

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**THIARA REIS LOPES**

**ESTUDO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NA  
REGIÃO DE FOZ EM AFLUENTES DO RESERVATÓRIO DE ITAIPU**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**MEDIANEIRA**

**2016**

**THIARA REIS LOPES**

**ESTUDO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NA  
REGIÃO DE FOZ EM AFLUENTES DO RESERVATÓRIO DE ITAIPU**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental, do curso de Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira.

**Orientador:** Prof. Me. Ismael Laurindo Costa Junior

**Coorientadora:** Profa. Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees

**MEDIANEIRA**

**2016**



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **ESTUDO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NA REGIÃO DE FOZ EM AFLUENTES DO RESERVATÓRIO DE ITAIPU**

por

**THIARA REIS LOPES**

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado às 14h40min em 23 de junho de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental do Curso Superior de Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

**Prof. Me. Ismael Laurindo Costa Junior**  
UTFPR – Câmpus Medianeira  
(Orientador)

---

**Juliane Maria Bergamin Bocardi**  
UTFPR – Câmpus Medianeira  
(Convidada)

---

**Carla Cristina Bem**  
UTFPR – Câmpus Medianeira  
(Convidada)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde, força nos momentos difíceis e por todas as conquistas alcançadas.

A minha família, em especial a minha mãe Soeli, meu pai Valdemérito, e meu namorado Diego, por todos os momentos de alegria, paciência, por serem meus alicerces que me apoiam e estão sempre ao meu lado.

Agradeço o meu orientador professor Me. Ismael Laurindo Costa Junior e à professora Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees por todos os ensinamentos, incentivo, paciência e ajuda durante as amostragens e em laboratório.

Agradeço à aluna de graduação Bruna Ataíde Barros pela valiosa ajuda durante a realização das análises laboratoriais. Agradeço a minha amiga Bruna C. Bazei por sempre me ajudar e incentivar.

À UNICENTRO pela oportunidade de utilizar os seus laboratórios e equipamentos.

À UTFPR, pela oportunidade de realizar o curso de graduação em Engenharia Ambiental, com nível de ensino de excelente qualidade, dispor de laboratórios, materiais necessários para a pesquisa.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

LOPES, Thiara Reis. **Estudo de metais pesados em sedimentos de fundo na região de foz em afluentes do reservatório de Itaipu**. 2016. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR, 2016.

## RESUMO

O despejo de efluentes industriais, atividades agrícolas, carreamento de solo, ausência de tratamento adequado de esgotos e resíduos sólidos são potenciais fontes que contribuem para o incremento das concentrações de metais em sedimentos. Como os sedimentos constituem reservatórios de uma variedade de substâncias, estes são muito utilizados como indicadores da poluição em ambientes aquáticos, por refletirem as características ambientais tanto do momento amostral quanto a memória remota do ambiente aquático em estudo. A proposta deste trabalho foi realizar a caracterização físico-química e avaliar a concentração de metais pseudo-total e disponível em sedimentos da região de foz em quatro dos principais afluentes do reservatório de Itaipu. Foram realizadas três campanhas no período de fevereiro de 2014 a março de 2015 onde foram recolhidas alíquotas do sedimento de fundo mediante ao emprego de draga tipo Petersen. As determinações de metais ocorreram por FAAS e os demais parâmetros físico-químicos por técnicas gravimétricas e potenciométrica. Em relação aos parâmetros físico-químicos, os sedimentos estudados apresentaram caráter neutro a levemente alcalino, possuem pH relativamente homogêneos. A concentração de STV foram maiores no ponto 4, seguido pelo ponto 1 e 2. Essa maior concentração de STV pode ter contribuído com a retenção de metais nesses sedimentos. Com relação à granulometria dos sedimentos, foi possível observar o predomínio da fração de argila. O ponto 3, foi o que apresentou menor fração de argila, apenas 22%, e também as menores concentrações de metais. Na fração disponível, apenas o teor de cobre atingiu concentrações maiores que o nível TEL (valores abaixo dos quais efeitos adversos são raramente esperados), em todos os pontos de amostragem. Na fração pseudo-total, alguns locais de estudo alcançaram níveis de concentração, para alguns metais, que podem ocasionar riscos a qualidade do ambiente, segundo os critérios internacionais de classificação de sedimentos adotados pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA). O método de análise multivariada por componentes principais (PCA) mostrou-se útil na correlação entre os pontos de coletas e na interação entre as variáveis físico-químicas e as frações de metais estudadas. Estes resultados podem fornecer informações que auxiliem a realização de futuras pesquisas nesta região.

**Palavras-chave:** Contaminação. Sedimentos. Reservatório de Itaipu.

LOPES, Thiara Reis. **Study of heavy metals in bottom sediments at the mouth region in tributaries of the Itaipu reservoir.** 2016. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR, 2016.

## ABSTRACT

The discharge of industrial effluents, agricultural, soil entrainment, absence of adequate sewage treatment and solid waste are potential sources contributing to the increase metals concentrations in sediments. The sediments are reservoirs of a variety of substances, are extensively used with pollution indicators in aquatic environments, for reflecting the environmental characteristics both in the sample time as the remote memory in the aquatic environment in study. The purpose of this study was to determine the physicochemical characterization and evaluate the concentration of metals in sediments from the rivers mouth region in four of the main tributaries of the Itaipu reservoir. Were realized three campaigns from February 2014 to March 2015, the bottom sediment rates were collected using dredge of type Petersen. The determinations of metals was realized by FAAS and others physicochemical parameters by using gravimetric and potentiometric techniques. Regarding the physical and chemical parameters, the sediments studied showed neutral character to slightly alkaline, have relatively homogeneous pH. Concentrations of STV is higher at point 4, followed by point 1 and 2. The highest concentration of STV can have contributed to the retention of metals in these sediments. About the grain size of the sediment, was observed the predominance of clay fraction. Point 3, showed the smallest fraction of clay, only 22%, and also the lowest concentrations of metals. In the disponible fraction, only the copper has reached higher concentrations than the level TEL (values below which adverse effects are rarely expected) at all sampling points. In the pseudo-total fraction, in some points, the concentrations for some metals can cause risks to environmental quality, according to international criteria sediment classification adopted by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). The method of multivariate principal component analysis (PCA) was useful in the correlation between the sample points and the interaction between the physical and chemical variables and fractions studied metals. These results can contribute with informations for future research in this region.

**Key-words:** Contamination. Sediment. Itaipu reservoir.

## LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
Cu	Cobre
Cr	Cromo
Cd	Cádmio
C <sub>MRC</sub>	Concentração declarada no certificado do MRC
C <sub>med</sub>	Concentração Medida
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometer</i>
Fe	Ferro
ITCG	Instituto de Terras, Cartografia e Geociências
K	Potássio
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
Mn	Manganês
MRC	Material de Referência Certificado
Na	Sódio
Ni	Níquel
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
Pb	Chumbo
SIG	Sistema de Informação Geográfica
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UNICENTRO	Universidade Estadual do Centro-Oeste
Zn	Zinco

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
1.1 OBJETIVOS .....	<b>9</b>
1.1.1 Objetivo Geral.....	<b>9</b>
1.1.2 Objetivos Específicos .....	<b>10</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>11</b>
2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS .....	<b>11</b>
2.1.1 Potencial hidrogeniônico .....	<b>12</b>
2.1.2 Granulometria .....	<b>12</b>
2.2 METAIS.....	<b>13</b>
2.2.1 Cobre .....	<b>15</b>
2.2.2 Cromo.....	<b>16</b>
2.2.3 Cádmio .....	<b>16</b>
2.2.4 Ferro .....	<b>17</b>
2.2.5 Manganês .....	<b>17</b>
2.2.6 Chumbo.....	<b>18</b>
2.2.7 Zinco .....	<b>18</b>
2.2.8 Níquel .....	<b>19</b>
2.3 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE EM SEDIMENTOS .....	<b>19</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
3.1 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	<b>21</b>
3.2 PREPARO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA AMOSTRAGEM.....	<b>25</b>
3.2.1 Amostragens.....	<b>25</b>
3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS .....	<b>25</b>
3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS EM SEDIMENTOS .....	<b>26</b>
3.4.1 Potencial Hidrogeniônico .....	<b>26</b>
3.4.2 Sólidos Totais, Fixos e Voláteis .....	<b>26</b>
3.4.3 Granulometria .....	<b>27</b>
3.4.4 Determinação do Carbono Total.....	<b>27</b>
3.4.5 Extração de Metais Disponíveis em Sedimentos para Análise por FAAS .....	<b>28</b>
3.4.6 Extração de Metais Pseudo -Totais para Análise por FAAS.....	<b>28</b>
3.4.7 Calibração e Parâmetros Experimentais para Determinações dos Íons Metálicos.....	<b>29</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>32</b>
4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS .....	<b>32</b>
4.2 ÍONS METÁLICOS EM SEDIMENTOS .....	<b>34</b>
4.2.1 Validação do Método e Estudo de Recuperação.....	<b>34</b>
4.2.2 Concentração de Metais na Fração Ambientalmente Disponível e Pseudo -total.....	<b>35</b>
4.2.2.1 Estudo de monitoramento para o cobre.....	<b>37</b>



4.2.2.2 Estudo de monitoramento para o cromo .....	39
4.2.2.3 Estudo de monitoramento para o cádmio .....	40
4.2.2.4 Estudo de monitoramento para o ferro .....	41
4.2.2.5 Estudo de monitoramento para o manganês .....	42
4.2.2.6 Estudo de monitoramento para o chumbo.....	42
4.2.2.7 Estudo de monitoramento para o zinco.....	43
4.2.2.8 Estudo de monitoramento para o níquel .....	44
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, industrial e o avanço tecnológico contribuí com o aumento do uso e conseqüente deterioração dos recursos naturais, entre estes, a água e o solo. Após ser utilizada nos mais diversos fins, a água retorna no ambiente, sem ter suas características originais, por serem incorporados diversos contaminantes, como os metais, favorecendo assim a poluição dos corpos hídricos e conseqüente acúmulo dessas substâncias nos sedimentos e na biota.

O incremento excessivo das concentrações de metais em sedimentos está relacionado com as atividades antrópicas, tais como o despejo de efluentes industriais, atividades agrícolas, carreamento de solo, ausência de tratamento adequado de esgotos e resíduos sólidos, que podem resultar na contaminação da cadeia trófica e comprometimento da diversidade biológica.

Como os sedimentos constituem reservatórios de uma variedade de substâncias, estes são muito utilizados como indicadores da poluição em ambientes aquáticos. Tal fato evidencia a relevância em avaliar os níveis de poluição nos sedimentos, por refletirem as características ambientais tanto do momento amostral quanto a memória remota do ambiente aquático em estudo (POLETO; LAURENTI, 2008).

Neste contexto, este trabalho foi realizado com o propósito de determinar as concentrações de íons metálicos, na fração disponível e pseudo-total, em amostras de sedimentos da região de foz em afluentes do reservatório de Itaipu e comparar os resultados das concentrações de metais com os valores guias de qualidade de sedimento da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA).

### 1.1 OBJETIVOS

#### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho foi desenvolvido com o propósito de realizar a especiação de metais em sedimento na região de foz em afluentes do reservatório da Usina Hidrelétrica Itaipu binacional.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo principal desta pesquisa, as seguintes atividades foram desenvolvidas:

- ✓ Realizar a caracterização físico-química dos sedimentos através da determinação dos seguintes parâmetros: pH, sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis, carbono total e granulometria;
- ✓ Determinar as concentrações de Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Pb, Zn e Ni na fração ambientalmente disponível e pseudo-total;
- ✓ Comparar os resultados com o uso de Material de Referência Certificado (MRC);
- ✓ Comparar as concentrações dos íons metálicos em sedimentos com os valores-guias de qualidade de sedimentos de água doce adotados pela NOAA;
- ✓ Verificar a ocorrência de correlação entre as espécies de metais com os parâmetros físico-químicos mediante a análise multivariada por componentes principais (PCA);
- ✓ Obter resultados que auxiliem a realização de futuras pesquisas nesta região.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS

Sedimentos são camadas de partículas minerais e orgânicas, geralmente possuem granulometria fina, encontrados no fundo de corpos de águas naturais. A composição entre minerais e matéria orgânica, variam conforme a localização (BAIRD; CANN, 2011).

Os sedimentos são importantes fontes e sumidouro de matéria orgânica e inorgânica em ambientes aquáticos. Como estão geralmente em ambiente anóxico, ficam expostos a condições redutoras, sofrem assim, processo de lixiviação constante e apresentam teor de matéria orgânica maior do que nos solos (MANAHAN, 2013).

O estudo dos sedimentos está relacionado com o estudo do solo, para isso, é preciso entender o solo como fonte de sedimentos e também entender como suas características físicas e mineralógicas podem facilitar o transporte de elementos tóxicos para os cursos de água. Compreender a gênese do solo contribui com a compreensão de seus atributos que são resultantes dos fatores de formação, e isso pode facilitar a compreensão de importantes características que conferem diferentes propriedades aos sedimentos que um determinado solo origina (MELLO, 2006).

Como os sedimentos são importantes depósitos de quantidades traço de alguns metais, estes podem estar presentes como compostos discretos, íons retidos por argilas com capacidade de troca catiônica, ligados a óxidos de ferro ou manganês hidratados, ou ainda quelados por substâncias húmicas insolúveis (MANAHAN, 2013).

Nas regiões tropicais e subtropicais úmidas, em que predominam as altas temperaturas e a abundância de chuvas que favorecem um intemperismo químico intenso e rápido, ocorre intensa lixiviação dos cátions básicos (Ca, Mg, K, Na) e do silício que são liberados durante a alteração dos minerais. Esse ambiente oxidante favorece a formação de óxidos de ferro e de alumínio, que tendem a se acumular. A acumulação de Fe e Al no solo, é denominada ferralitização. Nessas condições, os principais solos formados são os Latossolos e os Nitossolos. Em relação a produção de sedimentos, os solos formados por estes processos são ideais devido a sua maior resistência aos processos erosivos. Em relação a qualidade dos sedimentos produzidos, nestes solos predominam argilas e óxidos, possuem cargas e conseqüentemente podem transportar elementos tóxicos para o ambiente aquático (MELLO, 2006).

Essa capacidade dos sedimentos de reterem contaminantes, faz dessa matriz ambiental uma das mais importantes para avaliar os níveis de poluição, por refletirem as características ambientais tanto do momento amostral quanto a memória remota do ambiente aquático (POLETO; LAURENTI, 2008). Constituem assim, compartimentos-chave que relatam o histórico ambiental, por registrarem de maneira mais permanente os efeitos de contaminação ambiental (BELÓ; QUINÁIA; PLETSCHE, 2010a).

Um fator importante relacionado a ocorrência de contaminantes em sedimentos, é verificar a sua biodisponibilidade. De maneira geral, esta é definida como o grau em que uma substância pode ser absorvida pelo sistema de um organismo. A entrada de um contaminante em um microrganismo pode estar relacionada a liberação de uma substância ligada em um sedimento que é liberada na água, e passa a ser introduzida em um microrganismo depois de atravessar a sua membrana celular, ou através da ingestão do material sedimentar contaminado (MANAHAN, 2013).

#### 2.1.1 Potencial Hidrogeniônico

O pH é um parâmetro utilizado para indicar a concentração de íons hidrogênio  $H^+$ , é definido como o logaritmo negativo da concentração do íon-hidrogênio, conforme a Equação 1. A faixa de pH ideal a existência de maior diversidade biológica é entre 6 a 9 (METCALF; EDDY, 2003).

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (1)$$

O aumento do pH favorece a precipitação dos metais dissolvidos na forma de óxidos e hidróxidos insolúveis, sobretudo com os óxidos de Fe e Mn (POLETO; LAURENTI, 2008). Os metais Cu e Zn, expostos a condições oxidantes e em meio ácido, são solúveis e possuem boa mobilidade no ambiente aquático, conseqüentemente em meio alcalino suas concentrações na coluna d'água diminui, devido à adsorção pelos óxidos e hidróxidos de manganês (principalmente o Cu) e baixa solubilidade dos seus carbonatos, óxidos e hidróxidos formados (BELÓ; QUINÁIA; PLETSCHE, 2010a).

