

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO DE TECNOLOGIA EM GESTÃO AMBIENTAL**

JONIKEY NERI ROOS

**AVALIAÇÃO ESPACIAL DE METAIS PSEUDO-TOTAIS E
DISPONÍVEIS EM SEDIMENTO DE FUNDO DO RIO ALEGRIA – PR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2018

JONIKEY NERI ROOS

**AVALIAÇÃO ESPACIAL DE METAIS PSEUDO-TOTAIS E
DISPONÍVEIS EM SEDIMENTO DE FUNDO DO RIO ALEGRIA - PR**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Tecnólogo em
Gestão Ambiental, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ismael Laurindo
Costa Junior

Co-orientador: Prof. Dr. Carla Cristina
Bem

MEDIANEIRA

2018



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO ESPACIAL DE METAIS PSEUDO-TOTAIS E DISPONÍVEIS EM SEDIMENTO DE FUNDO DO RIO ALEGRIA – PR

Por

Jonikey Neri Roos

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado às 15:50 h do dia 18 de Junho de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Tecnólogo no Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Medianeira. O candidato foi argüido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior
UTFPR – *Campus* Medianeira
(Orientador)

Prof. *Dra.* Larissa de Bortolli
Chiamolera Sabbi
UTFPR – *Campus* Medianeira

Prof. *M.Sc.* Juliane Maria Bergamin
Bocardi
UTFPR – *Campus* Medianeira

Prof. *Dr.* Fábio Orssatto
UTFPR – *Campus* Medianeira
(Responsável pelas atividades de TCC)

-O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso-

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me conceder vida e vigor, sem o qual nada poderia ser feito.

À minha família que sempre esteve ao meu lado nos momentos difíceis e bons. Meu pai, minha mãe, irmãs, muito obrigado.

À minha amiga Suelen Ruiz Lisboa, por me auxiliar em todas as circunstâncias no decorrer deste trabalho, sem a qual, o caminho até aqui seria muito mais difícil. Muito obrigado.

Ao professor Orientador Dr. Ismael Laurindo Costa Junior, por estar disponível em qualquer momento, seja presencial, por *e-mail* ou *WhatsApp*.

Agradeço à professora Co-Orientadora Dra. Carla Cristina Bem, por auxiliar na obtenção de dados.

A todos os envolvidos neste trabalho, deixo aqui registrada minha gratidão.

Consagre ao Senhor tudo o que você faz,
e os seus planos serão bem-sucedidos.

Provérbios 16:3

RESUMO

ROOS, Jonikey Neri. **Avaliação espacial de metais pseudo-totais e disponíveis em sedimento de fundo do rio Alegria - PR.** 2018. 79 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2018.

Os sedimentos são componentes fundamentais no corpo hídrico. Além de servirem como fonte de nutrientes para diversos organismos aquáticos, também se apresentam como depósitos de contaminantes ambientais, a exemplo dos metais. O presente trabalho avaliou espacialmente a concentração de metais pseudo-totais e ambientalmente disponíveis no sedimento de fundo do Rio Alegria, o qual é localizado no município de Medianeira, Paraná. Foram realizadas duas campanhas amostrais, em quatro pontos distintos ao longo do rio, nos períodos do inverno e da primavera do ano de 2017. Utilizou-se uma draga tipo Petersen para a coleta de sedimento de fundo do rio. Foi realizada a caracterização físico-química a partir da avaliação dos seguintes parâmetros: pH, carbono orgânico total, matéria orgânica, fósforo total e especiação dos metais alumínio (Al), cromo (Cr), cobre (Cu), zinco (Zn) e potássio (K) nas parcelas disponível e pseudo-total. Posteriormente, os resultados obtidos nas análises foram comparados com valores orientadores estipulados no Guia de Qualidade de Sedimentos (SQG) da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), dos EUA, e também com as concentrações limites instituídas pela Resolução CONAMA nº 454 de 2012, norma baseada no Guia de Qualidade de Sedimento do Canadá. Quanto à caracterização dos pontos de coleta, o ponto 1 localizou-se em área rural, próximo à nascente da sanga Magnólia (afluente do rio Alegria), com atividades de agricultura e agropecuária. O ponto 2 localizou-se a jusante do ponto 1, na barragem de captação de água para abastecimento público do município. O ponto 3 localizou-se na região onde o rio Alegria deixa a área urbana, passando por moradias precárias onde identificou-se diversas fontes pontuais de poluição. O ponto 4 foi delimitado próximo a foz do rio Alegria junto ao rio Ocoí, na comunidade São Bernardo na área rural, predominantemente agrícola. Na sequência, a partir dos resultados foi constatado que o Al foi o metal encontrado em maiores proporções na parcela pseudo-total no sedimento de fundo do rio Alegria, pelo fato de que este elemento é um dos principais metais encontrados em material rochoso e conseqüentemente, nos solos e sedimentos, podendo ser liberado pela erosão ocasionada por fatores abióticos como vento e precipitação. Todas as concentrações referentes à parcela pseudo-total do Al ficaram acima do maior limite, que se encontra no guia ARCS. Os metais Al e Cr, em suas parcelas disponíveis, não ultrapassaram seus respectivos valores mínimos de referência (“background”) do NOAA. Quanto ao Zn, somente no P3, durante a primavera que se constatou valor acima do qual não expressa efeito tóxico conhecido (Nível 1/TEL). O Cu foi o único metal em que a parcela disponível resultou em limiares que sobrepuseram o Nível 1/TEL. Correlacionando os resultados encontrados quanto a matéria orgânica, o carbono orgânico total e os valores de pH deste estudo, pode-se inferir que os pontos P2 e P3 contém condições mais propícias à retenção dos metais e demais contaminantes na fase de sedimento de fundo, fazendo com que tais componentes aquáticos não prejudiquem a biota aquática e nem mesmo a qualidade da água, não colocando em risco a saúde humana.

Palavras-chave: Metais pesados. Guia de Qualidade de Sedimentos (SQG). National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA).

ABSTRACT

ROOS, Jonikey Neri. **Spatial evaluation of pseudo-total and available metals in bottom sediment of the Alegria river - PR.** 2018. 79 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2018.

Sediments are fundamental components in the water course. In addition to serving as a source of nutrients for various aquatic organisms, they are also present as reservoirs of environmental contaminants, such as metals. The present work evaluated spatially the concentration of pseudo-total and environmentally available metals in the bottom sediment of the Alegria River, which is located in the municipality of Medianeira, Paraná. Two sampling campaigns were carried out at four different points along the river, during the winter and spring periods corresponding to the year 2017. A Petersen dredger was used to collect sediment from the river bottom and was characterized by physico- (Al), chromium (Cr), copper (Cu), zinc (Zn) and potassium (K) were determined by the following parameters: pH, total organic carbon, organic matter, total phosphorus and aluminum in the available and pseudo-total plots, using the technique called Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS). Subsequently, the contents of the metals were determined and the results obtained in the analyzes were compared with the guiding values stipulated in the US National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Sediment Quality Guide (SQG), as well as the concentrations limits established by CONAMA Resolution No. 454 of 2012, a standard based on the Canadian Sediment Quality Guide. As for the characterization of the collection points, point 1 was located in a rural area, near the source of the sanga Magnolia (affluent of the Alegria river), with agricultural and agricultural activities. Point 2 was located downstream of point 1, at the water catchment dam for public water supply in the municipality. Point 3 was located in the region where the Alegria river leaves the urban area, passing through precarious houses where several point sources of pollution have been identified. Point 4 was delimited near the mouth of the river Alegria near the Ocoí River, in the São Bernardo community in the rural area, predominantly agricultural area. From the results, it was found that Al was the metal found in the highest proportions in the pseudo-total plot in the bottom sediment of the Alegria river, due to the fact that this element is one of the main metals found in rocky material and consequently, in soils and sediments, due to erosion caused by abiotic factors such as wind and precipitation. All concentrations related to the pseudo-total plot of Al were above the highest limit, which is found in the ARCS guide. The metals Al and Cr, in their available plots, did not exceed their respective minimum background values of NOAA. As for Zn, only in P3, during the spring, a value above which no toxic effect was known was known (Level 1/TEL). Cu was the only metal in which the available portion resulted in thresholds that overlapped Level 1/TEL. Correlating only the organic matter, the total organic carbon and the pH values of this study, it can be inferred that the points P2 and P3 contain conditions more favorable to the retention of the metals and other contaminants in the background sediment phase, causing such components do not harm aquatic biota or even water quality and do not endanger human health.

