Fe) como antrópica (Cr e Hg). Para um melhor entendimento da contribuição natural da área física sobre as condições de deposição e a constituição dos sedimentos de fundo, avaliaram-se ainda aspectos texturais, cor e composição mineralógica das diferentes camadas, que foram identificadas de acordo com o estudo da estratigrafia dos testemunhos.

ÁREA DE ESTUDO

Os rios Cadeia e Feitoria, localizados sobre a encosta da Serra do Nordeste, no Rio Grande do Sul, pertencem à bacia hidrográfica do rio Caí, um dos formadores do Lago Guaíba. A área total da bacia dos rios Cadeia e Feitoria corresponde a aproximadamente 900 km², com altitudes variáveis entre 800 m (Planalto) até 10 m, na desembocadura do Cadeia junto ao rio Caí (Depressão Central). O relevo na região é variado, identificando-se zonas planas ou suavemente onduladas na porção mais baixa e zonas fortemente onduladas ou montanhosas nas encostas, em direção à porção mais elevada da bacia. Nas áreas de maior altitude, o clima é temperado, com temperatura média anual de 15 a 18°C e precipitações pluviométricas homogêneas ao longo do ano, com valores médios entre 1600 e 2100 mm/ano. Nas áreas mais baixas, o clima é subtropical, com temperatura média anual de 17 a 20°C e boa distribuição das chuvas, observando-se uma média de 1400 a 2000 mm/ano (FEPAM/FINEP, 2003).

A bacia dos rios Cadeia e Feitoria está assentada sobre rochas das Formações Botucatu e Serra Geral, além de sedimentos do Terciário. Os solos da bacia originam-se dos basaltos nas regiões elevadas e do arenito Botucatu em menores altitudes. Em geral, apresentam boa drenagem, caráter ácido, alto teor de óxidos de ferro e profundidades variáveis, em função do relevo. A região apresenta vários patamares, característicos de encostas basálticas e formados pelos segmentos de encosta e terraço. Os solos são bastante suscetíveis à erosão, devido à alta declividade, e apresentam elevada pedregosidade em alguns locais, principalmente nas encostas (FEPAM/FINEP, 2003).

Com relação à área ocupada por diferentes coberturas e tipos de uso, 55% correspondem a mata nativa e reflorestamento, 6% a mata rala e capoeira, 5% a pastagens, 28% a agricultura e 2% a áreas urbanas. A cobertura vegetal nativa ocorre nos terrenos mais acidentados. Cerca de 60.000 habitantes distribuem-se heterogeneamente nos limites da bacia, sendo 35.000 em áreas urbanas. Na região, predominam minifúndios, com mão-de-obra familiar, ocupada com agricultura de subsistência, criação de animais domésticos e produção comercial de hortifrutigranjeiros. Seguindo a expansão do setor coureiro-calçadista no Rio Grande do Sul, curtumes de pequeno e médio porte se instalaram na região ao longo do tempo, representando hoje a principal fonte de poluição industrial por metais pesados na bacia (FEPAM/FINEP, 2003).

MATERIAIS E MÉTODOS

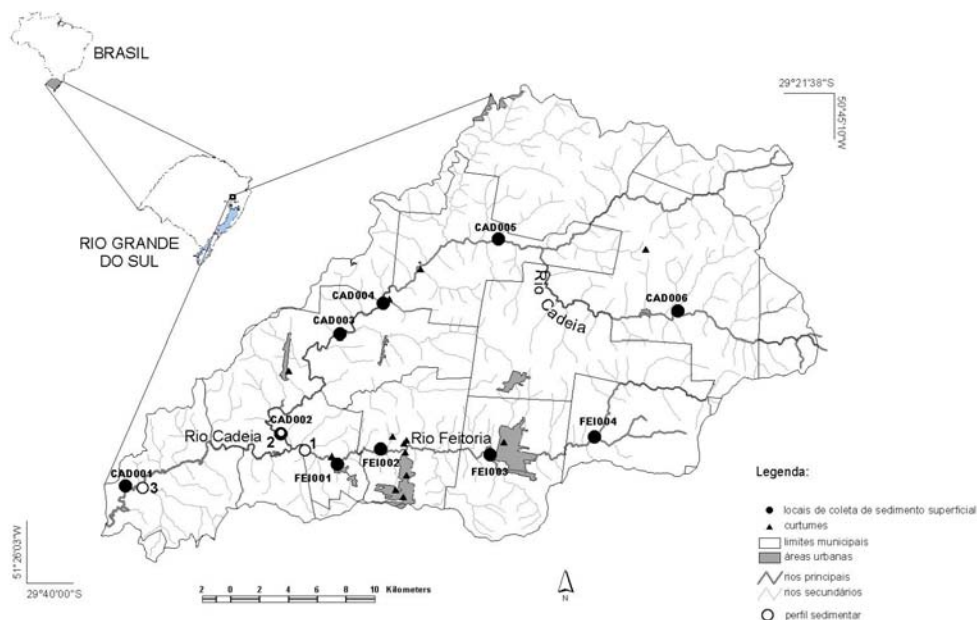
Coleta e preparação das amostras

Em período de baixa disponibilidade hídrica (janeiro/2000), coletaram-se perfis verticais de sedimento em três locais: Ponto 1, situado no rio Feitoria, a jusante da cidade de Lindolfo Collor; Ponto 2, no rio Cadeia, a jusante da cidade de São José do Hortêncio; e Ponto 3, após a confluência dos dois rios, no município de São Sebastião do Caí, a montante da ponte sob a rodovia RS-122 (Figura 1). Os pontos foram escolhidos devido à viabilidade de acesso e por situarem-se, teoricamente, em locais preferenciais de deposição de partículas, integrando todas as contribuições de montante.

Efetuuou-se a coleta em locais suficientemente rasos para introdução dos amostradores, com o auxílio de uma haste acoplada. Os tubos de PVC (diâmetro 4 cm, comprimento 80 cm) foram introduzidos por pressão manual e percussão, até encontrar-se resistência no leito sedimentar, a cerca de 50 cm de profundidade. Recolheram-se os testemunhos com extremo cuidado, evitando perturbar as camadas de amostra. Vedaram-se as extremidades com tampas de PVC, identificando a base (0 cm) e o topo do perfil (comprimento total, em cm).

Conforme recomendação de Mudroch e Azcue (1995), os tubos foram mantidos na posição vertical e refrigerados a 4°C, até a chegada no laboratório, onde foram conservados a -20°C, até a data da manipulação para análise. Abriram-se as colunas de PVC com serra manual, evitando contato do material metálico com as amostras. Removeram-se as camadas de acordo com a estratigrafia, ou seja, eventos observados na deposição dos sedimentos, identificados ao toque de agulha histológica e por leves variações cromáticas. Reservou-se uma amostra integral de cada fase para análise granulométrica e mineralógica. A parcela destinada à análise de metais foi peneirada a úmido, em malha de nylon (63 µm), para obtenção da fração silte-argila. Após secagem em estufa (< 40°C), a fração fina de cada amostra foi pulverizada em gral de ágata e acondicionada em frascos de polietileno. Simultaneamente à análise de metais, determinou-se o teor residual de umidade em alíquotas das amostras pulverizadas, através de secagem em estufa a 105°C, até peso constante. Para expressão dos resultados das análises de metais na fração silte-argila e em base seca, os dados analíticos foram recalculados em função desta perda de massa.

Figura 1 - Localização dos pontos de coleta do perfil sedimentar (1, 2 e 3) e de pontos de coleta de sedimento superficial (CAD006 a CAD001 e FEI004 a FEI001)



Análise das amostras

As análises granulométrica, mineralógica e de cor foram realizadas no Laboratório do Centro de Estudos Costeiros e Oceânicos do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os metais totais foram analisados no Laboratório da Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul.

Cor - Avaliada durante a abertura dos testemunhos, por comparação das camadas úmidas com escala cromática padrão (*Rock Color Chart, R. C. C. Committee*).

Granulometria - Envolveu a separação das principais classes texturais (cascalho, areia, silte e argila), empregando um arranjo de peneiras para fracionar os sedimentos mais grossos ($>62,5 \mu\text{m}$) e o método de pipetagem para fracionar os sedimentos finos ($<62,5 \mu\text{m}$). Estes foram posteriormente encaminhados para a análise de argilominerais.

Minerais pesados - A escolha das frações texturais de interesse - areia fina (0,125 mm) e muito fina (0,0625 mm), baseou-se na observação da maior riqueza em minerais pesados, em exame prévio com lupa. Na separação dos minerais, empregou-se um separador magnético de Frantz (inclinação frontal de 20° e lateral de 15°), após remoção dos magnéticos naturais com ímã de mão (Martins, 1964).

Utilizaram-se intensidades magnéticas de 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6 A, restando a fração diamagnética, que concentra quartzo. No exame das frações, verificou-se a ocorrência dos grãos minerais em campo ótico, usando uma lupa com alcance máximo de 45 vezes.

Argilominerais - A preparação das amostras envolveu dispersão, extração por via úmida dos argilominerais presentes na fração argila e montagem de uma lâmina com os argilominerais orientados. Após análise das amostras naturais em difratômetro de raios X Siemens D5000, as lâminas foram borrifadas com solução de etilenoglicol e analisadas, para verificação de expansão das distâncias interplanares basais dos argilominerais. Por fim, foram calcinadas em mufla a 500°C, por 2 horas, sendo novamente analisadas no difratômetro, para observação de eventual colapso da estrutura dos argilominerais. Na identificação dos argilominerais, estabeleceram-se comparações com valores de referência para os espaçamentos interlamelares (*d*).

Cromo e ferro - A digestão das amostras foi realizada em forno de microondas CEM MARS-5, conforme o método SW-846 EPA3052 (US EPA, 1996), utilizando aproximadamente 0,25 g de amostra, 5 mL de água ultrapurificada, 3 mL de ácido fluorídrico (HF), 9 mL de ácido nítrico e 3 mL de ácido clorídrico. Para eliminar o HF residual, efetuou-se uma segunda digestão com solução saturada de ácido bórico (Paudyn & Smith, 1991). Procedeu-se a leitura em espectrômetro de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), Jobin-Yvon 38-S, seqüencial, equipado com nebulizador Meinhard e umidificador de argônio.

Mercúrio - Aproximadamente 0,5 g da amostra foram digeridas com 10 mL de ácido nítrico concentrado p.a., em forno de microondas Milestone MLS-1200 Mega, conforme o método SW-846 EPA3051 (USEPA, 1995). Procedeu-se a leitura em espectrômetro de absorção atômica Varian 250-plus acoplado a um gerador de vapor a frio VGA-77, após atomizar-se o metal por redução com solução de boro-hidreto de sódio a 0,2% e hidróxido de sódio a 0,05%.

Controle de qualidade na análise de metais

Processaram-se as amostras em duplicata, com emprego de água ultrapurificada e reagentes Merck de grau analítico ou suprapur, previamente testados quanto ao teor de metais. Cada conjunto de amostras foi acompanhado por duas provas em branco. Prepararam-se soluções de calibração a partir de padrões certificados Spex (100 mg/L) e Titrisol Merck (1.000 mg/L). Avaliou-se a exatidão analítica com o processamento dos materiais de referência CANMET STSD-3 e 4 e a precisão mediante

cálculo do coeficiente de variação (CV) entre replicatas de amostras e padrões. A recuperação média foi 77% para Cr (CV=4%), 87% para Hg (CV=8%) e 100% para Fe (CV=4%). Nadkarni (1984) também refere baixa recuperação de Cr na análise de materiais de referência geológicos, realizada com água régia e HF em forno de microondas, atribuindo o problema à incompleta dissolução da cromita.

Previamente ao processamento das amostras, avaliaram-se os limites de detecção (LD) instrumentais, considerados como a concentração do metal equivalente a três desvios-padrão acima do valor médio obtido em dez leituras do branco (Thompson, 1987; Boumans, 1994). Os LDs obtidos foram os seguintes: Cr=0,4 mg/kg, Hg=30 µg/kg e Fe=0,6 mg/kg, já convertidos para as amostras sólidas, considerando a massa e o volume final utilizados nas análises.

Análise dos dados

A análise dos dados seguiu uma abordagem descritiva, comparando-se os resultados com padrões de qualidade e dados disponíveis na literatura. Para avaliar a distribuição vertical dos metais investigados, utilizaram-se a média e medidas do grau de dispersão das concentrações ao longo dos perfis sedimentares. Visando identificar associações entre variáveis, empregou-se ainda estatística multivariada, com a determinação da matriz de correlações de Pearson.

RESULTADOS

Características texturais, mineralógicas e geoquímicas dos perfis sedimentares

Os resultados de todas as análises são apresentados individualmente por local de coleta, nas Tabelas 1, 2 e 3, que correspondem, respectivamente, aos Pontos 1, 2 e 3. A variação do teor de metais nos testemunhos foi descrita da base (0 cm) para o topo (comprimento total, em cm), a fim de facilitar comparações nas camadas basais.

Tabela 1 – Resultados das análises no Ponto 1

CAMADA (cm)	DESCRIÇÃO	COR	CLASSE TEXTURAL	Cr (ppm)	Hg (ppb)	Fe (%)	ARGILOMINE-RAIS (< 2 mm)	MINERAIS PESADOS
50 - 62	Areia avermelhada com lentes escuras e raros vegetais	5YR 3/4	Areia	361	336	13,8	Montmorillonita, caolinita, quartzo, goethita	99% quartzo; 0,5% feldspatos; 0,5% outros (magnetitas, agregados magnéticos, quartzo com inclusões magnéticas, ilmenitas, agregados férricos, quartzo com inclusão ou envolvido por ferro, turmalinas escuras e claras, granada, estauroлита, restos de fibras vegetais, micas, agregados feldspáticos, apatita, zircão, rutilo)
29 - 50	Areia pardo-escura, com grânulos (cascalho)	5YR 3/2	Areia	418	348	12,7	Montmorillonita, caolinita, quartzo, goethita	99% quartzo; 0,7% agregados férricos; 0,3% outros (agregados magnéticos, magnetitas, ilmenitas, biotitas, turmalinas escuras e claras, estauroлита, raras micas e vegetais, augita, hornblenda, agregados feldspáticos, feldspatos, quartzo tingido por ferro, zircão, silimanita)
26 - 29	Lama e areia, com nível de vegetais	5YR 3/2	Lama com areia	378	354	9,3	Montmorillonita, caolinita, quartzo, feldspato alcalino, muscovita, goethita	99% quartzo; 0,7% agregados férricos; 0,3% outros (agregados magnéticos, magnetitas, micas, ilmenitas, vegetais em processo de piritização, turmalinas escuras e claras, estauroлита, carvões, agregados feldspáticos, feldspatos, leucoxene, quartzo com inclusão ou envolvido por ferro, zircão, silimanita)
16 - 26	Areia e lama, mais clara, com restos de vegetais	5YR 3/2	Areia com lama	183	133	10,0	Montmorillonita, caolinita, quartzo	99% quartzo; 0,7% agregados férricos; 0,3% outros (agregados magnéticos, magnetitas, biotitas, ilmenitas, micas, turmalinas claras e escuras, estauroлита, leucoxene, fibras vegetais, vegetais em processo de piritização, agregados feldspáticos, feldspatos, traços de augita, quartzo com inclusão, envolvido e tingido por ferro, zircões, silimanitas)
5 - 16	Areia com lama, mais escura	5YR 3/2	Areia com lama	174	121	9,1	Montmorillonita, caolinita, quartzo, feldspato alcalino	99% quartzo; 0,7% agregados férricos; 0,3% outros (agregados magnéticos, magnetitas, ilmenitas, biotitas, granadas, turmalinas claras e escuras, estauroлитas, micas, epidoto, hornblenda, fibras vegetais dessecadas, esfeno, augita, quartzo com inclusão e tingido por ferro, agregados feldspáticos, feldspatos, silimanita, zircão)
2 - 5	Areia com lama, com nível de vegetais	5YR 2/2	Areia	142	88	6,7	Montmorillonita, caolinita, quartzo	99,5% quartzo; 0,3% agregados férricos e feldspáticos; 0,2% outros (magnetitas, agregados magnéticos, ilmenitas, biotitas, granadas, turmalinas claras e escuras, estauroлита, fibras vegetais em processo de piritização, micas, esfenos, leucoxene, quartzo com inclusão, envolvido e tingido por ferro, zircões, apatitas)
0 - 2	Areia com lama	5YR 3/2	Areia	133	147	6,4	Insuficiência de amostra para análise	99,5% quartzo; 0,3% agregados férricos e feldspáticos; 0,2% outros (magnetitas, agregados magnéticos, ilmenitas, biotitas, granadas, turmalinas claras e escuras, estauroлитas, micas, esfeno, fibras vegetais desgastadas, raros vegetais em processo de piritização, zircões, apatitas, silimanitas)

Tabela 2 – Resultados das análises no Ponto 2

CAMADA (cm)	DESCRIÇÃO	COR	CLASSE TEXTURAL	Cr (ppm)	Hg (ppb)	Fe (%)	ARGILOMINE-RAIS (<2 µm)	MINERAIS PESADOS
48 - 52	Areia	5YR 3/4	Areia	221	158	13,1	Montmorillonita, caolinita, muscovita, feldspato alcalino, plagioclásio, hidralsita, quartzo	95% quartzo com feldspato; 3% agregados magnéticos e férricos; 1,5% limonitas; 0,5% outros (magnetitas, ilmenitas, micas, raras granadas, turmalinas escuras e claras, estauroлита, epidoto, raras fibras vegetais, agregados feldspáticos, quartzo com inclusão e tingido por ferro, raras apatitas, raros zircões, raras silimanitas)
39 - 48	Areia, com cascalho, pequenos seixos, raras bolas de lama	5YR 3/4	Areia com cascalho	212	121	15,4	Montmorillonita, caolinita, quartzo	60% quartzo e feldspato; 38% agregados magnéticos e férricos; 1,5% limonitas; 0,5% outros (magnetitas, quartzo com inclusão magnética, raras ilmenitas, granadas, limonitas, micas, rutilos, carvões e fibras vegetais, quartzo com inclusão e tingido por ferro, turmalinas escuras (+) e claras, epidoto, material antrópico prateado, agregados feldspáticos, feldspato pigmentado por ferro, raros zircões, apatitas e silimanitas)
37 - 39	Areia	5YR 3/2	Areia com lama	398	209	11,9	Montmorillonita, caolinita, muscovita, feldspato alcalino, plagioclásio, hidralsita, quartzo	60% quartzo; 38% agregados magnéticos e férricos; 1,5% limonitas; 0,5% outros (magnetitas, micas, quartzo com inclusão magnética, ilmenitas, granada, quartzo com inclusão e tingido por ferro, turmalinas escuras e claras, estauroлита, epidoto, fibras vegetais, material antrópico prateado, agregados feldspáticos, raras carvões e fibras vegetais, feldspatos pigmentados com ferro, raros rutilos, apatitas e zircões)
33 - 37	Lama, areia e cascalho	5YR 3/2	Areia com cascalho	374	185	11,9	Montmorillonita, caolinita, quartzo	60% quartzo (+) e feldspato; 38% agregados férricos; 1,5% limonitas; 0,5% outros (agregados magnéticos e limoníticos, magnetitas, micas, quartzo com inclusão e tingido por ferro, ilmenitas, granada, turmalinas escuras e claras, estauroлита, raros carvões, epidoto, agregados feldspáticos, feldspato tingido por ferro, silimanita, apatita, zircão, raras fibras vegetais)
27 - 33	Areia, cascalho, pequenos seixos e bolas de lama	5YR 3/2	Areia	327	172	13,5	Montmorillonita, caolinita, quartzo	* Inexistência de dados
22 - 27	Areia, cascalho, pequenos seixos, bolas de lama e nível de areia fina com lama	5YR 3/2	Areia com lama	233	102	13,7	Montmorillonita, caolinita, quartzo, goethita	98% quartzo (+) e feldspato; 1,5% agregados magnéticos e férricos; 0,5% outros (magnetitas, limonitas, quartzo com inclusão e tingido por ferro, ilmenitas, turmalinas escuras e claras, micas, epidotos, estauroлита, materiais metálicos e vítreos antropogênicos, agregados feldspáticos, esfeno, agregados feldspáticos, silimanita, apatita, zircão)
18 - 22	Areia grossa férrica, cascalho, pequenos seixos e bola de lama	5YR 3/2	Areia com cascalho	210	102	13,8	Montmorillonita, caolinita, muscovita, feldspato alcalino, goethita, quartzo	97% quartzo (+) e feldspato; 2,5% agregados magnéticos e férricos; 0,5% outros (magnetita, quartzo com inclusão, recoberto e tingido por ferro, limonitas, ilmenitas, biotitas, granada, epidoto, turmalinas escuras e claras, estauroлита, esfeno, material antrópico cor prata, micas, agregados feldspáticos, silimanita, apatita, zircão)
0 - 18	Areia com cascalho e pequenos seixos	5YR 3/2	Areia com cascalho	228	83	15,5	Montmorillonita, caolinita, quartzo, goethita	80% quartzo (+) e feldspato; 18% agregados magnéticos e férricos; 1,5% magnetitas; 0,5% outros (quartzo com inclusão, recoberto e tingido por ferro, agregados limoníticos, limonitas, ilmenitas, granada, turmalinas escuras e claras, epidoto, estauroлита, micas, fibras vegetais, agregados feldspáticos, silimanita, apatita, zircão)