#### 2.1.2 Granulometria

Sedimentos de menor granulometria, argilosos, ricos em nutrientes e matéria orgânica constituem um dos principais adsorventes de diversos metais que podem estar presentes no

meio aquático. Ao estarem agregados em sedimentos coesivos, os metais serão retirados da coluna de água e estarão mais propensos a afetar habitats bênticos e sofrer reações microbiológicas ou químicas nas águas intersticiais do depósito de sedimentos (POLETO; LAURENTI, 2008).

Assim, a concentração de metais será maior em sedimentos com maior quantidade de matéria orgânica e granulometria fina, estas caracterizam propriedades geoquímicas relacionadas ao processo de mobilização desses poluentes em sedimentos, por proporcionarem maior tendência de adsorção desses metais em sedimentos (CRUZ *et al.*, 2013).

O relevo, é um outro fator relacionado a produção e qualidade de sedimentos, solos situados em áreas mais declivosas geralmente produzem mais sedimentos que aqueles situados em áreas mais planas, especialmente quando o manejo não é adequado. Contudo, em relação a qualidade dos sedimentos produzidos, as áreas mais intemperizadas tendem a apresentar solos mais evoluídos, com partículas de tamanho menor, apresentam maior capacidade de adsorção, e maior potencial de exportação de elementos adicionados as cargas o que eleva o potencial de contaminação ambiental (MELLO, 2006). Uma vez que, os metais retidos por partículas menores geralmente são mais acessíveis (MANAHAN, 2013).

Conhecer o tipo de solo do local em que foi gerado o sedimento permite identificar quais os principais riscos de contaminação presentes, e isso pode facilitar o controle e o estabelecimento de formas de manejo que contribuam com a manutenção da qualidade da água e do ambiente (MELLO, 2006).

## 2.2 METAIS

Os metais pesados são caracterizados por apresentarem densidade altas se comparadas aos materiais comuns. Embora se pense que os metais pesados são comumente encontrados como poluentes na água, geralmente estes são transportados de um lugar para outro via atmosfera ou como espécies adsorvidas ou absorvidas sobre material particulado em suspensão, e possuem geralmente como destino final os solos e sedimentos (BAIRD; CANN, 2011).

Conhecer as formas de associação química de espécies de metais estocados nos sedimentos, serve para reconhecer o potencial de liberação desses elementos para o ambiente aquático. Sua especiação tem significação importante em relação à biodisponibilidade e a sua potencial toxicidade. A sua biodisponibilidade para plantas e animais vai depender das

condições ambientais, tais como mudança de pH, presença de matéria orgânica, que poderão ou não disponibilizar esses elementos ao ambiente. Assim, em sedimentos contaminados, a toxicidade dos sedimentos não varia em função da concentração dos metais, mas sim em função da forma como eles estão fixados ao sedimento (SOUZA *et al.*, 2015).

A fração de metal não disponível é representada pelos metais ligados como impurezas à parte interna das estruturas dos minerais, estes só são solúveis após a erosão do mineral. Já a fração metálica fortemente disponível é representada pelos metais dissolvidos na água intersticial dos sedimentos e aqueles ligados à superfície de sólidos por adsorção física ou processo de troca iônica. A fração facilmente disponível é representada pelos metais ligados aos carbonatos, associados a óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, associados a matéria orgânica, e aqueles associados a sulfetos insolúveis (POLETO; LAURENTI, 2008).

Para verificar o potencial do sedimento em reter ou disponibilizar elementos tóxicos para o meio aquoso, é necessário determinar a fração total de metais e o teor particionado de metais nas diferentes fases do sedimento, uma vez que o potencial tóxico dos metais está relacionado com a sua biodisponibilidade (SANTOS; SOUZA; SANTOS, 2013).

A Tabela 1 contém resultados da determinação de metais em sedimentos detectados em alguns estudos.

**Tabela 1 – Concentrações de alguns íons metálicos em sedimentos.**

M E T A L	Ra <i>et al.</i> , 2011. <sup>1</sup> ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Sultan; Shazili, 2010. <sup>2</sup> ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Abuchacra <i>et al.</i> , 2015. <sup>3</sup> ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Beló; Quináia; Pletsch, 2010a. <sup>4</sup> ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Beló; Quináia; Pletsch, 2010b. <sup>5</sup> ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Santos; Souza; Santos, 2013. <sup>6</sup> ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
<b>Cu</b>	7 – 335	0,20 – 60,52	24,43 – 40,93	31,80 – 64,70	21,0 – 90,0	206,3 – 4,9
<b>Cr</b>	41 – 117	3,39 – 1970,19	–	6,10 – 45,20	6,4 – 71,9	–
<b>Cd</b>	0,1 – 0,9	–	–	–	<LD	–
<b>Fe</b>	–	0,17 – 5,31%	–	1,72 – 6,91 %	1,3 – 1,8%	3626 – 33238
<b>Mn</b>	–	27,24 – 2047,93	–	264,00 – 467,00	182,0 – 543,0	450,5 – 40,3
<b>Pb</b>	19 – 100	–	36,33 – 57,04	6,50 – 12,50	12,0 – 38,1	<0,06 – 58,5
<b>Zn</b>	41 – 474	6,47 – 178,66	224,33 – 426,33	46,10 – 139,00	19,4 – 108,0	268,3 – 12,1
<b>Ni</b>	13 – 49	2,22 – 888,42	–	–	<LD – 3,6	<0,047 – 32,8

**Notas:** <sup>1</sup> Concentração média dos íons metálicos – digestão ácida total – detectadas em sedimentos, entre os anos de 1957 a 2009, no Lago artificial Shihwa, na Coreia.

<sup>2</sup> Valores mínimos e máximos das concentrações de alguns dos metais determinados em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Terengganu, na Malásia.

<sup>3</sup> Concentrações mínimas e máximas de metais – extração total – em sedimentos da enseada de Jurujuba, Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>4</sup> Concentrações de metais em sedimento superficial do Rio Jordão, Paraná, Brasil.

<sup>5</sup> Concentrações dos metais – extração pseudo-total – em sedimentos do Lago de Itaipu, Paraná, Brasil.

<sup>6</sup> Concentrações de metais – fração residual – em sedimento superficial do Rio Cachoeira, Bahia, Brasil.

Segundo Ra *et al.* (2011) as altas concentrações de metais em sedimentos certamente estão associadas com atividades antrópicas. Os esgotos sanitários, escoamento agrícola e resíduos de mineração constituem algumas das principais fontes de metais, estes podem resultar na contaminação da cadeia alimentar ao entrar no sistema aquático. Por isso é importante monitorar a concentração e distribuição desses elementos e verificar a ocorrência de mudanças relacionadas as ações antropogênicas (SULTAN; SHAZILI, 2010).

Resultados obtidos por Sultan e Shazili (2010), com sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Terengganu, na Malásia, a maioria dos metais estudados apresentaram associação com a fração de tamanho silte e concentrações de Fe e Al. Os autores sugeriram que os óxidos de Fe e Al desempenharam papel importante na adsorção de metais.

A concentração dos metais em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Terengganu, na Malásia, geralmente aumentou à medida que a granulometria diminuiu. Bem como, a concentração de Zn apresentou relação com a concentração de Fe, isso pode ser explicado devido à adsorção de Zn por óxidos e hidróxidos de Fe secundários. Os elementos Ca, Mg, Fe e Mn apresentaram associação com a fração de silte e argila (SULTAN; SHAZILI, 2010).

Beló, Quináia e Pletsch (2010b) detectaram em sedimentos provenientes do reservatório de Itaipu, que a maioria dos metais avaliados teve maior afinidade pelas partículas menores dos sedimentos, entre os elementos estudados, o Cu e o Pb foram os que apresentaram maior afastamento da condição natural, e as maiores concentrações desses elementos ocorreram principalmente em locais onde há evidências de lançamento de cargas orgânicas e efluentes domésticos.

Santos, Souza e Santos (2013) determinaram a concentração de alguns metais na fração residual, obtiveram os maiores teores de Zn, Pb e Cu em sedimentos provenientes de áreas com maior influência de atividades industriais e urbanas.

### 2.2.1 Cobre

O cobre foi um dos primeiros metais descoberto e utilizado pelo homem, atualmente este elemento ainda é muito importante para o desenvolvimento de novas tecnologias. Existem diversas ligas contendo este elemento, estas são empregadas de diversas maneiras tais como na confecção de joias, amálgamas dentários, peças para automóveis, aviões, tubulações, moedas. O Cu é o metal mais utilizado em equipamentos e sistemas elétricos. Este elemento é também muito empregado em preparações que são utilizadas para pulverizar plantas a fim de protegê-las contra microrganismos. Como exemplo, o sulfato de cobre que tem sido adicionado à água



com o intuito de deter a proliferação de algas e fungos (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

Para os seres vivos, o íon cobre (II) é um elemento traço essencial. Depois do ferro e do zinco, ele é o metal traço mais abundante em humanos (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012). Contudo, elevados teores de Cu na água de consumo humano, pode ocasionar nos indivíduos irritação e corrosão da mucosa, danos capilares generalizados, problemas hepáticos, renais e irritação do sistema nervoso central seguido de depressão (SANTOS; SOUZA; SANTOS, 2013).

### 2.2.2 Cromo

As principais fontes de contaminação ambiental por cromo (Cr) incluem o seu uso para eletrodeposição, proteção contra corrosão e curtimento de couro. O cromo hexavalente é considerado móbil em solos, pelo fato que ele não é fortemente absorvido por muitos tipos de solos (BAIRD; CANN, 2011).

O Cr normalmente ocorre na forma de íons inorgânicos. Os seus estados de oxidação são de +3 a +6, também denominados como cromo trivalente e hexavalente. Em condições aeróbias, o Cr existe no estado Cr (VI) normalmente como íon cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , e em condições ligeiramente ácidas este oxianion é protonado para  $\text{HCrO}_4^-$ . Em condições anaeróbias, o cromo existe no estado (III). Em solução aquosa, este estado ocorre como o íon +3, ou seja,  $\text{Cr}^{3+}$ . O íon  $\text{Cr}^{3+}$  possui baixa solubilidade, frequentemente precipita como seu hidróxido  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , sob condições alcalinas, neutras ou ligeiramente ácidas (BAIRD; CANN, 2011).

A ocorrência do cromo como um íon dissolvido em água ou como um precipitado depende de quando o ambiente aquático é oxidado ou reduzido. Essa diferenciação é importante pois o Cr hexavalente é tóxico e um suspeito carcinogênico, enquanto o Cr trivalente é muito menos tóxico e ainda pode agir como um nutriente traço (BAIRD; CANN, 2011, p. 728).

Na forma trivalente, o cromo é essencial ao metabolismo humano e sua carência causa doenças. Já na forma hexavalente, é tóxico e cancerígeno (CETESB, 2009).

### 2.2.3 Cádmio

A maioria do cádmio (Cd) é produzido como subproduto da fusão de zinco, uma vez que os dois metais geralmente ocorrem juntos. O cádmio é muito utilizado como um eletrodo em baterias recarregáveis de níquel-cádmio. Na forma iônica, o principal uso de cádmio é como

um pigmento. O cádmio é liberado no ambiente durante a incineração de plásticos e outros materiais que o contêm como um pigmento ou estabilizador. Sua liberação para atmosfera também ocorre quando o aço laminado com o composto é reciclado, pois se aquecido é razoavelmente volátil (ponto de ebulição é 765 °C) (BAIRD; CANN, 2011).

O  $\text{Cd}^{+2}$  é mais solúvel em água, a menos que íons sulfeto estejam também presentes para precipitar o metal como  $\text{CdS}$ . O uso de fertilizantes de fosfato na agricultura, o qual contém cádmio iônico como um contaminante natural, e o lodo de esgoto contaminado com cádmio emitido pelas indústrias, constituem fontes que elevam o nível desse metal no solo e conseqüentemente em plantas em crescimento, proporcionando uma rota para a inserção desse elemento na dieta das pessoas (BAIRD; CANN, 2011).

A principal via de exposição para a população não exposta ocupacionalmente ao cádmio e não fumante é a oral. A ingestão de alimentos ou água com elevadas concentrações de cádmio pode ocasionar irritação no estômago, provocar vômito, diarreia e, às vezes, morte. Na exposição crônica o cádmio pode danificar os rins. A sua acumulação em organismos aquáticos facilita a inserção desse elemento na cadeia alimentar (CETESB, 2009).

#### 2.2.4 Ferro

O Ferro (Fe) é utilizado em diversas maneiras tais como mesas, cadeiras, portões, painéis, palhas de aço (rebarbas ou arestas de peças de aço utilizadas para limpeza e polimento), carrocerias, peças e rodas de automóveis, pontes, estruturas metálicas de edifícios, pregos, parafusos, alicates. Sua utilização é elevada devido à grande resistência mecânica do ferro e principalmente do aço, e seu baixo custo quando comparado a outros metais ou ligas metálicas de alta resistência mecânica (MEDEIROS, 2010).

Nas águas superficiais, a concentração de Fe aumenta durante as estações chuvosas devido ao carreamento de solos e a ocorrência de processos de erosão. O incremento deste elemento no ambiente também pode ter importante contribuição devido a efluentes industriais (CETESB, 2009).

#### 2.2.5 Manganês

O Manganês (Mn) é um metal cinza escuro, duro e quebradiço quimicamente é bastante reativo. Na forma de pó, o Mn é lentamente oxidado pelo oxigênio atmosférico, chegando mesmo a ser pirofórico. Na forma maciça, reage somente com  $\text{O}_2$  quando aquecido.

Decompõe lentamente a água à temperatura ambiente e mais rapidamente quando quente. É facilmente dissolvido em soluções diluídas de ácidos, na forma de íons  $Mn^{2+}$  (ROCHA; AFONSO, 2012).

O manganês é um elemento muito utilizado na fabricação de ligas metálicas, particularmente aços, fabricação de partes móveis de equipamentos pesados. O óxido  $MnO_2$  está presente no cátodo das pilhas Zn-C e alcalinas (despolarizador e receptor de elétrons liberados no anodo). O Mn é como pigmento na indústria cerâmica (fabricação de telhas, tijolos e objetos de tonalidade acinzentada e marrom), na manufatura de tintas e vidros de coloração verde, rósea ou púrpura (ROCHA; AFONSO, 2012).

#### 2.2.6 Chumbo

O chumbo (Pb) já foi muito usado tanto como metal estrutural como para proteção de construções das intempéries, em tubulações de água e recipientes de cozinha. Este metal ainda é muito utilizado em telhados, chapas e em isolamentos acústicos. Quando combinado com o estanho, forma a solda utilizada em diversas aplicações. O chumbo pode ter diversas fontes, tais como lascas de tintas, plásticos, gasolina, sais de chumbo utilizados em preparações de colorantes de cabelo e pesticida (BAIRD; CANN, 2011).

O Pb é considerado altamente insolúvel, o que reduz a sua ocorrência em águas naturais. Contudo, concentrações perigosas de Pb podem ocorrer em corpos aquáticos altamente ácidos que estão em contato com minerais de Pb como o  $PbS$ , uma vez que estes se dissolvem em maior quantidade em águas ácidas do que em águas neutras (BAIRD; CANN, 2011).

A maior parte do chumbo ingerido por seres humanos está presente no sangue, e altos níveis de chumbo inorgânico ( $Pb^{2+}$ ) é um veneno metabólico, sua toxicidade é proporcional à quantidade presente nos tecidos leves, ao contrário do sangue ou ossos. O excesso de chumbo pode ocasionar a deterioração dos ossos em adultos, e o principal risco para crianças é a interferência com o desenvolvimento normal do cérebro (BAIRD; CANN, 2011).

Felizmente a mobilidade desse elemento na biota aquática é baixa, por estar geralmente associado à fração residual do sedimento (SANTOS; SOUZA; SANTOS, 2013).

#### 2.2.7 Zinco

O zinco (Zn) é um elemento relativamente abundante e não possui toxicidade elevada, este elemento é muito utilizado na composição de ligas metálicas, como o latão. Um dos

principais usos do zinco é na cobertura anticorrosão usada no aço. A recuperação de Zn utilizado na galvanização é difícil. Entre os principais compostos de Zn utilizados, é possível destacar: o ZnO, utilizado antigamente como pigmento, atualmente essa substância é empregada como acelerador e agente de ativação de endurecimento de produtos da borracha; o cloreto de zinco muito utilizado em pilhas secas e como desinfetante e agente de vulcanização da borracha; e o óxido de zinco, utilizado em banhos de galvanoplastia (MANAHAN, 2013).