Keywords: Heavy metals. Sediment Quality Guide (SQG). National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fracionamento dos metais em sistemas aquáticos entre três maiores fases (dentro do triângulo) e algumas condições ambientais que favorecem cada fase (círculos).....	21
Figura 2. Interface água-sedimento e interação com a microbiota e os fatores de mobilização e remobilização dos metais	25
Figura 3. Componentes inorgânicos em sedimento de fundo de ambientes de água doce	38
Figura 4. Comportamento da chuva e da temperatura ao longo do ano - Medianeira/PR.....	41
Figura 5. Localização dos Pontos de coleta.....	43
Figura 6. Amostrador tipo Peterson utilizado para coleta de sedimento de leito.....	44
Figura 7. Procedimento de extração ácida para estudo dos íons metálicos na fração disponível	48
Figura 8. Procedimento de digestão ácida para a determinação de metais na fração pseudo-total.....	49
Figura 9. Pontos de coleta de amostras de sedimentos do leito do rio Alegria, Medianeira/PR.....	51
Figura 10. Teor de alumínio nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera, e valores orientadores do NOAA	58
Figura 11. Teor de cromo nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera, e valores orientadores da resolução CONAMA e do NOAA Fonte: Autoria Própria (2018)	60
Figura 12. Teor de zinco nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera , e valores orientadores da resolução CONAMA e NOAA	62
Figura 13. Teor de cobre nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera, e níveis alerta da resolução CONAMA 454 de 2012.....	64
Figura 14. Teor de potássio nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos metais de interesse do estudo	30
Tabela 2. Classificação granulométrica dos sedimentos fluviais.....	34
Tabela 3. Níveis de classificação do material a ser dragado em água doce	35
Tabela 4. Valores orientadores para carbono orgânico total (COT) e nutrientes	35
Tabela 5. Rios e afluentes que banham o município de Medianeira/PR	40
Tabela 6. Coordenadas geográficas dos pontos de coleta	44
Tabela 7. Valores de pH nos sedimentos de fundo do rio Alegria, nos respectivos pontos de coleta	53
Tabela 8. Carbono orgânico total (%) e matéria orgânica (%) nos sedimentos de fundo do rio Alegria, nos respectivos pontos de coleta	54
Tabela 9. Concentração de fósforo total (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria, nos respectivos pontos de coleta	55
Tabela 10. Condições experimentais de medida dos íons metálicos por FAAS	56
Tabela 11. Concentração de alumínio (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria	57
Tabela 12. Concentração de cromo (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria	60
Tabela 13. Concentração de zinco (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria	61
Tabela 14. Concentração de cobre (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria	63
Tabela 15. Concentração de potássio (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Al	Alumínio
ARCS	programa Avaliação e Remediação de Sedimentos Contaminados
Cr	Cromo
Cu	Cobre
COT	Carbono Orgânico Total
DQS	Diretriz de Qualidade de Sedimento
Eh	Condutividade elétrica
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama)
MO	Matéria Orgânica
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
K	Potássio
LD	Limite de Detecção
LEL	<i>Lowest Effect Level</i> (Menores Níveis de Efeitos)
LQ	Limite de Quantificação
PEC	<i>Probable Effect Concentrations</i> (Concentrações de Efeito Provável)
PEL	<i>Probable Effects Level</i> (Níveis de Efeitos Prováveis)
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pt	Fósforo total
SEL	<i>Severe Effect Level</i> (Níveis de Efeitos Severos)
SQG	Guia de Qualidade de Sedimento
TEC	<i>Threshold Effect Concentrations</i> (Concentrações de Efeito Limite)
TEL	<i>Threshold Effect Level</i> (Níveis de Efeitos Limiares/Limite)
UET	<i>Upper Effects Threshold</i> (Limite de Efeito Superior para águas doces)
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 HIDROSSEDIMENTOLOGIA	15
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO	15
3.3 METAIS PESADOS	17
3.4 QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTOS	20
3.4.1 Metais nos sedimentos de fundo (leito)	23
3.4.2 Bioacumulação de Metais na Cadeia Alimentar	26
3.5 IMPORTÂNCIA DO MONITORAMENTO AMBIENTAL	27
3.6 METAIS PSEUDO-TOTAIS E DISPONÍVEIS	28
3.6.1 Características dos Metais de Interesse deste Estudo	30
3.7 PARÂMETROS DE QUALIDADE EM SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE	33
3.7.1 Resolução CONAMA nº 454/2012	34
3.7.2 Valores Guia de Qualidade de Sedimento	36
4 MATERIAL E MÉTODOS	40
4.1 ÁREA DE ESTUDO	40
4.1.1 Aspectos Ambientais	41
4.1.2 Pontos de Coleta	42
4.2 COLETA	44
4.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS EM SEDIMENTOS	45
4.3.1 Potencial Hidrogeniônico	46
4.3.2 Determinação do Carbono Orgânico e da Matéria Orgânica	46
4.3.3 Determinação do Fósforo Total (Pt)	47
4.3.4 Extração de Metais Disponíveis para posterior Análise pelo Método FAAS	47
4.3.5 Extração de Metais Pseudo-Totais para posterior Análise pelo Método FAAS	48
4.3.6 Metodologia da Análise em Espectrometria de absorção atômica (FAAS)	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA	51

5.2 AVALIAÇÃO ESPACIAL E SAZONAL DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	52
5.2.1 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	52
5.2.2 Carbono Orgânico Total (COT) e Matéria Orgânica (MO).....	54
5.2.3 Fósforo Total (Pt)	55
5.3 AVALIAÇÃO ESPACIAL E SAZONAL DOS METAIS AMBIENTALMENTE DISPONÍVEIS E PSEUDO-TOTAIS.....	56
5.3.1 Alumínio (Al).....	57
5.3.2 Cromo (Cr)	60
5.3.3 Zinco (Zn).....	61
5.3.4 Cobre (Cu)	63
5.3.5 Potássio (K).....	65
5.4 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS	67
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

A água é um bem de grande valor para a humanidade, em virtude da grande maioria das atividades econômicas envolverem este recurso nos seus processos produtivos, justifica-se a importância de se conhecer suas características e seus componentes.

A contaminação dos corpos hídricos não se restringe apenas a problemas ambientais, uma vez que a água é utilizada para abastecimento humano e pode levar a problemas de saúde coletivos, os quais acarretam em problemas econômicos consideráveis (NASCIMENTO, 2015).

A qualidade da água está diretamente relacionada às atividades antrópicas no entorno dos corpos hídricos, como atividades industriais, agrícolas e ocupação irregular do solo. Desta forma torna-se necessário a avaliação da qualidade da água e do sedimento de fundo por meio de parâmetros físico-químicos de interesse.

Os sedimentos, componentes fundamentais nos ambientes aquáticos, fonte de nutrientes para os organismos e depósito de substâncias de origem antrópica, podem ser contaminados de diversas formas, desde a erosão de solos no entorno, sedimentação de partículas até o leito do rio, lançamento direto de poluentes, entre outros. O sedimento é muito importante na avaliação da intensidade e da forma de impactos a que os ecossistemas aquáticos estão ou estiveram submetidos (SAMPAIO, 2003).

Os vários tipos de poluentes na água natural, em particular os elementos metálicos, ameaçam o compartimento aquático (coluna de água e sedimento), portanto, necessitam de caracterização para avaliar as concentrações adquiridas por contaminação antrópica (LEMES, 2001).

O presente estudo avaliou a concentração de metais pseudo-totais e disponíveis no sedimento de fundo do rio Alegria, localizado no município de Medianeira - PR, a fim de comparar os resultados encontrados com os valores orientadores contidos no Guia de Qualidade de Sedimentos (SQG) da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), EUA, e verificar se o material analisado atende aos requisitos mínimos de qualidade.

A falta de informações precisas em relação aos sedimentos do rio Alegria torna o caso preocupante, uma vez que a principal alteração deste corpo hídrico se

dá, no geral, por meio de atividades antrópicas no que diz respeito ao uso de agrotóxicos, aporte de sedimentos devido a solos expostos, lançamento de efluente doméstico clandestino sem tratamento e lançamento de efluente proveniente de atividades industriais, principalmente a de processamento de carne suína.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar espacialmente os teores de metais pseudo-totais e disponíveis, em sedimentos de fundo do rio Alegria do município de Medianeira - PR, sob diferentes impactos ao longo de seu curso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os 4 (quatro) pontos de coleta de sedimento de fundo do rio Alegria, principalmente quanto ao uso e ocupação do solo ao entorno destes;
- Caracterizar físico-quimicamente os sedimentos por meio da determinação dos seguintes parâmetros: pH, carbono orgânico, matéria orgânica e fósforo total;
- Determinar os teores de metais pseudo-totais e disponíveis (Al, Cr, Zn, Cu e K) no sedimento de fundo, empregando a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*);
- Comparar as concentrações dos metais em sedimentos de fundo com os valores alerta instituído pela Resolução CONAMA n 454 de 2012 e com os valores orientadores contidos no Guia de Qualidade de Sedimentos (SQG) de água doce adotado pela NOAA, dos EUA;
- Obter resultados que auxiliem futuras pesquisas a serem desenvolvidas na região de estudo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HIDROSEDIMENTOLOGIA

Os estudos hidrossedimentológicos são particularmente importantes para o Brasil, uma vez que os sistemas elétricos do país são de base predominantemente hidráulica. Atualmente, mais de 95% da energia elétrica por nós consumida provém de fontes hidráulicas (SILVA et al., 2003).