Tabela 3 – Resultados das análises no Ponto 3

CAMADA (cm)	DESCRIÇÃO	COR	CLASSE TEXTURAL	Cr (ppm)	Hg (ppb)	Fe (%)	ARGILOMINE-RAIS (< 2 mm)	MINERAIS PESADOS
53 - 55	Lama com areia mais clara, restos de vegetais	5YR 4/4	Lama com areia	162	125	10,3	Montmorillonita, caolinita, quartzo	98,5% quartzo; 1% agregados férricos; 0,5% outros (magnetitas, micas, raras fibras vegetais, ilmenitas, raros carvões, turmalinas escuras e claras, raras estauroлитas, agregados feldspáticos, esfeno, vegetais entremeados, quartzo tingido por ferro, silimanita, apatita, zircão)
22 - 53	Lama com areia, mais escura, com mosqueamentos férricos, restos de vegetais (raízes)	5YR 4/4	Lama com areia	140	90	10,8	Montmorillonita, caolinita, quartzo	98% quartzo; 1,5% agregados férricos; 0,5% outros (magnetitas, algumas fibras vegetais desgastadas, poucas ilmenitas, micas, turmalinas claras e escuras, estauroлитa, agregados feldspáticos, quartzo tingido por ferro, feldspato, apatita, zircão)
20 - 22	Nível ferrífero lamoso	5YR 3/2	Areia com lama	134	87	10,3	Montmorillonita, caolinita, quartzo, goethita	97,5% quartzo; 2% agregados férricos, 0,5% outros (magnetitas, ilmenitas, turmalinas claras e escuras, quartzo tingido por ferro, estauroлитa, agregados feldspáticos, poucas micas, raros carvões, feldspato, apatita, zircão)
0 - 20	Areia lamosa	5YR 3/2	Areia	123	63	11,4	Montmorillonita, caolinita, quartzo, goethita	97% quartzo; 2% agregados férricos, 0,5% agregados feldspáticos; 0,5% outros (magnetitas, ilmenitas, turmalinas escuras e claras, micas, estauroлитa, esfeno, quartzo com inclusão e tingido por ferro, feldspato, apatita, raros zircões, silimanita)

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Cor

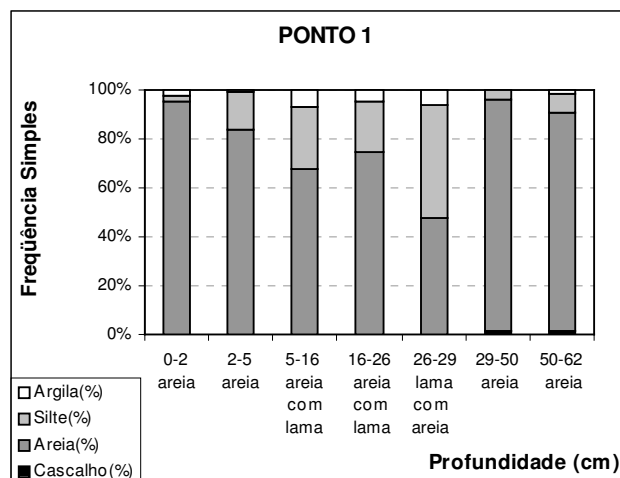
As tênues variações de cor nos perfis, na gama do marrom avermelhado escuro, indicaram a presença de óxidos e hidróxidos de ferro, com predominância de condições oxidantes. O resultado sugeriu a ocorrência de taxas de sedimentação relativamente baixas, que podem favorecer processos de oxidação, devido ao aumento do tempo de exposição das partículas na coluna d'água (USDA, 2004).

Características texturais e mineralógicas

Ponto 1 (rio Feitoria)

No primeiro perfil (Figura 2), distinguiram-se dois segmentos diferenciados pelas características texturais, mineralógicas e geoquímicas. A porção mais profunda e homogênea (0-29 cm), composta de areia com lama e níveis de vegetais, indicou condições ambientais calmas, que favoreceram a sedimentação gradual de partículas menores. Os restos de vegetais sugeriram remoção da cobertura natural na bacia. A porção superior (29-62 cm) revelou um ambiente deposicional de maior energia (areia com presença de cascalho), provavelmente devido à sedimentação de materiais erodidos durante picos de descarga fluvial.

Figura 2 – Classificação textural ao longo do perfil sedimentar coletado no Ponto 1



A análise difratométrica mostrou caolinita, esmectita, goethita e quartzo na metade superior da coluna, indicando um estágio mais avançado de intemperização dos sedimentos. Na porção inferior, registraram-se também feldspatos alcalinos (5-16 e

26-29 cm) e muscovita (26-29 cm), minerais menos estáveis e representativos de períodos com menor intemperismo.

O exame com lupa mostrou larga predominância de quartzo na fração areia fina e muito fina (cerca de 99%), como é típico de solos e sedimentos altamente intemperizados. A ocorrência de agregados feldspáticos ao longo da coluna assinalou um ambiente ainda em processo de alteração. Entre os minerais pesados, presentes em pequenas quantidades, verificaram-se magnetitas, agregados magnéticos, ilmenitas, biotitas, micas, turmalinas claras e escuras, além de raras estauroilitas, zircões e silimanitas. Observaram-se grãos de quartzo tingidos, recobertos ou com inclusões de ferro, além de fibras vegetais desgastadas ou em processo de piritização em quase todas as camadas. As assembléias de minerais revelaram origem predominante nos basaltos da Formação Serra Geral, além dos arenitos Botucatu.

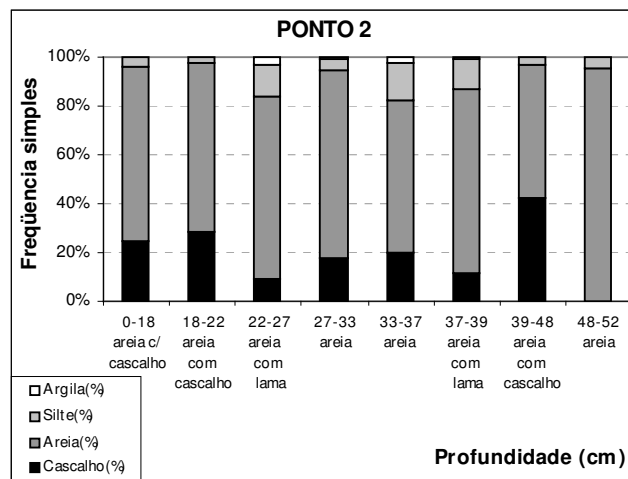
Ponto 2 (rio Cadeia)

O exame visual revelou um ambiente de alta energia, com características de sedimentação perturbada, condicionada por eventos de alta descarga fluvial. A transição entre as camadas foi abrupta e de natureza erosiva, indicando transporte de sedimentos grossos por arraste no leito fluvial (Ortiz *et al.*, 2001). Os sedimentos exibiram textura mais grossa (Figura 3), alternando-se condições propícias à sedimentação de material fino ou transporte de material com maior granulometria. A ocorrência de sedimentos mais grossos no trecho inferior do rio Cadeia pode ser explicada pela alta competência do regime hídrico. Segundo Ortiz *et al.* (2001), quando a declividade no trecho superior da bacia é acentuada, o rio pode apresentar regime torrencial, transportando parte das cargas sólidas em suspensão para a região da foz. Em rios de alta dinâmica fluvial, é comum o carreamento da fração fina dos depósitos de fundo, o que resulta em perfis verticais arenosos, empobrecidos em silte e argila e, conseqüentemente, com baixas concentrações de metais.

A análise difratométrica revelou esmectita, caolinita e quartzo em todas as camadas, além de goethita nas camadas mais profundas. Em profundidades alternadas, coexistiram produtos do intemperismo (esmectita, caolinita, goethita e quartzo) com minerais primários (plagioclásio, feldspato alcalino e muscovita), revelando um ambiente de alta energia e em processo de alteração. Em picos de descarga fluvial, nos terrenos íngremes da encosta, os produtos da erosão e do

intemperismo químico podem ter sido lavados pela chuva e disseminados pela corrente até o curso inferior do rio.

Figura 3 – Classificação textural ao longo do perfil sedimentar coletado no Ponto 2



A análise com lupa mostrou uma composição mineralógica diferenciada no Ponto 2, com predominância de quartzo juntamente com feldspato. A considerável redução na quantidade de quartzo foi acompanhada por um aumento expressivo de feldspatos, agregados férricos, agregados magnéticos e limonitas, em proporções variáveis ao longo do perfil. À semelhança dos outros testemunhos, foi marcante a ocorrência de óxidos de ferro secundários, amorfos, formados localizadamente e estabilizados como agregados de tamanho areia fina e muito fina. A participação dos minerais pesados foi mais expressiva no Ponto 2, destacando-se magnetita (Fe_3O_4), ilmenita (FeTiO_3) e limonita, que é um termo genérico utilizado para designar hidróxidos resultantes da transformação de minerais que contêm Fe, incluindo uma mistura de goethita e hematita (SMME, 2004). Ocorreram ainda turmalinas claras e escuras, micas, granadas, epidoto, estauroлита, silimanita, apatita e zircão, além de quartzo com inclusões magnéticas, quartzo tingido ou com inclusões de ferro, eventuais materiais antropogênicos de aspecto metálico ou vítreo, fibras vegetais desgastadas e carvão.

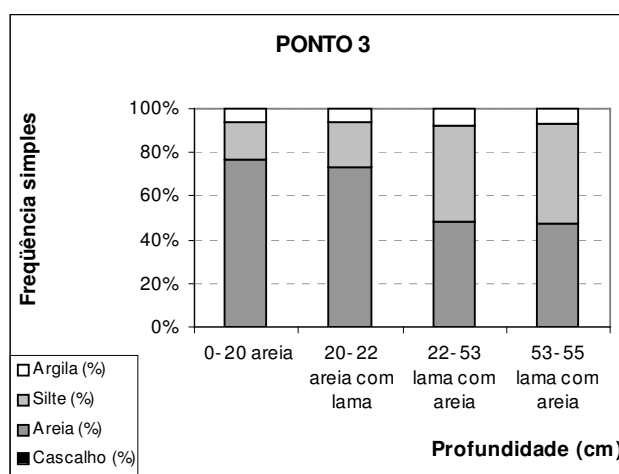
A mistura de minerais primários, produtos do intemperismo, materiais antropogênicos e fibras vegetais, além do enriquecimento em minerais pesados, apontaram a influência da alta dinâmica do sistema sobre a variabilidade vertical da composição dos sedimentos do Ponto 2. A redução na quantidade de quartzo, o aumento

do teor de feldspatos, a presença expressiva de óxidos de ferro e minerais com propriedades magnéticas tipicamente assinalaram a maior influência local das rochas básicas da Formação Serra Geral.

Ponto 3 (confluência do rio Feitoria com o rio Cadeia)

No Ponto 3, houve redução gradual da granulometria no sentido da base (areia) para o topo do perfil (lama com areia). As camadas superiores distinguiram-se pela presença de restos de vegetais e pelo teor de silte relativamente elevado, ao redor de 45% (Figura 4).

Figura 4 – Classificação textural ao longo do perfil sedimentar coletado no Ponto 3



Na análise por difratometria de raios X, detectaram-se esmectita, caolinita e quartzo ao longo de toda a coluna, além de goethita nas camadas mais profundas. O exame da fração 63-250 µm com lupa confirmou a ocorrência de fibras vegetais na metade superior do perfil. Houve predominância de quartzo (>95%) e abundância de agregados férricos ao longo de toda a coluna, em quantidade maior que no Ponto 1 e inferior ao Ponto 2. Os agregados feldspáticos foram expressivos apenas na camada de fundo. Observaram-se poucos minerais originários da área fonte, predominando produtos de alteração do meio. Mesmo ocorrendo em pequenas quantidades, os minerais pesados refletiram a influência dos basaltos e dos arenitos, destacando-se magnetitas, ilmenitas, turmalinas claras e escuras, algumas micas, raras estaurolitais, zircões e apatitas. Entre os minerais leves, observaram-se também grãos de quartzo tingidos por ferro. O Ponto 3 apresentou uma composição mineralógica mais

homogênea e condições indicativas de uma maior estabilidade dos sedimentos, em relação aos demais perfis.

Distribuição geoquímica de cromo, mercúrio e ferro nos perfis sedimentares

Na Tabela 4, observam-se os resultados da aplicação de estatística descritiva aos dados obtidos na análise de metais, para as diferentes camadas dos perfis sedimentares. Quando comparado aos demais locais e ao folhelho médio padrão, o Ponto 1 mostrou as concentrações mais elevadas de Cr e Hg. Neste perfil, também se verificou a maior amplitude de variação entre os valores observados para todos os metais.

O Ponto 2 apresentou teores de Hg menores que o Ponto 1 e, em geral, inferiores ao folhelho médio. A amplitude de variação entre os teores metálicos também foi menor no Ponto 2, sendo provavelmente causada pela mistura de materiais com maior ou menor grau de contaminação, promovida por condições de turbulência no leito do rio. Por outro lado, no Ponto 2, houve um expressivo aumento de Fe, que é um elemento pouco móvel no meio fluvial e que, geralmente, se encontra enriquecido em sedimentos intensamente lixiviados, de regiões subtropicais (Ortiz *et al.*, 2001).

Tabela 4 - Aplicação de estatística descritiva aos dados obtidos na análise de metais

LOCAL	METAL	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO	AMPLITUDE	COEFICIENTE DE VARIACÃO (%)
Ponto 1, 6 camadas	Cr (mg/kg)	276	142	418	276	44
	Hg (µg/kg)	230	88,0	354	266	56
	Fe (%)	10,3	6,7	13,8	7,1	25
Ponto 2, 8 camadas	Cr (mg/kg)	275	210	398	188	28
	Hg (µg/kg)	142	83,0	209	126	32
	Fe (%)	13,6	11,9	15,5	3,6	10
Ponto 3, 4 camadas	Cr (mg/kg)	140	123	162	39	12
	Hg (µg/kg)	91,3	63,0	125	62	28
	Fe (%)	10,7	10,3	11,4	1,1	5

Folhelho médio padrão (Bowen, 1979): Cr=90 mg/kg; Hg=180 µg/kg; Fe=4,8%

Valores de intervenção da lista holandesa (Netherlands, 2000): Cr=380 mg/kg; Hg=10.000 µg/kg

Valores alvo da lista holandesa (Netherlands, 2000): Cr=100 mg/kg; Hg=300 µg/kg

Trecho poluído do rio Reno, Alemanha (Förstner & Wittmann, 1981): Cr=493 mg/kg; Hg=9.000 µg/kg

Nível basal do rio Reno, Alemanha, no lago Constance (Förstner & Wittmann, 1981): Cr=50 mg/kg; Hg=200 µg/kg

Sedimento impactado por curtumes, Minas Gerais (Jordão et al., 1997): Cr=2.878 mg/kg

Nos três perfis, o teor de Fe foi muito superior ao observado para o folhelho médio (4,8%), expressando o resultado da intemperização das rochas locais. Nos Pontos 1 e 2, algumas camadas apresentaram teores de Cr similares ao valor de intervenção da

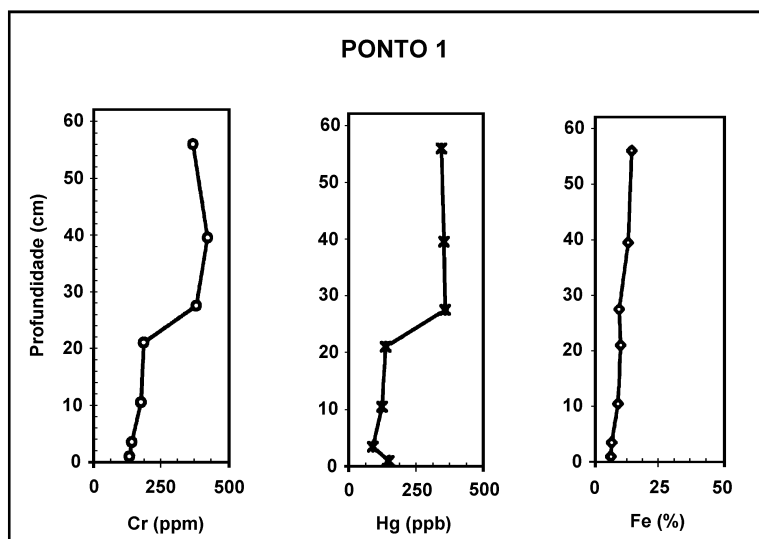
lista holandesa (380 mg/kg), atingindo valores próximos ao referido por Förstner & Wittmann (1981) para o trecho poluído do rio Reno (Alemanha), impactado por curtumes (493 mg/kg). O Ponto 3, que deveria integrar as contribuições de montante, ao contrário do esperado, apresentou teores mais baixos de Cr e Hg. A variabilidade dos resultados também foi menor neste local, revelando uma composição relativamente estável dos sedimentos, não condizente com um local sujeito a contaminação por atividades antrópicas.

As Figuras 5, 6 e 7 comparam a variação dos metais nos perfis, correspondendo aos Pontos 1, 2 e 3, respectivamente. O teor de metais em cada camada foi locado em relação ao comprimento médio do segmento do perfil, ou seja, considerando o seu ponto central. De acordo com Siegel *et al.* (2001), sedimentos não contaminados e sem influência de anomalias naturais devem apresentar concentrações pouco variáveis ao longo do testemunho.

Ponto 1 (rio Feitoria)

A variação dos teores de Cr e Hg mostrou tendência similar ao longo do perfil, obtendo-se uma correlação de Pearson com alta significância (0,991; $p=0,000$) e indicativa de uma mesma fonte de contribuição para os dois metais (Figura 5).

Figura 5 - Teores de Cr, Hg e Fe ao longo do perfil sedimentar coletado no Ponto 1



A partir da cota de 26 cm até o topo, os teores de Cr aumentaram expressivamente (média de 386 mg/kg), superando em quatro vezes a concentração do folhelho médio, atingindo os valores de intervenção da lista holandesa e situando-se na

mesma magnitude dos sedimentos poluídos do rio Reno. Neste segmento, os valores médios de Hg (346 $\mu\text{g}/\text{kg}$) equivaleram, aproximadamente, ao dobro do teor no folhelho médio. Se fossem consideradas as amostras integrais, ao invés da fração $<63 \mu\text{m}$, a camada de 26-29 cm do Ponto 1 registraria os teores mais altos de Cr e Hg dentre os três perfis sedimentares, devido à ocorrência de um alto teor de finos.

O enriquecimento de Cr e Hg nas camadas superiores do perfil 1 refletiu um acréscimo das cargas metálicas antropogênicas no rio Feitoria, provavelmente associadas à atividade dos curtumes que operam em seu trecho inferior. A contaminação parece não se restringir ao passado, estendendo-se até o período atual. O sulfato básico de Cr(III) é o curtente mais empregado para obtenção do couro acabado. Já o Hg é um eficiente preservante de couros e peles, mas há muitos anos foi banido dos processos produtivos do setor coureiro-calçadista, no Estado do Rio Grande do Sul. Eventualmente, traços de Hg ainda são encontrados nos efluentes de curtumes instalados na região, sendo provavelmente originários da contaminação de produtos químicos utilizados no curtimento.