Apesar de apresentar baixa toxicidade aos animais, o zinco é um metal fitotóxico, e o solo pode ser contaminado com Zn principalmente devido a exposição ao Zn das fundições e pela aplicação de lodo de esgoto rico neste metal (MANAHAN, 2013).

O Zn é um elemento essencial ao corpo humano em pequenas quantidades. Passa a ser prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito elevadas, neste caso, pode ser acumulado no organismo humano. A água com elevada concentração de zinco possui aparência leitosa e produz um sabor metálico ou adstringente quando aquecida (CETESB, 2009).

#### 2.2.8 Níquel

O níquel (Ni) é o vigésimo-segundo elemento mais abundante em peso na crosta terrestre, é um metal branco prateado. A obtenção de Ni a partir de seus minérios é dificultada pela presença de outros minerais. Minérios do grupo dos sulfetos são hoje a principal fonte de níquel (LEE, 1999). O Ni é usado principalmente na fabricação de ligas metálicas. As ligas de níquel são caracterizadas pela sua dureza, força, resistência à corrosão e ao calor (WHO, 1998).

Também é empregado na manufatura de baterias Ni-Cd, moedas, pigmentos entre outros usos. A maior contribuição antropogênica de níquel para o meio ambiente é a queima de combustíveis, mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição, fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados. O efeito adverso mais comum nas pessoas da exposição ao níquel é uma reação alérgica, doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos (CETESB, 2009).

### 2.3 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE EM SEDIMENTOS

Os valores guias de qualidade de sedimento da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), para os metais estudados, estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2 – Valores-guias de qualidade de sedimento de metais-traço em sedimentos de água doce adotados pela NOAA (em mg · kg<sup>-1</sup>, base seca, exceto Fe em %).**

Metais	TEL	PEL	SEL
<b>Cu</b>	35,7	197	110
<b>Cr</b>	37,3	90	110
<b>Cd</b>	0,59	3,53	10
<b>Fe</b>	-	-	4%
<b>Mn</b>	-	-	1100
<b>Pb</b>	35	91,3	250
<b>Zn</b>	123	315	820
<b>Ni</b>	18	36	75

**Fonte: NOAA (2008).**

**Notas:** TEL (*Thresholds Effects Levels*) – Valor abaixo dos quais os efeitos adversos são raramente esperados;

PEL (*Probable Effect Levels*) – Nível de efeitos prováveis;

SEL (*Severe Effect Level*) – Nível dos efeitos severos.

Resolução CONAMA n°. 454/2012 estabelece diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado, alguns dos níveis de classificação para metais de material a ser dragado, em ambiente de água doce, estão descritos na Tabela 3.

**Tabela 3 - Níveis de classificação do material a ser dragado (mg · Kg<sup>-1</sup>, matéria seca) conforme íons metálicos estudados.**

Metais e Semi metais (mg · Kg <sup>-1</sup> )	Nível 1	Nível 2
Cu	35,7	197
Cr	37,3	90
Cd	0,6	3,5
Pb	35	91,3
Zn	123	315
Ni	18	35,9

**Fonte: Brasil (2012).**

**Notas:** Nível 1- limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Rio Paraná quando considerado em sua extensão total até a foz do Rio da Prata, na cidade de Buenos Aires, é o maior da América do Sul depois do rio Amazonas. Sua bacia hidrográfica abrange mais de 10% de todo o território brasileiro (ITAIPU BINACIONAL, 2016).

No Brasil, a bacia hidrográfica do Rio Paraná abrange o Distrito Federal e os estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná e Santa Catarina. O Rio Paraná possui uma extensão de 2.570 km até sua foz, que somados aos 1.170 km do Rio Paranaíba, seu principal afluente, totaliza 3.740 km (PISCOYA *et al.*, 2014).

A área de confluência da bacia hidrográfica do rio Paraná com o Rio Iguaçu, é de 820.000 km<sup>2</sup> inclui a região mais industrializada e urbanizada do Brasil, seus principais afluentes são os rios Grande, Paranaíba, Tietê, Paranapanema e Iguaçu (ITAIPU BINACIONAL, 2016).

A grande barragem da usina hidrelétrica Itaipu binacional foi implantada no rio Paraná, a área superficial do reservatório de Itaipu abrange 1350 km<sup>2</sup> e se estende desde o município de Foz do Iguaçu, PR, até Guaíra, PR (PISCOYA *et al.*, 2014).

O reservatório de Itaipu é o sétimo maior do Brasil, possui aproximadamente 170 km de extensão, largura média de 7 km, volume útil de 19 bilhões de m<sup>3</sup> (ITAIPU BINACIONAL, 2016).





Os locais de estudo estão situados em uma região do Rio Paraná, denominada Bacia Hidrográfica do Paraná 3 (BP3). A BP3 possui uma área de aproximadamente 8.000 km<sup>2</sup>, envolve 28 municípios do estado do Paraná e um do Mato Grosso do Sul (ITAIPU BINACIONAL, 2016).

A BP3 é ocupada em grande parte pela agricultura intensiva, observe a Figura 1, em menor proporção, possui pequenas áreas de cobertura florestal, concentrações urbanas e industriais, com destaque para as regiões de Foz do Iguaçu e Cascavel (SEMA, 2010).



A Tabela 4 apresenta informações relacionadas aos pontos de amostragem de sedimento.

**Tabela 4 – Informações dos pontos de amostragem de sedimento.**

Ponto de amostragem	Localização geográfica	Bacia	Figura
P1 – Rio Arroio Fundo	24° 39' 55" S 54° 13' 01" W	Rio Arroio Fundo	
P2 – Rio São Francisco Verdadeiro	24° 41' 00" S 54° 14' 10" W	Rio São Francisco Verdadeiro	
P3 – Rio São Francisco Falso	24° 50' 52" S 54° 19' 25" W	Rio São Francisco Falso	
P4 – Rio Ocoy	25° 13' 56" S 54° 13' 24.4" W	Rio Ocoy	

No Rio Arroio Fundo, as frações granulométricas do sedimento em suspensão são bem definidas. Em vazões de até  $3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , os finos integram entre 80 e 100% da descarga sólida em suspensão, enquanto as areias estão compreendidas entre 0 e 20%. Em vazões superiores, é possível observar uma segregação ainda mais acentuada, sendo o percentual das areias bem reduzido em eventos de cheia. Como os finos possuem peso específico menor que as areias, porém área superficial maior, isso indica que em vazões mais elevadas o potencial de transporte de compostos por adsorção nos grãos aumenta exponencialmente (MENDES *et al.*, 2014). A área da bacia hidrográfica do rio Arroio Fundo é de  $187,2 \text{ km}^2$  (FERNANDEZ *et al.*, 2011a).

O Rio São Francisco Verdadeiro, nasce no município de Cascavel, PR (SEMA, 2010).



Possui área de drenagem 1.399,65 km<sup>2</sup> (MENDES *et al.*, 2014). A área da bacia hidrográfica do Rio São Francisco Verdadeiro é de 1406 km<sup>2</sup>, possui vazão média de 38,94 m<sup>3</sup>/s (FERNANDEZ *et al.*, 2011b).

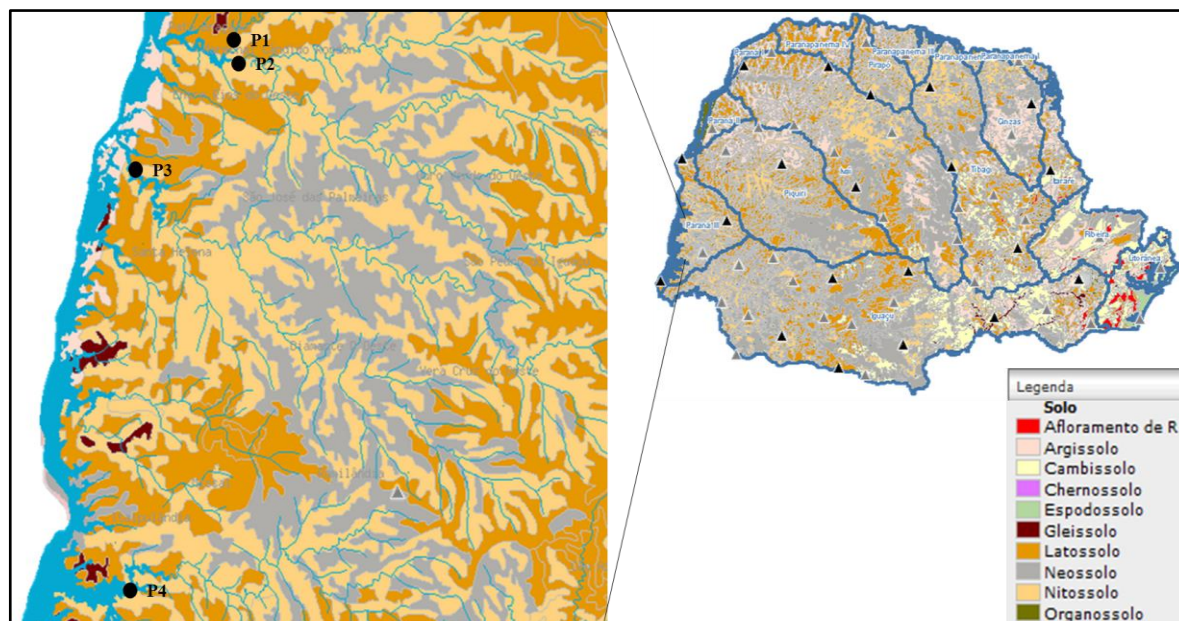
O Rio São Francisco Falso nasce no município de Céu Azul, PR (SEMA, 2010). Possui área de drenagem de 501,4 km<sup>2</sup>. No ponto monitorado no médio curso do rio São Francisco Falso, a composição granulométrica é muito variável nos períodos de estiagem, não sendo possível estabelecer um padrão de comportamento. Entretanto, a partir de 30 m<sup>3</sup> · s<sup>-1</sup>, cerca de 5% dos registros indicam que os percentuais de finos e areias permanecem praticamente imutáveis (86% e 14%, respectivamente) (MENDES *et al.*, 2014). A área da bacia hidrográfica do Rio São Francisco Falso é de 504 km<sup>2</sup>, possui vazão média de 10,22 m<sup>3</sup>/s (FERNANDEZ *et al.*, 2011b).

A bacia hidrográfica do Rio *Ocoy* possui uma área de 821,84 km<sup>2</sup>, é drenada pelo curso principal de 57,9 km de extensão, desaguardo diretamente no reservatório de Itaipu (LEONARDO *et al.*, 2003).

Segundo a classificação climática de Köppen, os locais de estudo possuem clima do tipo Cfa, clima subtropical com temperatura média no mês mais frio inferior a 18 °C (mesotérmico) e temperatura média no mês mais quente acima de 22 °C, com verões quentes, geadas pouco frequentes e tendência de concentração das chuvas nos meses de verão, contudo, sem estação seca definida (IAPAR, 2014).

Na região dos pontos de amostragem, predominam solos classificados como latossolos vermelhos eutroféricos e nitossolos vermelhos eutroféricos (BHERING *et al.*, 2007). Os latossolos vermelhos eutroféricos têm grande homogeneidade de características ao longo do perfil, são bem drenados e de coloração vermelho-escuro. A estrutura é quase sempre do tipo forte pequena granular com aparência de “pó de café”. Apresentam quantidade significativa de óxidos de ferro (entre 180 a 400 g · kg<sup>-1</sup>). São importantíssimos pelo seu elevado potencial agrícola. E os nitossolos vermelhos, possuem textura argilosa ou muito argilosa e a diferença textural é inexpressiva. São em geral moderadamente ácidos a ácidos (IBGE, 2007).

Observe na Figura 3 o tipo de solo e a localização dos pontos de amostragem de sedimentos.



**Figura 3 – Mapa com os tipos de solos próximos aos pontos de amostragem.**  
**Fonte: Adaptado de ITCG (2016).**

### 3.2 PREPARO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA AMOSTRAGEM

#### 3.2.1 Amostragens

As coletas de sedimento para análise dos íons metálicos foram realizadas em três campanhas distintas no período de fevereiro de 2014 a março de 2015, com o uso de uma draga do tipo Petersen, espátula de plástico para retirar o material coletado e armazenagem em embalagens plásticas, todos previamente higienizados com  $\text{HNO}_3$  a 10% v/v e enxaguados com água destilada. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em caixas térmicas para o transporte até os laboratórios.

### 3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Com os sedimentos *in natura* foram realizadas as determinações de: Potencial Hidrogeniônico (pH), Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV) e carbono total. Para a determinação dos íons metálicos, as amostras de sedimento foram submetidas à secagem ao ar livre, por aproximadamente 30 dias. Após este período foram

desagregadas com o uso de almofariz e pistilo, peneiradas em malha de 500  $\mu\text{m}$ , armazenadas em frascos de vidro com tampa de Teflon e mantidas em refrigeração (4°C) (KALWA, 2011). Exceto para a determinação da granulometria, para a qual, as amostras foram somente submetidas à secagem.

### 3.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS EM SEDIMENTOS

As determinações analíticas em sedimentos foram realizadas com materiais e equipamentos dos Laboratórios de: Biotecnologia e Saneamento Ambiental (I39), Águas, Efluentes e Emissões (L32), ambos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Medianeira, PR, e no Laboratório de Análise de Traços e Instrumentação (LABGATI), da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), Guarapuava, PR.

As características físico-químicas avaliadas em sedimentos foram: pH, ST, STF, STV, carbono total, granulometria e especiação de metais na fração disponível e pseudo-total. As metodologias adotadas para a determinação destes parâmetros estão descritas nos tópicos seguintes.

#### 3.4.1 Potencial Hidrogeniônico

A medição do pH dos sedimentos foi realizada eletronicamente por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão de sedimento em água. Em 10 g de sedimento, foram adicionadas 25 mL de água destilada, agitadas com um bastão de vidro e deixadas em repouso por uma hora. Na sequência, todas as amostras foram agitadas e os eletrodos mergulhados na suspensão homogeneizada para efetuar a leitura (DONAGEMA *et al.*, 2011).

#### 3.4.2 Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

Os ST foram determinados conforme a ABNT (1989) Método J – modificado para lodos e sedimentos. Nesta análise, o cadinho foi colocado na mufla a  $(550 \pm 50)$  °C durante uma hora, esfriado no dessecador e pesado. Aproximadamente 25 g de sedimento, foram adicionadas nos cadinhos e secas em estufa entre 103 e 105 °C durante 12 h, esfriadas em dessecador e pesadas. Os STF foram determinados conforme a ABNT (1989), método L –

modificado para lodos e sedimentos. O resíduo obtido na determinação do ST foi então submetido à calcinação a  $(550 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C})$  por 1 h, esfriado em dessecador e pesado. Por fim, os STV foram obtidos pela diferença entre os valores do ST e do STF, conforme ABNT (1989).