Na hidrossedimentologia, a aplicação mais importante é a previsão do assoreamento e da vida útil de um reservatório (CARVALHO, 1994). No entanto, sua importância e aplicação não se reduz somente à obras hidráulicas. Os problemas advindos dos sedimentos atingem tanto os empreendimentos, quanto a qualidade de vida da população e o equilíbrio do meio ambiente (MARCELINO, 2009).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO

Sedimento é o material sólido em suspensão na coluna d'água ou depositado no leito. Trata-se da partícula derivada da fragmentação das rochas, por processo de intemperismo físico e/ou químico, e que é transportada pela água ou pelo vento do lugar de origem até os rios e locais de deposição. Já a sedimentação refere-se aos processos derivados do sedimento, abrangendo erosão, transporte nos cursos d'água e deposição do sedimento no fundo do rio. Os principais agentes dinâmicos externos do processo de sedimentação são a água, o vento, a gravidade, o gelo e os agentes biológicos, além da forte implicação da ação humana (CARVALHO, 2008).

Sedimentos são matrizes ambientais complexas e multielementares, importantes no armazenamento e difusão de compostos, e no funcionamento dos ecossistemas aquáticos, mas que podem também atuar como estressores ambientais (BURTON; JOHNSTON, 2010; ARAÚJO et al., 2008 apud DA SILVA, 2015). Os sedimentos podem manter-se ativos por um longo período intercambiando espécies contaminantes com a coluna d'água, afetando a sua qualidade (FAGNANI et al., 2011; HORTELLANI et al., 2013 apud DA SILVA, 2015).

Processos biogeoquímicos, tais como reações de precipitação e transformações biológicas, controlam o acúmulo e a redistribuição de espécies como fitoplâncton, algas e peixes na biota aquática, caracterizando o sedimento como uma parte integrante do sistema natural (HUTCHINSON et al., 1943 apud SAMPAIO, 2003).

De acordo com Scapin (2005) e Silva (2003), o transporte das partículas de sedimentos se divide em: carga sólida de leito ou de arraste, carga sólida saltante ou saltitante e carga sólida em suspensão. A carga sólida do leito ou de arraste são as partículas de sedimentos que rolam e escorregam sobre o leito dos cursos d'água. A carga sólida saltante ou saltitante são as partículas que se elevam devido à colisão umas nas outras e sob o efeito da corrente de água. A carga sólida em suspensão são as partículas de sedimentos capazes de se manter em suspensão pelo fluxo turbulento devido ao seu peso reduzido, sendo assim suportadas pelas componentes verticais das velocidades do fluxo turbulento, enquanto estão sendo transportados pelas componentes horizontais dessas velocidades. Geralmente esse grupo de sedimento representa a maior quantidade de carga sólida do curso d'água, podendo corresponder a quase 99%.

Os sedimentos são formados por carbonatos, hidróxidos, silicatos, sulfetos, fosfatos, espécies metálicas e material orgânico em diferentes estágios (POLETO; MARTÍNEZ, 2010; FAGNANI et al., 2011; MARTÍNEZ; POLETO, 2014). Muitos sedimentos são anóxicos, condição que promove a preponderância de sulfetos metálicos pela redução microbiana de sulfatos a sulfetos. Contudo, a exposição destes sedimentos ao ar e a posterior oxidação de sulfetos a sulfatos pode liberar uma quantidade expressiva de metais (MANAHAN, 2013).

Os sedimentos possuem alta capacidade de reter espécies químicas orgânicas e inorgânicas, sendo que mais de 99% está estocado no compartimento sedimentar enquanto que menos de 1% das substâncias encontram-se dissolvidas na coluna d' água do sistema aquático. Desta forma, os sedimentos do leito de um rio desempenham o papel mais importante na avaliação de sua poluição. Eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e, podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Além disso, os sedimentos agem como carreadores de possíveis fontes de poluição, como os metais pesados, que não são permanentemente fixados por eles e podem ser redistribuídos para a água através de

mudanças nas condições ambientais tais como: pH, potencial redox ou a presença de quelantes orgânicos (LEMES, 2001).

O parâmetro pH é um fator simples e importante nos estudos de especiação de metais e equilíbrio para muitas substâncias químicas como amônia, sulfetos, e todas aquelas que se ionizam sob influência do pH. A remoção de metais de sedimentos contaminados para a coluna d'água ocorre pelo aumento da acidez devido a, por exemplo, despejos industriais e/ou chuva ácida. O decréscimo de pH pode promover a solubilização de carbonatos e hidróxidos, modificando o processo de dessorção de cátions metálicos complexados por matéria orgânica, devido a competição desses cátions com íons H^+ (QUINÁGLIA, 2012).

3.3 METAIS PESADOS

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, ametais e semi-metais. Muitas vezes são utilizados alguns sinônimos, como: elementos-traço ou metais-traço, que não são adequados, visto que o quantitativo traço na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores muito baixos, de quaisquer elementos. Os termos “metais traços”, “metais tóxicos”, “elementos traços”, “metais pesados” e simplesmente “metais” são frequentemente usados como sinônimos (TAVARES, 2009). De acordo com Duffus (2004), o termo metal pesado ainda não foi definido por nenhuma autoridade como a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), porém, diversos autores acabam considerando o termo “metal pesado” para elementos que possuem densidade maior que 5 g.cm^{-3} e massa atômica maior que 20.

Os metais pesados são quimicamente definidos como um grupo de elementos situados entre o Cobre (Cu) e o Chumbo (Pb) na tabela periódica. Estes metais são quimicamente muito reativos e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los de uma forma rápida e eficaz (ROCHA, 2009).

Em suas formas eletronicamente neutras, ou seja, mesma quantidade de prótons e elétrons, os metais pesados não costumam apresentar toxicidade, mas sim, quando em suas formas iônicas ligadas às cadeias curtas de carbono (BAIRD e CANN, 2011). Em água livre os teores de metais pesados normalmente são baixos,

podendo estar presentes em maiores concentrações em solos e sedimentos (SANTOS, 2015).

Os metais são inseridos no meio ambiente por uma infinidade de atividades antrópicas, como por exemplo: queima de combustíveis fósseis, atividades agrícolas, processos industriais, meios de transporte, esgotos domésticos, lançamentos de efluentes industriais e chorume proveniente da decomposição de resíduos sólidos urbanos depositados em lixões, aterros controlados e aterros sanitários (UMCES, 2018), porém, também integram naturalmente os ciclos biológicos e geológicos. De acordo com o metal, sua forma química e sua concentração, estes podem ser ou não prejudiciais aos organismos.

Segundo Nakano; Avila-Campos (2018) todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais, dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações. Estas doses são tão pequenas que se designam por micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro. Assim, os metais classificam-se em:

- elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio;
- micro-contaminantes ambientais: arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;
- elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: crômio, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.

Uma vez que atingem o corpo d'água, esses metais depositam-se nos sedimentos e sofrem processos complexos de adsorção (EYSINK, 1995). Assim, alguns metais e seus compostos são considerados bons e essenciais para os organismos vivos, outros são sem efeito e outros são considerados altamente tóxicos (CASARETT et al., 1995).

O cromo e o ferro são importantes nutrientes para os seres humanos, porém, dependendo da dose, estes podem apresentar sérios riscos à saúde, com impactos adversos no sistema nervoso e danos aos rins, mutações genéticas e indução de tumores (MASTERS, 1997).

Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos, porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem (UMCES, 2018). Os efeitos tóxicos dos

metais sempre foram considerados como eventos de curto prazo, agudos e evidentes, porém, atualmente, ocorrências a médio e longo prazo são observadas, e as relações causa-efeito são pouco evidentes. Geralmente esses efeitos são difíceis de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos (NAKANO; AVILA-CAMPOS, 2018).

Segundo a USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), duas listas possuem significado especial para programas de regulamentação da qualidade da água no *Clean Water Act* (CWA): Lista de Poluentes Tóxicos e uma lista mais específica denominada Lista de Poluentes Prioritários. Esta última inclui diversos poluentes químicos, entre eles metais como Zinco (Zn), Tálcio (Tl), Selênio (Se), Níquel (Ni), Antimônio (Sb), Arsênio (As), Berílio (Be), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Chumbo (Pb) e Mercúrio (Hg), sendo que tais espécies seriam principalmente provenientes de fontes pontuais de poluição.

Os metais são comuns na crosta terrestre, assim como em produtos e em resíduos sólidos e líquidos gerados por atividades humanas. O alumínio e o ferro estão entre os metais mais encontrados na crosta terrestre, e conseqüentemente em sedimentos, pois a erosão ocasionada em bacias hidrográficas carrega substratos que fornecem estes elementos ao ecossistema aquático (ELDER, 1988).

O silício (Si) é o constituinte das argilas e folhelhos e apresenta-se como componente essencial na forma de silicatos e como sílica livre. O alumínio (Al) é outro constituinte essencial dos minerais de argila e de silicatos, enquanto que o ferro aparece como pigmento de hidróxido de ferro. Acredita-se que mais de 50% dos minerais em rochas sedimentares são constituídos por minerais de argila, que são bons captadores de metais (TAVARES, 2008).