Quanto ao Fe, as concentrações aumentaram progressivamente da base até o topo da coluna. Esse comportamento diferenciado foi expresso pelas correlações positivas mas não significativas com Cr e Hg, considerando um nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$). Mesmo que os curtumes instalados logo a montante do Ponto 1 possam utilizar compostos à base de Fe no tratamento de seus efluentes, a quantidade do metal lançada no meio ambiente não seria suficiente para produzir, isoladamente, alterações tão expressivas na composição dos sedimentos. Segundo Linnik (2003), a redução do pH e do Eh, a deficiência de oxigênio dissolvido e a presença de substâncias orgânicas (naturais ou antrópicas) são os principais fatores que afetam a transferência de metais dos sedimentos para a água. Em presença de doadores de elétrons, o Fe imobilizado no estado trivalente pode ser reduzido a Fe(II), migrando no perfil sedimentar, através das águas intersticiais, até ser oxidado na superfície e precipitar, provavelmente sob a forma de óxidos e hidróxidos amorfos. Por outro lado, Lemes *et al.* (2003) referem que os teores de Fe nos sedimentos podem ser mais altos em locais próximos a áreas com pouca cobertura vegetal, devido à erosão de solos enriquecidos em minerais ferromagnesianos.

A distribuição de metais ao longo do perfil 1 indicou a viabilidade de se estimar o *background* geoquímico nos sedimentos do rio Feitoria, mais afetado pela proximidade dos curtumes. Os teores de Cr e Hg mostraram um decréscimo nas

camadas mais profundas, obtendo-se uma série de valores relativamente estáveis, cuja média foi considerada como nível basal. Mesmo que o Fe tenha apresentado alguma variabilidade, também se adotou a média nesta profundidade como indicativa das concentrações em geral observadas na bacia.

A Tabela 5 mostra os teores médios de Cr, Hg e Fe nos segmentos 0-26 e 26-62 cm. Os valores são comparados com as médias de quatro coletas de sedimento superficial, realizadas em ponto controle de avaliação dos sedimentos superficiais (FEI004), realizada entre julho/1999 e abril/2000 (Rodrigues & Formoso, 2006). A localização do ponto controle está assinalada no mapa da bacia, ilustrado na Figura 1.

Tabela 5 – Teor médio de metais no perfil sedimentar do Ponto 1 e em ponto controle da rede de avaliação da qualidade de sedimentos superficiais situado no rio Feitoria

LOCAL	DESCRIÇÃO	Cromo mg/kg	Mercúrio µg/kg	Ferro %
Ponto 1 (26 a 62 cm)	Segmento superior do testemunho, contaminado, média de 3 camadas	386	346	11,9
Ponto 1 (0 a 26 cm)	Segmento inferior do testemunho, nível basal, média de 4 camadas	158	122	9,7
FEI004 * (nascente do rio Feitoria)	Sedimento superficial, ponto controle	169	104	9,6
Folhelho médio padrão	Compilado em Bowen (1979)	90	180	4,8

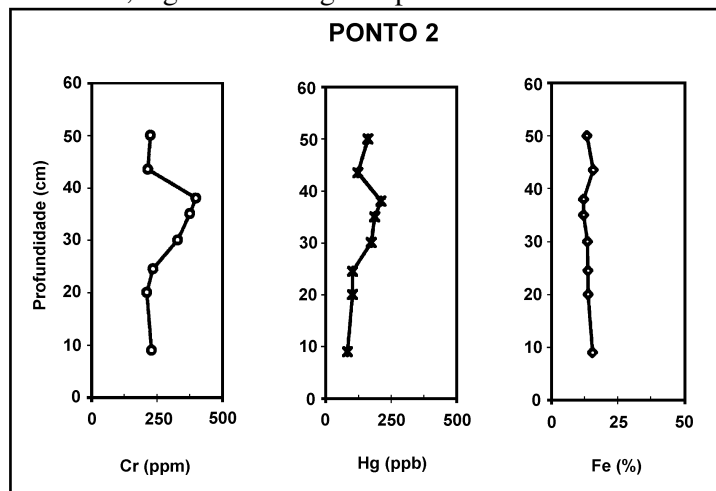
*Rodrigues & Formoso (2006)

Os valores basais obtidos para o Ponto 1 (Cr=158 mg/kg, Hg=122 µg/kg e Fe=9,7%) foram similares às respectivas médias do ponto controle dos sedimentos superficiais, indicando que constituem uma estimativa razoável para o rio Feitoria. Com exceção do Hg, o *background* estimado para Cr e Fe na área de estudo correspondeu a praticamente o dobro dos valores de referência citados por Bowen (1979).

Ponto 2 (rio Cadeia)

Os teores de Cr e Hg mostraram tendências similares ao longo do perfil, com uma correlação de Pearson alta e significativa para $\alpha=0,05$ (0,863; $p=0,006$), sugestiva de uma fonte comum para os dois metais (Figura 6). As correlações de Cr e Hg foram altas, negativas e pouco significativas com Fe, indicando comportamento geoquímico e origem diferenciados, sob as condições locais altamente lixiviantes. Os dados indicaram menor contaminação por Hg no rio Cadeia, em comparação ao Feitoria.

Figura 6 - Teores de Cr, Hg e Fe ao longo do perfil sedimentar coletado no Ponto 2



A Tabela 6 mostra três segmentos do testemunho, delimitados conforme a distribuição vertical de Cr, Hg e Fe. De 27 a 39 cm, houve um enriquecimento em Cr e Hg, indicativo de um período de maior influência dos curtumes. A porção inferior do testemunho (0-27 cm) apresentou um teor de Fe relativamente mais elevado e concentrações de Cr e Hg mais reduzidas. Entretanto, o teor de Cr foi superior a um valor compatível com níveis basais, provavelmente devido à mistura com material contaminado da camada sobreposta. A Tabela 6 mostra ainda que o valor observado de Cr na porção basal do Ponto 2 está em desacordo com resultados obtidos para amostras de sedimento superficial coletadas em ponto controle do rio Cadeia (CAD006), situado a montante de potenciais fontes poluidoras (Rodrigues & Formoso, 2006). Este ponto controle está assinalado no mapa da bacia hidrográfica, constante na Figura 1. No topo do perfil (39-52 cm), as concentrações de Cr e Hg foram semelhantes às encontradas na base, indicando melhoria da qualidade dos sedimentos, além de uma possível mistura com a porção central mais contaminada.

Os resultados revelaram intensa lixiviação e remobilização dos sedimentos de fundo no Ponto 2, não se obtendo um perfil típico de variação dos metais ao longo do testemunho. Tanto processos erosivos como a introdução de cargas de origem antrópica parecem ter contribuído para a constante alteração na composição das camadas, inviabilizando que as concentrações de metais obtidas na base fossem consideradas como nível de referência para o rio Cadeia.

Tabela 6 – Teor médio de metais no perfil sedimentar do Ponto 2 e em ponto controle da rede de avaliação da qualidade de sedimentos superficiais situado no rio Cadeia

AMOSTRA	Cromo mg/kg	Mercúrio µg/kg	Ferro %
Segmento superior (39 a 52 cm)	217	140	14,3
Segmento intermediário (27 a 39 cm)	366	189	12,4
Segmento inferior (0 a 27 cm)	224	95,7	14,3
Sedimento superficial do ponto controle CAD006 (nascente do rio Cadeia)*	30,5	121	8,9

*Rodrigues & Formoso (2006)

Os altos teores de Fe revelaram uma contribuição natural, mesmo sendo muito superiores à média mundial de 4,1% (Bowen, 1979). O Fe pode formar nódulos e concreções localizados, é pouco móvel no ambiente fluvial e geralmente se encontra enriquecido em sedimentos muito lixiviados (Förstner, 1989). Os óxidos e hidróxidos de ferro podem apresentar alta reatividade em sedimentos recentes, pois, ao invés de formarem minerais cristalizados, comumente ocorrem como envoltórios amorfos de minerais silicáticos (Moon *et al.*, 2001). Segundo Tessier *et al.* (1979), esses óxidos são excelentes captadores de elementos-traço, mas termodinamicamente instáveis sob condições anóxicas (baixo Eh), podendo passar à forma solúvel e liberar metais eventualmente adsorvidos.

Ponto 3 (após a confluência do rio Feitoria com o rio Cadeia)

No Ponto 3, observou-se um aumento pequeno e gradual nas concentrações de Cr (123 até 162 mg/kg) e Hg (63 até 125 µg/kg), da base para o topo. Quanto ao Fe, os valores foram relativamente homogêneos ao longo do perfil (Figura 7). A Tabela 7 compara as concentrações de metais na camada mais recente do perfil (53-55 cm) com valores obtidos na análise de sedimentos superficiais, em pontos controle (CAD006 e FEI004) e em local contaminado (CAD001), este situado logo a jusante do Ponto 3 (Rodrigues & Formoso, 2006). Todos esses locais estão referenciados no mapa da bacia, ilustrado na Figura 1.

A composição química e textural dos sedimentos, somada aos aspectos hidrodinâmicos da bacia, indicam a região da foz como propícia à acumulação de finos e cargas metálicas oriundas de montante (Ortiz *et al.*, 2001). Entretanto, os resultados obtidos no Ponto 3 mostraram concentrações bastante reduzidas de Cr e Hg, em

desacordo com os valores obtidos a montante, nos Pontos 1 e 2, e também imediatamente a jusante (CAD001). Considerou-se, então, a hipótese de que o testemunho do Ponto 3 representasse apenas sedimentos mais antigos, devido a uma possível remoção localizada de depósitos recentes, durante obras de duplicação da ponte da RS-122, ocorrida no final da década de 90. Esta suposição é reforçada pela semelhança entre o testemunho do Ponto 3 e a porção inferior (0-26 cm) do perfil sedimentar coletado no Ponto 1. Em eventual repetição da amostragem, seria muito difícil encontrar neste trecho locais inalterados quanto às características originais de deposição, devido à remoção mecânica dos depósitos e remobilização do material de fundo. Assim, os resultados também inviabilizaram a estimativa do nível basal no rio Cadeia, a partir do Ponto 3.

Figura 7 - Teores de Cr, Hg e Fe ao longo do perfil sedimentar coletado no Ponto 3

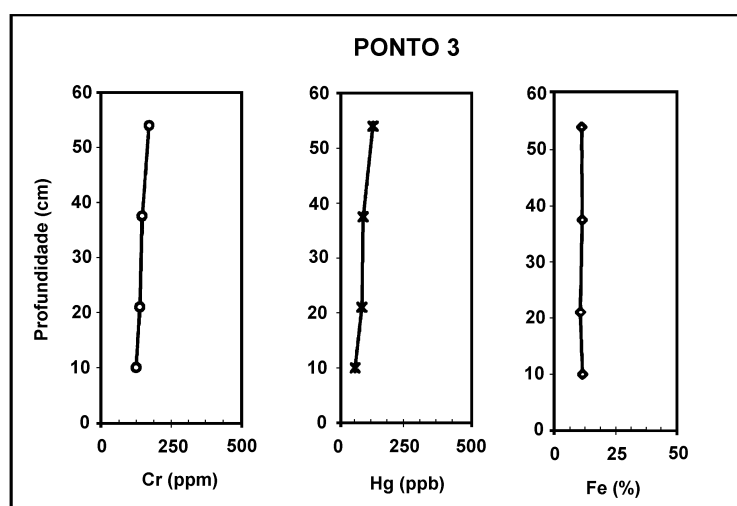


Tabela 7 – Comparação das concentrações de metais obtidas no Ponto 3 deste estudo com resultados de amostras de sedimento superficial coletadas na mesma região

LOCAL	DESCRIÇÃO	Cromo mg/kg	Mercurio µg/kg	Ferro %
Ponto 3 (após confluência do rio Cadeia com o rio Feitoria)	Camada superior do testemunho (53 a 55 cm)	162	125	10,3
Ponto 1 (rio Feitoria)	Porção inferior do testemunho (0 a 26 cm), nível basal do Ponto 1	158	122	9,7
CAD001* (foz do rio Cadeia, após junção com o rio Feitoria)	Sedimento superficial, contaminado	373	185	8,2
CAD006* (nascente do rio Cadeia)	Sedimento superficial, ponto controle do rio Cadeia	30,5	121	8,9
FEI004* (nascente do rio Feitoria)	Sedimento superficial, ponto controle do rio Feitoria	169	104	9,6

*Rodrigues & Formoso (2006)

CONCLUSÕES

A avaliação textural, mineralógica e geoquímica dos perfis coletados no rio Feitoria (Ponto 1), rio Cadeia (Ponto 2) e após a junção dos dois cursos d'água (Ponto 3) evidenciou a influência de fatores naturais e antropogênicos sobre a composição dos sedimentos, destacando-se a geologia local (basaltos da Formação Serra Geral, arenitos da Formação Botucatu e depósitos do Terciário), a geomorfologia (transição entre o Planalto e a Depressão Central) e a atividade de curtumes. O regime hidrológico também foi determinante na distribuição seletiva das partículas, ocorrência de minerais secundários e distribuição dos metais investigados (Cr, Hg e Fe). Nos terrenos íngremes da encosta, produtos do intemperismo e da erosão podem ser lavados pela chuva e distribuídos rapidamente pela corrente a consideráveis distâncias, durante eventos de alta descarga fluvial.

A cor marrom avermelhada dos sedimentos assinalou a ocorrência de compostos oxidados de ferro ao longo dos três perfis, indicando deposição de partículas em condições oxidantes. Em geral, os resultados mostraram um ambiente em processo de elevado intemperismo, expresso nos perfis sedimentares por uma larga dominância de quartzo residual, ocorrência de minerais mais estáveis (caolinita e goethita) e ocorrência de óxidos de ferro secundários, amorfos, formados localizadamente e estabilizados como agregados de tamanho areia fina e muito fina. A presença disseminada de esmectitas tanto sugeriu a ocorrência de processos de alteração menos avançados, como a contribuição de rochas mais antigas. A ocorrência de esmectitas também revelou a possibilidade de se desenvolverem processos de retenção e/ou liberação de metais nos três pontos amostrados, devido à grande área superficial e ao caráter expansivo deste argilomineral.

Dentre os minerais pesados, destacaram-se aqueles compostos de ferro, titânio e magnésio, como magnetita, limonita, ilmenita, e biotita. A presença de fibras vegetais desgastadas nos perfis indicou remoção progressiva da cobertura vegetal na região, o que pode ter favorecido o posterior depósito de materiais erodidos em picos de descarga fluvial, bem como o enriquecimento dos sedimentos em Fe. A maioria dos minerais observados pode ser atribuída a uma contribuição das rochas básicas da Formação Serra Geral e também da Formação Botucatu, que representa uma importante fonte de quartzo com granulometria fina.

As características texturais e mineralógicas do Ponto 2 expressaram condições de alta energia no rio Cadeia, com predominância de processos erosivos

sobre sedimentares. Tanto os processos erosivos como a introdução de cargas de origem antrópica contribuíram para a variação das características físicas e químicas dos estratos sedimentares. Devido à intensa remobilização dos sedimentos, ocorreram alterações na composição das camadas, inviabilizando que os teores de metais obtidos na base fossem considerados como referência para o rio Cadeia.

Os resultados obtidos no Ponto 3 indicaram que o perfil sedimentar poderia não estar integralmente preservado, provavelmente devido a atividades de duplicação de uma ponte próxima, na rodovia RS-122, realizada no final da década de 1990.

Ao longo de todo o testemunho coletado no Ponto 1, Cr e Hg apresentaram tendências similares, com um perfil de distribuição vertical característico que possibilitou a avaliação de seus níveis de base no rio Feitoria. Na metade superior do testemunho, as concentrações de Cr e Hg mantiveram-se sempre elevadas, com valores cerca de quatro e duas vezes superiores ao folhelho médio, respectivamente. Este comportamento indicou uma fonte de contribuição para os dois metais comum ao longo do tempo e atuante até a data da amostragem.

Ainda que o Fe tenha apresentado alguma variabilidade ao longo do testemunho, também se considerou a média das camadas mais profundas como estimativa razoável dos teores basais do metal nos sedimentos do rio Feitoria. O gradual aumento da concentração de Fe da base para o topo do perfil indicou a provável ocorrência de processo diagenético. Os óxidos de Fe(III) depositados nos sedimentos podem sofrer redução e solubilização, migrando no perfil sedimentar até encontrarem um ambiente oxidante, onde novamente podem sofrer precipitação e acumulação. Outra hipótese para o gradiente observado na concentração de Fe seria o depósito de sedimentos recentes enriquecidos no metal, devido à lixiviação e erosão de solos expostos.

Os valores basais obtidos no Ponto 1 (Cr=158 mg/kg, Hg=122 µg/kg e Fe=9,7%) foram similares às respectivas médias do ponto controle utilizado em outros estudos para avaliação da qualidade de sedimentos superficiais na bacia (Rodrigues & Formoso, 2006), indicando que constituem uma estimativa razoável para o rio Feitoria. Os resultados não devem ser considerados como definitivos e não necessariamente representam o *background* geoquímico dos sedimentos do rio Feitoria, mas um referencial de comparação para controle dos curtumes, que constituem as principais fontes pontuais com potencial poluidor na região.

Os altos teores de Fe, muito superiores à média mundial de sedimentos, revelaram o produto mais típico da alteração inicial de silicatos ferromagnesianos. Em pH não muito ácido, o Fe apresenta pouca mobilidade no ambiente fluvial e geralmente está enriquecido em sedimentos intensamente lixiviados, formando concreções localizadas ou envoltórios amorfos em minerais silicáticos. Os óxidos e hidróxidos amorfos de ferro são muito reativos em sedimentos recentes e podem desempenhar um papel essencial nos processos de adsorção e dessorção de elementos-traço que ocorrem na bacia dos rios Cadeia e Feitoria.

Agradecimentos

À FEPAM e ao PADCT/FINEP pelo suporte financeiro. À Dra. Vera Vargas, pelo apoio como coordenadora do projeto de pesquisa EcoRISCO. Ao laboratório da FEPAM pelo auxílio na coleta e análise das amostras e em especial aos bolsistas de aperfeiçoamento técnico Darlan de Mello (FEPAM - PADCT/FINEP) e Suzi Koch (FEPAM-CNPq). Ao Instituto de Geociências da UFRGS pela análise textural e mineralógica e em especial ao Sr. Gilberto Santos (CECO). À Eng. Agrôn. Eliana Sarmento (FEPAM-PADCT/FINEP) e à Geógr. Lilian Ferraro (FEPAM) pelo geo-referenciamento dos pontos de coleta e elaboração dos mapas.

Referências bibliográficas

- Boumans, P.W.J.M. 1994. Detection limits and spectral interferences in atomic emission spectrometry. **Analytical Chemistry**, **66** (8): 459-467.
- Bowen, H.J.M. 1979. **Environmental chemistry of the elements**. London, Academic Press, 333p.
- FEPAM/PADCT/FINEP. 2003. **Estratégias ecotoxicológicas de avaliação de risco**. Relatório técnico do Projeto EcoRISCO. Porto Alegre, FEPAM.
- Förstner, U. & Wittman, G.T.W. 1981. **Metal pollution in the aquatic environment**, 2. ed., Berlin, Springer-Verlag:, 486 p.
- Förstner, U. 1989. Contaminated sediments. In: Bhattacharji, S.; Fridman, G. M. & Neugebauer, H.J. (eds.). **Lecture notes in earth sciences**. Berlin, Springer-Verlag. p. 1-157.

- Helgen, S.O. & Moore, J.N. 1996. Natural background determination and impact quantification in trace metal-contaminated river sediments. **Environmental Science and Technology**, **30**(1):129-135.
- Jordão, C.P.; Pereira, J.L. & Jham, G.N. 1997. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. **The Science of the Total Environment**, **207**: 1-11.
- Lemes, M.J.L.; Figueiredo Filho, P.M. & Pires, M.A.F. 2003. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. **Química Nova**, **26**(1):13-20.
- Linnik, P.N. 2003. Complexation as the most important factor in the fate and transport of heavy metals in the Dnieper water bodies. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, **376**: 405-412.
- Martins, L.R. 1964. Uso do separador magnético no estudo dos minerais pesados. **Boletim Paranaense de Geografia**, p.311-322.
- Moon, J.-W.; Moon, H.-S.; Song, Y.; Kang, J.; Lee, G.H. & Kim, H.-D. 2001. The natural enrichment of ferruginous weathering products and its implication for water quality in the Hunchun Basin, China. **Environmental Geology**, **40**: 869-883.
- Mudroch, A. & Azcue, J.M. 1995. **Aquatic sediment sampling**, Boca Raton, CRC Press, 219 p.
- Nadkarni, R.A. 1984. Applications of microwave oven sample dissolution in analysis. **Analytical Chemistry**, **56**: 2233-2237.
- Netherlands/Ministerie van Volkshuisvesting. 2000. **Circular on target values and intervention values for soil remediation**. Disponível em: <<http://www2.minvrom.nl>> Acesso em: set. 2004.
- Nriagu, J. 1988. A silent epidemic of environmental poisoning. **Environmental Pollution**, **50**: 139-161.
- Ortiz, L.S.; Alves, M.F.C.; Teixeira, E.C. & Vecchio; G. 2001. Distribuição de metais pesados em perfis verticais de sedimentos na bacia do Arroio do Conde, RS. **Geochimica Brasiliensis**, **15**(1/2):35-48.
- Paudyn, A.M. & Smith, R.G. 1991. Microwave decomposition of dusts, ashes, and sediments for the determination of elements by ICP-AES. **Canadian Journal of Applied Spectroscopy**, **37**(4):94-99.