### 3.4.3 Granulometria

Para análise granulométrica, cerca de 50 g de sedimento foram transferidas a um *erlenmayer* de 500 mL, adicionadas 250 mL do dispersante (solução de 4g de NaOH e 10g de hexametáfosfato de sódio de 1L de H<sub>2</sub>O) e agitadas por 16 h ininterruptas no *shaker* em 170 rpm. Após agitação, a amostra foi transferida para uma proveta de 1L e o volume completado com água destilada. Com o auxílio de um êmbolo, a solução foi agitada lentamente por 1 minuto para promover a homogeneização. Após 40 segundos de agitação, foi efetuada a primeira leitura com um densímetro *bouyoucos*. Depois de 2h em repouso, foi realizada a segunda leitura da densidade (EMBRAPA, 1995 *apud* BRITO, 2009). O cálculo das frações de silte e argila foram realizados conforme as Equações (2, 3 e 4).

$$\% \text{ argila} = \frac{\text{leitura 2h} - \text{leitura branco}}{50} \quad (2)$$

$$\% \text{ silte} = \frac{\text{leitura 40 s} - \text{leitura branco} - (\text{leitura 2h} - \text{leitura do branco})}{50} \quad (3)$$

$$\% \text{ areia} = 100\% - \% \text{ argila} - \% \text{ silte} \quad (4)$$

### 3.4.4 Determinação do Carbono Total

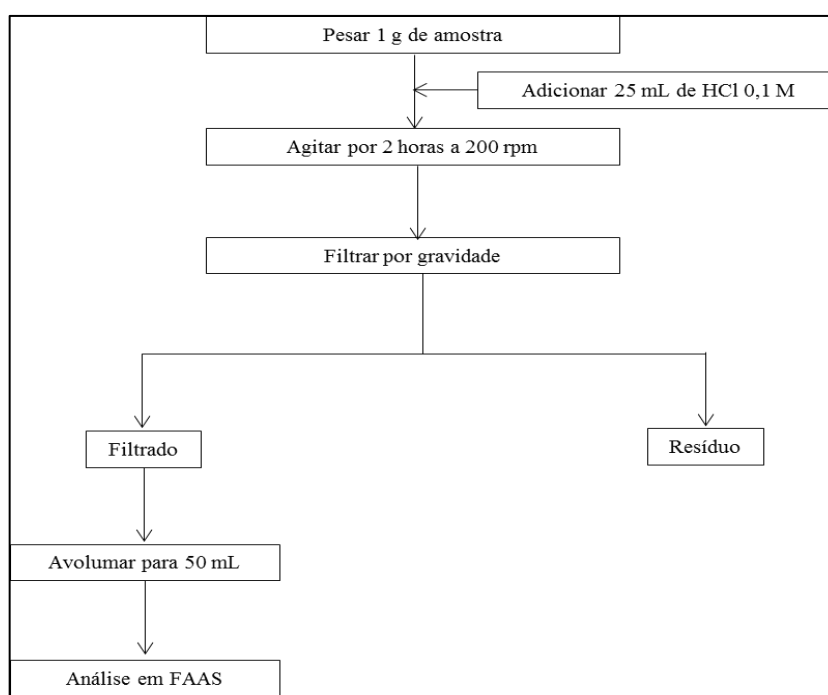
A partir da matéria orgânica, estimada a partir dos STV, foram calculadas a porcentagem de carbono total da amostra utilizando o fator 1,8 (KIEHL, 1985). Observe a equação 5.

$$\text{Carbono Total (\%)} = \frac{\% \text{ STV}}{1,8} \quad (5)$$

### 3.4.5 Extração de Metais Disponíveis em Sedimentos Para Análise Por FAAS

A análise de metais em sedimentos na fração disponível pode ser definida como a fração extraída por ataque ácido diluído (FISZMAN *et al.*, 1984 *apud* DEPAULA; MOZETO, 2001).

Aproximadamente 1,00 g de sedimento foi adicionado em um *erlenmeyer*, juntamente com 25,00 mL de HCl 0,10 mol · L<sup>-1</sup> e agitadas com agitador horizontal, a 200 rpm, durante 2 h à temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada por gravidade, avolumada em balão volumétrico de 50 mL com a lavagem do papel filtro com água deionizada e armazenada em frasco de vidro a 4 °C (FISZMAN *et al.*, 1984 *apud* DEPAULA; MOZETO, 2001). Este procedimento está descrito no fluxograma da Figura 4, estas extrações foram realizadas em duplicata.

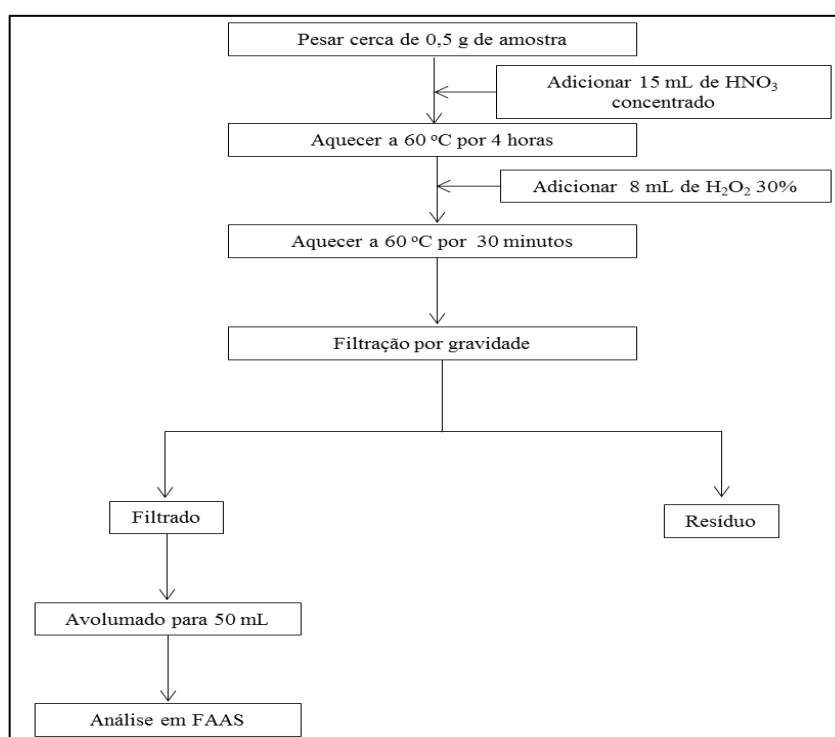


**Figura 4 - Procedimento de extração ácida para estudo dos íons metálicos na fração disponível.**

### 3.4.6 Extração de Metais Pseudo -Totais Para Análise Por FAAS

Os teores de metais pseudo-totais, foram determinados com o uso do método 3050 da *Environmental Protection Agency* (EPA) modificado por Kalwa (2011). Neste tipo de extração

pseudo-total é necessário promover um ataque ácido mais severo. Para isso, em aproximadamente 0,5000 g de sedimentos seco, foram adicionadas 15 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ) e submetidas ao aquecimento durante 4 horas a 60 °C. Posteriormente, foram adicionadas 8 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e aquecidas durante 30 minutos a 60 °C. Após a extração, as amostras foram filtradas por gravidade e avolumadas para 50 mL com a lavagem do papel filtro com água deionizada e armazenadas em frascos de vidro a 4°C. Este procedimento está descrito no fluxograma (Figura 5), foram realizados em duplicata.



**Figura 5 – Procedimento de digestão ácida para a determinação de metais na fração pseudo-total.**

### 3.4.7 Calibração e Parâmetros Experimentais Para Determinações dos Íons Metálicos

Os extratos foram analisados com o uso de Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama, *Flame Atomic Absorption Spectrometer* (FAAS), marca Varian, modelo SpectrAA-220. O FAAS, foi calibrado com o uso de soluções padrão de 1000 ppm dos íons metálicos Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Pb, Zn e Ni. Estas foram diluídas e avolumadas em balão volumétrico de 25 mL com água deionizada nas concentrações convenientes, conforme a faixa ótima de trabalho do aparelho para cada elemento. As medidas de absorbância foram realizadas

no modo de integração de área, através do método da curva de calibração obtida com os padrões dos metais avaliados.

Observa-se na Tabela 5, as condições do aparelho de absorção atômica utilizadas na determinação dos metais.

**Tabela 5 - Condições experimentais de medida dos íons metálicos por FAAS.**

Metais	$\lambda$ (nm)	i lâmpada (mA)	Fenda (nm)	Chama
<b>Cu</b>	324,7	4	0,5	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>Cr</b>	357,9	7	0,2	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>Cd</b>	228,8	4	0,5	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>Fe</b>	248,3	5	0,2	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>Mn</b>	279,5	5	0,2	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>Pb</b>	217,0	5	1,0	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>Zn</b>	213,9	5	1,0	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>Ni</b>	232,0	4	0,2	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

O método foi validado através da avaliação da linearidade e análise de regressão das curvas de calibração para cada metal, pela determinação dos limites de quantificação e detecção e por um ensaio de recuperação comparativo ao material de referência certificado MRC (PACs 2).

Para a linearidade, considerou-se como critério o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), sendo este adequado quando próximo de 100%.

Foi calculado o Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ). O LD permite estimar a menor concentração em que o analito possa ser detectado, mas não necessariamente quantificado. Já o Limite de Quantificação representa a menor concentração de um analito que pode ser medido. Para ter maior precisão estatística, uma maior concentração precisa ser registrada para o LQ (RIBANI *et al.*, 2004).

O cálculo do LD e o LQ foram baseados em parâmetros da curva analítica, o LD (Equação 6) e o LQ (Equação 7) podem ser calculados a partir das seguintes equações:

$$LD = 3 \times \frac{s}{S} \quad (6)$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (7)$$

Em que o  $s$  é o desvio padrão do intercepto, e o  $S$  é o coeficiente angular da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004).

Para a verificação da exatidão, quando a recuperação é obtida a partir do uso do MRC, o fator de recuperação foi calculado através da Equação 8.

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{C_{med}}{C_{MRC}} \times 100 \quad (8)$$

Sendo  $C_{med}$  a concentração medida na análise do MRC e  $C_{MRC}$  a concentração declarada no certificado do MRC.

#### 3.4.8 Análise Multivariada dos Parâmetros Físico-Químicos e Determinações de Metais

Com a finalidade de avaliar a interação entre as determinações de metais disponíveis e pseudo-totais com os parâmetros físico-químicos investigados foi realizada análise por componentes principais (PCA), utilizando o *Software Statsitica 9.0*.

Esta ferramenta estatística permite transformar os dados para duas dimensões e, assim, fazer uma estimativa das similaridades e divergências. A combinação linear das  $n$  variáveis originais geram  $n$  componentes principais (PCs) ortogonais e em ordem decrescente de máxima variância (MOITA NETO; MOITA, 1998; GOLOBOČANIN; ŠKRBIĆ; MILJEVIĆ, 2004).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tópicos seguintes abordam os resultados obtidos com a determinação das características físico-químicas das amostras de sedimentos.

### 4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Foram determinados, nas amostras de sedimento, os valores médios e o desvio padrão para: pH, Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV), Carbono Total e granulometria. Os resultados estão descritos na Tabela 6.

**Tabela 6 - Características físico-químicas avaliadas nas amostras de sedimento superficial da foz de rios afluentes do reservatório de Itaipu.**

Pontos de coleta	pH	ST (%)	STF (%)	STV (%)	Carbono Total (%)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
1	6,83 ± 0,04	51,85 ± 2,28	88,37 ± 1,74	11,63 ± 1,74	6,46 ± 0,97	44	14	42
2	7,19 ± 0,02	58,66 ± 3,49	89,82 ± 0,29	10,18 ± 0,29	5,65 ± 0,16	44	14	42
3	6,66 ± 0,04	68,23 ± 1,23	91,03 ± 0,21	8,97 ± 0,21	4,98 ± 0,12	22	8	70
4	7,10 ± 0,05	28,05 ± 1,01	83,83 ± 0,58	16,17 ± 0,58	8,99 ± 0,32	42	8	50

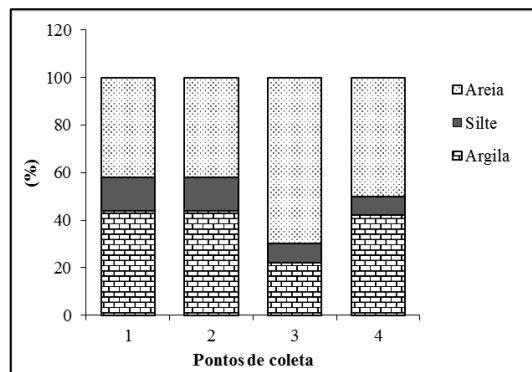
**Notas:** Ponto 1 - Rio Arroio Fundo; Ponto 2 – Rio São Francisco Verdadeiro; Ponto 3 – Rio São Francisco Falso; Ponto 4 – Rio *Ocoy*.

Os valores de pH dos sedimentos, indicaram um caráter neutro a levemente alcalino. A maior diferença entre os valores ocorreu entre os pontos 2 e 3 (0,53 unidades de pH). Isso indica que os sedimentos estudados possuem pH relativamente homogêneos. Essa característica pode favorecer a precipitação de metais em sedimentos, de acordo com Poletto e Laurenti (2008), o aumento do pH favorece a precipitação dos metais dissolvidos.

A maior fração de STF ocorreu no ponto 3 e a menor foi detectada no ponto 4. As concentrações de STV e carbono total foram maiores no ponto 4, seguido pelo ponto 1 e 2. Essa maior concentração de STV indica maior ocorrência de matéria orgânica nesses pontos de

amostragem, o que pode favorecer a retenção de metais nesses sedimentos. Segundo Poletto e Laurenti (2008), sedimentos de menor granulometria, argilosos, ricos em nutrientes e matéria orgânica constituem um dos principais adsorventes de diversos metais que podem estar presentes no meio aquático.

As amostras foram classificadas em relação de cada fração encontrada com a análise granulométrica. Os pontos 1 e 2 apresentaram resultados semelhantes, com a predominância da fração de argila (Figura 6). Estes sedimentos com predominância da fração de menor granulometria, certamente proporcionam a maior concentração de metais, devido à maior tendência de adsorção desses metais em sedimentos de granulometria fina (CRUZ *et al.*, 2013).



**Figura 6 – Granulometria dos sedimentos.**

Sedimentos com partículas menores possuem maior capacidade de adsorção, consequentemente estes possuem maior potencial de contaminação ambiental (MELLO, 2006). Pelo fato que os metais retidos por partículas menores geralmente são mais acessíveis (MANAHAN, 2013). Valores próximos foram encontrados no P4, porém neste ocorreu a predominância da fração de areia. A menor fração de argila ocorreu no Ponto 3, apenas 22%, neste ponto a predominância da fração de areia pode ser justificada pela proximidade da praia artificial de Santa Helena.

Quando os sedimentos apresentam valores de matéria orgânica acima de 10% são considerados orgânicos, e abaixo de 10% são considerados sedimentos inorgânicos ou minerais (LI *et al.*, 2001; ESTEVES, 2011). Neste estudo todos os sedimentos foram classificados como prioritariamente minerais.

## 4.2 ÍONS METÁLICOS EM SEDIMENTOS

### 4.2.1 Validação do Método e Estudo de Recuperação

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os parâmetros de validação para as determinações de metais, sendo eles o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), os valores do limite de detecção, limite de quantificação e a exatidão.

**Tabela 7 - Limites de detecção e quantificação para os íons metálicos.**

Metal	Equação	$R^2$ (%)	LD ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	LQ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
<b>Cu</b>	$\text{ABS} = 0,149 \cdot [\text{Cu}] + 0,0268 (\pm 0,0018)$	100	0,009	0,029
<b>Cr</b>	$\text{ABS} = 0,0191 \cdot [\text{Cr}] + 0,000539 (\pm 0,0005)$	99,6	0,022	0,074
<b>Cd</b>	$\text{ABS} = 0,656 \cdot [\text{Cd}] + 0,00148 (\pm 0,0013)$	99,8	0,001	0,004
<b>Fe</b>	$\text{ABS} = 0,0160 \cdot [\text{Fe}] + 0,118 (\pm 0,0290)$	99,1	0,106	0,354
<b>Mn</b>	$\text{ABS} = 0,166 \cdot [\text{Mn}] - 0,0297 (\pm 0,0052)$	100	0,072	0,239
<b>Pb</b>	$\text{ABS} = 0,0430 \cdot [\text{Pb}] + 0,00327 (\pm 0,0006)$	99,9	0,025	0,082
<b>Zn</b>	$\text{ABS} = 0,0800 \cdot [\text{Zn}] + 0,186 (\pm 0,0009)$	100	0,039	0,061
<b>Ni</b>	$\text{ABS} = 0,134 \cdot [\text{Ni}] - 0,00027 (\pm 0,0014)$	99,9	0,005	0,016

Todas as equações de regressão linear, obtidas por meio de soluções de concentração conhecida dos metais estudados e respectivas absorvâncias, apresentaram coeficientes de determinação  $R^2$  no intervalo de 99,1% a 100%, indicando elevada relação entre as concentrações e respectivas absorvâncias. Segundo Mucelin (2006, p. 111), o intervalo de variação de  $R^2$  é [0, 100] sendo que se este valor for 100, o ajuste do modelo é perfeito.

Para o estudo de recuperação, a metodologia utilizada na extração pseudo-total dos íons metálicos em amostras de sedimento foi monitorada com Material de Referência Certificado - MRC (PACs 2).

Os valores certificados e o percentual dos íons metálicos recuperados após a aplicação do procedimento de extração de metais na fração pseudo-total em sedimento certificado podem ser observados na Tabela 8.