Segundo Rocha (2009), o chumbo, o mercúrio e o cádmio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em micro-organismos, plantas ou animais, ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração. Além disso, estes metais pesados, por meio dos alimentos, incluindo a água de consumo, são os principais responsáveis pelos casos de intoxicação prolongada ou crônica.

3.4 QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTOS

No meio aquático, os metais são oriundos de fontes naturais como lavagem geológica de solos e rochas, diretamente expostos à água, e por meio de fontes antrópicas como efluentes domésticos e industriais, pelo processo de mineração, pela aplicação de pesticidas na agricultura e por meio de precipitação em áreas com poluição atmosférica (PEREIRA, 2006).

Nos ecossistemas aquáticos, os metais e outros compostos tendem a acumular-se no sedimento (SHRIVASTAVA et al., 2003) e, dependendo das condições ambientais, podem começar a ser liberados na coluna d'água tornando-se biodisponíveis. Nestas condições podem afetar a biota, ao serem incorporados ao longo da cadeia alimentar podendo causar danos também à saúde humana (KHAN et al., 2005).

No ambiente aquático, concentrações de espécies metálicas podem ser encontradas em três diferentes compartimentos ou fases: na coluna d'água, nos sedimentos e na biota (fauna e flora) (ELDER, 1988). Abaixo, a figura 1 ilustra a fase de sedimento em suspensão, a fase solúvel correspondente à coluna d'água e a fase de sedimento de fundo ou de leito. Os componentes biológicos (plâncton, nécton e bentos) estão posicionados de acordo com as fases em que estão associados.

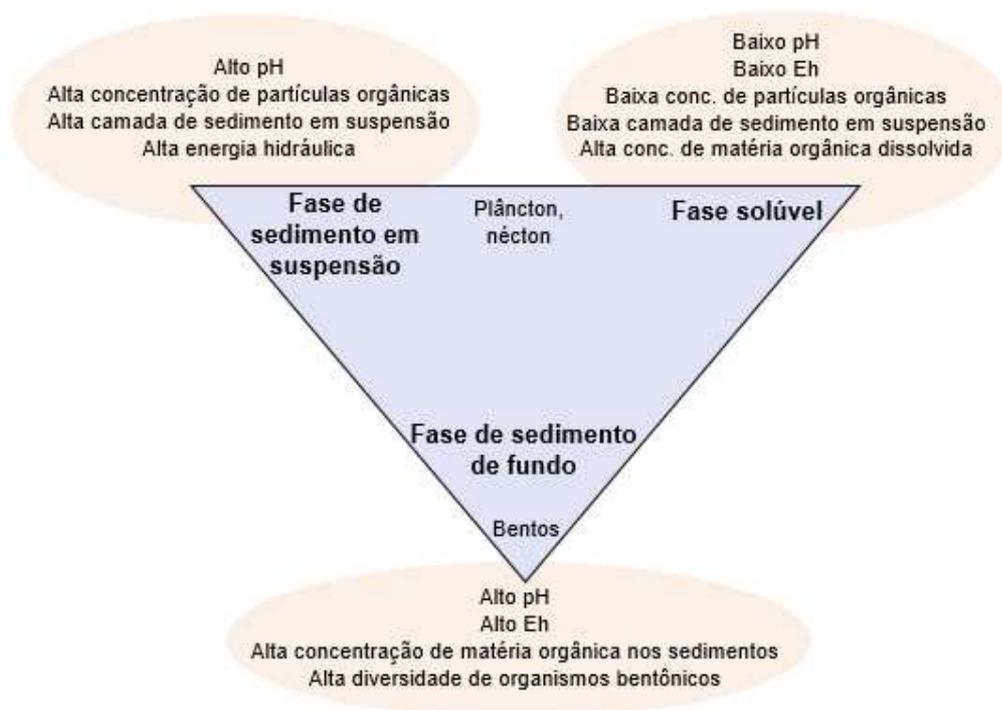


Figura 1. Fracionamento dos metais em sistemas aquáticos entre três maiores fases (dentro do triângulo) e algumas condições ambientais que favorecem cada fase (círculos)

Fonte: Adaptado de ELDER (1988)

A Figura 1 ilustra esquematicamente a natureza geral da partição de vestígios de metais entre diferentes fases nos sistemas aquáticos. A fase solúvel é favorecida em condições de baixo pH, baixo Eh (potencial redox), baixas cargas particuladas (tanto orgânicas quanto inorgânicas) e altas concentrações de matéria orgânica dissolvida. Se o pH e as cargas particuladas aumentam, enquanto a energia hidráulica do sistema é alta o suficiente para sustentar a suspensão das partículas, é provável que a divisão se desloque para a fase suspensa. O pH elevado e Eh, combinados com concentrações elevadas de matéria orgânica nos sedimentos do fundo, são condições que favorecem a partição na fase de sedimento de fundo (ELDER, 1988).

O autor enfatiza que na maioria dos sistemas de águas superficiais, a biota é abundante e diversificada e constitui importantes componentes de particionamento. A alta produtividade entre os organismos planctônicos e nectônicos geralmente implica a absorção de contaminantes por esses organismos, tanto das fases solúveis quanto suspensas. É provável que uma abundante comunidade bentônica incorpore e acumule contaminantes da água ou a ingestão de sedimentos.

Uma forma do metal dentro da fase dissolvida é o "íon livre", assim chamado porque não está associado a ligantes dissolvidos. No entanto, não deve ser

considerado um "íon metálico nu" (por exemplo, Cu^{2+}), porque tal íon não pode existir como uma entidade separada na água (MANAHAN, 1972).

Dentro da fase de partículas suspensas, os metais podem estar associados a partículas inorgânicas, partículas orgânicas ou biota. O mecanismo dominante de tal associação é a adsorção ou a ligação às superfícies de partículas sólidas devido a atrações de carga entre as superfícies e os íons dissolvidos (ELDER, 1988).

O fracionamento, ou seja, a segmentação biogeoquímica de metais é controlada por várias características da água e sedimentos em que os metais são encontrados. Dentre os mais importantes fatores de controle destacam-se o pH, potencial de oxirredução, variáveis hidrológicas, tamanho do grão do sedimento, e a existência e natureza de argilominerais, matéria orgânica, hidróxidos de manganês e ferro. A segmentação é também controlada por processos biológicos que fornecem mecanismo para a desintoxicação de metais e para melhor absorção de metais nutritivos. O particionamento é importante principalmente porque a disponibilidade para a biota é altamente variável entre as diferentes fases.

O movimento da água desempenha um importante papel no fracionamento de metais. A capacidade de transportar sedimentos em suspensão depende do fluxo hidráulico e da turbulência da água, além das características morfológicas da calha do rio. Além disso, a proporção de metais na fase suspensa aumenta com a energia hidráulica.

O efeito biológico de um metal pode ser influenciado pela presença de outros. Em alguns casos, esse efeito pode ser reduzir a toxicidade (antagonismo), e em outros casos, o efeito pode ser aumentá-la (sinergismo) (ELDER, 1988).

Quando um sistema hídrico encontra condições hipóxicas (baixas concentrações de oxigênio dissolvido), espécies químicas como metais, nutrientes e compostos orgânicos podem migrar dos sedimentos para a coluna d'água criando uma importante fonte de contaminação (TORRES et al., 2014; BANKS et al., 2012).

Estudos relativos à toxicidade dos metais pesados indicam que, em baixas concentrações, podem ocorrer situações que levam à deficiência nutricional aos seres vivos, considerando-se os metais essenciais (Cu, Zn, Mn, Co, Mo). Porém, a suplementação adequada resulta em ótimas condições para o organismo, ao passo que o excesso resulta em efeitos tóxicos ou, até mesmo letais (MARTIN, SIGEL, 1980 apud SILVA, 2002).

Em ambientes onde a profundidade do curso de água é baixa, a taxa de intercâmbio de espécies solúveis pode até dobrar pela ação dos ventos, o que pode provocar o revolvimento de sedimentos, fazendo com que o sedimento de fundo volte a ser sedimento em suspensão, carreando o mesmo para outras localidades e conseqüentemente distribuindo os metais pesados ao longo do rio (SAMPAIO, 2003).

3.4.1 Metais nos sedimentos de fundo (leito)

Os metais podem ser retidos nos sedimentos de fundo por diferentes mecanismos de ligação. As formas como se associam e migram nesses ambientes incluem os mecanismos de adsorção em sítios de trocas iônicas; co-precipitação com oxi-hidróxidos de ferro-manganês, carbonatos e sulfetos; complexação com matéria orgânica; assimilação biológica e incorporação à rede cristalina de minerais detríticos (TAVARES, 2008). E, dependendo dos fatores de mobilização e de remobilização (metais reciclados para a coluna d'água), tais associações podem ser alteradas. A mobilização dos metais pesados presentes no material suspenso e no sedimento é potencialmente perigosa, não somente para o ecossistema, mas também para o suprimento de água potável (LEME, 2001).