- Rodrigues, M.L.K. & Formoso, M.L.L. 2006. Heavy metals in recent sediments and bottom-fish under the influence of tanneries in South Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**, 176(1/4):307-327.
- Siegel, F.R.; Kravitz, J.H. & Galasso, J.J. 2001. Arsenic and mercury contamination in 31 cores taken in 1965, St. Anna Trough, Kara Sea, Arctic Ocean. **Environmental Geology**, 40(4/5):528-542.
- SMME / Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. 1998. **Virtual atlas of opaque and ore minerals**. Disponível em: <http://www.smenet.org/opaque-ore/ix_t_6.htm> Acesso em: ago. 2004.
- Tessier A.; Campbell, P.G.C. & Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, 51(7):844-850.
- Thompson, M. 1987. Detection limits - confidence and uncertainty. **Analytical Proceedings**, 24: 355-357.
- USDA - U.S. Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. 2000. **The color of soil**. Disponível em: <http://soils.usda.gov/education/resources/k_12/lessons/color> Acesso em: ago. 2004.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. 1995. Method EPA 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: **Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846**. Washington, DC, US EPA.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. 1996. Method EPA 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based sediments. In: **Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846**. Washington, DC, US EPA.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. Office of Water. 1998. **Contaminated sediment**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/OST/cs/manage/coverlet.html>>. Acesso em: jan. 2001.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. Great Lakes National Program Office. Risk assessment and modeling overview document. In: **Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS Program)**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/glnpo/arcs/EPA-905-R93-007/EPA-905-R93-007.html>> Acesso em: abr. 2004.

**5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E PERSPECTIVAS DE ESTUDOS
FUTUROS**

5.1 Discussão dos resultados de acordo com os objetivos propostos

- Levantamento de dados hidrológicos e caracterização dos aspectos sazonais da disponibilidade hídrica na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria

Devido a interrupções nas séries de registro de dados e à inexistência de uma rede mais abrangente de postos de medição, verificou-se uma relativa carência de informações climatológicas e fluviométricas para a bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria. Mesmo assim, a análise da série histórica de medidas de temperatura e precipitação pluviométrica na estação Barragem Rio Branco (1970-2000) e de descargas fluviais na estação Costa do Cadeia (1970-1993) permitiu uma avaliação da típica variabilidade na abundância de água ao longo do ano, no trecho inferior e de maior interesse da área de estudo, bem como a identificação dos meses mais adequados para realizar as coletas de amostras ambientais.

Usualmente, as chuvas na região apresentam-se bem distribuídas ao longo do ano e a evapotranspiração segue uma variação característica - menor no inverno e maior no verão. Esse fato determina a ocorrência de um período de déficit hídrico, entre os meses de dezembro e março, e de outro caracterizado por excedentes de água, que se estende de maio a novembro.

As vazões médias mensais da estação Costa do Cadeia demonstraram tendências similares de flutuação sazonal. Normalmente, as menores descargas ocorrem de dezembro a março, sendo janeiro o mês mais crítico, enquanto as vazões mais elevadas ocorrem entre junho e setembro.

No período de realização das coletas (julho de 1999 a junho de 2000), a avaliação do balanço hídrico mostrou uma irregularidade na distribuição de chuvas, um déficit hídrico superior e um excedente de águas inferior à média da série histórica. A medição das descargas fluviais na estação Costa do Cadeia revelou que a amostragem de outubro de 1999 foi realizada em condições de maior disponibilidade hídrica, enquanto o mês de janeiro de 2000 manteve as condições mais críticas quanto à escassez de água e à fragilidade ambiental frente ao aporte de poluentes. As medições do nível d'água, realizadas semanalmente em três secções fluviais da bacia, durante o período de estudo, mostraram cotas médias mensais mais elevadas no período de julho a novembro e menores entre dezembro e abril, confirmando o comportamento verificado no estudo do balanço hídrico e do regime de vazões. A determinação do nível d'água

permitiu estender a área de avaliação do regime hidrológico para trechos situados a montante da confluência dos rios Cadeia e Feitoria e também possibilitou avaliar a representatividade do período de coleta quanto à disponibilidade hídrica – maior em outubro de 1999 e menor em janeiro de 2000.

O estudo das características fisiográficas da bacia indicou que a área de estudo não deve apresentar grande vulnerabilidade ao impacto de cheias, devido à forma relativamente estreita e alongada, associada a uma regular capacidade da rede de drenagem. As características geomorfológicas, evidenciadas pelo modelo numérico do terreno, mostraram o favorecimento de maiores descargas no rio Cadeia, enquanto uma acumulação de águas poderia ocorrer no trecho inferior do rio Feitoria, justamente na área de maior concentração de curtumes, e também após a confluência dos dois cursos d'água.

- Avaliação do teor de metais pesados nas águas e sedimentos superficiais dos rios Cadeia e Feitoria

Em comparação aos teores tipicamente encontrados em águas fluviais, observaram-se nos rios Cadeia e Feitoria concentrações relativamente elevadas de alumínio, cromo, ferro, manganês e titânio. Por outro lado, os teores de cobre, níquel e zinco não mostraram disparidade em relação às respectivas médias mundiais. O rio Feitoria apresentou as concentrações médias mais elevadas de cromo e manganês, indicando uma maior influência das indústrias de couros e peles, que se concentram em seu trecho inferior.

Com algumas exceções, os resultados das análises de metais pesados demonstraram uma qualidade satisfatória das águas, geralmente em concordância com os padrões previstos para a classe 2, na Resolução CONAMA-357. Em todas as amostras, não se detectaram os metais mais tóxicos contemplados neste estudo, ou seja, cádmio, mercúrio, chumbo e cromo na forma hexavalente. Ainda que a maioria dos resultados obtidos para alumínio e ferro na fração dissolvida tenha ultrapassado os limites estabelecidos na legislação, os valores elevados pareceram expressar as características do ambiente natural.

As águas avaliadas revelaram condições predominantemente oxidantes, próximas da neutralidade e com flutuações de temperatura condizentes com as variações climáticas. Entretanto, a análise de parâmetros físico-químicos complementares

demonstrou um desequilíbrio ambiental na porção inferior do rio Feitoria, com valores de DBO₅, fósforo total e nitrogênio total superiores aos referidos na legislação brasileira para águas de classe 3. O aumento da concentração de cromo, manganês e sódio verificado nesse trecho também foi indicativo de um desvio das condições naturais de qualidade da água.

Nos sedimentos superficiais, as concentrações totais de alumínio, níquel e zinco foram similares aos teores do folhelho médio padrão, enquanto as concentrações de cobre, ferro, manganês e titânio ultrapassaram em duas a três vezes seus respectivos valores de referência. Mesmo que alguns desses metais apresentassem concentrações relativamente elevadas, os resultados refletiram, predominantemente, as condições naturais da área de estudo, marcada pela ação do intemperismo sobre rochas basálticas.

Considerando os diferentes procedimentos empregados para a extração dos metais nas amostras de sedimento, o teor de cádmio manteve-se sempre abaixo do limite de detecção do método analítico. Já a concentração média de cromo total ultrapassou em aproximadamente cinco vezes o teor registrado para o folhelho médio padrão, chegando esta diferença a uma ordem de grandeza no trecho inferior do rio Feitoria (pontos FEI002 e FEI001). No mesmo segmento, a concentração média de mercúrio atingiu o dobro do folhelho médio padrão, ao passo que, nos demais pontos de coleta, permaneceu em torno do mesmo valor de referência.

A análise de parâmetros complementares nos sedimentos também revelou um maior comprometimento ambiental dos pontos FEI002 e FEI001, nos quais foram registrados os menores valores do potencial redox e os valores mais elevados de enxofre e carbono orgânico.

- Avaliação da distribuição espacial e temporal dos elementos selecionados, considerando os pontos de coleta e o período de realização do estudo

Com relação aos parâmetros avaliados, a qualidade das águas mostrou uma clara distribuição temporal e espacial, variando ao longo do ano de coleta de acordo com as flutuações de vazão e também ao longo dos rios Cadeia e Feitoria, com um progressivo aumento da contaminação ambiental, no sentido das nascentes para a foz. O período de menor disponibilidade hídrica (janeiro de 2000) salientou a influência das fontes pontuais de contaminação (curtumes), enquanto o período correspondente à

maior descarga fluvial (outubro de 1999) ressaltou a contribuição de fontes difusas, que parecem ser predominantemente naturais.

Em condições de menores descargas fluviais, identificaram-se as concentrações mais elevadas de cromo, manganês, cobre e níquel nas amostras de água, acompanhando menores teores de oxigênio dissolvido e valores mais altos de condutividade, cálcio, magnésio, sódio e potássio. Considerando essas variáveis, observou-se um decaimento da qualidade ambiental no trecho inferior do rio Feitoria (pontos FEI002 e FEI001), em resposta à operação de um maior número de curtumes e também devido à capacidade relativamente baixa de diluição das águas no local. Após o recebimento das águas do rio Feitoria, ocorreu uma diminuição na qualidade das águas do rio Cadeia, no ponto CAD001.

Mediante aplicação de estatística multivariada ao conjunto de dados referente às amostras de água (testes de hipótese por aleatorização), as estações de coleta FEI002, FEI001 e CAD001 revelaram-se diferentes dos respectivos pontos de referência (FEI004 e CAD006), considerando um nível de significância de 5%. Caso fosse arbitrado um nível de significância igual a 10%, com maior chance de erro no resultado da análise estatística, o ponto CAD002 também poderia ser considerado como distinto em relação ao seu ponto controle (CAD006), provavelmente devido às atividades de curtimento desenvolvidas no município de São José do Hortêncio.

A obtenção de índices estatísticos de qualidade da água por análise fatorial também permitiu a visualização dos locais mais afetados pela atividade de curtumes, sendo o grau de contaminação relativa hierarquicamente estabelecido na seguinte ordem: FEI001 > FEI002 > CAD001 > CAD002. As variáveis destacadas nestes locais apontaram uma contaminação característica por curtumes, com ocorrência de material biodegradável, sólidos em suspensão e dissolvidos, metais pesados (cromo e manganês), além de dureza elevada.

Considerando variáveis representativas de uma contribuição natural (ferro, alumínio e sólidos suspensos), verificaram-se concentrações mais expressivas nas águas durante o período de cheia, possivelmente devido à ressuspensão de sedimentos e ao arraste de materiais sólidos para o leito dos rios.

Independentemente da metodologia empregada na análise de metais pesados (extração parcial, seqüencial ou total), os resultados indicaram que a contaminação dos sedimentos não estava disseminada na área de estudo, mas restrita a cromo e mercúrio no trecho inferior da bacia, especialmente a jusante das cidades de

Ivoti e Lindolfo Collor (pontos de coleta FEI002 e FEI001, respectivamente). Nesta região, além da concentração geográfica dos curtumes, fatores como menor declividade do terreno, menor capacidade de diluição das águas em relação ao rio Cadeia e condições favoráveis à deposição de finos com teores relativamente elevados de enxofre e carbono orgânico podem ter contribuído para um acúmulo de contaminantes nos sedimentos. Considerando o aspecto temporal, não se observou uma degradação da qualidade dos sedimentos ao longo do período avaliado.

A análise de amostras do tecido muscular de peixes de fundo da espécie *Rineloricaria cadeae* mostrou um enriquecimento de mercúrio equivalente a 340% para os exemplares capturados no trecho inferior do rio Feitoria (ponto FEI001), em relação ao respectivo ponto de referência (FEI004). Nos dois locais, as concentrações de cromo situaram-se abaixo do limite de detecção do método analítico. O acúmulo de mercúrio nos peixes coincidiu com a área de maior contaminação dos sedimentos, onde também é favorecido o processo de deposição de materiais com granulometria fina.

- Investigação das fontes potenciais de metais pesados - naturais e antrópicas, através da avaliação de associações entre variáveis e da análise de parâmetros complementares

As análises realizadas em amostras de água, sedimento e peixes possibilitaram o reconhecimento de locais com teores mais elevados de alguns metais, característicos de contribuições antropogênicas. A área de estudo mostrou-se particularmente adequada para uma avaliação do impacto ambiental associado à atividade de curtumes, os quais parecem representar as únicas fontes locais passíveis de uma contribuição relevante para a acumulação de metais pesados.

Considerando as águas, as concentrações de cromo em determinados locais apresentaram disparidade em relação aos pontos de referência (FEI004 e CAD006), assinalando a área mais afetada por atividades de curtumes. O concomitante incremento nas concentrações de manganês indicou que o aporte deste metal também poderia estar vinculado à mesma fonte de contribuição, ainda que parcialmente. O aumento gradual da concentração de cromo ao longo dos rios foi acompanhado por um decréscimo do oxigênio dissolvido e por uma elevação nos valores de condutividade, sólidos totais, sólidos dissolvidos e sódio, igualmente sugerindo a introdução de contaminantes a partir das atividades de curtimento desenvolvidas na região.

Por sua vez, os teores de alumínio e ferro nas águas apresentaram flutuações vinculadas aos pulsos de descargas fluviais e ao conseqüente aumento no transporte de sólidos em suspensão, o que sugere uma origem associada a contribuições difusas de processos de perda de solos. As pequenas variações acima da linha de base observadas para as concentrações de cobre e níquel também indica para estes metais uma origem predominantemente natural.

Quanto aos sedimentos, as concentrações totais de alumínio, níquel e zinco foram similares aos teores do folhelho médio padrão, mostrando uma baixa variabilidade em relação aos pontos de referência na bacia. Ainda que tenham ultrapassado duas a três vezes a concentração do folhelho médio padrão, cobre, ferro, manganês e titânio tiguamente pareceram refletir o *background* geoquímico da área de estudo, fortemente influenciado pela contribuição natural de basaltos. O emprego do esquema de extração seqüencial confirmou uma origem natural preponderante para esses metais, ao revelar sua associação preferencial à fração mais inerte dos sedimentos (com exceção do manganês, que naturalmente apresenta uma alta mobilidade potencial). A aplicação de análise estatística multivariada (análise fatorial) ao conjunto de dados mostrou uma forte correlação entre as variáveis cromo, mercúrio e enxofre, que pode ser atribuída à influência de curtumes. De acordo com o critério proposto por Hakanson (1984), o grau de contaminação dos sedimentos no trecho inferior do rio Feitoria atinge valores consideráveis para cromo e moderados para mercúrio.

Nos sedimentos avaliados predominou a classe textural areia, com algumas variações em função do local de coleta. A análise granulométrica revelou o favorecimento de processos erosivos e a provável exportação de contaminantes ao longo do rio Cadeia, ao passo que no trecho final do rio Feitoria observou-se um ambiente propício à deposição de material particulado fino. Coincidentemente, a região mais favorável ao acúmulo de contaminantes na bacia é justamente a que sofre um maior impacto ambiental, devido à concentração de indústrias do ramo de couros e peles.

Tanto para as águas quanto para os sedimentos, o teor de cádmio situou-se abaixo do limite de detecção do método analítico, indicando uma ocorrência rara do elemento no ambiente em estudo, seja a partir de contribuições naturais ou antropogênicas.

Ainda que a concentração de manganês nas águas apresentasse um gradiente positivo ao longo dos rios estudados, não se verificou um aumento expressivo

de seu teor nos sedimentos correspondentes, provavelmente devido ao seu caráter de alta mobilidade no ambiente aquático.

As concentrações de mercúrio mantiveram-se abaixo do limite de detecção do método analítico para todas as amostras de água superficial. Entretanto, durante a avaliação das amostras de sedimento e peixes coletadas no trecho sob maior influência dos curtumes, observaram-se teores anômalos de mercúrio, em comparação aos pontos controle. Esse fato sugere a ocorrência de um aporte contínuo de baixas quantidades do metal ao corpo d'água, com acúmulo nos depósitos de fundo e possível incorporação aos organismos bentônicos. Também deve ser considerada a possibilidade de ocorrerem eventuais falhas nos processos de tratamento de efluentes industriais, além da disposição indevida de resíduos, que nem sempre são detectadas nas fiscalizações rotineiras do órgão ambiental e no monitoramento da qualidade da água dos rios.

Através de inspeções realizadas no efluente bruto e tratado de curtumes instalados na área de estudo, no período de junho a julho de 2000, foi possível confirmar a contribuição desse ramo industrial para um aumento da quantidade de metais pesados no trecho inferior dos rios Cadeia e Feitoria. Apesar de ocorrer um considerável decréscimo na concentração de cromo após o sistema de tratamento, amostras de efluente final chegaram a apresentar valores em desacordo com o padrão de emissão (500 µg/L). As análises também revelaram que os efluentes de curtumes representam uma fonte potencial de mercúrio. Ainda que os valores de lançamento de mercúrio no corpo receptor estivessem em concordância com o padrão de qualidade estabelecido (<10 µg/L), nos casos em que se detectou o metal no efluente bruto, não houve uma aparente remoção após o sistema de tratamento. Mesmo quando liberados em quantidades relativamente pequenas no ambiente aquático, tanto o cromo quanto o mercúrio tendem a se acumular nos sedimentos e, no último caso, ainda sofrer biomagnificação ao longo da cadeia alimentar.

- Avaliação da mobilidade potencial dos elementos investigados

O fracionamento das amostras de água através de filtração em membrana com porosidade de 0,45 µm auxiliou na identificação dos metais com maior mobilidade potencial no ambiente em estudo. Nas amostras de água avaliadas, sódio, cálcio, magnésio e potássio confirmaram seu potencial mais elevado quanto à exportação no sentido de jusante, pois ocorreram quase totalmente na forma dissolvida. Alguns dos

metais pesados investigados também se mostraram consideravelmente móveis, como zinco, cobre e manganês, com uma fração dissolvida ao redor de 50%, seguidos pelo cromo (39%). Titânio, níquel, ferro e alumínio apresentaram uma parcela dissolvida inferior a 30%, revelando uma maior tendência à retenção nos limites da área de estudo.

Quanto aos sedimentos, a aplicação de extrações parciais e sequenciais demonstrou uma maior mobilidade potencial para o manganês ao longo de todos os pontos de coleta, seguido pelo cromo, nos pontos de amostragem mais afetados pela contribuição dos curtumes (FEI001, FEI002, CAD002 e CAD001). A associação preferencial do cromo à fração oxidável dos sedimentos, revelada pelo esquema de extração sequencial, indicou que o metal poderia permanecer temporariamente pouco móvel no fundo dos rios, provavelmente sob a forma trivalente e ligado à matéria orgânica. Os altos percentuais observados para titânio, níquel, ferro e alumínio na fase residual indicaram a sua baixa disponibilidade ambiental e também caracterizaram uma origem predominantemente natural.

A virtual ausência de cromo nos peixes de fundo avaliados indicou que este elemento não está sofrendo uma remobilização considerável a partir dos sedimentos, de modo a atingir organismos com nível intermediário na cadeia alimentar. Por outro lado, a ocorrência de mercúrio no tecido muscular dos peixes demonstrou condições locais propícias à metilação do metal e ao desenvolvimento de processos de bioacumulação, que podem conduzir a uma biomagnificação na rede trófica.

- Avaliação textural, mineralógica e geoquímica de perfis sedimentares verticais, buscando estimar valores de referência para os metais identificados como críticos na área de estudo

O estudo dos perfis sedimentares coletados no trecho inferior do rio Feitoria (Ponto 1, a jusante de FEI001), no trecho inferior do rio Cadeia (Ponto 2, CAD002) e após a junção dos dois cursos d'água (Ponto 3, a montante de CAD001) revelou que a deposição de partículas ocorreu em condições oxidantes, assinaladas por uma coloração marrom avermelhada das camadas. As características texturais e mineralógicas do perfil coletado no Ponto 2 expressaram as condições de alta energia do rio Cadeia, com predominância de processos erosivos sobre sedimentares.