**Tabela 8 – Concentração do MRC – PACs 2 e concentração extraída dos metais através do método de digestão pseudo-total (em  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , exceto  $\text{Fe}^*$  em %).**

Elementos	Concentração certificada	Concentração extraída	% Recuperação
<b>Cu</b>	310,00 ± 12,00	291,04 ± 4,89	93,9
<b>Cr</b>	90,70 ± 4,60	85,60 ± 5,55	94,4
<b>Cd</b>	2,11 ± 0,15	2,10 ± 0,13	99,5
<b>Fe*</b>	4,09 ± 0,06	1,23 ± 0,01	30,1
<b>Mn</b>	440,00 ± 19,00	381,20 ± 24,62	86,6
<b>Pb</b>	183,00 ± 12,00	147,40 ± 15,29	80,5
<b>Zn</b>	364,00 ± 23,00	335,55 ± 13,15	92,2
<b>Ni</b>	39,50 ± 2,30	35,99 ± 2,01	91,1

É possível perceber através dessa avaliação que a disponibilidade dos metais para o meio através da extração pseudo-total sofreu reduções na ordem  $\text{Cd} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Fe}$ .

#### 4.2.2 Concentração de Metais na Fração Ambientalmente Disponível e Pseudo-Total

Os resultados da especiação de metais em sedimentos com extração da fração disponível e extração pseudo-total, foram expressos em  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , exceto para Fe em %, observe a Tabela 9. Foi possível verificar, durante as três amostragens, que a ocorrência de concentrações mais elevadas, na fração disponível, de Cu, Mn, Pb e Zn ocorreram nos pontos 2 e 4.

É possível perceber, na fração pseudo-total, que em fevereiro de 2014, no P1 (sedimento de foz do Rio Arroio Fundo) e P2 (sedimento de foz do Rio São Francisco Verdadeiro), as concentrações de Cd, Fe, Pb, Zn e Ni foram maiores. Estes resultados podem estar relacionados ao fato que as amostragens realizadas em fevereiro de 2014, foram realizadas em um período de estiagem, que pode ter contribuído com a pré-concentração de alguns íons metálicos nestes dois pontos.

As concentrações dos íons metálicos obtidas com a extração da fração pseudo-total foram sempre maiores que as da fração ambientalmente disponível. Segundo Santos, Souza e Santos (2013) o potencial tóxico dos metais está relacionado com a sua biodisponibilidade.

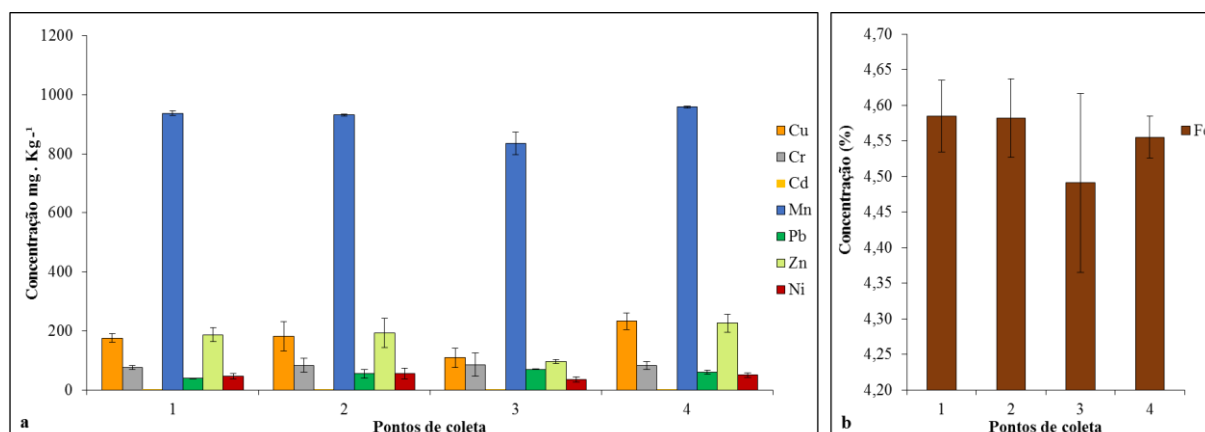
Isso mostra a importância de determinar a concentração de metais na fração total e disponível no sedimento. Contudo esses menores teores da fração disponível, comparada a pseudo-total não isentam os sedimentos de impactos ambientais negativos.

**Tabela 9 – Resultados das concentrações dos metais fração disponível e pseudo-total (em mg · Kg<sup>-1</sup>, exceto Fe\* em %) nos sedimentos de foz de afluentes do reservatório de Itaipu.**

M E T A L	FRAÇÃO DISPONÍVEL											
	Ponto 1			Ponto 2			Ponto 3			Ponto 4		
	Fev. 2014	Ago. 2014	Mar. 2015	Fev. 2014	Ago. 2014	Mar. 2015	Fev. 2014	Ago. 2014	Mar. 2015	Fev. 2014	Ago. 2014	Mar. 2015
<b>Cu</b>	31,26 ± 3,54	<b>56,85</b> ± 2,52	<b>71,91</b> ± 0,28	<b>79,98</b> ± 9,28	<b>73,12</b> ± 2,71	<b>65,45</b> ± 3,30	17,50 ± 1,40	17,45 ± 0,90	<b>67,03</b> ± 2,82	<b>73,72</b> ± 5,50	<b>54,61</b> ± 2,97	<b>65,03</b> ± 3,23
<b>Cr</b>	12,29 ± 0,19	14,91 ± 0,56	17,40 ± 1,11	12,82 ± 0,19	15,04 ± 0,37	17,14 ± 0,74	12,16 ± 0,37	15,30 ± 0,37	19,23 ± 0,74	16,22 ± 0,93	16,74 ± 0,19	3,00 ± 0,37
<b>Cd</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02 ±0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	0,06 ±0,01
<b>Fe*</b>	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,10 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,15 ± 0,00	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,00	0,20 ± 0,00	0,38 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,21 ± 0,01
<b>Mn</b>	400,3 3 ± 1,15	406,5 8 ± 2,88	391,0 4 ± 1,47	406,7 6 ± 0,66	407,7 3 ± 0,02	401,2 2 ± 0,87	402,5 8 ± 3,13	385,1 1 ± 5,94	329,7 1 ± 1,81	410,4 1 ± 0,40	404,9 3 ± 2,02	405,5 4 ± 2,73
<b>Pb</b>	10,33 ± 0,74	13,81 ± 0,74	13,47 ± 0,41	14,22 ± 1,81	14,92 ± 0,49	13,76 ± 1,48	9,45 ± 0,66	18,41 ± 1,15	17,36 ± 0,66	13,00 ± 0,58	11,72 ± 1,23	14,63 ± 1,73
<b>Zn</b>	25,08 ± 2,08	30,75 ± 2,27	24,51 ± 0,74	32,52 ± 3,39	41,79 ± 2,45	25,30 ± 2,32	4,00 ± 0,56	4,29 ± 1,81	39,25 ± 2,06	42,89 ± 3,71	35,17 ± 0,89	36,50 ± 1,95
<b>Ni</b>	4,11 ± 0,16	5,31 ± 0,26	4,60 ± 1,21	3,16 ± 0,03	5,46 ± 0,05	3,76 ± 0,24	0,38 ± 0,21	0,35 ± 0,16	3,03 ± 0,26	3,35 ± 0,03	5,31 ± 0,63	3,16 ± 0,18
M E T A L	FRAÇÃO PSEUDO-TOTAL											
	Ponto 1			Ponto 2			Ponto 3			Ponto 4		
	Fev. 2014	Ago. 2014	Mar. 2015	Fev. 2014	Ago. 2014	Mar. 2015	Fev. 2014	Ago. 2014	Mar. 2015	Fev. 2014	Ago. 2014	Mar. 2015
<b>Cu</b>	<b>187,5</b> <b>8 ± 2,07</b>	<b>159,0</b> <b>3 ± 24,76</b>	<b>179,0</b> <b>1 ± 2,78</b>	<b>162,5</b> <b>7 ± 42,00</b>	<b>238,4</b> <b>7 ± 13,90</b>	<b>143,5</b> <b>6 ± 5,41</b>	<b>70,40</b> <b>± 2,53</b>	<b>125,5</b> <b>4 ± 13,90</b>	<b>129,5</b> <b>8 ± 2,32</b>	<b>208,4</b> <b>2 ± 20,52</b>	<b>263,6</b> <b>7 ± 4,75</b>	<b>227,6</b> <b>1 ± 6,42</b>
<b>Cr</b>	<b>76,81</b> <b>± 1,18</b>	<b>68,49</b> <b>± 1,17</b>	<b>80,97</b> <b>± 3,13</b>	<b>103,7</b> <b>1 ± 2,35</b>	<b>88,45</b> <b>± 1,92</b>	<b>56,84</b> <b>± 5,10</b>	<b>85,13</b> <b>± 3,53</b>	<b>124,5</b> <b>0 ± 6,67</b>	<b>45,75</b> <b>± 4,31</b>	<b>70,98</b> <b>± 3,92</b>	<b>97,61</b> <b>± 0,78</b>	<b>78,19</b> <b>± 3,14</b>
<b>Cd</b>	<b>1,26</b> <b>± 0,04</b>	<b>0,45</b> <b>± 0,35</b>	<b>1,07</b> <b>± 0,11</b>	<b>1,37</b> <b>± 0,09</b>	<b>1,79</b> <b>± 0,18</b>	<b>1,13</b> <b>± 0,12</b>	<b>1,73</b> <b>± 0,21</b>	<b>1,33</b> <b>± 0,22</b>	<b>2,01</b> <b>± 0,27</b>	<b>0,79</b> <b>± 0,15</b>	<b>1,75</b> <b>± 0,04</b>	<b>2,61</b> <b>± 0,08</b>
<b>Fe*</b>	<b>4,58</b> <b>± 0,00</b>	<b>4,54</b> <b>± 0,06</b>	<b>4,56</b> <b>± 0,04</b>	<b>4,62</b> <b>± 0,05</b>	<b>4,61</b> <b>± 0,00</b>	<b>4,52</b> <b>± 0,04</b>	<b>4,53</b> <b>± 0,02</b>	<b>4,59</b> <b>± 0,02</b>	<b>4,35</b> <b>± 0,01</b>	<b>4,56</b> <b>± 0,02</b>	<b>4,58</b> <b>± 0,04</b>	<b>4,52</b> <b>± 0,05</b>
<b>Mn</b>	928,8 7 ± 5,90	945,0 7 ± 0,98	939,3 7 ± 8,95	947,4 7 ± 0,44	944,1 0 ± 3,54	904,2 4 ± 12,49	959,4 0 ± 2,95	933,3 9 ± 8,07	612,4 6 ± 15,69	957,0 7 ± 8,51	955,4 4 ± 0,69	962,3 3 ± 3,15
<b>Pb</b>	<b>45,44</b> <b>± 0,82</b>	30,13 ± 3,27	<b>41,11</b> <b>± 8,99</b>	<b>63,50</b> <b>± 1,84</b>	<b>62,05</b> <b>± 2,25</b>	<b>39,81</b> <b>± 7,15</b>	<b>76,50</b> <b>± 8,38</b>	<b>79,39</b> <b>± 7,97</b>	<b>51,65</b> <b>± 0,20</b>	<b>57,14</b> <b>± 4,70</b>	<b>56,57</b> <b>± 2,25</b>	<b>66,53</b> <b>± 4,09</b>
<b>Zn</b>	<b>212,4</b> <b>3 ± 3,07</b>	<b>167,0</b> <b>6 ± 14,31</b>	<b>181,1</b> <b>0 ± 4,27</b>	<b>177,7</b> <b>6 ± 13,14</b>	<b>249,1</b> <b>8 ± 9,21</b>	<b>152,0</b> <b>3 ± 8,07</b>	90,47 ± 19,87	102,5 7 ± 3,96	94,46 ± 9,90	<b>191,6</b> <b>9 ± 1,94</b>	<b>240,0</b> <b>8 ± 4,16</b>	<b>247,0</b> <b>0 ± 22,99</b>
<b>Ni</b>	<b>57,08</b> <b>± 1,80</b>	<b>41,06</b> <b>± 2,66</b>	<b>43,11</b> <b>± 0,69</b>	<b>71,70</b> <b>± 8,11</b>	<b>58,18</b> <b>± 5,33</b>	<b>36,31</b> <b>± 0,70</b>	<b>31,36</b> <b>± 0,75</b>	<b>45,73</b> <b>± 3,59</b>	<b>29,31</b> <b>± 2,03</b>	<b>42,82</b> <b>± 3,42</b>	<b>57,81</b> <b>± 1,56</b>	<b>49,99</b> <b>± 6,72</b>

**Notas:** P1 - Rio Arroio Fundo; P2 – Rio São Francisco Verdadeiro; P3 – Rio São Francisco Falso; P4 – Rio Ocoy.  
**Valores acima de TEL** (Thresholds Effects Levels) – Valor abaixo dos quais os efeitos adversos são raramente esperados;  
**Valores acima de PEL** (Probable Effect Levels) – Nível de efeitos prováveis;  
**Valores acima de SEL** (Severe Effect Level) – Nível dos efeitos severos.

As Figuras 7a e 7b apresentam a distribuição média dos metais, fração pseudo-total, determinados nos quatro locais de estudo. É possível observar que a menor concentração para todos os metais, na fração pseudo-total, ocorreu no ponto 3, com exceção para o Pb. Essa menor retenção de metais neste ponto, pode estar relacionada a sua característica granulométrica, com a predominância da fração de areia.



**Figura 7 – Distribuição espacial dos teores de metais, fração pseudo-total, nos sedimentos de foz de afluentes do reservatório de Itaipu. a ) em  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  e b) em % para Fe.**

Para melhor visualização da concentração dos metais nos pontos de amostragem, foi realizada uma distribuição espacial dos metais avaliados durante o período de monitoramento, que estão descritos nos tópicos seguintes.

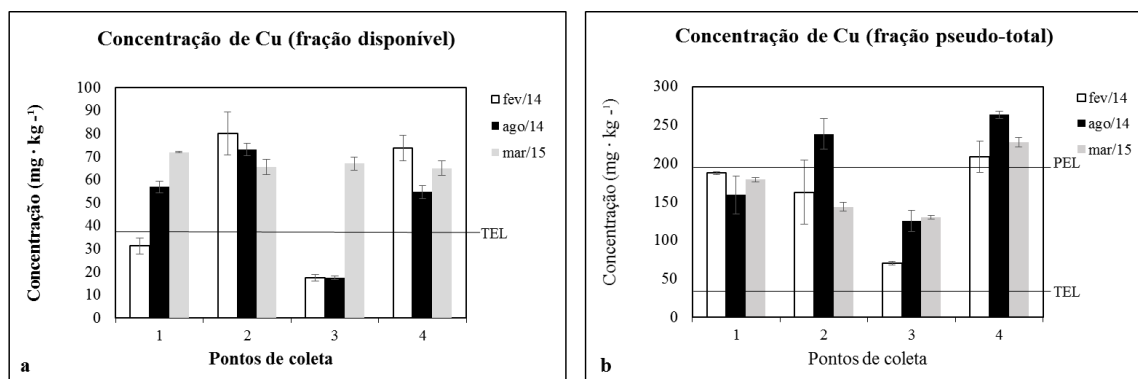
#### 4.2.2.1 Estudo de Monitoramento Para o Cobre

O menor teor de cobre, na fração disponível (Figura 8a) foi observado nos sedimentos amostrados no ano de 2014 no ponto 3 e em fevereiro de 2014 no ponto 1, somente estas amostras apresentaram concentrações inferiores ao nível TEL (valores abaixo dos quais efeitos adversos são raramente esperados)  $35,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Já no ano de 2015, as concentrações de Cu na fração disponível em sedimentos foram maiores que o nível TEL em todos os pontos de amostragem. Isso indica o incremento desse elemento químico nos sedimentos no decorrer do período de amostragem. Essa fração disponível corresponde a fração que pode ser mais facilmente capturada pelos organismos, certamente representa um potencial risco por ter valores superiores do TEL.

Segundo Lee (1999), o cobre é um elemento essencial à vida e uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg de Cu. Cerca de 4 a 5 mg de Cu são necessárias na dieta diária. Segundo o mesmo autor, apesar de ser um elemento essencial em pequenas quantidades, em quantidades maiores é tóxico.