A ressuspensão é um fator impactante de remobilização de metais acumulados nos sedimentos porque além dos movimentos advectivos dos metais dissolvidos na água, também envolve movimentos de partículas sólidas com concentrações de metais, que em um curto período podem se expor à diferentes condições físico-químicas resultando em solubilização dos metais (PETROBRAS, 2012). Uma vez remobilizados para a coluna de água, se os metais não forem rapidamente reabsorvidos ou depositados no fundo, eles podem degradar a qualidade da água e estarem disponíveis para entrar em contato com a biota, então, perpetuando na cadeia alimentar (UMCES, 2018).

A deposição dos metais no sedimento de fundo ocorre em função da tendência que o material sedimentar particulado tem de adsorvê-los, principalmente pela baixa solubilidade destes na água. O tempo de residência dos metais nos sedimentos depende de vários processos no meio aquático, além da adsorção, coprecipitação/floculação e complexação, verifica-se que modificação de fatores

como pH e a salinidade poderão promover a fixação ou a dessorção parcial ou liberação total das frações metálicas, associadas aos substratos sedimentares.

Segundo Elder (1988), a adsorção é usualmente o processo que predomina no sedimento do meio aquático porque os metais têm forte afinidade com o material orgânico e, em menor extensão, com os minerais argilosos. A adsorção é definida como atração de íons ou moléculas às superfícies de corpos sólidos com os quais entrem em contato, significando que íons em solução podem, então, ser atraídos por cargas elétricas em desequilíbrio, existentes na superfície das partículas sólidas. A capacidade de troca ou habilidade de adsorver íons varia amplamente de acordo com o tamanho do grão e a natureza das partículas envolvidas.

A adsorção, tanto a específica (fisissorção), quanto a não específica (quimissorção), é um mecanismo de ligação importante na fração de tamanho reduzido, pois o grão fino apresenta elevada área específica. Diversos estudos tem demonstrado significativa relação entre a concentração de metais e o tamanho das partículas do sedimento. Estes trabalhos demonstram que normalmente partículas mais finas de sedimentos, mais especificamente as frações minerais silte e argila (<63 μ m), contêm as maiores concentrações de metais e de outros poluentes, sendo estes elementos incorporados, principalmente, por essas frações possuírem alta área superficial específica, possibilitando assim a adsorção (QUINÁGLIA, 2006). É possível estimar ainda a tendência de um metal se concentrar em grãos mais finos ou mais grossos através da determinação do Índice Geoquímico de distribuição Granulométrica (IGDG), proposto por Muller em 1969.

Como pode ser observado na figura a seguir, a superfície do sedimento de leito ou de fundo apresenta maior interação com os metais do que a camada mais profunda deste grupo de sedimento (ESTEVES, 1988).

É a intensidade da associação metal/sedimento que regula a liberação ou retenção, e conseqüentemente a biodisponibilidade dos metais nos ambientes aquáticos (PETROBRAS, 2012). Retidos nos sedimentos de fundo, dependendo dos distúrbios físicos, ressuspensão dos sedimentos, e/ou condições biogeoquímicas da interface entre a água e o sedimento, através de processos microbiológicos e físico-químicos, os metais adsorvidos podem ser reciclados para a coluna de água. Por causa dessa interação dinâmica, sedimentos poluídos com metal podem contribuir para a contaminação das águas mesmo após grandes períodos (ZHU et al. 2010).

3.4.2 Bioacumulação de Metais na Cadeia Alimentar

A absorção dos contaminantes do meio externo pelos organismos, seja através de assimilação direta do meio, onde o contaminante encontra-se nos sedimentos e na coluna d'água, ou da assimilação indireta via alimentação, é denominada bioacumulação. As propriedades dos contaminantes, bem como as características do organismo influenciam na taxa de bioacumulação dos elementos potencialmente tóxicos. Desta forma, elementos com elevada taxa de depuração e detoxificação possuem menor capacidade de bioacumulação, mesmo que sua forma predominante no ambiente seja bastante disponível para assimilação. Os parâmetros físico-químicos também exercem grande influência na especiação dos metais (BIANCHINI; MARTINS; JORGE, 2009).

A especiação é a determinação das diferentes espécies formadas de um metal, as quais, no seu conjunto, dão a concentração total deste elemento na amostra. O conhecimento destas formas é necessário para a compreensão da toxicidade, da disponibilidade, da bioacumulação e do transporte dos metais. Uma vez que os metais entram no ambiente, a sua potencialidade tóxica e biodisponibilidade vão depender da sua quantidade e forma química. Estudos mostram que a forma mais tóxica dos metais pesados é quando ele encontra-se em íons livres hidratados (FERREIRA, 2001).

O processo de biomagnificação ou magnificação trófica é um fenômeno que ocorre quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico (produtores, consumidores ou decompositores) para outro ao longo da teia alimentar. Assim, os predadores de topo têm maiores concentrações dessas

substâncias do que suas presas. Para que os processos de bioacumulação e biomagnificação ocorram, as substâncias devem ser lipossolúveis, ou seja, podem ser dissolvidas em gorduras, e dessa maneira fixar-se nos tecidos dos seres vivos. As substâncias bioacumuladas geralmente não são biodegradáveis ou não são metabolizadas pelos organismos, de maneira que a sua taxa de absorção e armazenamento é maior que a de excreção (MONTONE, 2018).

Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns metais pesados, incluindo cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio e zinco para a realização de funções vitais no organismo. Porém níveis excessivos desses elementos podem ser extremamente tóxicos. Outros metais pesados como o mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças (RUPPENTHAL, 2013). Lopes (2010) complementa que o cobalto, cromo, cádmio, níquel, zinco e chumbo, apresentam elevada toxicidade e são encontrados ligados aos sedimentos e na fase sortiva sedimento/água, representando assim um alto risco às populações constituintes dos ecossistemas e para o homem (LOPES, 2010).

3.5 IMPORTÂNCIA DO MONITORAMENTO AMBIENTAL

A utilização de parâmetros físicos, químicos e bacteriológicos para avaliar a água tem sido considerada insuficiente. Atualmente especialistas defendem a importância da utilização de critérios múltiplos para a avaliação da água, e para tal é necessário uma análise integrada. A utilização de bioindicadores (organismos e comunidades), refletem a integridade ecológica dos ecossistemas em que vivem, integrando os efeitos dos diferentes agentes impactantes. As primeiras respostas à contaminação ambiental ocorrem nos níveis mais baixos de organização biológica (bioquímico e fisiológico dos organismos), e por essa razão elas representam medidas rápidas e de maior sensibilidade na análise da contaminação ambiental (BUCKLER; TILITI, 1996).

Para testes com amostras de sedimentos, os organismos bentônicos são os mais indicados por viverem em contato direto com o sedimento de fundo e a água intersticial (água contida nos poros do sedimento). E dentre os insetos aquáticos,

organismos da família Chironomidade (quironomídeos) são extremamente adaptáveis a todos os tipos de ambientes (DORNFELD, 2002).

O monitoramento ambiental é um processo contínuo de coleta de dados, estudo e acompanhamento sistêmico de variáveis ambientais, a fim de identificar as condições dos recursos naturais em um determinado momento, bem como as tendências ao longo do tempo. Com base nos levantamentos feitos, o monitoramento ambiental oferece dados e informações sobre os fatores que influenciam a conservação, preservação, degradação e recuperação ambiental da região estudada, além de subsidiar medidas de planejamento, controle, recuperação, preservação e conservação do ambiente em estudo, auxiliando na definição de políticas ambientais e na avaliação da eficiência de ações mitigadoras adotadas com o propósito de diminuir ou mesmo eliminar a origem da poluição.

O monitoramento ambiental permite, ainda, compreender melhor a relação das ações do homem com o meio ambiente, bem como o resultado da atuação das instituições por meio de planos, programas, projetos, instrumentos legais e financeiros, capazes de manter as condições ideais dos recursos naturais (equilíbrio ecológico) ou recuperar áreas e sistemas específicos (RAMOS e LUCHIARI apud EMBRAPA, 2018).

3.6 METAIS PSEUDO-TOTAIS E DISPONÍVEIS

Os metais são encontrados naturalmente nos sedimentos, assim, a maior parte é constituinte da rede cristalina que os compõem, e não são considerados potencialmente disponíveis. Já os metais que se encontram adsorvidos ou complexados com diversos constituintes do sedimento, podem estar biodisponíveis. Sendo assim a significância biogeoquímica e ecotoxicológica de um determinado contaminante pode ser determinada preferencialmente através de sua forma de ligação específica, em vez de sua concentração total (KERSTEN et al., 1989).

De acordo com Lemes (2001), a biogeoquímica de um determinado poluente que adentra em um compartimento ambiental é determinada mais por sua forma de ligação específica e reatividade, do que por sua taxa de acumulação. Conforme Bevilacqua (1996) está reconhecido que somente uma fração do conteúdo total de metais em materiais contaminados (solos, sedimentos e dejetos) encontra-se

biologicamente disponível no ambiente. Apenas uma fração do conteúdo total de metais em sedimentos contaminados é biodisponível, sendo assim, este pode estar contaminado e não apresentar efeito tóxico, pois a toxicidade depende da disponibilidade do contaminante presente no sedimento (NASCIMENTO, 2015).