Os resultados mostraram, em geral, um ambiente em processo de elevado intemperismo, expresso nos perfis sedimentares por uma larga dominância de quartzo

residual, pela ocorrência de minerais relativamente estáveis (caolinita e goethita) e pela ocorrência de óxidos de ferro secundários, formados localizadamente e estabilizados como agregados de tamanho areia fina e muito fina. Os óxidos e hidróxidos amorfos de ferro são muito reativos em sedimentos recentes e podem desempenhar um papel essencial nos processos de adsorção e dessorção de elementos-traço. A disseminação de esmectitas em todas as camadas dos perfis tanto sugeriu o desenvolvimento de processos de alteração menos avançados, como a contribuição de rochas mais antigas. A grande área superficial e o caráter expansivo dos argilominerais do grupo das esmectitas também podem favorecer processos de retenção e liberação de metais nos locais amostrados.

Entre os minerais pesados, destacaram-se nos perfis os compostos de ferro, titânio e magnésio, como magnetita, limonita, ilmenita e biotita. A presença de fibras vegetais desgastadas indicou uma remoção progressiva da cobertura vegetal na região, o que pode ter favorecido o depósito de materiais erodidos em picos de descarga fluvial, bem como o contínuo enriquecimento dos sedimentos em ferro. A maioria dos minerais observados pode ser atribuída a uma contribuição das rochas básicas da Formação Serra Geral e também da Formação Botucatu, que representa uma importante fonte de quartzo com granulometria fina.

Apenas no Ponto 1, a distribuição vertical de cromo e mercúrio apresentou um perfil mais característico, possibilitando uma estimativa de níveis basais no rio Feitoria - 158 mg Cr/kg, 122 µg Hg/kg e 9,7% Fe. Os níveis basais estimados para cromo e ferro corresponderam a praticamente o dobro dos valores de referência do folhelho médio padrão. Os resultados não devem ser considerados como definitivos e não necessariamente representam o *background* geoquímico dos sedimentos do rio Feitoria, mas um referencial de comparação para controle dos curtumes, que constituem as principais fontes pontuais com potencial poluidor na região.

Na metade superior do testemunho do Ponto 1, as concentrações de cromo e mercúrio mantiveram-se praticamente constantes ao longo do tempo, com valores cerca de quatro e duas vezes superiores ao folhelho médio, respectivamente. O teor médio de cromo nesse segmento foi comparável aos valores de intervenção recomendados na Holanda, evidenciando um processo de contaminação por atividade de curtumes que não se restringe apenas ao passado, mas que se estende até a presente data.

A avaliação textural, mineralógica e geoquímica dos perfis estudados evidenciou a influência de fatores naturais e antropogênicos sobre a composição dos sedimentos, destacando-se a geologia local (basaltos da Formação Serra Geral, arenitos da Formação Botucatu e depósitos do Terciário), a geomorfologia (transição entre o Planalto e a Depressão Central) e a atividade de curtumes. O regime hidrológico também foi determinante na distribuição seletiva das partículas, ocorrência de minerais secundários e distribuição dos metais investigados (cromo, mercúrio e ferro). Nos terrenos íngremes da encosta, produtos do intemperismo e da erosão podem ser lavados pela chuva e distribuídos rapidamente pela corrente a consideráveis distâncias, durante eventos de alta descarga fluvial.

- Rastreamento do risco potencial de exposição ecológica e humana aos metais pesados

A primeira análise dos dados obtidos no monitoramento de metais pesados demonstrou uma qualidade relativamente satisfatória das águas coletadas na área de estudo, geralmente em consonância com os limites estabelecidos na legislação brasileira. Alumínio e ferro constituíram a principal exceção, apresentando teores nas águas em desacordo com os padrões de qualidade, mas provavelmente representativos das características do ambiente natural.

Essa avaliação preliminar foi confirmada durante a análise de risco toxicológico não carcinogênico à saúde humana, decorrente da exposição crônica a metais pesados por consumo de água captada na área de estudo. Seguindo procedimentos recomendados pela USEPA, verificou-se um baixo potencial de ocorrência de efeitos adversos, em relação a todos os elementos investigados. Cádmiio, chumbo e mercúrio nem mesmo foram computados na análise de risco, uma vez que ocorreram em concentrações inferiores ao limite de detecção de método analítico, nas amostras de água avaliadas. Por serem naturalmente abundantes na região e não constarem do rol de agentes tóxicos prioritariamente contemplados em estudos de riscos à saúde humana, alumínio e ferro também foram excluídos do processo. Mesmo considerando cenários de extrema exposição humana (ingestão de água não tratada, ocorrência de picos de contaminação das águas, cromo na forma hexavalente), o cálculo dos quocientes de risco revelou valores inferiores à unidade em todos os locais de coleta, de acordo com a seguinte hierarquia de toxicidade potencial: Cr(VI) > Mn > Ni > Zn > Cr(III) > Cu. Os índices de risco cumulativo, que consideram o efeito aditivo

dos metais, também foram inferiores à unidade em todos os pontos de coleta, observando-se, entretanto, valores comparativamente elevados no trecho inferior dos rios Cadeia e Feitoria, principalmente a jusante de Ivoti e Lindolfo Collor.

Ainda que não tenha indicado possibilidade de ocorrência de efeitos nocivos à saúde humana por ingestão de água contaminada com os metais avaliados, a análise de risco revelou um considerável aumento do potencial de toxicidade na área de concentração dos curtumes, em relação às condições de *background* (cerca de 30 vezes nos pontos mais impactados, considerando as condições mais críticas de exposição).

A metodologia adotada na análise de risco foi bastante útil no rastreamento de metais relevantes quanto a potenciais efeitos locais adversos sobre a saúde humana e também para quantificar incrementos no risco toxicológico à saúde humana associado à atividade dos curtumes.

Quanto aos sedimentos superficiais, as concentrações de alumínio, cádmio, cobre, ferro, manganês, níquel, titânio e zinco em geral refletiram as condições normalmente observadas na área de estudo, enquanto cromo e mercúrio apresentaram-se enriquecidos nos locais sob maior impacto da atividade de curtumes. Nos pontos FEI002, FEI001, CAD002 e CAD001, o teor total de cromo chegou a ultrapassar o valor de intervenção adotado na Holanda e o padrão de qualidade dos Estados Unidos que representa as concentrações medianas associadas a efeitos adversos na biota. Nos pontos FEI002, FEI001 e CAD001, a concentração de mercúrio superou o padrão dos Estados Unidos equivalente às concentrações mais baixas que podem causar efeitos adversos na biota, além de atingir no ponto FEI001 um valor próximo ao nível de efeitos prováveis na biota, referido pelo órgão de proteção ambiental canadense. Ainda que devam ser examinadas com cuidado, por envolverem ambientes com características geoquímicas diferenciadas e abordagens variadas na avaliação dos sedimentos, as comparações com valores referenciais de outros países foram bastante úteis, devido à carência de padrões nacionais de qualidade dos sedimentos.

Por outro lado, a aplicação do esquema de extração seqüencial às amostras de sedimento revelou uma associação preferencial do cromo à fase oxidável, nas áreas sob maior influência dos curtumes. Nessa situação, a maior parcela de cromo estaria temporariamente pouco móvel nos sedimentos, provavelmente no estado trivalente e ligada à matéria orgânica. A longo prazo, uma potencial degradação da matéria orgânica poderia resultar na mobilização do metal para a coluna d'água. A curto prazo, episódios de chuvas intensas e alterações nas condições hidrodinâmicas dos rios

poderiam causar a ressuspensão e oxidação dos sedimentos, com conseqüente disponibilização do cromo. Ainda que dificilmente ocorra nas condições usualmente observadas no ambiente fluvial, não deve ser descartada a possibilidade de conversão do cromo antropogênico à forma hexavalente, extremamente tóxica e com maior mobilidade potencial no meio aquático.

Os teores de cromo observados nos sedimentos seriam suficientes para incluir o trecho inferior da área de estudo na relação de ambientes degradados do Estado que devem ser prioritariamente submetidos a processos de recuperação. Com referência ao mercúrio, os valores obtidos no mesmo local despertam preocupação quanto a uma possível biomagnificação através da cadeia alimentar aquática. Entretanto, uma confirmação desse processo deve envolver o desenvolvimento de novos estudos com a biota local. Mesmo que as descargas de efluentes estejam de acordo ou próximas dos padrões de qualidade exigidos pela legislação estadual e que as águas fluviais se apresentem em um patamar de qualidade relativamente satisfatório, os resultados parecem indicar que a capacidade suporte do meio como um todo está sendo esgotada, em função do lançamento contínuo de alguns metais pesados.

Com relação aos metais identificados como críticos na área de estudo, a análise do tecido muscular de peixes de fundo, coletados no segmento inferior do rio Feitoria, revelou teores de cromo abaixo do limite de detecção do método analítico ($<0,040 \mu\text{g/g}$), além de um teor médio de mercúrio equivalente a $0,222 \mu\text{g/g}$. Embora não se encontrassem evidências da acumulação de cromo no tecido dos peixes investigados, as elevadas concentrações do metal verificadas nos sedimentos do mesmo trecho indicam a possibilidade de ocorrência de outros efeitos prejudiciais à biota, principalmente para os organismos de fundo. Ainda que a concentração de mercúrio nos peixes estivesse abaixo do padrão de qualidade alimentar previsto na legislação brasileira e pela Organização Mundial da Saúde ($0,500 \mu\text{g/g}$), observou-se um incremento expressivo em relação ao ponto de referência (FEI004), selecionado para comparação de resultados. Dessa forma, a espécie de peixe avaliada demonstrou ser bastante sensível para detectar a perda de qualidade ambiental decorrente da introdução de mercúrio no ambiente fluvial em estudo, a partir da atividade de fontes antropogênicas.

Os resultados das análises de peixes permitiram estimar a taxa máxima de ingestão diária de filé, que estaria potencialmente isenta de efeitos tóxicos crônicos não carcinogênicos impostos à saúde humana pelo mercúrio. No ponto controle

(FEI004), um ser humano adulto poderia ingerir durante todo o período de vida uma quantidade diária de 140 g do peixe avaliado. Caso a captura ocorresse na região mais impactada pela atividade de curtumes, o consumo deveria ser restrito a 32 g/dia. Os dados indicaram que eventuais atividades de pesca desenvolvidas no trecho inferior do rio Feitoria poderiam resultar em um incremento do risco de exposição humana ao mercúrio. Além dos seres humanos, organismos piscívoros, como peixes, pássaros e mamíferos também poderiam estar sujeitos aos efeitos prejudiciais do mercúrio, devido ao seu potencial de biomagnificação na cadeia alimentar. Os resultados dessa análise exploratória de risco poderão futuramente subsidiar o estabelecimento de padrões de qualidade das águas e sedimentos, ou seja, de concentrações que não devem ser ultrapassadas em compartimentos abióticos, nas condições locais específicas, de modo a evitar efeitos prejudiciais diretos ou indiretos à saúde ambiental e humana.

Além de constituir uma medida direta da biodisponibilidade de metais, a avaliação dos peixes demonstrou que o mercúrio acumulado nos sedimentos provavelmente possa ser metilado e transferido para os organismos aquáticos, nas condições do ambiente avaliado. Uma vez liberado no meio aquático, o metilmercúrio pode permanecer em circulação entre a água, o sedimento e a biota, até mesmo por centenas de anos, antes de deixar o sistema ou de ser finalmente soterrado. Devido aos danos neurotóxicos irreversíveis causados pelo metilmercúrio, verifica-se a necessidade de estudar a adoção de medidas preventivas e corretivas em relação aos locais contaminados, de modo a evitar a ocorrência de graves danos ao meio ambiente e à saúde humana.

- Expressão dos resultados de forma sintética para representação em mapa da área de estudo

Como resultado da aplicação de análise fatorial durante a análise estatística dos dados, foi possível hierarquizar os pontos de coleta de acordo com escalas de contaminação relativa das águas e dos sedimentos, passíveis de representação gráfica em mapa-síntese do diagnóstico ambiental.

Considerando as variáveis avaliadas nas águas, obtiveram-se quatro categorias de contaminação, observando-se uma degradação gradual da qualidade ambiental ao longo dos rios Cadeia e Feitoria. Os locais de coleta CAD006, CAD005 e FEI004 apresentaram a melhor qualidade relativa das águas (categoria 1), podendo ser

tomados como referenciais para comparação de resultados em seus respectivos rios. Os pontos CAD004, CAD003 e FEI003 demonstraram uma qualidade intermediária superior (categoria 2), enquanto o ponto CAD002 apresentou uma qualidade intermediária relativamente inferior (categoria 3). Os pontos FEI002, FEI001 e CAD001 obtiveram a pior classificação (categoria 4), equivalente ao maior grau de contaminação das águas entre os locais amostrados.

Por outro lado, obtiveram-se apenas três classes de contaminação para os sedimentos superficiais, nos quais se registraram alterações de qualidade mais abruptas ao longo dos rios. Os trechos CAD006-CAD003 e FEI004-FEI003 mostraram uma melhor qualidade do material depositado (categoria 1), enquanto os pontos CAD002 e CAD001 foram incluídos em uma faixa intermediária (categoria 2). Os pontos FEI002 e FEI001 obtiveram a pior classificação (categoria 3), por estarem situados a jusante da área de concentração dos curtumes, em locais que favorecem a sedimentação de material particulado fino.

Em comparação aos sedimentos, as águas avaliadas parecem constituir um vetor mais eficiente para a transferência de contaminantes do rio Feitoria (pontos FEI002 e FEI001) para a região da foz do rio Cadeia (CAD001). No caso dos sedimentos, a contaminação mais intensa permaneceu restrita ao trecho final do rio Feitoria. A contaminação verificada nos sedimentos pode ocasionar efeitos adversos à vida aquática e também prejuízos às atividades de recreação em balneários situados a jusante da área mais impactada por curtumes.

Quanto aos peixes de fundo capturados no trecho inferior do rio Feitoria, a representação gráfica da contaminação pôde ser expressa através do fator de enriquecimento. Em relação ao ponto controle FEI004, o cromo apresentou um enriquecimento nulo no tecido dos peixes, enquanto para mercúrio verificou-se um aumento relativo de 3,4 vezes.

Os dados obtidos para os compartimentos ambientais avaliados – água, sedimento e biota, evidenciaram um desequilíbrio ambiental no trecho inferior do rio Feitoria, mais afetado pela proximidade dos curtumes. Uma contaminação em menor grau foi também observada no trecho final do rio Cadeia, a jusante do município de São José do Hortêncio e também após a entrada das águas do rio Feitoria.

A visualização espacial dos resultados facilitou a interpretação e o reconhecimento da associação existente entre os conjuntos de dados obtidos, permitindo uma melhor avaliação do grau e da extensão da contaminação ambiental. A aplicação de

análise fatorial para determinação de um índice de contaminação da água não apenas destacou a contaminação relativa entre os pontos de coleta, mas também delimitou a área de maior influência dos curtumes. A representação dos índices em mapa da bacia hidrográfica representa uma ferramenta simples e de fácil entendimento para divulgação dos resultados ao público em geral, podendo subsidiar uma futura tomada de decisões sobre prioridades na recuperação de áreas degradadas no Estado do Rio Grande do Sul.

O mapeamento das informações referentes aos parâmetros físicos e químicos analisados nos diferentes compartimentos ambientais permitirá ainda uma futura sobreposição a dados toxicológicos e biológicos concomitantemente obtidos. A combinação de diversas linhas de evidências possibilitará a elaboração de um diagnóstico mais abrangente da área de estudo, de modo a avaliar os efeitos das misturas complexas de contaminantes que ocorrem no ambiente fluvial investigado.

5.2 Considerações finais e perspectivas de futuros estudos

Ao final do estudo, pode-se destacar a importância da escala temporal e espacial na geração dos dados ambientais. Muitas vezes, os monitoramentos ambientais acabam por contemplar apenas a avaliação da qualidade das águas em cursos de maior porte, deixando de considerar a contaminação localizada de contribuintes que estão sob impacto mais direto e constante do lançamento de despejos industriais, como é o caso de segmentos dos rios Cadeia e Feitoria.

Mesmo que ocorra um controle das quantidades de metais pesados liberadas no meio ambiente, danos irreversíveis ao *habitat* aquático podem se manifestar nas condições particulares de determinados locais, ao passo que, no sistema maior, os efeitos prejudiciais serão revelados apenas a longo prazo.

Embora as águas superficiais possam, em grande parte, atender aos padrões de qualidade legais, efeitos tóxicos imperceptíveis em monitoramentos de rotina podem ocorrer no sistema fluvial como um todo. O acúmulo progressivo de metais pesados nos sedimentos pode exercer um impacto adverso diretamente sobre a fauna de fundo e também indiretamente, à medida que esses agentes tóxicos se movem através da cadeia alimentar.

Como forma de prevenir um maior impacto ambiental futuro na bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria, observa-se a importância de manter a área sob

monitoramento, de intensificar a fiscalização sobre as fontes industriais e de estudar possíveis medidas para recuperar as áreas identificadas como críticas.

As informações levantadas no presente estudo indicam perspectivas para o desenvolvimento de novas atividades de pesquisas, que tanto poderão contemplar a bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria, como poderão ser aplicadas em outras áreas do Estado do Rio Grande do Sul:

- Avaliação do fluxo de metais pesados entre secções fluviais, com diferenciação das componentes natural e antrópica, através do uso da assinatura geoquímica de fontes naturais (elemento traçador), conforme metodologia referida por Bidone *et al.* (2000).

- Diagnóstico de uma eventual contaminação por arsênio em áreas sob influência de curtumes, devido à possibilidade de um uso pretérito de compostos arseniacais em processos de conservação e depilação de peles.

- Avaliação de uma possível bioacumulação dos metais identificados como críticos na área de influência dos curtumes (cromo e mercúrio), considerando organismos de diferentes níveis na rede trófica.

- Aplicação de esquema de extração seqüencial para avaliação da distribuição de mercúrio nas diferentes fases geoquímicas dos sedimentos.

- Estudo sobre o papel do enxofre em possíveis processos de retenção e mobilização do mercúrio, a partir dos sedimentos contaminados.

- Avaliação do papel do ferro como potencial suporte geoquímico de metais pesados na fração granulométrica 63 - 250 μm dos sedimentos coletados na área de estudo.

- Emprego de uma abordagem integrada e hierárquica para uma avaliação mais abrangente da qualidade dos sedimentos fluviais (Mozeto *et al.*, 2006), visando sua classificação com base em dados físicos, químicos, ecotoxicológicos e biológicos, bem como a identificação de riscos e a elaboração de propostas de remediação para os problemas observados.

- Avaliação do risco agregado à saúde humana nos limites da área de estudo, considerando a combinação de diferentes rotas potenciais de exposição pela vias oral e de absorção dermal, além do efeito aditivo dos metais investigados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR9898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Procedimento. Rio de Janeiro, 1987.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR13809**: Água: Tratamento preliminar de amostras para determinação de metais. Método da espectrometria de absorção atômica/emissão em chama. Rio de Janeiro, 1997.
- AGEMIAN, H.; CHAU, A.S.J. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *Analyst*, v.101, p.761-767, 1976.
- ANA – Agência Nacional de Águas. **Sistema de Informações Hidrológicas**. Disponível em: <<http://hidroweb/ana.gov.br>> Acesso em: mar 2003.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, Brasil. **Portaria 685 de 27 de agosto de 1998**. Publicada no Diário Oficial da União em 24 de setembro de 1998. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm> Acesso em: set 2005.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18.ed. Washington DC: APHA, 1992.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19.ed. Washington DC: APHA, 1995.
- ARAVINDHAM, R.; MADHAM, B.; RAO, J.R. *et al.* Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach for chrome recovery and reuse. *Environment Science Technology*, v.38, p.300-306, 2004.
- ARMIENTA, M.A.; RODRÍGUEZ, R.; CENICEROS, N. *et al.* Distribution, origin and fate of chromium in soils in Guanajuato, Mexico. *Environmental Pollution*, v.91, n.3, p.391-397, 1996.
- ARMIENTA, M.; MORTON, O.; RODRÍGUEZ, R. *et al.* Chromium in a tannery wastewater irrigated area, León Valley, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.66, p.189-195, 2001.
- ASTM – American Society for Testing Materials. **Standard test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high temperature tube furnace combustion methods (ASTM-D 4239-94)**, Filadélfia, v.5, n.5, p.363-375, 1995.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile information sheet**, 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>>. Acesso em: out 2005.