Resultados semelhantes foram obtidos por Belo, Quináia e Pletsch (2010b), com amostras de sedimentos do reservatório de Itaipu, também encontraram em alguns pontos de amostragens concentrações de Cu superiores ao TEL.

Na fração pseudo-total, mostrada no gráfico da Figura 8b, todas amostras de sedimento apresentaram concentrações superiores ao nível TEL. As amostras de sedimentos coletadas em agosto de 2014 no ponto 2 e todas as amostras do ponto 4 apresentaram concentrações de Cu que excederam o limite PEL (níveis de efeitos prováveis), 197,0 mg · kg<sup>-1</sup>.



**Figura 8 – Comparação dos teores de cobre para as coletas realizadas em 2014 e 2015 nas frações: a) Disponível; b) Pseudo-total.**

As maiores concentrações de Cu nos pontos 1, 2 e principalmente no sedimento de foz do Rio *Ocoy* (ponto 4), podem estar relacionadas as atividades agrícolas intensivas que são predominantes nessa região de estudo. Pelo fato que diversos compostos de cobre são utilizados na agricultura como fungicida pulverizado nas plantações para protegê-la contra certos fungos (LEE, 1999). Segundo Rodrigues, Silva e Guerra (2012) este elemento é muito empregado em preparações utilizadas para pulverizar plantas para protegê-las contra microrganismos. De acordo com Lee (1999), os óxidos de cobre são insolúveis. Certamente, o seu uso agrícola aliado a baixa solubilidade dos óxidos de cobre, contribui com o incremento deste elemento nos sedimentos dos locais estudados.

A suinocultura, é uma outra atividade realizada na região de estudo que pode contribuir com o incremento de Cu e Zn no ambiente. Isso está relacionado ao fornecimento de rações

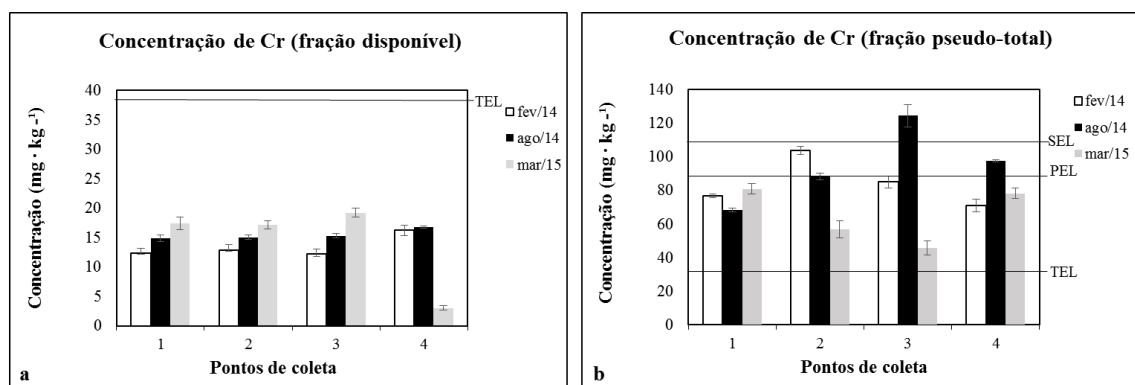
altamente concentradas, o que faz com que os dejetos de suínos apresentem elevados teores de Cu e Zn. Assim, o uso de dejetos de suínos como fertilizante, pode proporcionar a contaminação dos corpos hídricos, através do escoamento superficial desses elementos com a erosão do solo (LOPES *et al.*, 2014).

A concentração média de Cu, tanto fração disponível quanto na fração pseudo-total, Figura 8, foram maiores nos pontos 1, 2 e 4. Assim como as concentrações de STV e carbono total (Tabela 6) foram maiores nos pontos 1, 2 e 4, indicando maior ocorrência de matéria orgânica nesses pontos de amostragem, o que pode ter proporcionado maior retenção de metais nesses sedimentos. Segundo Poletto e Laurenti (2008), sedimentos de menor granulometria, argilosos, ricos em nutrientes e matéria orgânica constituem um dos principais adsorventes de diversos metais que podem estar presentes no meio aquático.

As concentrações de Cu detectadas foram próximas aos valores encontrados por Santos, Souza e Santos (2013), em sedimento superficial do Rio Cachoeira na Bahia, variaram entre 4,9 a 206,3 mg · kg<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2.2 Estudo de Monitoramento Para o Cromo

É possível observar, Figura 9a, que a concentração de cromo para a fração disponível uma distribuição uniforme em todos os pontos amostrados, todos apresentaram concentrações inferiores ao limite em que efeitos adversos são raramente esperados (TEL), 37,3 mg · kg<sup>-1</sup>.



**Figura 9 – Comparação dos teores de cromo para as coletas realizadas em 2014 e 2015 nas frações: a) Disponível; b) Pseudo-total.**

Na fração pseudo-total, mostrada no gráfico da Figura 9b, em todos os pontos as concentrações de Cr foram superiores ao nível TEL, 37,3 mg · kg<sup>-1</sup>. As amostras de sedimentos

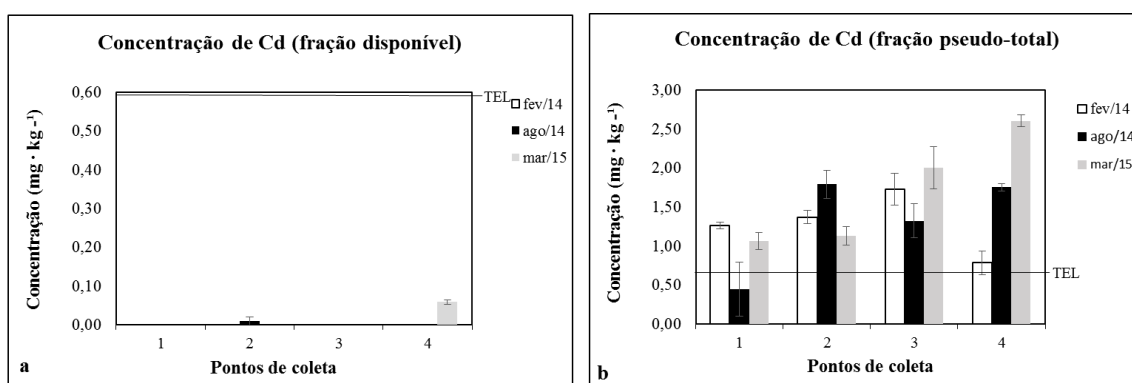


coletadas no ano de 2014 em fevereiro no ponto 2, agosto no ponto 3 e 4, excederam ao limite de PEL,  $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Em agosto de 2014, as concentrações na fração pseudo-total no ponto 3 foram acima dos níveis de efeitos severos (SEL),  $110 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Estes resultados foram próximos aos detectados por Belo, Quináia e Pletsch (2010b), em sedimentos do reservatório de Itaipu, Paraná, as concentrações de Cr de 6,4 a  $71,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 4.2.2.3 Estudo de Monitoramento Para o Cádmio

Os teores de cádmio na maioria dos pontos, pela fração disponível (Figura 10a), apresentou valores abaixo do limite de detecção, sendo que a maior concentração de Cd ocorreu no ponto 4. Essa baixa concentração de cádmio nos sedimentos pode estar relacionada a característica do cádmio de ser mais solúvel em água, a menos que íons sulfeto estejam também presentes para precipitar o metal como CdS (BAIRD; CANN, 2011).



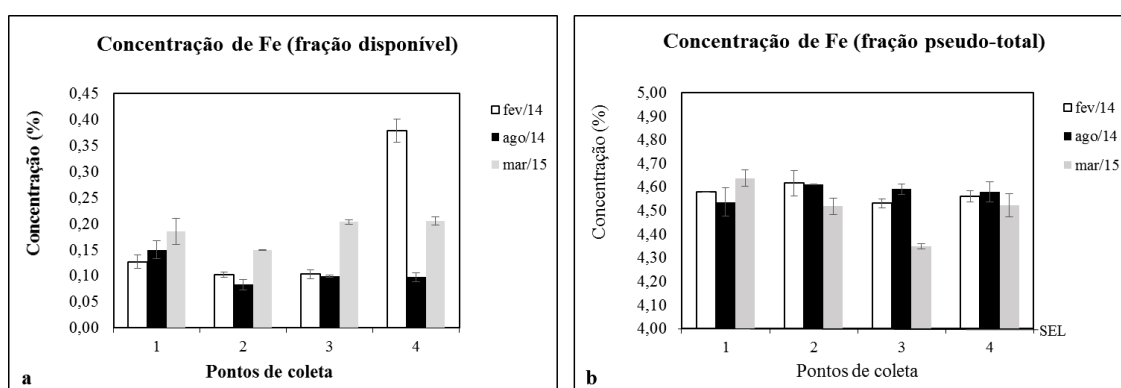
**Figura 10 – Comparação dos teores de cádmio para as coletas realizadas em 2014 e 2015 nas frações: a) Disponível; b) Pseudo-total.**

Na fração pseudo-total, em todas as concentrações foram superiores ao nível TEL de  $0,59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , exceto no ponto 1 em agosto de 2014. Uma potencial fonte de Cd para o ambiente está relacionada ao uso de fertilizantes de fosfato, o qual contém cádmio iônico como um contaminante natural, e uso de lodo de esgoto contaminado com cádmio emitido pelas indústrias, aumentam o nível desse metal no solo (BAIRD; CANN, 2011). Conseqüentemente o carreamento do solo por meio do escoamento superficial pode contribuir com a inserção deste elemento no corpo hídrico e conseqüente incorporação em sedimentos.

#### 4.2.2.4 Estudo de Monitoramento Para o Ferro

O monitoramento de Fe para a fração disponível mostrou um aumento na concentração em todos os pontos amostrados no ano de 2015, exceto no ponto 4 (Figura 11a). As concentrações de Fe na fração disponível foram sempre inferiores ao SEL (efeito de grau severo), 4%. Já na fração pseudo-total, todas as concentrações estão acima dos níveis de efeitos severos, observe a Figura 11b.

A concentração de Fe nos sedimentos estudados certamente tem contribuição do tipo de solo da região de estudo, que possui predominantemente latossolos vermelhos eutróféricos, estes apresentam quantidade significativa de óxidos de ferro entre 180 a 400 g · kg<sup>-1</sup>, equivalem a aproximadamente 12% a 28% de Fe (IBGE, 2007). No estudo realizado foram verificados teores da ordem de 4,5%, sendo estes valores inferiores aos característicos devido à baixa recuperação para este analito, conforme observado na Tabela 8. Além disso, como a matriz investigada foi o sedimento, este possui apenas uma parte de sua composição atrelada ao solo, e dessa forma os teores observados são indicativos do transporte de matéria sólida para o interior do reservatório, sugerindo o uso do solo na bacia como uma fonte em potencial de entrada de poluentes.



**Figura 11 – Comparação dos teores de ferro para as coletas realizadas em 2014 e 2015 nas frações: a) Disponível; b) Pseudo-total.**

Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por Beló, Quináia e Pletsch (2010a) que detectaram em sedimento superficial do Rio Jordão, Paraná, a concentração de Fe entre 1,72 a 6,91%.

#### 4.2.2.5 Estudo de Monitoramento Para o Manganês

É possível observar na Figura 12, que os teores de manganês apresentaram concentrações semelhantes, tanto na fração disponível quanto na fração pseudo-total, com exceção do ponto 3, no qual ocorreu uma leve redução na concentração de Mn na amostra coletada em março de 2015. Em todas as frações estudadas as concentrações de Mn foram inferiores ao nível SEL de  $1100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

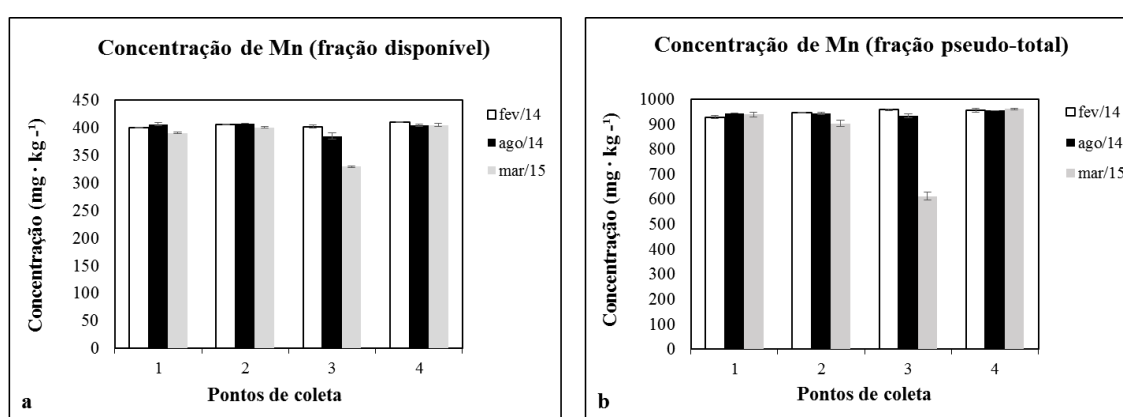


Figura 12 – Comparação dos teores de manganês para as coletas realizadas em 2014 e 2015 nas frações: a) Disponível; b) Pseudo-total.

As concentrações de Mn na fração pseudo-total estiveram próximas e/ou superiores às determinadas por Beló, Quináia e Pletsch (2010b), em amostras de sedimentos do reservatório de Itaipu, Paraná, detectaram concentrações de Mn entre  $182$  a  $543 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 4.2.2.6 Estudo de Monitoramento Para o Chumbo

De modo geral, a concentração de chumbo foi baixa para a fração disponível. Os maiores teores foram detectados em agosto de 2014 e março de 2015.

Na fração pseudo-total (Figura 13b), todos os pontos de coleta apresentaram concentrações de Pb superiores ao nível TEL,  $35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , exceto para o ponto 1 em agosto de 2014. Segundo Baird e Cann (2011), o Pb é altamente insolúvel em água. Isso certamente pode contribuir com o seu incremento em sedimentos.

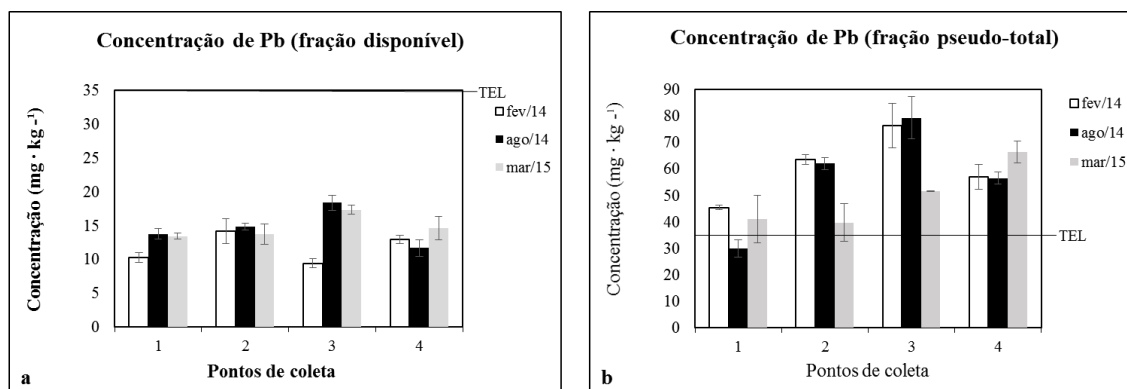


Figura 13 – Comparação dos teores de chumbo para as coletas realizadas em 2014 e 2015 nas frações: a) Disponível; b) Pseudo-total.

O chumbo pode ter diversas origens, tais como lascas de tintas antigas, cerâmicas, plásticos, gasolina, sais de chumbo utilizados em preparações de colorantes de cabelo (BAIRD; CANN, 2011).

A concentração de Pb na fração pseudo-total geralmente foram superiores às determinadas por Beló, Quináia e Pletsch (2010b), em amostras de sedimentos do reservatório de Itaipu, detectaram concentrações entre 12,0 a 38,1  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 4.2.2.7 Estudo de Monitoramento Para o Zinco

Na fração disponível (Figura 14a) todos os pontos de coleta apresentaram concentrações de Zn inferiores ao nível TEL, 123  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Na fração pseudo-total, as concentrações de Zn excederam os limites de TEL, exceto no ponto 3, observe a Figura 14b.