Para análise de biodisponibilidade, torna-se necessário aferir parâmetros físico-químicos, dentre os quais destacam-se pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos, condutividade elétrica, e potencial de oxirredução (OHREL et al., 2006).

Quanto à presença de metais pesados nos solos, os teores pseudo-totais não permitem mensurar os níveis de contaminação do solo, por não corresponderem aos teores efetivamente disponíveis para serem absorvidos pelas plantas, principal via de entrada na cadeia alimentar. Desta forma, a avaliação da fitodisponibilidade é essencial para avaliar o risco ambiental decorrente do uso agrícola desses solos (SACRAMENTO, 2010). A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB dispõe de valores orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005 (CETESB, 2005).

Atualmente, os métodos de extração de metais pesados existentes em sedimentos envolvem a utilização de misturas ácidas, as quais não dissolvem completamente os silicatos, recuperando entre 70 a 90% do conteúdo total, razão pela qual esses teores são considerados como “pseudo-totais” (URE, 1995).

A avaliação da distribuição, disponibilidade e mobilidade dos metais nas frações geoquímicas dos solos e sedimentos utiliza inúmeras metodologias de extração, incluindo extrações simples (parciais ou totais) ou o fracionamento químico, também conhecido como extração sequencial. O fracionamento pode ser definido como a extração de metais das diferentes frações geoquímicas de solos e sedimentos, sob condições físico-químicas específicas e reagentes apropriados. Conceitualmente, os extratores inicialmente utilizados são mais fracos e retiram da amostra analisada os metais mais fracamente associados, ou seja, mais facilmente disponíveis ao ambiente (disponíveis para mobilização para a coluna d'água ou absorção pela vegetação, por exemplo); sucessivamente, reagentes e condições de extração mais fortes são utilizados a fim de retirar metais associados especificamente, por exemplo, à matéria orgânica e/ou à óxidos e hidróxidos, em princípio menos disponíveis ao ambiente. Por último, é feito um ataque forte para extrair metais inclusos em argilas, indisponíveis ao ambiente (SILVA, 2012).

Existem diversas normas técnicas destinadas à detecção de metais em diversos tipos de amostras. Segundo Krug, Nobrega e Oliveira (2004), a espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS – do inglês *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*) é a técnica mais utilizada para análises elementares em níveis de mg/L.

3.6.1 Características dos Metais de Interesse deste Estudo

3.6.1.1 Cromo

Foram determinados 5 (cinco) metais encontrados em sedimentos de fundo de rios de água doce. A tabela 1 apresenta algumas características destes metais.

Tabela 1. Características dos metais de interesse do estudo

Metais	Símbolo	Densidade (g cm⁻³)
Cobre	Cu	8,89
Zinco	Zn	7,14
Alumínio	Al	2,7
Cromo	Cr	7,14
Potássio	K	0,87

Fonte: Autoria Própria (2018)

O cromo é comumente encontrado na natureza na forma de cromita (FeCr_2O_4), sendo extraído na indústria por processos eletrolíticos ou térmicos. O cromo é um mineral essencial ao homem e também tóxico dependendo da forma como ele é encontrado, ou seja, sua forma de oxidação. As formas oxidadas encontradas são: cromo (0), cromo (III) e cromo (VI). O Cromo (III) é natural no meio ambiente, o cromo (VI) e cromo (0) são geralmente produzidos por processos industriais, principalmente, na fabricação de ligas metálicas. O cromo trivalente (Cr^{3+}) não apresenta toxidez, já o cromo hexavalente (Cr^{6+}) é cancerígeno. Ao Cr está associado o desenvolvimento de úlceras e predisposição à carcinogênese (SANTOS, 2011).

O cromo metálico e ligas são encontrados em inúmeros ambientes de trabalho que sustentam atividades industriais, destacando-se: galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro-cromo, curtimento de peles, produção de cromatos, dicromatos, pigmentos e vernizes, tintas oxidantes, eletrodeposição,

assim como também das torres de resfriamento de águas e da lixiviação de aterros sanitários. Os cromatos e óxidos são empregados em corantes e pinturas. O dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é um reativo químico usado para a limpeza de materiais de vidro de laboratório e em análises volumétricas. É comum o uso do cromo e de alguns de seus óxidos como catalisadores, por exemplo, na síntese do amoníaco (NH_3). Para preservar a madeira, utiliza-se o óxido de cromo (VI) (CrO_3) (RUPPENTHAL, 2013).

3.6.1.2 Cobre

O cobre é um metal marrom avermelhado e nobre como o ouro e a prata. Apresenta quatro estados de oxidação: Cu^0 (metálico), Cu^+ (íon cuproso), Cu^{2+} (íon cúprico) e o menos comum, Cu^{3+} (íon trivalente). O cobre possui elevada condutividade térmica e elétrica e baixa corrosividade, daí seu amplo uso em indústrias elétricas, linhas de transmissão, enrolamento de motores, agrotóxicos, algicida, odontologia, dentre outras inúmeras aplicações. Na natureza, pode estar presente como sulfeto, arsenito, cloreto, carbonato e na forma elementar. É muito tóxico para as plantas, altamente tóxico para invertebrados e moderadamente para mamíferos (QUINÁGLIA, 2006).

3.6.1.3 Zinco

No Brasil e no mundo, a maior aplicabilidade do zinco é na produção do aço, revestindo a superfície deste para proteção contra corrosão, sendo ainda utilizado na fabricação de ligas metálicas, juntamente com alumínio, magnésio e cobre, empregadas em terminais elétricos, produção de joias, instrumentos de sopro, armamentos e corpos de cadeados (MEDEIROS, 2012). No ambiente, as fontes antropogênicas do zinco estão relacionadas a processos de mineração, corrosão de estruturas galvanizadas, queima de combustíveis fósseis, resíduos de fertilizantes e agrotóxicos que contém este metal, além da produção de ferro e aço. Na atmosfera, o transporte e distribuição do zinco depende do tamanho das partículas, sendo que a concentração deste metal varia de 100 a 500 $ng.m^{-3}$ em áreas urbanas e 10 a 100 $ng.m^{-3}$ em áreas rurais (CETESB, 2012).

O cobre e o zinco são os principais metais utilizados nas rações para nutrição animal, principalmente de suínos, para a prevenção de doenças, melhorar a digestão e também como promotores de crescimento sobre o desempenho destes. Além dos metais citados, também utiliza-se em menores concentrações o sódio, magnésio, selênio, ferro, cálcio, entre outros (SMANHOTTO et al., 2010).

3.6.1.4 Alumínio

O alumínio é o terceiro metal mais abundante da crosta terrestre, sendo um elemento localizado na família III (ou 3A) na tabela periódica. Por não ocorrer naturalmente em sua forma metálica, apresenta-se normalmente combinado com oxigênio, formando óxido duro, denominado alumina (Al_2O_3) (MÁRTIRES, 2001). Ocorre em sua maioria nos aluminossilicatos, como argilas micas e feldspatos. O mineral de alumínio mais abundante é a bauxita, sendo separado de impurezas, como dióxido de silício e óxido de ferro III pelo processo Bayer, o qual dissolve-se o óxido de alumínio em hidróxido de sódio (SAMPAIO, 2003).

Apesar de bastante reativo, as ligas de alumínio são resistentes à corrosão e são empregadas na construção civil, fabricação de utensílios domésticos e eletrodomésticos. Algumas montadoras de veículos aumentaram as quantidades de alumínio em detrimento do aço na fabricação de automóveis. Embora o Brasil não esteja entre os cinco países mais produtores de alumínio, existem importantes reservas de bauxitas, bem como jazidas onde ocorrem outros compostos de alumínio especialmente nos estados da Bahia, Minas Gerais e região Amazônica (PEIXOTO, 2001).

3.6.1.5 Potássio

Segundo Dias (2018), o potássio (K) é o segundo metal mais leve da tabela periódica e o sétimo elemento químico mais abundante na crosta terrestre, o qual é encontrado em fontes de água natural, como rios, oceanos e lagos. Pode ainda ser encontrado em depósitos rochosos, principalmente na Alemanha. A maior parte do potássio em nosso planeta está presente em minerais denominados de muscovite e feldspatos, todos insolúveis em água. A ingestão de potássio é muito importante

para o ser humano porque esse elemento participa da eliminação de subprodutos no interior das células, é fundamental na condução de impulsos nervosos, além de também estar associado à redução da formação de pedras nos rins, melhora na saúde óssea e participação no equilíbrio ácido-base.

Dentre as aplicações das diferentes formas encontradas de potássio, destacam-se as seguintes: na forma de cloreto de potássio (KCl), este elemento pode substituir o cloreto de sódio (NaCl) como sal de cozinha; na forma de peróxido de potássio (K_2O_2) é utilizado para retirar gás carbônico e água de ambientes; na liga metálica com o sódio (Na), é utilizado em reatores nucleares; o nitrato de potássio (KNO_3) e o clorato de potássio ($KClO_3$) são utilizados em pirotecnia, ou seja, na produção de explosivos e fogos de artifício; o nitrato de potássio pode ser utilizado ainda como conservante em alimentos e fertilizante; o sulfato de potássio (K_2SO_4) e carbonato de potássio (K_2CO_3) são muito utilizados na produção de fertilizantes; e, como dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), é utilizado no processo de curtimento de couros, ou seja, em curtumes (DIAS, 2018).