- BAISCH, P. *Les oligo-elements metalliques du systeme fluvio-lagunaire dos Patos (Brésil): flux et devenir*. Bordeaux: L'Université de Bordeaux I, 1994. Tese (Doutorado em Geologia Marinha), L'Université de Bordeaux I, 1994. 358p.
- BARRELLA, W.; PETRERE JR, M.; SMITH, W.S. *et al.* As relações entre as matas ciliares, os rios e os peixes. In: RODRIGUES, R.R.; LEITÃO, H.F. (editores). *Matas ciliares: conservação e recuperação*. São Paulo: EDUSP/FAPESP, 2000. p.187-206. cap.12.
- BENOIT, J.M.; GILMOUR, C.C.; MASON, R.P. The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environmental Science and Technology*, v.35, p.127-132, 2001.
- BERGAMASCHI, H.; GUADAGNIN, M.R.; CARDOSO, L.S. *et al.* *Clima da estação experimental da UFRGS (e região de abrangência)*. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS, 2003. 78 p.
- BERTONI, J.C.; TUCCI, C.E.M. Precipitação. In: TUCCI, E.M (organizador). *Hidrologia: ciência e aplicação*. 2.ed. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS, 2001. p.177-241. cap.5.
- BIDONE, E.D.; CASTILHOS, Z.C.; GUERRA, T. Integração dos estudos através de uma abordagem (socio)econômico-ambiental. In: CENTRO DE ECOLOGIA/UFRGS. *Carvão e meio ambiente*. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS, 2000. p.271-439. cap.10. Parte II – Interações Regionais.
- BINOTTO, R.B. *Avaliação do grau de contaminação das águas subterrâneas em áreas de influência de resíduos do processamento de carvão, Charqueadas-São Jerônimo*. Porto Alegre: UFRGS, 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica dos Materiais e de Minas/PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997. 184p.
- BOUMANS, P.W.J.M. Detection limits and spectral interferences in atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.66, n.8, 459-467, 1994.
- BOWEN, H.J.M. *Environmental chemistry of the elements*. London: Academic Press, 1979. 333p.
- BRALOWER, T.J.; PREMOLI SILVA, I.; MALONE, M.J. *et al.* Lithostratigraphy. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, v.198, c.10, 2002. Disponível em: <http://www-odp.tamu.edu/publications/198_IR/chap_10/c10_4.htm> Acesso em: ago 2004.
- BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London: Mineralogical Society, 1980. 495p.
- CALMANO, W.; FÖRSTNER, U.; KERSTEN, M. Metal associations in anoxic sediments and changes following upland disposal. *Toxicological and Environmental Chemistry*, v.12, 313-312, 1986.

- CARRÉ, M.C.; VULLIERMET, A.; VULLIERMET, B. *Tannerie et environnement*. Lion: Centre Technique du Cuir, 1994. 412p.
- CARVALHO, C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E. *et al.* Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River, RJ, Brazil. *Environmental Geology*, v.37, p.297-302, 1999.
- CASTILHOS, Z.C.; BIDONE, E.D.; LACERDA, L.D. Increase of the background human exposure to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós river region, Pará State, Amazon. *Bulletim of Environment Contamination and Toxicology*, v.61, p.202-209, 1998.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Guia Técnico de Coleta de Amostras de Água*. São Paulo: CETESB, 1977. 257p.
- CHAPMAN, G.A. Establishing sediment criteria for chemicals – regulatory perspective. In: DICKSON, K.L.; MAKI, A.W.; BRUNGS, W.A. *Fate and effects of sediment-bound chemicals in aquatic systems*. Oxford: Pergamon, 1987. p.355-377. c.23.
- CHESTER, R.; VOUTSINO, F.G. The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v.12, n.3, p.84-91, 1981.
- CHEVALIER, P. Aquisição e processamento de dados. In: TUCCI, E.M (organizador). *Hidrologia: ciência e aplicação*. 2.ed. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS, 2001. p.486-525. cap.13.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*, Brasília, 18 de março de 2005, p.59-60.
- CPRM/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM - Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais/Projeto Pró-Guaíba/Fundação Estadual de Proteção Ambiental. *Mapeamento geológico integrado da bacia hidrográfica do Guaíba*: escala 1: 250.000. Porto Alegre: Secretaria da Coordenação e Planejamento Pró-Guaíba, 1998.
- CUNHA, G.R. Balanço hídrico climático. In: BERGAMASCHI, H. *et al.* *Agrometeorologia aplicada à irrigação*. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS, 1992. p.63-84. cap.5.
- DAVIDSON, C.; WILSON, L.E.; URE, A.M. Effect of sample preparation on the operational speciation of cadmium and lead in a freshwater sediment. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.363, p.134-136, 1999.
- DE GROOT, A.J.; ALLERSMA, E. Field observations on the transport of heavy metals in sediments. In: KRENKEL, P.A. *Heavy metals in the aquatic environment*. New York: Pergamon Press, 1975. p.85-101.
- DE GROOT, A.J.; ZSCHUPPE, K.H.; SALOMONS, W. Standardization methods of analysis for heavy metals in sediments. *Hydrobiologia*, v.92, p.689-695, 1982.

- ECOLOGY/ Washington State Department of Ecology. 1997. *Developing health-based sediment quality criteria for cleanup sites: a case study report*. Ecology publication n.97-114. Olympia, Washington. 117p.
- ELY, A. *Desenvolvimento sustentado e meio ambiente: uma abordagem holística e integrada da política, da natureza e da sociedade. Rumo à sociedade do futuro: filosofia, moral e ética*. Porto Alegre: FEPLAM, 1992. v.1.
- ENVIRONMENT CANADA. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*, 2003. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/Pdf/sedimentsummarytable.htm>> Acesso em: out 2005.
- ESTEVES, F. de A. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 1988. 575p.
- FACHEL, J.M.G. *Análise fatorial*. São Paulo: USP, 1976. Dissertação (Mestrado em Estatística), Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo, 1976. 81p.
- FEPAM/FINEP, VARGAS, V.M.F. (coord.). *Métodos analíticos de avaliação toxicológica para controle da qualidade ambiental*. Porto Alegre: FEPAM, 1997. Relatório de Projeto PADCT/CIAMB.
- FEPAM/FINEP, VARGAS, V.M.F. (coord.). *Estratégias Ecotoxicológicas de Avaliação de Risco*. Porto Alegre: FEPAM, 2003. Relatório de Projeto PADCT/CIAMB.
- FIEDLER, H.D.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R. *et al.* Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst*, v.119, p.1109-1114, 1994.
- FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. *Environmental Technology Letters*, v.5, p.567-575, 1984.
- FLORIAN, D.; BARNES, R.M.; KNAPP, G. Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.363, p.558-565, 1998.
- FONTANA, D.C. Determinação da evapotranspiração. In: BERGAMASCHI, H. *et al.* *Agrometeorologia aplicada à irrigação*. Porto Alegre: Ed. da Universidade/ UFRGS, 1992. p.48-62. cap.4.
- FORMOSO, M.L.L. Difratometria de raios X. In: GOMES, C.B. *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. São Paulo: Edgar Blücher, 1984. p.1-43. cap.I.
- FÖRSTNER, U.; WITTMAN, G.T.W. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1981. 486p.

- FÖRSTNER, U.; SCHOER, J. Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. In: IAEA-TECDOC-302. *Sediments and pollution in waterways*. Vienna: IAEA, 1984. p.137-158.
- FÖRSTNER, U. Contaminated sediments. In: BHATTACHARJI, S. *et al. Lecture notes in earth sciences*. Berlin: Springer-Verlag, 1989. p.1-157. v.21.
- GUERRA, T. *Estudo da contaminação hidrogeoquímica fluvial e sua inserção na avaliação econômico-ambiental da mineração de carvão na região do Baixo Jacuí, Rio Grande do Sul, Brasil*. Niterói: UFF, 2000. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental), Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, 2000.
- GULMINI, M.; OSTACOLI, G.; ZELANO, V. Comparison between microwave and conventional heating procedures in Tessier's extraction of calcium, copper, iron and manganese in a lagoon sediment. *Analyst*, v.119, p.2075-2085, 1994.
- GURRIERI, J.T. Distribution of metals in water and sediment and effects on aquatic biota in the upper Stillwater River basin, Montana. *Journal of Geochemical Exploration*, v.64, p.83-100, 1998.
- HAASE, J.; KRIEGER, J.A.; POSSOLI, S. Estudo da viabilidade de uso da técnica de análise fatorial como instrumento na interpretação da qualidade da água da bacia hidrográfica do Guaíba, RS, Brasil. *Ciência e Cultura*, v.41, p.576-582, 1989.
- HAASE, J.; POSSOLI, S. Estudo da utilização da técnica de análise fatorial na elaboração de um índice de qualidade da água: comparação entre dois regimes hidrológicos diferentes, RS. *Acta Limnológica Brasiliensis*, v.6, p.245-255, 1993.
- HAASE, J.; STRINGHINI, M.H.; SILVA, M.L.B.C.; RODRIGUES, M.L.K. *et al.* Qualidade das águas superficiais do Litoral Norte e Médio do Rio Grande do Sul. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003, Joinville, Brasil. *Anais*. Florianópolis: ABES, 2003. Secção VI-049.
- HAKANSON, L. Aquatic contamination and ecological risk: an attempt to a conceptual framework. *Water Research*, v.18, n.9, p.1107-1118, 1984.
- HART, B.T.; HINES, T. Trace elements in rivers. In: SALBU, B.; STEINNES, E. *Trace elements in natural waters*. Boca Raton: CRC Press, 1995. p.203-221. cap.9.
- HATJE, V. *Caracterização por metais pesados no rio dos Sinos – RS*: uma abordagem dinâmica a partir de balanços de massa. Niterói: UFF, 1996. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental), Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, 1996. 101p.
- JORDÃO, C.P.; PEREIRA, J.L.; JHAM, G.N. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. *The Science of the Total Environment*, v.207, p.1-11, 1997.

- KANAN, K.; SMITH, R.G.; LEE, R.F. *et al.* Distribution of total methyl mercury in water, sediment, and fish from South Florida Estuaries. *Archives of Environment Contamination Toxicology*, v.34, p.109-118, 1998.
- KHEBOYAN, C.; BAUER, C.F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Analytical Chemistry*, v.59, p.1417-1423, 1987.
- KIMBROUGH, D.E.; WAKAKUA, J.R. Acid digestion for sediments, sludges, soils, and solid wastes. A proposed alternative to EPA SW 846 Method 3050. *Environmental Science and Technology*, v.23, p.898-900, 1989.
- KISHI, R.T.; LUCCA, S.J. Índices de qualidade da água aplicados à Lagoa Negra/RS. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1991, Porto Alegre, Brasil. *Anais*. Porto Alegre: ABES, 1991. p.120-131.
- KRIEGER, E.I.F. *Avaliação da contaminação das águas subterrâneas na área de influência da Usina de Tratamento de Resíduos S/A – UTRESA, em Estância Velha (RS)*. Porto Alegre: UFRGS, 2000. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. 142p.
- LANNA, A.E. Elementos de estatística e probabilidades. In: TUCCI, E.M (organizador). *Hidrologia – ciência e aplicação*. 2.ed. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS, 2001. p.79-176. cap.4.
- LAYBAUER, L. *Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas do Camaquã, RS*. Porto Alegre: UFRGS, 1995. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 164p.
- LAYBAUER, L. *Diagnóstico ambiental de ecossistemas aquáticos usando elementos-traço no sedimento*. Porto Alegre: UFRGS, 1996. Monografia (Qualificação ao Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999. 57p.
- LECHLER, P.J.; MILLER, J.R.; LACERDA, L.D. *et al.* Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *The Science of the Total Environment*, v.260, p.87-96, 2000.
- LECKIE, J.O. Adsorption and transformation of trace element species at sediment/water interfaces. In: BERNHARD, M.; BRINCKMAN, F.E.; SADLER, P.J (editores). *The importance of chemical “speciation” in environmental processes*. Heidelberg: Springer Verlag, 1986. p.237-254.
- LIVENS, F.R. Chemical reactions of metals with humic material. *Environmental Pollution*, v.70, p.183-208, 1991.

- LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; SAHUQUILLO, A.; FIEDLER, H.D. *et al.* CRM 601, a stable material for its extractable content of heavy metals. *Analyst*, v.123, p.1675-1677, 1998.
- LUBIANCA, J.M.; IRANÇO, F.A.; SOUZA, G.D. *et al.* Micronucleus frequency in fish - *Rineloricaria cadeae* - from Feitoria Stream (Dois Irmãos, RS) influenced by tannery effluents. *Genetics and Molecular Biology*, v.26, n.2, p.146. In: IV International Conference on Environmental Mutagens in Human Population e VI Congresso de Sociedade Brasileira de Mutagênese, Carcinogênese e Teratogênese Ambiental, 2003, Florianópolis, Brasil. Suplemento Junho de 2003. Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira de Genética, 2003.
- MALM, O. *Estudo da poluição ambiental por metais pesados no sistema rio Paraíba do Sul - rio Guandu (RPS-RG) através da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos*. Rio de Janeiro: UFRJ, 1986. Dissertação (Mestrado em Biofísica), Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1986. 152p.
- MALO, B.A. Partial extraction of metals from aquatic sediments. *Environmental Science Technology*, v.11, n.3, p.277-282, 1977.
- MARTINS, L.R. Uso do separador magnético no estudo dos minerais pesados. *Boletim Paranaense de Geografia*, p.311-322, 1964.
- MEGUELATI, N.; ROBBE, D.; MARCHANDISE, P. *et al.* A new chemical extraction procedure in a fraction of heavy metals in sediments. In: International Conference of Heavy Metals in the Environment, 1983, Heidelberg. *Proceedings*. 1983. v.2, p.1090-1093.
- MENDONÇA, A.S. Balanço hídrico. In: *Hidrologia aplicada à gestão de pequenas bacias hidrográficas*. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS, 2001. p.165-169. cap.6.
- METROPLAN/PRÓ-GUAÍBA/FEPAM - Fundação de Planejamento Metropolitano e Regional/Projeto Pró-Guaíba/Fundação Estadual de Proteção Ambiental. *Carta de uso e ocupação do solo da região hidrográfica do Guaíba*. Porto Alegre, 1999. v.1 e 2.
- MILESTONE. *Application notes for microwave digestion*. Milestone Application Lab, 1996, 320p.
- MK QUÍMICA DO BRASIL. Presença de cromo hexavalente em couros. *MK News*, Porto Alegre, n.21, p.7, abr. 2002.
- MOZETO, A.M.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. Esquema de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos (AIHQS). In: MOZETO, A.M.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. *Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006. p.190-221. parte IV, cap.1.

- MUDROCH, A.; AZCUE, J.M. *Aquatic sediment sampling*. Boca Raton: CRC Press, 1995. 219p.
- NADKARNI, R.A. Applications of microwave oven sample dissolution in analysis. *Analytical Chemistry*, v.56, p.2233-2237, 1984.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Chromium*. Washington DC: National Academy of Sciences, 1974. 155p.
- NETHERLANDS / MINISTERIE VAN VOLKSHUISVESTING. *Circular on target values and intervention values for soil remediation*, 2000. Disponível em: <<http://www2.minvrom.nl>> Acesso em: set 2004.
- NRIAGU, J.O. A silent epidemic of environmental poisoning. *Environmental Pollution*, v.50, p.139-161, 1988.
- OLIVERO, J.; SOLANO, B.; ACOSTA, I. Total mercury in muscle of fish from two marshes in Goldfields, Colombia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.61, p.182-187, 1998.
- ORTIZ, L.S. *Avaliação do incremento potencial de risco toxicológico associado às concentrações de metais pesados de origem antrópica nas águas do Rio Caí, RS, Brasil*. Porto Alegre: UFRGS, 1999. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. 111p.
- ORTIZ, L.S. Caracterização física e aspectos antrópicos da bacia hidrográfica do Rio Gravataí, RS. In: FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental. *Diagnóstico da poluição nos sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Gravataí, RS*. Porto Alegre: FEPAM, 2002. p.1-34. cap.1.
- PAUDYN, A.M.; SMITH, R.G. Microwave decomposition of dusts, ashes, and sediments for the determination of elements by ICP-AES. *Canadian Journal of Applied Spectroscopy*, v.37, p.94-99, 1991.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. *Soils and environmental quality*. 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 459p.
- PILLAR, V.D.P.; ORLÓCI, L. On randomization testing in phytocoenology: multifactor comparisons of relevé groups. *Journal of Vegetation Science*, v.7, p.585-592, 1996.
- PRESS, F.; SIEVER, R. *Earth*. 4.ed. New York: W.H. Freeman and Company, 1986. 666p.
- QUEVAUVILLER, PH.; RAURET, G.; MUNTAU, H. *et al.* Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metals contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.349, p.808-814, 1994.
- QUEVAUVILLER, PH.; RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. *et al.* *The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb*

and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure - EUR17554 EN. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, BCR Information, 1996. 59p.

RAMAMOORTHY, S.; RUST, B.R. Heavy metal exchange processes in sediment-water systems. *Environmental Geology*, v.2, n.3, p.165-172, 1978.

RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. *Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications*. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1985, 666p.

RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; SAHUQUILLO, A. *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal Environmental Monitoring*, v.1, p.57-61, 1999.

RODRIGUES, M.L.K. *Diagnóstico da poluição por elementos-traço no sedimento da bacia hidrográfica do rio Caí, RS*. Porto Alegre: UFRGS, 1997. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997. 124p.

RODRIGUES, M.L.K.; RAYA-RODRÍGUEZ, M.T. Statistical factor analysis of heavy metal pollution in the Caí river basin sediments (Brazil). In: II International Symposium on Contaminated Sediments, 2003, Québec. *Transactions*. Québec: LOCAT, J.; GALVEZ-CLOUTIER, R.; CHANEY, R.C.; DEMARS, K. (eds.), 2003. p.394-399.

RODRIGUES, M.L.K.; PILLAR, V.D.P.; RAYA-RODRÍGUEZ, M.T. *et al.* Aplicação de ordenação *bootstrap* na identificação de padrões de distribuição de metais em sedimentos da bacia hidrográfica do rio Caí (RS, Brasil). *Brazilian Journal of Ecology*, v.1-2, p.39-45, 2003-a.

RODRIGUES, M.L.K., PILLAR, V.D.P., RAYA-RODRÍGUEZ, M.T. Randomization tests: a statistical tool to assess heavy metal pollution in Caí river basin sediments (RS, Brazil). In: LOCAT, J.; GALVEZ-CLOUTIER, R.; CHANEY, R. C.; DEMARS, K. (eds.). *Contaminated sediments: characterization, evaluation, mitigation/restoration, and management strategy performance, ASTM STP 1442*. West Conshohocken, PA : ASTM International, 2003-b. p.62-72.

ROISENBERG, A.; VIERO, A.P. O vulcanismo mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. In: HOLZ, M.; DE ROS, L.F (editores). *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: CIGO/UFRGS, 2000. p.335-354.

SALBU, B.; STEINNES, E. State of the art and future trends. In: SALBU, B.; STEINNES, E. *Trace elements in natural waters*. Boca Raton: CRC Press, 1995. p.283-287. cap.12.

SALMAN, S.R.; ABU RUKA' H, Y.R. Multivariate and principal component statistical analysis of contamination in urban and agricultural soils from north Jordan. *Environmental Geology*, v.38, n.3, p.265-270, 1999.