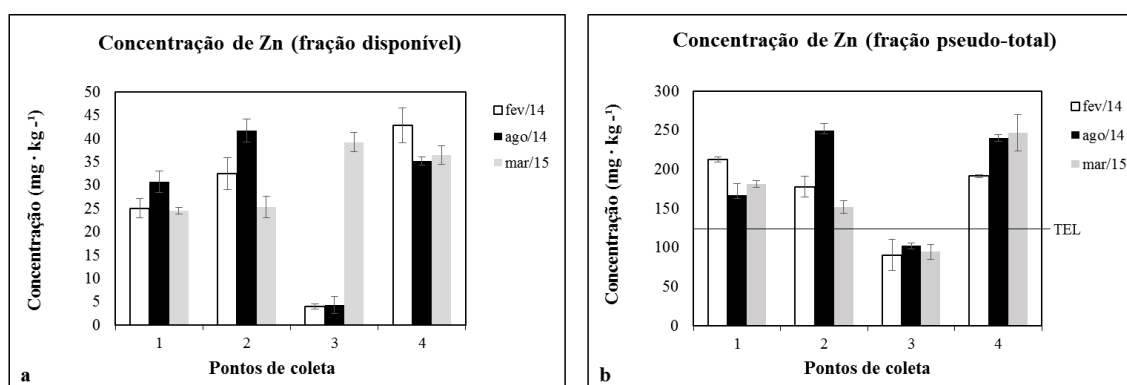


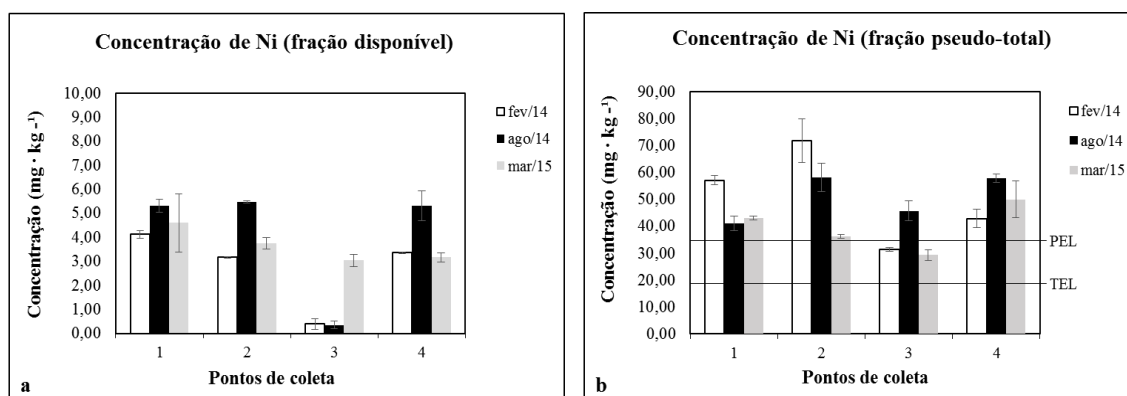
Figura 14 – Comparação dos teores de zinco para as coletas realizadas em 2014 e 2015 nas frações: a) Disponível; b) Pseudo-total.

Elevadas concentrações de Zn nos sedimentos avaliados, com destaque para a fração pseudo-total nos pontos 1, 2 e 4, podem estar relacionadas a atividade suinícola amplamente realizada na região de estudo, que certamente pode contribuir com o incremento de Zn no ambiente através da aplicação de dejetos de suínos como fertilizante no solo, e ocasionar a contaminação dos mananciais de água, através do escoamento superficial (LOPES *et al.*, 2014).

#### 4.2.2.8 Estudo de Monitoramento Para o Níquel

É possível observar na Figura 15 a que todas as concentrações de níquel da fração facilmente disponível foram inferiores ao nível TEL,  $18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , as menores concentrações ocorreram no ponto 3.

Na fração pseudo-total, os teores de Ni excederam o nível de TEL. Sendo que nos pontos 1, 2 e 4 as concentrações foram superiores ao nível PEL,  $36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .



**Figura 15 – Comparação dos teores de níquel para as coletas realizadas em 2014 e 2015 nas frações: a) Disponível; b) Pseudo-total.**

Segundo a CETESB (2009) a maior contribuição antropogênica de níquel para o meio ambiente é a queima de combustíveis, mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição, fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizado.

A ocorrência de Ni nos locais de estudo pode ter contribuição das atividades agrícolas, de acordo com Carvalho, Nascimento e Biondi (2012) fertilizantes e corretivos que são aplicados nos solos, devido às impurezas residuais de sua fabricação, representam uma importante fonte de micronutrientes, como Zn, Cu, Fe, Mn e Ni.

#### 4.2.3 Análise Multivariada dos Parâmetros Físico-químicos e das Concentrações Médias de Metais Disponível e Pseudo-Total

Com o propósito de verificar associações que revelam informações sobre processos que influenciam na distribuição de elementos nos sedimentos, foi realizada uma análise multivariada por componentes principais (PCA).

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentadas as matrizes de correlação entre as variáveis em estudo.

**Tabela 10 - Matriz de correlação lineares dos dados obtidos das concentrações de metais pseudo-totais e parâmetros físico-químicos de contidos nas amostras de sedimento.**

	pH	ST	STF	STV	C Total	Argila	Silte	Areia	Cu	Cr	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni
<b>pH</b>	1,00															
<b>ST</b>	-0,53	1,00														
<b>STF</b>	-0,48	<b>1,00</b>	1,00													
<b>STV</b>	0,48	-1,00	<b>-1,00</b>	1,00												
<b>C Total</b>	0,48	<b>-1,00</b>	<b>-1,00</b>	<b>1,00</b>	1,00											
<b>Argila</b>	<b>0,76</b>	-0,57	-0,51	0,51	0,51	1,00										
<b>Silte</b>	0,31	0,24	0,31	-0,31	-0,31	<b>0,65</b>	1,00									
<b>Areia</b>	-0,70	0,40	0,34	-0,34	-0,34	<b>-0,98</b>	<b>-0,79</b>	1,00								
<b>Cu</b>	<b>0,79</b>	<b>-0,92</b>	<b>-0,89</b>	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	<b>0,81</b>	0,08	<b>-0,68</b>	1,00							
<b>Cr</b>	0,05	0,24	0,21	-0,21	-0,21	<b>-0,61</b>	<b>-0,62</b>	<b>0,66</b>	-0,29	1,00						
<b>Cd</b>	0,11	-0,14	-0,17	0,17	0,18	-0,51	<b>-0,82</b>	<b>0,63</b>	-0,01	<b>0,92</b>	1,00					
<b>Fe</b>	<b>0,67</b>	-0,39	-0,32	0,32	0,32	<b>0,97</b>	<b>0,80</b>	<b>-1,00</b>	<b>0,66</b>	<b>-0,68</b>	<b>-0,65</b>	1,00				
<b>Mn</b>	<b>0,77</b>	<b>-0,79</b>	<b>-0,74</b>	<b>0,74</b>	<b>0,74</b>	<b>0,96</b>	0,40	<b>-0,88</b>	<b>0,94</b>	-0,53	-0,33	<b>0,87</b>	1,00			
<b>Pb</b>	-0,15	0,17	0,13	-0,13	-0,13	<b>-0,74</b>	<b>-0,80</b>	<b>0,81</b>	-0,33	<b>0,96</b>	<b>0,95</b>	<b>-0,83</b>	<b>-0,61</b>	1,00		
<b>Zn</b>	<b>0,82</b>	<b>-0,83</b>	<b>-0,79</b>	<b>0,79</b>	<b>0,79</b>	<b>0,92</b>	0,30	<b>-0,82</b>	<b>0,98</b>	-0,42	-0,19	<b>0,81</b>	<b>0,99</b>	-0,49	1,00	
<b>Ni</b>	<b>0,94</b>	-0,48	-0,41	0,41	0,41	<b>0,92</b>	0,57	<b>-0,89</b>	<b>0,78</b>	-0,26	-0,22	<b>0,88</b>	<b>0,87</b>	-0,46	<b>0,87</b>	1,00

**Tabela 11 - Matriz de correlação lineares dos dados obtidos das concentrações de metais disponíveis e parâmetros físico-químicos de contidos nas amostras de sedimento.**

	pH	ST	STF	STV	C Total	Argila	Silte	Areia	Cu	Cr	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni
<b>pH</b>	1,00															
<b>ST</b>	-0,53	1,00														
<b>STF</b>	-0,48	<b>1,00</b>	1,00													
<b>STV</b>	0,48	<b>-1,00</b>	<b>-1,00</b>	1,00												
<b>C Total</b>	0,48	<b>-1,00</b>	<b>-1,00</b>	<b>1,00</b>	1,00											
<b>Argila</b>	<b>0,76</b>	-0,57	-0,51	0,51	0,51	1,00										
<b>Silte</b>	0,31	0,24	0,31	-0,31	-0,31	<b>0,65</b>	1,00									
<b>Areia</b>	<b>-0,70</b>	0,40	0,34	-0,34	-0,34	<b>-0,98</b>	<b>-0,79</b>	1,00								
<b>Cu</b>	<b>0,98</b>	-0,52	-0,46	0,46	0,46	<b>0,87</b>	0,48	<b>-0,83</b>	1,00							
<b>Cr</b>	-0,52	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>-0,98</b>	<b>-0,98</b>	-0,42	0,42	0,23	-0,46	1,00						
<b>Cd</b>	0,56	<b>-0,91</b>	<b>-0,92</b>	<b>0,92</b>	<b>0,92</b>	0,32	-0,50	-0,13	0,46	<b>-0,98</b>	1,00					
<b>Fe</b>	0,17	<b>-0,91</b>	<b>-0,94</b>	<b>0,94</b>	<b>0,94</b>	0,21	-0,56	-0,02	0,12	<b>-0,93</b>	<b>0,87</b>	1,00				
<b>Mn</b>	<b>0,88</b>	<b>-0,71</b>	<b>-0,65</b>	<b>0,65</b>	<b>0,65</b>	<b>0,96</b>	0,45	<b>-0,90</b>	<b>0,94</b>	<b>-0,61</b>	0,54	0,35	1,00			
<b>Pb</b>	-0,24	<b>0,69</b>	<b>0,67</b>	<b>-0,67</b>	<b>-0,67</b>	<b>-0,75</b>	-0,34	<b>0,70</b>	-0,38	0,51	-0,33	-0,55	<b>-0,67</b>	1,00		
<b>Zn</b>	<b>0,92</b>	<b>-0,82</b>	<b>-0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,84</b>	0,18	<b>-0,72</b>	<b>0,91</b>	<b>-0,78</b>	<b>0,75</b>	0,52	<b>0,95</b>	-0,55	1,00	
<b>Ni</b>	<b>0,65</b>	-0,55	-0,49	0,49	0,49	<b>0,99</b>	<b>0,68</b>	<b>-0,98</b>	<b>0,79</b>	-0,37	0,25	0,21	<b>0,92</b>	<b>-0,83</b>	<b>0,76</b>	1,00

Essas matrizes revelaram a ocorrência de correlações diretas (positivas) e maiores que 0,6, para os metais pseudo-totais e parâmetros físico-químicos Cu-pH, Cu-STV, Cu-C total, Cu-argila, Cr-areia, Cd-areia, Fe-pH, Fe-argila, Fe-silte, Mn-pH, Mn-STV, Mn-C total, Mn-argila, Pb-areia, Zn-pH, Zn-STV, Zn-C total, Zn-argila, Ni-pH e Ni-argila. Destacaram-se a ocorrência de correlações inversas entre Cu-ST, Cu-STF, Cu-areia, Cr-argila, Cr-silte, Cd-silte, Fe-areia, Mn-ST, Mn-STF, Mn-areia, Pb-argila, Pb-silte, Zn-ST, Zn-STF, Zn-areia e Ni-areia.

Para os metais disponíveis e parâmetros físico-químicos as correlações diretas foram observadas entre: Cu-pH, Cu-argila, Cr-ST, Cr-STF, Cd-STV, Cd-C total, Fe-STV, Fe-C total, Mn-pH, Mn-STV, Mn-C total, Mn-argila, Pb-ST, Pb-STF, Pb-areia, Zn-pH, Zn-STV, Zn-C total, Zn-argila, Ni-pH, Ni-argila e Ni-Silte. Correlações inversas entre Cu-areia, Cr-STV, Cr-C total, Cd-ST, Cd-STF, Fe-ST, Fe-STF, Mn-ST, Mn-STF, Mn-areia, Pb-STV, Pb-C total, Pb-argila, Zn-ST, Zn-STF, Zn-areia, Ni-areia.

Estas relações indicaram que o pH e o carbono total estão relacionados a ocorrência de alguns elementos nos sedimentos. A relação entre aumento do pH e a concentração de alguns íons metálicos em sedimentos, pode estar relacionada ao fato que o aumento do pH favorece a precipitação dos metais dissolvidos na forma de óxidos e hidróxidos insolúveis, sobretudo com os óxidos de Fe e Mn (POLETO; LAURENTI, 2008). Estes resultados se diferem dos obtidos por Belo, Quináia e Pletsch (2010b) em que observaram a inexistência de relações entre as

concentrações de metais com o pH e carbono orgânico total. O elemento Fe detectado em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Terengganu, na Malásia, assim como neste estudo, também apresentou associação com a fração de silte e argila (SULTAN; SHAZILI, 2010).

A baixa afinidade da areia na retenção de espécies metálicas é um dos fatores que explicam seu efeito inverso para a maioria dos íons estudados. Além disso, a correlação negativa Fe-areia = -1,00, é perfeitamente coerente com a estrutura geoquímica do mineral, composto prioritariamente por silicatos e desprovido desse elemento químico.

Foi possível observar entre os metais da fração pseudo-total que Cd-Cr, Fe-Cu, Mn-Cu, Mn-Fe, Pb-Cr, Pb-Cd, Zn-Cu, Zn-Fe, Zn-Mn, Ni-Cu, Ni-Fe, Ni-Mn e Ni-Zn obtiveram correlações diretas e maiores que 0,6. A ocorrência de correlação inversa foi observada entre Fe-Cr, Fe-Cd, Pb-Fe e Pb-Mn.

Na fração disponível, Fe-Cd, Mn-Cu, Zn-Cu, Zn-Mn, Zn-Cd, Ni-Cu, Ni-Zn e Ni-Mn apresentaram correlação direta. A correlação inversa foi observada entre Cd-Cr, Fe-Cr, Mn-Cr, Pb-Mn, Zn-Cr e Ni-Pb.

As boas correlações do Mn e do Fe com os metais traço indicam a presença dos óxidos de ferro e manganês associados a estes metais. A precipitação de óxidos hidratados de Fe e Mn está associada com o transporte e a disponibilidade de metais traço, que influenciam as trocas na interface água-sedimento (JESUS *et al.*, 2004).

Belo, Quináia e Pletsch (2010b) também observaram a ocorrência de correlações positivas entre Cu-Mn, Fe-Mn e Cr-Pb em amostras de sedimentos superficial coletadas ao longo do reservatório de Itaipu, PR.

A concentração de Zn em sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Terengganu, na Malásia, também apresentou relação com a concentração de Fe, isso pode ser explicado devido à adsorção de Zn por óxidos e hidróxidos de Fe secundários (SULTAN; SHAZILI, 2010).

As relações entre os pontos de coleta com as variáveis físico-químicas e metais estudados podem ser melhor visualizadas nas Figuras 16 e 17, onde são plotadas as PCAs considerando a fração pseudo-total e disponível.