3.7 PARÂMETROS DE QUALIDADE EM SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE

Para se controlar os níveis de contaminação, os órgãos ambientais estabelecem limites máximos de concentrações permissíveis desses elementos para que não ocorram danos aos organismos e à saúde pública. No Brasil, a resolução CONAMA nº 454 de 2012, estabelece limites para as concentrações de alguns metais em sedimentos de água doce.

Em relação à toxicidade, não existem valores que fielmente prevejam a toxicidade do sedimento e, atualmente, os cientistas se baseiam em faixas de concentrações no sedimento que correspondem à ausência de toxicidade aguda, como no caso do Guia de Qualidade de Sedimentos (SQG) da NOAA e no Guia de Qualidade de Sedimentos da *Environmental Canada*, guia no qual a resolução CONAMA foi baseada.

A estimativa da toxicidade dos sedimentos é complexa porque é difícil prever a estabilidade da associação metal/sedimento e avaliar os parâmetros de partição para prever a biodisponibilidade. É importante reiterar que a avaliação de metais nos sedimentos deve sempre incorporar considerações químicas, físicas e biológicas do

meio aquático analisado, porque existem diversos fatores que influenciam na remobilização dos metais para a coluna d'água. Além disso, existe uma falta de estudos que definam a relação entre as concentrações nos sedimentos, na coluna de água e a concentração nos tecidos animais.

3.7.1 Resolução CONAMA nº 454/2012

A Resolução CONAMA nº 454 de 2012 estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado (sedimento) em águas sob jurisdição nacional. Segundo esta norma, os ensaios laboratoriais do sedimento poderão ser desenvolvidos em até três etapas, de acordo com os critérios definidos na resolução: Caracterização Física, Caracterização Química e Caracterização Ecotoxicológica.

A caracterização física diz respeito à classificação granulométrica dos sedimentos, conforme visto na tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Classificação granulométrica dos sedimentos fluviais

Classificação	Diâmetro da partícula do sedimento (mm)
Areia muito grossa	2 a 1
Areia grossa	1 a 0,5
Areia média	0,5 a 0,25
Areia fina	0,25 a 0,125
Areia muito fina	0,125 a 0,062
Silte	0,062 a 0,00394
Argila	0,00394 a 0,0002

Fonte: Adaptado da Resolução CONAMA nº 454 de 2012

A caracterização química do sedimento deve determinar as concentrações das substâncias poluentes contidas na fração total da amostra de acordo com os níveis de classificação do material a ser dragado: 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.

Tabela 3. Níveis de classificação do material a ser dragado em água doce

Substâncias	Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade de material seco)		
	Nível 1	Nível 2	
Metais e Semi metais (mg kg⁻¹)	Arsênio (As)	5,9	17
	Cádmio (Cd)	0,6	3,5
	Chumbo (Pb)	35	91,3
	Cobre (Cu)	35,7	197
	Cromo (Cr)	37,3	90
	Mercúrio (Hg)	0,17	0,486
	Níquel (Ni)	18	35,9
	Zinco (Zn)	123	315

Fonte: Guias de Qualidade de Sedimento (GQS) do Canadá (2002)

É importante salientar que a norma brasileira não especifica se os valores orientadores da tabela 3 dizem respeito à fração disponível ou à fração “total” (pseudo-total) dos metais e semi metais.

A caracterização química deve incluir ainda as determinações de carbono orgânico total (COT) e nutrientes (nitrogênio Kjeldahl total e fósforo total) para subsidiar o acompanhamento de processo de eutrofização na área de disposição e de seu entorno, sendo que os resultados deverão ser comparados com os valores orientadores previstos na tabela a seguir.

Tabela 4. Valores orientadores para carbono orgânico total (COT) e nutrientes

Parâmetros	Valor alerta*
Carbono orgânico total (%)	10
Nitrogênio Kjeldahl total (mg kg ⁻¹)	4.800
Fósforo total (mg kg ⁻¹)	2.000

* valor orientador acima do qual há possibilidade de ocorrer prejuízo ao ambiente na área de disposição em corpo de água

Fonte: Resolução CONAMA n° 454 de 2012

A caracterização ecotoxicológica deve ser realizada, quando couber, em complementação à caracterização química, com a finalidade de avaliar os impactos potenciais à vida aquática.

Os níveis máximos permitidos pela resolução CONAMA n 357/05 para alumínio dissolvido em águas doces classes I e II, e para águas doces classes III e IV são, 0,1 mg/L⁻¹ e 0,2 mg/L⁻¹ respectivamente, porém não há valores orientadores para o elemento alumínio no que diz respeito à concentração padrão para os sedimentos, mais especificamente os sedimentos de fundo. E quanto ao potássio, ainda não há normas brasileiras que imponham níveis máximos permitidos deste metal tanto para águas doces quanto para sedimentos.

3.7.2 Valores Guia de Qualidade de Sedimento

Existem dois Guias ou também denominados Diretrizes de Qualidade de Sedimentos (DQS) Norte Americanas: a do Canadá (*Environment Canada*) e a dos EUA (*National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA*). Com a intenção de estabelecer níveis de classificação da qualidade do sedimento em nível nacional e local, basearam-se na seguinte abordagem: a compilação de um banco de dados de trabalhos que relacionam testes ecotoxicológicos com sedimento e caracterização química do sedimento. A este banco de dados, denominado BEDS (*Biological Effects Database for Sediments*), são aplicados critérios de seleção para que trabalhos possam figurar em tabelas organizadas em ordem ascendente do valor mais baixo de concentração de um determinado contaminante testado, até o mais alto. De maneira geral, estes critérios baseiam-se na qualidade da informação gerada pelos trabalhos de ecotoxicidade de sedimento, determinada pelo *National Status and Trends Program* dos Estados Unidos.

Tanto os valores para a Diretriz de Qualidade de Sedimento (DQS) do Canadá quanto os valores para a DQS do NOAA foram derivados a partir da compilação de um banco de dados de ecotoxicidade de sedimentos coletados em vários pontos da América do Norte.

A figura 3 foi desenvolvida pela NOAA e é denominada de Guia de Qualidade de Sedimentos (GQS). Este conta com valores de toxicidade instituídos para componentes inorgânicos encontrados no sedimento de fundo ou de leito, provenientes de ambientes fluviais. Os valores-guia contidos na figura 3 apresentam-se na unidade ppb (partes por bilhão) considerando-se o peso seco dos componentes inorgânicos.

A primeira coluna denominada "*Background*" (também denominada valores de referência) é resultado de um compilado de fontes que apresentam valores que não expressam efeitos tóxicos conhecidos. Os valores observados na segunda coluna são provenientes da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), a qual desenvolveu testes de toxicidade envolvendo organismos *Hyalella azteca* (crustácea, anfípoda, epibêntica, filtradora). A seguir estão descritos os demais guias de qualidade integrantes da tabela do NOAA:

- ARCS H. azteca TEL: o programa Avaliação e Remediação de Sedimentos Contaminados (ARCS) nos Grandes Lagos patrocinou inúmeras

investigações que incluíram bioensaios para o anfípode *Hyaella a.* Esses resultados, juntamente com os de outras áreas de água doce, foram usados para gerar um valor de referência de Níveis de Efeito Limite (TEL).

- TEC – *Threshold Effect Concentrations*: Concentrações de Efeito Limite.
- TEL – *Threshold Effect Level*: Níveis de Efeitos Limiares/Limite: são valores que prevêm menos de 25% de efeito biológico adverso.
- LEL – *Lowest Effect Level*: Menores Níveis de Efeitos: indica o nível de contaminação do sedimento que pode ser tolerado pela maioria dos organismos bentônicos.
- PEC – *Probable Effect Concentrations*: Concentrações de Efeito Provável.
- PEL – *Probable Effects Level*: Níveis de Efeitos Prováveis: são valores que prevêm a incidência de 50% de efeito biológico adverso.
- SEL – *Severe Effect Level*: Níveis de Efeitos Severos: indica o nível de contaminação que provoca perturbação na comunidade de organismos que vivem no sedimento (*sediment-dwelling community*). Essa é a concentração que seria prejudicial para a maioria das espécies bentônicas.
- UET – *Upper Effects Threshold*: Limite de Efeito Superior (UET) para águas doces ou Limites de Efeito Aparente (AET) para ambiente marinho. AET é o ponto de referência baseado em relações empíricas entre as concentrações de sedimentos e os resultados de bioensaio de toxicidade observada ou os impactos da comunidade bentônica observados.