- SCHERER, M.S.S.; FACCINI, U.F.; LAVINA, E.L. Arcabouço estratigráfico do Mesozóico da Bacia do Paraná. In: HOLZ, M.; DE ROS, L.F (editores). *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: CIGO/UFRGS, 2000. p.335-354.
- SCHNEIDER, R.L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E. *et al.* Revisão estratigráfica da bacia do Paraná In: XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia, 1974, Porto Alegre. *Anais*. Porto Alegre, 1974. p.41-67. v.1.
- SCHÜNEMANN, A.M.C.; PAZ, A.M.A.S.; KRIEGER, E.I.F. *et al.* Reciclo dos banhos de calceiro e oxidação dos sulfetos contidos nos efluentes de curtumes. In: XII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1983, Camboriú, Brasil. *Resumos*. Camboriú: ABES, 1983.
- SEKALY, A.R.L.; CHAKRABARTI, C.L.; BACK, M.H. *et al.* Stability of dissolved metals in environmental aqueous samples: Rideau River surface water, rain and snow. *Análitica Chimica Acta*, v.402, p.223-231, 1999.
- SEPLAN/IBGE. *Levantamento de recursos naturais*. Rio de Janeiro: Radambrasil, 1986. v.33. 791p.
- SIANTAR, D.P.; FEINBERG, B.A.; FRIPIAT, J.J. Interaction between organic and inorganic pollutants in the clay interlayer. *Clay and Clay Mineralogy*, v.42, n.2, p.187-196, 1994.
- SILVEIRA, A.L.L. Ciclo hidrológico e bacia hidrográfica. In: TUCCI, C.E.M. (organizador). *Hidrologia: ciência e aplicação*. 2.ed. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS: ABRH, 2001. p.35-51. cap.2.
- SINGH, M. Heavy metal pollution in freshly deposited sediments of the Yamuna River (the Ganges River tributary): a case study from Delhi and Agra urban centres, India. *Environmental Geology*, v.40, n.4, p.664-671, 2000.
- SPANEMBERG, G.S. *Estimativa das concentrações e fluxos de metais pesados de origem antrópica no Rio dos Sinos, RS, como suporte à avaliação de risco toxicológico potencial à saúde humana*. Porto Alegre: UFRGS, 1999. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999. 131p.
- SREEDEVI, P.D. Climatic water balance and droughts of Pageru River Basin, Cuddapah District, Andhra Pradesh. *Environmental Geology*, v.42, p.681-689, 2001.
- SUGUIO, K.; BIGARELLA, J.J. *Ambiente fluvial: ambientes de sedimentação, sua interpretação e importância*. Paraná: Ed. da Universidade Federal do Paraná, Associação de Defesa e Educação Ambiental, 1979. 183p.
- SWEDISH EPA. *Heavy metals*, 2001. Disponível em: <<http://www.internat.naturvardsve.rket.se>> Acesso em: set 2005.

- TAM, N.F.Y.; YAO, M.W.Y. An accurate, simple and novel analytical method for the determination of total organic carbon in sediment. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, v.72, n.2, p.137-150, 1998.
- TACK, F.M.; VERLOO, M.G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v.59, p.225-238, 1995.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BOHNEN, H. *et al. Análises de solos, plantas e outros materiais*. Porto Alegre: Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, UFRGS. 2.ed. 1995. 174p. Boletim Técnico.
- TEIXEIRA, E. C.; FACHEL, J. M. G.; VECCHIO, G. R. *et al.* Proposal of a water quality index for the Baixo Jacuí region, RS, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, v.14, n.2, p.209-217, 2000.
- TEIXEIRA, E. C.; RODRIGUES, M. L. K.; ALVES, M. F. C. *et al.* Study of geochemical distribution of heavy metals in sediments in areas impacted by coal mining. In: LOCAT, J.; GALVEZ-CLOUTIER, R.; CHANEY, R.C.; DEMARS, K. (eds.). *Contaminated sediments: characterization, evaluation, mitigation/restoration, and management strategy performance, ASTM STP 1442*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003. p.72-86.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v.51, n.7, p.844-850, 1979.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. Partitioning of trace metals in sediments: Relationship with bioavailability. *Hydrobiologia*, v.149, p.43-52, 1987.
- THOMAS, R.L.; FRANK, R. Introduction to ecological effects *in situ* sediment contaminants. *Hydrobiologia*, v.149, p.1-4, 1987.
- THOMPSON, M.; WALSH, J.N. *Handbook of inductively coupled plasma spectrometry*. New York: Chapman & Hall, 1989. 316p.
- THOMPSON, M. Detection limits - confidence and uncertainty. *Analytical Proceedings*, v.24, p.355-357, 1987.
- TORRES, J.P.M. *Ocorrência e distribuição de metais pesados no Rio Paraíba, Juiz de Fora, MG*. Rio de Janeiro: UFRJ, 1992. Dissertação (Mestrado em Biofísica), Pós-Graduação em Biofísica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992. 113p.
- TRAVASSOS, M.P. *Gestão em poluição ambiental: caso da poluição por metais pesados no Rio Caí - RS*. Niterói: UFF, 1994. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental), Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, 1994. 207p.
- TSALEV, D.L.; ZAPRIANOV, Z.K. *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice*. U.S.A: CRC Press, 2.v. Conteúdo: v.1.-

- TSALEV, D.L.; ZAPRIANOV, Z.K. Analytical aspects and health significance, 1983. 252p., v.2.- TSALEV, D.L. Determination of individual elements, 1984. 295p.
- TUCCI, C.E.M.; BELTRAME, L.F.S. Evaporação e evapotranspiração. In: TUCCI, C.E.M. (organizador). *Hidrologia: ciência e aplicação*. 2.ed. Porto Alegre: Ed. da Universidade/UFRGS: ABRH, 2001. p.35-51. cap.2.
- TUCCI, C.E.M. *Regionalização de vazões*. Porto Alegre: Ed. da Universidade/ UFRGS, 2002. 256p.
- USDA - U.S. Department of Agriculture. NRCS - Natural Resources Conservation Service. *The color of soil*, 2000. Disponível em: <http://soils.usda.gov/education/resources/k_12/lessons/color> Acesso em: ago 2004.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. Office of Emergency and Remedial Response. *Risk assessment guidance for Superfund: Vol. I - Human Health evaluation manual (part A)*. EPA/540/1-89/002. Washington D.C.: US EPA, 1989.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. *Method EPA 200.7*: Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Cincinnati: US EPA, 1991.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. Method EPA 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. Washington, DC.: US EPA, 1995.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based sediments. In: *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. Washington, DC.: US EPA, 1996.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. *Mercury Report to the Congress*. EPA-452/R-97-003, 1997. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports/volume3.pdf>> Acesso em: ago 2005.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. Office of Water. *Contaminated sediment*, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/OST/cs/manage/coverlet.html>> Acesso em: jan 2001.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. Bioaccumulation Analysis Workgroup. *Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment*: Status and needs. EPA-823-R-00-001. Washington, D.C.: USEPA, 2000. 111p.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. IRIS - Integrated Risk Information System. *IRIS database for risk assessment*, 2004. Disponível em: <<http://www.epa.gov.iris>> Acesso em: ago 2004-a.

- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. Great Lakes National Program Office. Risk assessment and modeling overview document. In: ***Assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS Program)***. Disponível em: <<http://www.epa.gov/glnpo/arcs/EPA-905-R93-007/EPA-905-R93-007.html>> Acesso em: abr 2004-b.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. NSQS - National Sediment Quality Survey. ***Screening values for chemicals evaluated***, 2004. Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/cs/vol1/appdx_d.pdf> Acesso em: set 2004-c.
- USGS – United States Geological Survey. ***Geochemistry of sulfur in the Florida Everglades: 1994 through 1999***, 2004. Disponível em: <<http://sofia.usgs.gov/publications/ofr/01-007/index.html>> Acesso em: nov 2005.
- VALAORAS, G.; GOGLIANO, V.J.; HERMAN, G. Risk assessment methodology applications in Greece: exposure to pesticides and chromium. In: II Conference on Environmental Science and Technology, 1991, Aegean, Greece. ***Proceedings***. Aegean: University of the Aegean, 1991.
- VELDE, B. ***Introduction to clay minerals***. London: Chapman & Hall, 1992. 198p.
- VILLELA, S.M.; MATTOS, A. ***Hidrologia aplicada***. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil., 1979, 245p.
- WALKLEY-BLACK, C.A. Chemical and Microbiological Properties. In: SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. ***Methods of soil analysis***. Madison, 1965. v.2, p.1372-1378. (Agronomy, n.9).
- WASSERMAN, J.C.; QUEIROZ, E.L. The attenuation on concentrations model: a new method for assessing mercury mobility in sediments. ***Química Nova***. v.27, n.1, p.17-21, 2004.

ANEXO A

Dados climatológicos

TABELA 1

Dados brutos de precipitação pluviométrica (mm/mês) na estação climatológica Barragem Rio Branco, no período de 1970 a 2000

DATA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAIO	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
1970	66,4	101,3	130,0	42,9	226,3	171,0	179,6	103,4	22,1	141,3	27,4	103,7
1971	155,6	207,8	197,6	112,5	76,6	162,1	95,0	152,0	58,6	29,6	62,7	114,0
1972	194,6	152,3	176,7	152,0	85,8	201,3	143,0	275,3	208,1	155,8	127,5	54,3
1973	206,5	180,1	69,9	97,5	102,2	100,8	181,8	179,1	130,7	117,1	17,0	213,4
1974	72,1	119,0	133,7	6,9	121,8	154,1	61,1	67,6	59,0	41,9	158,7	117,4
1975	75,7	197,0	118,7	36,8	89,4	118,5	59,1	267,4	164,1	71,4	165,2	95,8
1976	113,2	96,5	193,3	68,9	203,1	125,9	229,0	111,2	126,7	118,1	105,7	117,4
1977	72,2	126,5	147,6	83,8	65,6	153,1	209,5	143,4	96,3	91,8	149,4	176,2
1978	72,2	45,6	147,6	11,9	32,2	106,0	153,2	161,0	81,8	115,2	137,4	126,6
1979	8,8	68,6	87,0	141,9	130,2	72,2	135,1	141,2	91,2	130,3	171,6	166,4
1980	141,6	179,3	110,8	104,2	128,8	58,4	181,4	81,6	82,6	131,0	120,6	172,4
1981	96,4	169,4	33,2	134,6	44,7	202,2	98,6	53,6	214,1	87,9	172,3	87,4
1982	16,6	177,8	36,8	42,2	51,2	376,1	122,4	159,0	180,4	198,0	188,4	98,8
1983	116,3	261,6	136,8	177,0	198,8	175,4	284,0	236,2	77,2	211,0	188,7	
1984	197,6	128,2	169,3	210,2	241,4	354,4		105,8	81,6	169,0	75,2	
1985	62,4	98,6	215,4	107,0	91,6	97,0	138,4	228,6	162,6	48,2	5,0	
1986	59,8	154,5	109,4	188,4	185,4	174,0	77,6	153,6	146,8	207,8	287,0	
1987	190,0	129,0	67,0	212,4	144,8	183,2	215,1	240,3	175,8	154,1	182,5	134,3
1988	208,9	26,2		83,0	51,4	211,8	108,2	35,4	326,3	141,5	103,2	65,5
1989	290,8	16,4		205,9	60,0	111,0	114,8	150,8	179,4	129,9	90,6	43,9
1990	149,2	89,2		216,2	102,6	125,7	53,1	32,0	248,3	332,3	170,7	112,4
1991	62,3	78,2		245,2	44,3	170,6	341,4	126,2	72,7	107,0	59,9	182,1
1992	154,9	122,4	163,4	180,7	151,0	102,0	206,4		183,6	95,3	111,0	40,3
1993	154,1	72,2		60,2	184,4	166,7	264,8	29,1	77,1	146,2	151,8	152,2
1994	86,9	256,4	95,9	199,5	252,2	155,6	192,6	120,3	37,4	222,2	83,5	128,4
1995	42,2	154,5	81,7	84,0	38,2	185,2	183,2	101,8	185,2	59,9	59,2	91,0
1996	286,2	135,6	66,0	88,8		177,4	34,7	198,9	113,6	166,1	124,0	135,3
1997	100,1	51,0	22,9	46,4	65,5	158,8	73,4	145,8	91,4	321,2	175,9	80,4
1998	122,8	152,9		148,5	104,5	77,5	182,2	115,3	141,2	85,3	117,4	99,6
1999		113,0		88,2	105,4	130,0	178,1	88,4	101,1	146,1	99,9	112,6
2000	81,9	203,1	94,0	102,6	44,2	159,6	95,4	104,2	143,2	236,7	140,8	98,0
Média mensal	121,9	131,1	116,9	118,7	114,1	158,6	153,1	136,9	130,0	142,2	123,6	115,5
Média geral	130,3											

Dados disponibilizados pela Superintendência de Portos e Hidrovias (SPH), da Secretaria de Transportes do Estado do Rio Grande do Sul

TABELA 2
Precipitação pluviométrica (mm/mês) na estação Usina Picada, no período de 1970 a 1994

DATA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAIO	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
1970	68,9		169,2	54,5	255,5	209,2	189,0	118,2	26,3	179,2	46,4	111,8
1971		206,5		130,5	94,7	154,2	90,7	202,2	107,0	45,0	82,3	126,0
1972	178,3	153,1	190,4	172,0	73,4	214,9	138,9	259,7	281,1	150,0	134,9	80,1
1973	249,7	183,5	57,5	128,5	137,0	106,0	154,7	204,2	120,4	107,8	49,3	180,6
1974	46,4	163,9	234,8	12,8	145,2	183,2	58,4	57,6	93,8	66,6	123,6	174,0
1975	92,4	256,4	170,5	56,8	75,0	145,2	55,4	273,6	191,6	103,2	103,6	102,5
1976	163,4	121,8	214,4	91,0	233,8	146,0	207,7	102,2	138,6	117,1	108,4	171,4
1977	138,2	233,6	200,6	82,4	64,0	149,4	205,0	176,9	108,8	123,5	145,8	100,6
1978	122,6	33,6	64,0	18,7	43,9	57,8	164,0	132,2	109,8	153,2	154,2	238,2
1979	86,4	73,0	113,8	150,2	131,2	70,4	128,0	136,2	92,6	141,2	154,2	122,3
1980	87,8	229,1	106,4	99,8	132,4	54,9	215,8	116,5	116,0	139,7	138,8	293,9
1981	137,1	253,2	44,0	107,9	40,5	216,8	110,7	84,3	200,9	69,5	153,6	126,6
1982	36,4	83,7	36,0	31,6	44,1	394,8	128,0	168,2	204,4	194,3	222,0	170,0
1983	111,8	286,2	185,6	150,0	198,4	150,2	313,8	262,6	99,0	292,1	136,4	95,0
1984	199,4		94,5	234,3	216,6	419,5	180,4	138,4	74,6	157,2	86,5	145,2
1985	56,0	47,6	144,0	142,8	84,7	107,8	161,6	254,8	125,8	68,3	3,5	134,2
1986	48,0	134,8	156,0	244,6	207,1	117,4	128,5	221,2	134,7	131,0	418,3	115,6
1987	213,7	121,6	61,6	198,9	177,3	198,2	260,2	296,7	186,7	192,1	146,1	138,2
1988	190,8	40,9	26,0	111,1	86,2	209,1	67,3	24,3	391,2	131,0	118,5	77,6
1989	144,2	58,1	111,4	222,4	120,4	123,9	143,4	152,4	201,7	155,8	119,8	61,2
1990	221,6	206,2	150,3	213,7	117,7	212,2	51,2	26,6	255,2	300,6	155,6	129,8
1991	74,7	56,9	128,2	229,6	35,9	161,0	130,4	139,2	73,5	119,6	60,2	171,6
1992	150,5	123,9	156,3	168,4	193,7				131,4	81,9	135,8	58,9
1993	178,6		102,5	63,5	197,4	142,5	277,9	7,5	138,5	128,2	124,8	172,6
1994	67,0	283,6	104,4	178,4	285,4	124,7	207,8	142,2	77,2			
Média mensal	127,7	152,3	125,9	131,8	135,7	169,6	157,0	154,1	147,2	139,5	130,1	137,4
Média geral	142,4											

Dados disponibilizados pela Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE)

TABELA 3
Precipitação pluviométrica (mm/mês) na estação Porto Garibaldi, no período de 1970 a 2001

DATA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAIO	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
1970		97,3	163,0	47,8	181,0	232,0	141,2	111,4	19,0	162,2	37,5	69,8
1971	143,8	144,6	185,8	109,3	94,0	166,8	57,8	170,7	33,6	32,0	38,6	138,6
1972	161,9	122,2	229,4	131,2	135,8	218,6	145,6	262,8	226,0	90,5	124,4	47,6
1973	194,0	197,0	49,4	104,6	93,3	84,0	178,9	174,6	143,0	77,9	17,9	225,8
1974	65,0	118,2	153,7	15,0	118,8	170,7	81,2	96,2	33,5	38,1	108,5	126,1
1975	54,0	106,2	72,3	28,4	82,0	100,8	56,8	279,7	167,9	72,8	90,4	42,8
1976	177,1	80,3	153,4	90,0	154,3	81,7	231,0	96,0	113,6	107,2	109,6	128,0
1977	94,2	165,2	129,3	100,8	54,2	155,9	187,6	149,5	82,2	68,6	167,8	128,6
1978	105,6	35,6	59,2	15,6	26,2	99,3	146,6	137,8	89,6	167,4	185,4	97,8
1979	4,0	63,0	112,2	166,6	142,4	72,8	138	139,6	113,2	101,4	173,2	135,0
1980	91,6	163,8	80,0	96,2	112,8	54,8	233,6	64,0	78,4	95,5	121,9	158,8
1981	137,0	166,4	37,2	89,6	40,4	162,2	103,4	56,2	207,4	64,2	164,0	136,2
1982	39,0	128,6	50,4	22,4	53,4	323,6	147,6	186,2	180,0	223,0	228,0	110,2
1983	76,2	187,4	182,8	144,6	169,6	111,8	282,2	226,4	65,2	178,0	147,8	95,0
1984	163,1	68,4	42,6	237,2	206,2	359,4	207,4	120,4	76,2	120,2	64,0	59,8
1985	57,8	54,0	167,8	122,8	118,2	83,6	130,6	227,6	165,8	51,2	5,7	99,3
1986	55,4	143,6	117,6	151,6	175,4	88,0	120,6	151,0	177,4	155,2	242,2	104,8
1987	110,8	149,4	58,6	165,6	204,0	101,0	251,6	240,8	133,0	165,8	218,8	75,0
1988	160,0	17,6	12,8	95,0	30,0	173,0	47,6	26,2	305,1	140,4	127,0	104,2
1989	287,4	3,8	84,8	178,0	45,0	100,8	114,6	95,0	168,8	56,2	71,6	36,6
1990	51,0	132,6	50,2	146,4	73,2	125,4	66,0	25,0	225,4	266,8	240,2	91,2
1991	77,8	20,0	31,0	262,0	32,0	171,2	186,0	112,6	69,4	91,2	45,2	179,8
1992	120,6	59,7	203,8	175,8	108,0	98,4	205,2	89,4	192,4	62,4	127,8	69,6
1993	129,5	56,0	71,6	23,0	165,2	104,4	260,9	52,2	85,1	123,9	179,2	185,2
1994	86,0	250,6	116,5	145,5	194,0	168,0	186,0	129,0	72,0	265,0	21,0	144,0
1995	108,0	105,0	116,0	83,0	42,8	203,1	312,6	143,0	180,2	87,2	42,8	82,8
1996	352,6	76,0	90,4	58,6	25,0	156,1	30,4	200,4	127,7	166,9	111,4	59,3
1997	198,8	126,9	22,8	55,3	56,2	180,1	102,5	219,8	76,6	253,2	126,8	264,5
1998	174,3	122,4	105,0	114,0	138,8	56,1	138,0	171,6	165,0	82,2	71,9	101,9
1999	58,9	106,3	56,3	179,6	90,2	114,2	141,7	63,6	128,4	137,3	117,7	88,3
2000	68,6	85,2	64,7	141,5	51,0	155,0	125,2	137,4	213,2	231,1	197,3	94,9
2001	161,0	211,5	95,0	247,7	37,9	100,7	204,2	28,1	129,0	150,6	142,7	88,7
Média mensal	121,5	111,4	98,9	117,0	101,6	142,9	155,1	137,0	132,6	127,7	120,9	111,6
Média geral	123,2											

Dados consistidos disponibilizados pela Agência Nacional de Águas (ANA). Código do posto: 87220000.