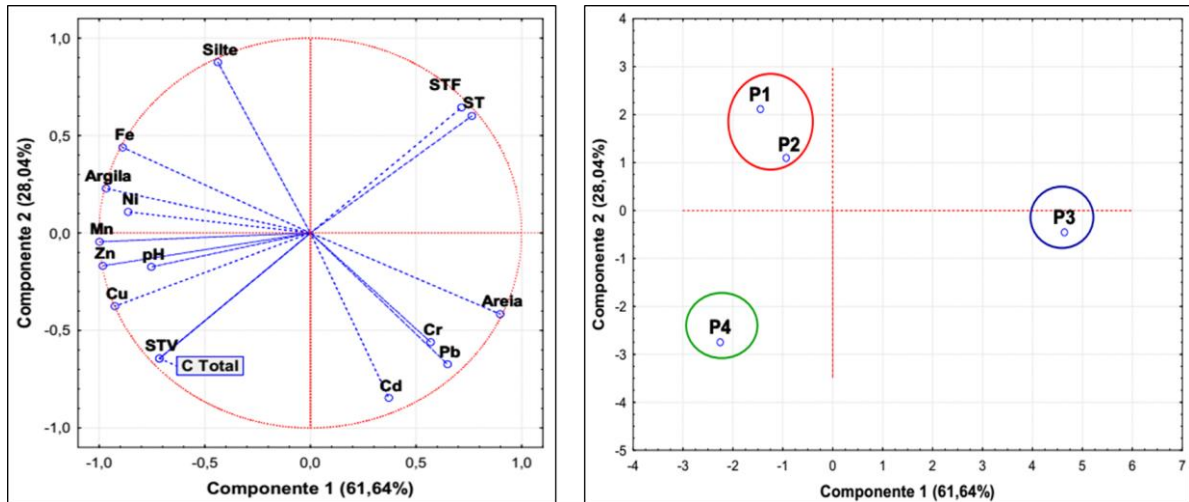


Figura 16 – (a) Relação entre as variáveis e (b) gráfico das componentes principais PC1 versus PC2 obtidos dos dados relativos às variáveis físico-químicas e os metais pseudo-totais

Para a associação dos metais pseudo-totais, as componentes PC1 (61,64%) e PC2 (28,04%) explicam 89,68% dos dados (Figura 16). Nota-se que as variáveis relacionadas à concentração de Fe, Ni e Mn, juntamente com os teores de argila e silte contribuem para uma correlação positiva dos dados. Já as variáveis Cd, Cr, Pb e areia contribuem para correlações negativas.

Na Figura 16b são observados três grupos. Essa divisão mostra uma diferenciação clara entre a composição dos sedimentos em relação ao tipo de solo e a posição na bacia. A similaridade, encontrada para os pontos de coleta P1 e P2 é coerente, pois se tratam de locais de maior proximidade.

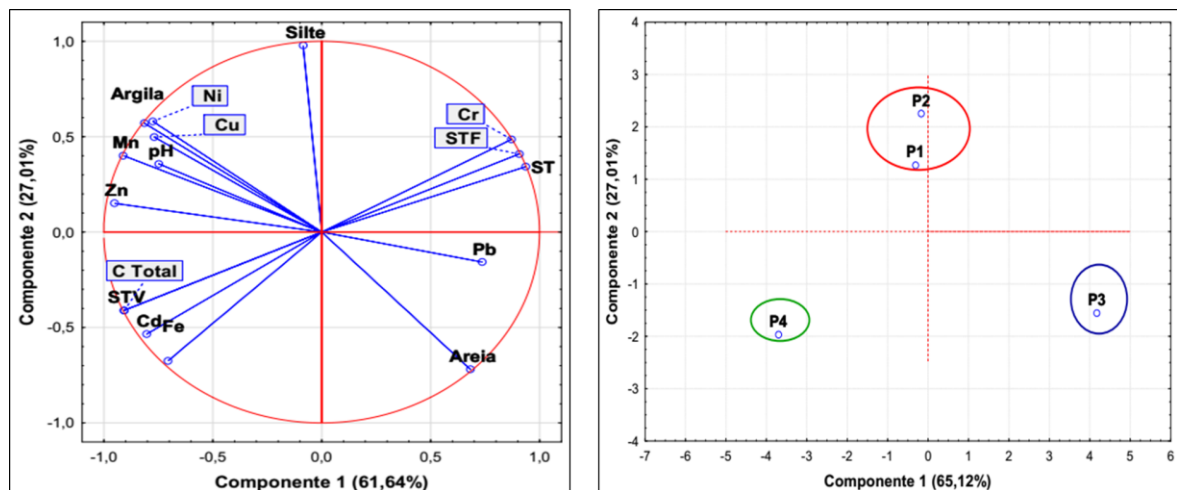


Figura 17 – (a) Relação entre as variáveis e (b) gráfico das componentes principais PC1 versus PC2 obtidos dos dados relativos às variáveis físico-químicas e os metais disponíveis.

É possível observar na Figura 17a que a fração disponível apresentou PCAs semelhantes às obtidas para a fração pseudo-total, uma vez que as componentes PC1 (61,64%) e PC2 (27,01%) explicam 88,65% da variabilidade observada. Para as variáveis de que contribuem positivamente, além das destacadas, nota-se uma participação importante do pH, já que este é um dos principais fatores associados a mobilidades das espécies do sedimento para as águas, o que relaciona-se diretamente com a biodisponibilidade dos metais no ecossistema.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sedimentos de foz de alguns dos principais afluentes do reservatório de Itaipu, em relação aos parâmetros físico-químicos avaliados, apresentaram caráter neutro a levemente alcalino, os sedimentos estudados possuem pH relativamente homogêneos. As concentrações de STV e carbono total foram maiores no ponto 4, seguido pelo ponto 1 e 2. Essa maior concentração de STV indica maior ocorrência de matéria orgânica nesses pontos de amostragem, o que pode favorecer a retenção de metais nesses sedimentos. Com relação à granulometria dos sedimentos, foi possível observar o predomínio da fração de argila. O ponto 3, foi o que apresentou menor fração de argila, apenas 22%.

Na fração disponível, apenas o teor de cobre, atingiu concentrações maiores que o nível TEL (valores abaixo dos quais efeitos adversos são raramente esperados), em todos os pontos de amostragem. Em relação a fração pseudo-total alguns locais de estudo alcançaram níveis de concentração para alguns metais estudados que podem ocasionar riscos a qualidade do ambiente, segundo os critérios internacionais de classificação de sedimentos adotados pela NOAA.

O método de análise multivariado por componentes principais (PCA) mostrou-se útil na correlação entre os pontos de coletas e na interação entre as variáveis físico-químicas e as frações de metais estudadas. Estes resultados podem fornecer informações que auxiliem a realização de futuras pesquisas nesta região.

## REFERÊNCIAS

ABUCHACRA, P. F. F; AGUIAR, V. M. C; ABUCHACRA, R. C; BAPTISTA NETO, J. A; OLIVEIRA, A. S. Assessment of bioavailability and potential toxicity of Cu, Zn and Pb, a case study in Jurujuba Sound, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 2015.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Norma NBR 10664/1989 - Águas – determinação de resíduos (sólidos) – método gravimétrico**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, BR. 1989.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental**. Tradução: Marco Tadeu Grassi. Márcia Matiko Kondo; Maria Cristina Canela e Felix José Nonnenmacher. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011, 844 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012**. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Brasília, DF, 08 nov. 2012, Seção 1, 66 p.

BELÓ, Andressa; QUINÁIA, Sueli P; PLETSCHE, Adelmo L. Caracterização de sedimento superficial do Rio Jordão na Região Centro-Sul do Estado do Paraná, Brasil. **Ambiente & Água**, v. 5, n. 1, p. 134-144, 2010a.

BELO, Andressa; QUINÁIA, Sueli P; PLETSCHE, Adelmo L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do Lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 613-617, 2010b.

BHERING, S. B.; SANTOS, H. G.; MANZATTO, C. V.; BONGNOLA, I.; FASOLO, P. J.; CARVALHO, A. P.; POTTER, O.; AGLIO, M. L. D.; SILVA, J. S.; CHAFFIN, C. E.; CARVALHO JUNIOR, W. **Mapa de solos do Estado do Paraná**: escala 1:250.000. Dados eletrônicos – Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2007. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/339505>>. Acesso em: 19 mai. 2016.

BRITO, Carlos F. de. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em sedimentos. Avaliação da represa do Parque Pedroso, Santo André, SP**. 2009. 158 f. Dissertação (Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear), IPEN/USP, São Paulo, 2009.

CARVALHO, Vinícius G. B. de; NASCIMENTO, Clístenes W. A. do; BIONDI, Caroline M. Potencial de fertilizantes e corretivos no aporte de micronutrientes ao solo. **Rev. Bras. De Ciência do Solo**, v. 36, n. 3, p. 931-938, 2012.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo: Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem.** Série Relatórios. 2009.

CRUZ, Maria A. S; SANTOS, Leila T. S. D. O; LIMA, Lilian G. L. M; JESUS, Taise B. Caracterização mineralógica e granulométrica dos sedimentos como suporte para análise de contaminação ambiental em nascentes do rio Subaé, Feira De Santana (BA). **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 1, p. 49-62, 2013.

DEPAULA, Francisco C. F; MOZETO, Antonio A. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 9, p. 1139-1151, 2001.

DONAGEMA, Guilherme K; CAMPOS, David V. B. de; CALDERANO, Sebastião B; TEIXEIRA, Wenceslau G.; VIANA, João H. M. **Manual de métodos de análise de solo.** 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/990374>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

ESTEVEZ, Francisco de A. **Fundamentos de limnologia.** Rio de Janeiro.: Editora Interciência. 2011.

FERNANDEZ, Oscar V. Q.; CELEGARI, Marcia R.; BINDA, Andrey L.; MEITH, Juliani C.; AZEVEDO, Suelen T. de.; FOGAÇA, Thiago K. **Subdivisão Hidrológica.** In: Plano da Bacia Hidrográfica do Paraná 3: Diagnóstico das disponibilidades hídricas superficiais. Cascavel, 2011a.

FERNANDEZ, Oscar V. Q.; CELEGARI, Marcia R.; BINDA, Andrey L.; MEITH, Juliani C.; AZEVEDO, S. T. de.; FOGAÇA, Thiago K. **Vazões características (vazão média e vazão Q95).** In: Plano da Bacia Hidrográfica do Paraná 3: Diagnóstico das disponibilidades hídricas superficiais. Cascavel, 2011b.

GOLOBOČANIN, Dušan D.; ŠKRBIĆ, Biljana. D.; MILJEVIĆ, Nada R. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 72, n. 2, p. 219-223, 2004.

IAPAR – INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Cartas climáticas do Paraná.** Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=863>>. Acesso em: 10 jul. de 2015.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Manual Técnico de Pedologia.** 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, 2007.

ITAIPU BINACIONAL. **Hidrologia**. Disponível em: <<https://www.itaipu.gov.br/energia/rioparana>>. Acesso em: 25 de jun. 2016.

ITCG – INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E GEOCIÊNCIAS. **Aplicação Geo**. Disponível em: <<http://www.geo.pr.gov.br/ms4/itcg/geo.html#>>. Acesso em: 18 de mai de 2016.

JESUS, Honório C. D.; COSTA, Elza de A.; MENDONÇA, Antônio, S. F.; ZANDONADE, Eliana. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, p. 378-386, 2004.

LOPES, Claudia; CAMPOS, Mari L.; DA SILVEIRA, Cristian B.; GATIBONI, Luciano C.; MIQUELUTTI, David J.; CASSOL, Paulo C.; MEDEIROS, Íris de F. Adsorção de Cu e Zn num Latossolo Vermelho tratado com dejetos suínos. **Rev. Ceres**, Viçosa, v. 61, n. 6, p. 997-1005, 2014.

KALWA, Miguel. **Diagnóstico da concentração de HPAs e íons metálicos em sedimentos do Lago de Itaipu – PR**. 2011. 87f. Dissertação (Pós-Graduação em Química Aplicada), Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR, 2011.

KIEHL, Edmar. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba, Editora Agronômica: Ceres Ltda., 1985.

LEE, John D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. Inglesa: Henrique E. Toma, Koiti Araki; Reginaldo C. Rocha. São Paulo: Blucher, 1999.

LEONARDO, Hudson C. L.; BENASSI, Simone F.; MARENDA, Luiz D.; BERTÉ, Adair A. Análise de indicadores ambientais como instrumento para a prática de gestão integrada de microbacias hidrográficas – estudo de caso: A bacia do rio Ocoí. **Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica – SNPTEE**. Uberlândia, MG, 2003.

LI, X. D.; POON, C. S.; SUN, H.; LO, I. M.; KIRK, D. W. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. **J Hazard Mater**, v. 82, n. 3, p. 215-30, Apr 20 2001.

MEDEIROS, Miguel de A. Elemento Químico: Ferro. **Química Nova na Escola**, v. 32, nº3, 2010.

MELLO, Nilvania A. de. Relação entre a fração mineral do solo e qualidade de sedimentos – o

solo como fonte de sedimentos. In: POLETO, Cristiano; MERTEN, Gustavo H. (Org.). **Qualidade dos Sedimentos**. Porto Alegre: ABRH. 2006, p. 39-134.

MANAHAN, Stanley E. **Química Ambiental**. Tradução: Félix Nonnenmacher; revisão técnica: Wilson Figueiredo Jardim. 9 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013, 912 p.

MENDES, Anderson B; SILVA, Cícero M. da; EYNG, Edelbert; MONTANARI, Bruna; JESUS JÚNIOR, Mauricio R. de J. Análise do comportamento da granulometria dos sedimentos em suspensão e seu potencial de transporte de nutrientes/poluentes por adsorção, nos postos monitorados pela Itaipu binacional. **Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos – XI ENES**, ABRH, 2014.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4 ed. Revisado por George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. New York: McGraw -Hill, 2003.

MOITA NETO, José M.; MOITA, Graziella C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

MUCELIN, Carlos. A. **Estatística elementar e experimental aplicada às tecnologias**. 2ª ed. Medianeira, PR, 2006.

PISCOYA, Rita de C. C. C. de; MARTINEZ, Jean-Michael; LOPES, Walszon T. A; VILLAR, Raúl E; VENTURA, Dhalton T; OLIVEIRA, Eurides de. Utilização do sensor espacial modis para monitoramento da concentração de sedimentos em suspensão no reservatório da usina de Itaipu no rio Paraná. **Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos – XI ENES**, ABRH, 2014.

POLETO, Cristiano; LAURENTI, Ariane. Sedimentos urbanos e corpos d'água. In: POLETO, Cristiano (Org.). **Ambiente e Sedimentos**. Porto Alegre: ABRH, 2008, p. 109–148.

RA, Kongtae; BANG, Jae-Hyun; LEE, Jung-Moo; KIM, Kyung-Tae; KIM, Eun-Soo. The extent and historical trend of metal pollution recorded in core sediments from the artificial Lake Shihwa, Korea. **Marine pollution bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1814-1821, 2011.

RIBANI, M; BOTTOLI, C. B. G; COLLINS, C. H; JARDIM, I. C. S. F; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROCHA, Renan A. da; AFONSO, Júlio C. Elemento Químico: Manganês. **Química Nova na**

**Escola**, v. 34, n°.2, p. 103-105, 2012.

RODRIGUES, Mônica A; SILVA, Priscila P; GUERRA, Wendell. Cobre. **Química Nova na Escola**, v.34, n°.3, p. 161-162, 2012.

SANTOS, José S. dos; SOUZA, Flávio M. de; SANTOS, Maria L. P. dos. Distribuição de Zn, Pb, Ni, Cu, Mn e Fe nas Frações do Sedimento Superficial do Rio Cachoeira na Região Sul da Bahia, Brasil. **Quim. Nova**, v. 36, n. 2, p. 230-236, 2013.

SEMA – SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Bacias Hidrográficas do Paraná**. Curitiba, PR, 2010.

SOUZA, V. L. B; LIMA, V; HAIN, C. A; FONSECA, C. K. L; SANTOS, S. O. Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**. v.3, n.1a, 2015.

SIG – BP3. SISTEMA DE INFORMAÇÕES GEOGRÁFICAS – BACIA DO PARANÁ 3. **Sistema de informações geográficas**. Disponível em: <<http://www.hidroinformatica.org/comitesbacias/mapa/?jsessionid=A6819B23E7EA174F6130A0EA0FF7979F>>. Acesso em: 17 de mai. 2016.

SULTAN, Khawar; SHAZILI, Noor A. Geochemical baselines of major, minor and trace elements in tropical sediments of the Terengganu River basin, Malaysia. **International Journal of Sediment Research**, v. 25, p. 340-354, 2010.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. **Screening Quick Reference Tables**. 2008. Disponível em: <<http://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/SQuiRTs.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2015.

WHO – World Health Organization. **Guidelines for Drinking-Water Quality**. Health criteria and other supporting information. 2ª Edição, v. 2, Genebra, 1998.