TABELA 4

Dados de precipitação pluviométrica (mm/mês) na estação climatológica Barragem Rio Branco, no período de 1970 a 2000, consistidos neste estudo

DATA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAIO	JUNHO	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
1970	66,4	101,3	130,0	42,9	226,3	171,0	179,6	103,4	22,1	141,3	27,4	103,7
1971	155,6	207,8	197,6	112,5	76,6	162,1	95,0	152,0	58,6	29,6	62,7	114,0
1972	194,6	152,3	176,7	152,0	85,8	201,3	143,0	275,3	208,1	155,8	127,5	54,3
1973	206,5	180,1	69,9	97,5	102,2	100,8	181,8	179,1	130,7	117,1	17,0	213,4
1974	72,1	119,0	133,7	6,9	121,8	154,1	61,1	67,6	59,0	41,9	158,7	117,4
1975	75,7	197,0	118,7	36,8	89,4	118,5	59,1	267,4	164,1	71,4	165,2	95,8
1976	113,2	96,5	193,3	68,9	203,1	125,9	229,0	111,2	126,7	118,1	105,7	117,4
1977	72,2	126,5	147,6	83,8	65,6	153,1	209,5	143,4	96,3	91,8	149,4	176,2
1978	72,2	45,6	147,6	11,9	32,2	106,0	153,2	161,0	81,8	115,2	137,4	126,6
1979	8,8	68,6	87,0	141,9	130,2	72,2	135,1	141,2	91,2	130,3	171,6	166,4
1980	141,6	179,3	110,8	104,2	128,8	58,4	181,4	81,6	82,6	131,0	120,6	172,4
1981	96,4	169,4	33,2	134,6	44,7	202,2	98,6	53,6	214,1	87,9	172,3	87,4
1982	16,6	177,8	36,8	42,2	51,2	376,1	122,4	159	180,4	198,0	188,4	98,8
1983	116,3	261,6	136,8	177,0	198,8	175,4	284,0	236,2	77,2	211,0	188,7	89,1
1984	197,6	128,2	169,3	210,2	241,4	354,4	192,8	105,8	81,6	169,0	75,2	91,9
1985	62,4	98,6	215,4	107,0	91,6	97,0	138,4	228,6	162,6	48,2	5,0	107,7
1986	59,8	154,5	109,4	188,4	185,4	174,0	77,6	153,6	146,8	207,8	287,0	102,8
1987	190,0	129,0	67,0	212,4	144,8	183,2	215,1	240,3	175,8	154,1	182,5	134,3
1988	208,9	26,2	19,6	83,0	51,4	211,8	108,2	35,4	326,3	141,5	103,2	65,5
1989	290,8	16,4	101,4	205,9	60,0	111,0	114,8	150,8	179,4	129,9	90,6	43,9
1990	149,2	89,2	99,4	216,2	102,6	125,7	53,1	32,0	248,3	332,3	170,7	112,4
1991	62,3	78,2	77,6	245,2	44,3	170,6	154,67	126,2	72,7	107,0	59,9	182,1
1992	154,9	122,4	163,4	180,7	151,0	102,0	206,4	89,4	183,6	95,3	111,0	40,3
1993	154,1	72,2	89,7	60,2	184,4	166,7	264,8	29,1	77,1	146,2	151,8	152,2
1994	86,9	256,4	95,9	199,5	252,2	155,6	192,6	120,3	37,4	222,2	83,5	128,4
1995	42,2	154,5	81,7	84,0	38,2	185,2	183,2	101,8	185,2	59,9	59,2	91,0
1996	286,2	135,6	66,0	88,8	28,0	177,4	34,7	198,9	113,6	166,1	124,0	135,3
1997	100,1	51,0	22,9	46,4	65,5	158,8	73,4	145,8	91,4	321,2	175,9	80,4
1998	122,8	152,9	124,1	148,5	104,5	77,5	182,2	115,3	141,2	85,3	117,4	99,6
1999	59,1	113,0	66,5	88,2	105,4	130,0	178,1	88,4	101,1	146,1	99,9	112,6
2000	81,9	203,1	94	102,6	44,2	159,6	95,4	104,2	143,2	236,7	140,8	98,0
Média mensal	119,9	131,1	109,1	118,7	111,3	158,6	148,3	135,4	131,0	142,2	123,6	113,3
Média geral	128,6											

Dados brutos disponibilizados pela Superintendência de Portos e Hidrovias (SPH), da Secretaria de Transportes do Estado do Rio Grande do Sul

TABELA 5
Dados de temperatura (°C) na estação climatológica Barragem Rio Branco, no período de 1970 a 2000

DATA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAIO	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
1970	26,4	26,8	24,9	22,6	18,3	15,6	15,5	15,6	18,4	19,4	20,9	25,4
1971	27,0	25,6	23,4	19,0	15,5	13,8	15,1	15,6	20,3	20,8	23,2	26,4
1972	24,8	24,0	22,8	19,2	19,4	17,7	15,0	15,6	17,8	18,6	20,8	24,5
1973	25,8	25,4	23,3	21,8	18,0	17,1	15,2	13,2	16,3	16,3	20,2	24,1
1974	25,9	24,8	23,2	19,6	17,7	12,7	15,7	14,7	16,9	18,0	20,5	22,4
1975	24,0	24,7	23,3	19,5	16,5	14,7	13,2	15,9	17,2	18,3	20,8	23,5
1976	25,0	23,8	21,8	18,6	16,4	13,5	14,1	14,6	16,6	19,2	21,6	24,2
1977	26,5	27,7	24,3	19,9	17,0	16,0	17,8	15,6	20,3	22,7	22,9	24,6
1978	26,5	24,8	26,3	18,5	14,9	14,9	16,2	15,4	18,6	21,4	21,3	24,5
1979	24,3	26,0	26,0	19,4	15,3	13,0	14,2	17,1	16,5	20,4	21,3	24,0
1980	24,7	25,8	26,2	22,7	19,5	14,4	13,4	15,3	15,1	19,7	21,6	24,0
1981	25,7	26,4	23,0	20,4	20,8	13,6	14,9	15,5	17,3	19,3	22,9	23,3
1982	24,5	25,6	23,8	20,8	17,5	15,8	15,6	17,3	19,0	19,0	20,8	23,8
1983	27,3	25,7	23,0	21,5	18,5	14,1	13,8	16,6	17,0	21,6	24,0	
1984	26,9	28,0	25,0	20,5	18,4	15,3		14,0	18,0	22,2	23,0	
1985	26,6	26,1	25,5	21,4	16,8	15,9	15,8	16,3	18,8	21,8	25,8	
1986	28,6	26,7	23,8	22,4	18,6	17,4	15,4	17,5	18,9	20,5	22,8	
1987	28,7	26,1	25,7	22,2	15,3	14,0	17,7	15,1	15,9			
1988	27,4	26,9			12,1	13,0	14,2	17,4	17,5	23,2	23,3	26,7
1989	26,9	26,8		21,7	17,7	15,8	13,6	17,1	17,5	20,4	23,5	27,0
1990	27,0	26,5		22,5	17,0	13,7	13,4	16,8	16,4	22,6	24,9	24,6
1991	26,2	25,8		22,0	20,6	16,2	15,1	18,0	19,5	22,6	24,2	26,8
1992	26,5	27,2	25,6	22,2	17,5	17,5	13,1		18,3	21,6	23,3	26,5
1993	27,6	25,9		23,4	18,7	15,0	14,2	16,1	17,7	22,7	24,7	26,0
1994	26,7	25,7	24,8	21,0	20,5	16,3	16,1	16,5	16,3	21,6	25,4	28,0
1995	28,3	25,5	24,6	21,6	17,7	15,6	17,3	18,1	18,2	21,0	25,7	27,0
1996	26,0	25,9	24,9	23,3	21,7	14,1	12,4	17,0	18,2	22,5	25,6	26,0
1997	27,9	26,4	24,4	22,5	18,7	16,4	16,7	18,8	19,2	20,9	23,8	26,8
1998	26,5	25,9		21,5	19,9	15,7	16,7	17,3	18,2	22,1	24,5	25,2
1999		26,2		20,4	18,1	15,3	15,9	17,8	19,3	20,5	23,5	25,7
2000	26,9	26,2	24,8	23,2	18,5	19,0	14,6	16,9	19,2	21,6	23,6	25,2
Média mensal	26,4	26,0	24,4	21,2	17,8	15,3	15,1	16,3	17,9	20,8	23,0	25,2
Média geral	20,8											

Dados disponibilizados pela Superintendência de Portos e Hidrovias (SPH), da Secretaria de Transportes do Estado do Rio Grande do Sul

ANEXO B

Dados hidrológicos da estação fluviométrica Costa do Cadeia (Código 87250000)

GRÁFICO 1

Curvas-chave da estação fluviométrica Costa do Cadeia, no período de 1970 a 1994

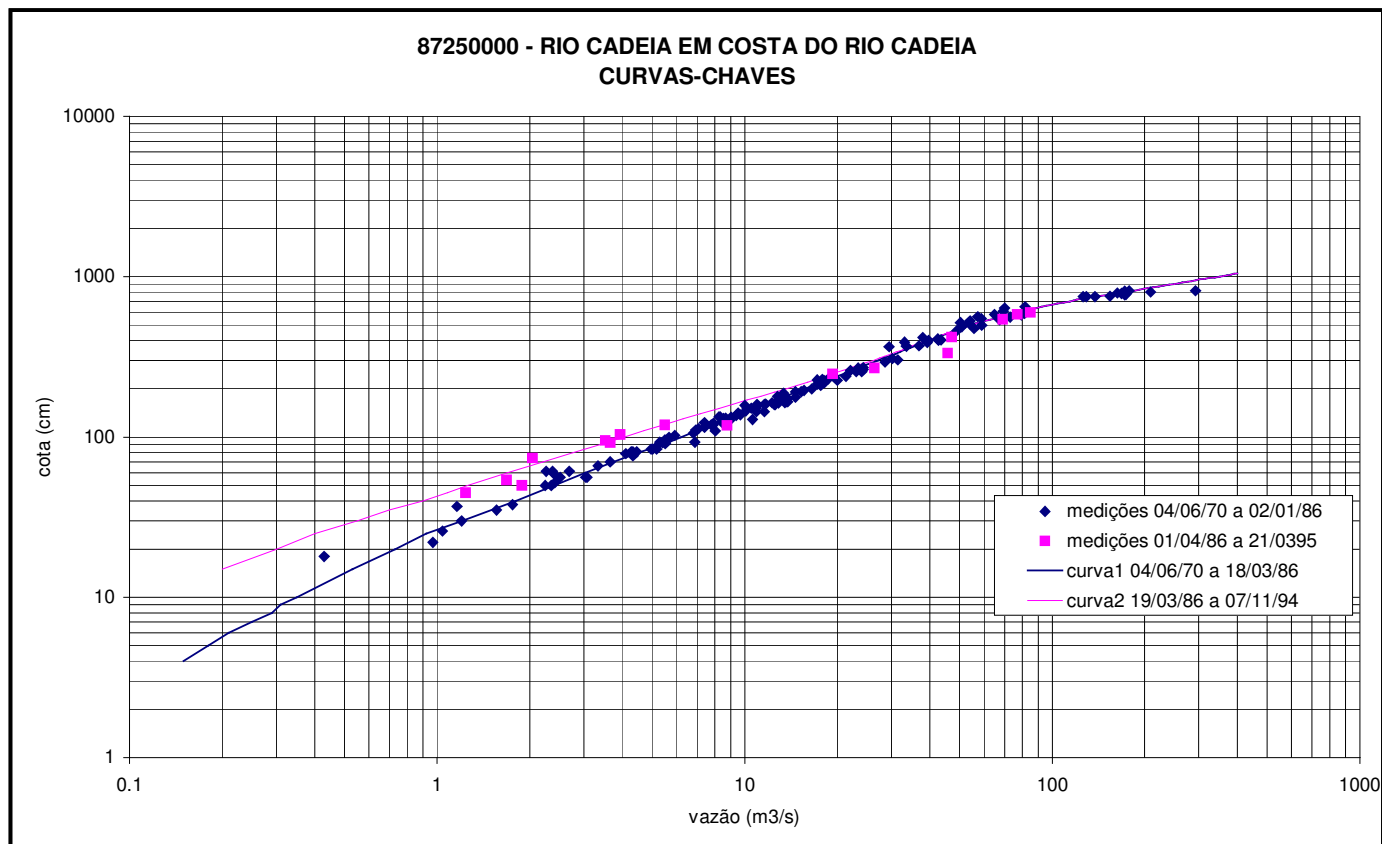


Gráfico disponibilizado pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM)

TABELA 1

Vazões médias mensais (m³/s) observadas na estação fluviométrica Costa do Cadeia, segundo planilha de dados consistidos, fornecida pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM)

ANO	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA ANUAL	MÁX.	DATA	MÍN.	DATA
1970	-	-	-	-	-	-	51,0	18,7	8,62	24,9	6,15	5,58	-	-	-	-	-
1971	6,90	43,1	34,9	13,7	14,0	21,5	22,4	49,7	6,68	3,94	2,49	3,74	18,6	219	15/08	0,350	30/11
1972	14,5	10,2	18,6	33,0	6,49	34,3	48,2	58,4	65,2	17,0	24,2	-	-	-	-	-	-
1973	-	-	-	-	20,6	14,1	32,0	47,7	42,8	9,17	15,6	8,92	-	-	-	-	-
1974	3,33	6,00	17,2	4,47	6,67	37,2	8,64	3,67*	3,56*	2,32*	10,0	17,4	10,0	-	-	1,04	22/01
1975	6,53	21,0	12,2	7,24	6,35	22,0	13,7	48,9	53,9	11,7	13,5	9,36	18,9	346	15/09	2,22	30/04
1976	16,7	6,61*	7,90*	7,44*	17,7*	37,7	43,3	46,0	21,4	8,25	14,3*	10,5	19,9	-	-	-	-
1977	16,7*	18,4*	17,1	16,1*	6,25*	20,5*	34,9*	56,9	12,9*	7,23*	23,5	9,47	20,0	-	-	-	-
1978	-	-	-	-	-	-	-	15,8	18,6	9,87	18,4	22,1	-	-	-	-	-
1979	1,60*	1,10*	1,71*	5,20*	15,3	10,9	21,4	21,6	8,57	20,9	29,3	24,7	13,5	-	-	-	-
1980	5,37	11,6	6,91	5,54	11,5	3,66	23,6	45,1	21,7	20,1	29,3	49,5	19,5	206	03/12	1,45	11/04
1981	4,93	34,9	10,4	3,97	4,24	30,9	16,0	6,32	34,7	14,2	13,9	5,05	15,1	189	09/06	1,74	14/12
1982	2,47	2,31	0,964	0,800	0,855	32,9	27,2	26,6	36,8	39,1	51,6	20,4	20,2	394	29/06	0,570	08/05
1983	6,42	18,4	46,1	13,0	39,7	45,1	82,4	80,6	12,2	45,1	33,4	5,10	35,6	194	02/08	2,16	29/12
1984	18,5	26,0	4,85	23,9	47,9	98,2	61,0	36,1	9,28	26,2	8,56	6,03	30,5	265	20/06	2,34	15/04
1985	2,41	3,96	9,72	20,3	14,1	29,7	30,8	56,7	30,6	8,01*	3,58*	2,84*	17,7	265	13/08	-	-
1986	1,09	1,37	5,39	25,9	20,2	37,1	28,5	43,8	18,6	28,5	49,4	37,8	24,8	212	29/11	0,280	30/01
1987	39,0	12,4	2,42	12,8	27,6	37,7	53,7	77,3	47,1	41,7	23,5	13,1	32,4	236	13/08	0,972	08/04
1988	9,06	10,0	1,40	2,78	7,02	39,9	12,2	3,02	75,0	19,9	16,3	3,89	16,7	294	26/09	0,820	23/03
1989	5,17	5,20	3,94	22,3	25,7	12,2	37,4	13,7	61,5	24,6	12,7	3,30	19,0	168	06/07	0,820	06/01
1990	11,3	15,7	12,4	31,4	17,9	55,0	11,5	3,87	45,2	60,0	26,6	10,3	25,1	240	13/10	1,38	02/12
1991	2,28	1,41	1,56	5,23*	3,39*	15,7*	21,9	20,7	6,60	10,4	4,83	18,9	9,41	157	28/12	0,820	22/02
1992	19,0	21,8	7,91	40,1	23,8	21,1	45,6	36,6	32,8	13,0	14,5	2,66	23,2	174	07/07	1,18	01/12
1993	20,7	11,8	6,45	7,07	14,1	38,1	65,6	6,35	18,9	16,2	-	-	-	-	-	-	-
MÉDIA	10,2	13,5	11,0	14,4	16,0	31,6	34,5	34,3	28,9	20,1	19,4	13,2	20,5				

Os valores marcados com asterisco foram estimados durante a consistência dos dados realizada pela CPRM

ANEXO C

Avaliação de parâmetros físicos e químicos nas águas superficiais

TABELA 1
Avaliação de parâmetros físicos e químicos nas águas superficiais dos rios Cadeia e Feitoria, em janeiro e abril de 2000

DATA	LOCAL	Alcalinidade mg/L	Cloreto mg/L	DBO5 mg/L	DQO mg/L	Orto- fosfato mg/L	Fósforo total mg/L	Nitrogênio amoniacal mg/L	Nitrogênio total mg/L	Sulfato mg/L	Turbidez mg/L	Sílica total mg/L	Turbidez NTU
Jan/00	CAD006	10,8	4,0	1	< 5	*	0,09	*	<0,5	5	13	13,1	13
	CAD005	11,3	5,3	1	8	*	0,05	*	<0,5	<5	39	8,5	39
	CAD004	22,2	6,9	1	10	*	0,06	*	0,53	6	29	8,5	29
	CAD003	25,8	11,1	1	10	*	0,05	*	<0,5	8	14	8,9	14
	CAD002	40,7	10,6	1	6	*	0,04	*	0,51	6	8	10,6	8
	CAD001	37,6	30,7	1	10	*	0,04	*	0,63	11	11	14,2	11
	FEI001	47,9	98,6	4	38	*	0,12	5,33	6,20	40	22	11,0	22
	FEI002	33,5	45,6	8	24	*	0,11	*	2,18	8	28	10,6	28
	FEI003	24,2	4,5	1	6	*	0,11	0,410	0,74	6	21	10,3	21
	FEI004	12,9	3,4	1	< 5	*	0,02	0,074	<0,5	5	11	11,0	11
Abr/00	CAD006	10,8	3,0	1	< 5	0,013	0,02	0,076	<0,5	<5	9	*	9
	CAD005	11,8	3,0	1	11	0,022	0,07	0,039	<0,5	<5	16	*	16
	CAD004	13,9	6,0	1	6	0,025	0,07	0,110	<0,5	6	14	*	14
	CAD003	16,5	5,5	1	7	0,054	0,06	0,043	<0,5	6	18	*	18
	CAD002	33,1	12,0	1	16	0,052	0,06	0,100	0,51	7	15	*	15
	CAD001	30,3	21,5	2	9	0,025	0,24	0,500	0,63	8	20	*	20
	FEI001	33,5	41,0	4	18	0,018	0,07	1,98	5,00	16	22	*	22
	FEI002	33,3	20,5	1	8	0,031	0,06	1,10	2,18	14	16	*	16
	FEI003	23,2	3,0	1	5	0,046	0,07	0,390	<0,5	6	14	*	14
	FEI004	8,8	2,5	1	5	0,012	0,03	0,110	<0,5	<5	8	*	8

(*) Ausência do dado

ANEXO D

Avaliação de metais pesados em efluentes de curtumes

TABELA 1
Concentração de cromo e mercúrio em amostras de efluentes de curtumes localizados no trecho inferior da bacia hidrográfica dos rios Cadeia e Feitoria

Empresa	Data de coleta	Município	Ponto de coleta afetado	Fluxo	Cr mg/L	Hg □g/L
A	Julho 2000	São José do Hortêncio	CAD002	Entrada	35,8	< 0,20
				Saída	0,99	< 0,20
B	Julho 2000	Ivoti	FEI002	Entrada	76,4	< 0,20
				Saída	1,87	< 0,20
C	Junho 2000	Ivoti	FEI002	Entrada	144	0,44
				Saída	5,16	0,46
D	Julho 2000	Ivoti	FEI002	Saída	0,41	< 0,20
E	Junho 2000	Lindolfo Collor	FEI001	Entrada	72,8	0,24
				Saída	1,74	0,36
Limite de detecção					0,02	0,20
Padrão de emissão ⁽¹⁾					0,50	10

(1) SSMA (1989)

Rodrigues, Maria Lucia Kolowski

Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais pesados em ambiente fluvial impactado por curtumes./ Maria Lucia Kolowski Rodrigues. – Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2007.

[255 f.]. il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, RS - BR, 2007.

1. Curtumes. 2. Metais pesados. 3. Peixe. 4. Sedimento. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca do Instituto de Geociências - UFRGS
Renata Cristina Grun CRB 10/1113