Cada sigla do guia de qualidade (TEC, TEL, LEL, PEC, PEL, SEL e UET) de sedimento destina-se a descrever um ponto particular, mas único, em um espectro de toxicidade. Estes pontos variam de limiares inferiores, abaixo dos quais as amostras são presumivelmente não tóxicas, para limiares superiores de toxicidade, acima dos quais a predisposição de toxicidade é prevista. As diretrizes foram ordenadas de acordo com o nível de toxicidade que cada uma pretende descrever, de baixo a alto, conforme indica a seta na figura 3.

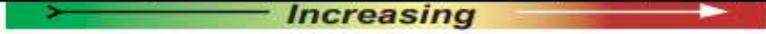
Analyte		FRESHWATER SEDIMENT								
All concentrations in parts per billion dry weight unless specified otherwise		"Background" ¹	ARCS H. azteca TEL ²	TEC ³	TEL ³	LEL ⁴	PEC ³	PEL ³	SEL ⁴	UET ¹
Predicted Toxicity Gradient:										
Aluminum (%)	Al	0.26%	2.55%							
Antimony	Sb	160								3,000 M
Arsenic	As	1,100	10,798	9,790	5,900	6,000	33,000	17,000	33,000	17,000 I
Barium	Ba	700								
Cadmium	Cd	100-300	583	990	596	600	4,980	3,530	10,000	3,000 I
Chromium	Cr	7,000-13,000	36,286	43,400	37,300	26,000	111,000	90,000	110,000	95,000 H
Cobalt	Co	10,000				50,000+				
Copper	Cu	10,000-25,000	28,012	31,600	35,700	16,000	149,000	197,000	110,000	86,000 I
Iron (%)	Fe	0.99-1.8 %	18.84%			2%			4%	4% I
Lead	Pb	4,000-17,000	37,000	35,800	35,000	31,000	128,000	91,300	250,000	127,000 H
Manganese	Mn	400,000	630,000			460,000			1,100,000	1,100,000 I
Mercury	Hg	4-51		180	174	200	1,060	486	2,000	560 M
Nickel	Ni	9,900	19,514	22,700	18,000	16,000	48,600	36,000	75,000	43,000 H
Selenium	Se	290								
Silver	Ag	<500				500 +				4,500 H
Strontium	Sr	49,000								
Tin	Sn	5,000								
Vanadium	V	50,000								
Zinc	Zn	7,000-38,000	98,000	121,000	123,000	120,000	459,000	315,000	820,000	520,000 M

Figura 3. Componentes inorgânicos em sedimento de fundo de ambientes de água doce
 Coluna UET, Técnicas de Bioensaio: M= Microtox, I= Impactos na comunidade de animais
 aquáticos e H= *Hyaella azteca*
 Fonte: Bunchman (2008)

Testar a ecotoxicidade do sedimento do local de dragagem significa avaliar o grau de contaminação existente. Aplicar o valor de uma diretriz é adequado para avaliar o quanto a contaminação de um determinado local deveria ser reduzida e não, qual será o impacto no local onde o sedimento será disposto. O local de disposição apresenta sempre algum grau de atenuação do impacto do sedimento contaminado já que ocorrem vários processos físico-químicos durante o despejo do material na coluna d'água e posterior ao seu assentamento no leito.

As Diretrizes de Qualidade de Sedimento - DQS podem ser usadas no início do processo de decisão da disposição de material dragado, mas em nenhum país é usada como critério único para tal decisão. Todas as DQS existem com o objetivo de avaliar a qualidade do sedimento no local onde está, para que medidas de gerenciamento possam ser tomadas e priorizadas quando o sedimento apresenta concentrações de contaminantes que possam resultar em efeitos biológicos adversos. As DQS do Canadá, por exemplo, são explicitamente utilizadas para a avaliação apenas da camada superficial do sedimento (primeiros 5 cm) e a sua aplicação para a avaliação do volume total ou mesmo da primeira cota (cota

superior) da coluna do perfil de sedimento amostrado, seria uma alteração do propósito para o qual a diretriz foi originalmente criada (Consultoria Paulista de Estudos Ambientais S/C Ltda, 2018).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

O município de Medianeira situa-se na região oeste do estado do Paraná, a 402 m de altitude, na Latitude 25° 17' 40" ao Sul e Longitude 54° 05' 30" a Oeste. O município está posicionado no divisor das sub-bacias do Rio Ocoy e do Rio Iguaçu e seus principais afluentes (PLANO DIRETOR DE MEDIANEIRA, 2006). Seus principais afluentes podem ser identificados na tabela 5 a seguir.

Tabela 5. Rios e afluentes que banham o município de Medianeira/PR

Rio	Afluentes principais
Rio Alegria	Rio Bolinha Sanga Magnólia Sanga Maguari Sanga Manduri
Rio Laranjita	Córrego Tigre
Rio Represa Grande	Córrego Charua Córrego Sanga Funda Córrego Pampero Córrego Sol de Ouro
Rio Dourado	Córrego Quinze de Novembro Córrego Água Branca Córrego Guará
Rio Ocoy	Rio Ocoy Mirim Córrego Ocoizinho Córrego Siguá Córrego Javali Córrego Umbu Córrego Tartaruga Rio Caranguejo Córrego Saltinho Rio Feijão Verde Rio Branco Rio Ouro Verde
Rio Feijão Verde	Córrego Jacutinga Córrego Água do Meio
Rio Ouro Verde	Rio Sabiá Rio Barreirão

Fonte: Adaptado de PDM (2006)

Esse município utiliza as águas do rio Alegria para abastecimento público, o qual recebe água de afluentes, dentre os principais destacam-se: sanga Magnólia, sanga Manduri, sanga Maguari e rio Bolinha (PRESTES et al., 2011).

Com extensão de aproximadamente 29 quilômetros, o rio Alegria passa por todo o perímetro urbano do município. Segundo Mucelin (2007), o rio Alegria apresenta vazão média de 350 litros por segundo antes das instalações da estação de tratamento de água, e vazão média de 370 litros por segundo até desaguar no Rio Ocoy.

4.1.1 Aspectos Ambientais

O clima predominante no município segundo classificação de Köppen é Subtropical Úmido ou Mesotérmico, que possui no mês mais frio a temperatura média inferior a 18°C e superior a -3°C (Figura 4) com presença de verão e inverno bem definidos, possibilidades de geadas e chuvas regulares em todos os meses. Apresenta verões quentes (Cfb), com temperatura média no mês mais quente superior a 22° C e temperatura média inferior a 18° C no mês mais frio. A temperatura média anual é de 21°C. As chuvas ocorrem de forma distribuída durante todo o ano, o que acaba por favorecer a diversificação de culturas agrícolas no município, e varia de 1.800 a 2.000 mm/ano (PLANO DIRETOR DE MEDIANEIRA, 2006).

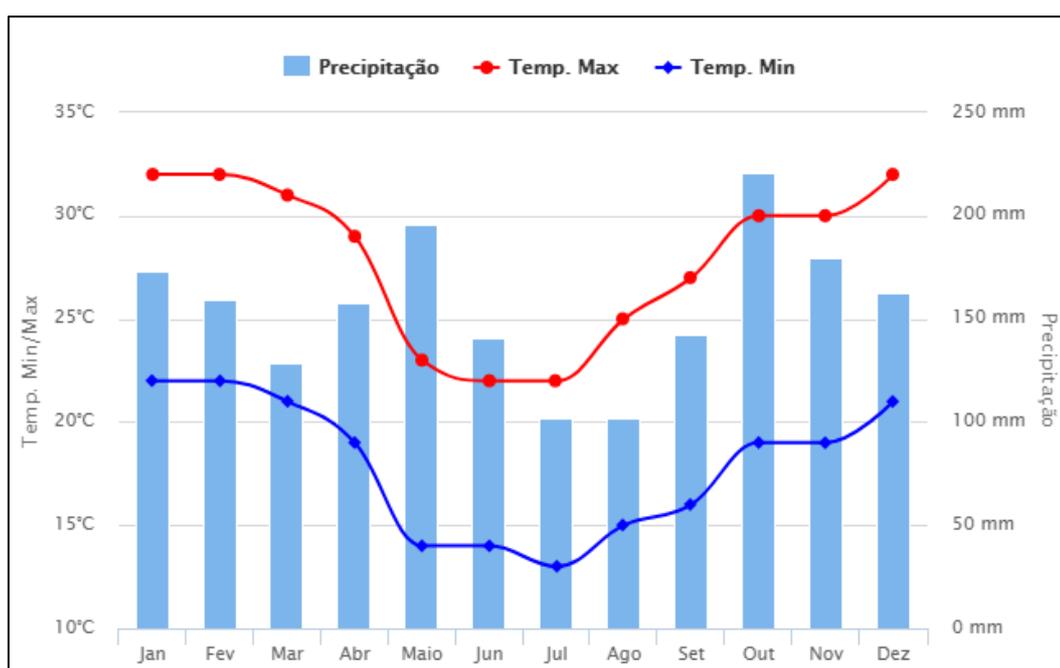


Figura 4. Comportamento da chuva e da temperatura ao longo do ano - Medianeira/PR
 Fonte: Climatempo (2018)

O período de maior índice pluviométrico é de setembro a janeiro, mesmo período de plantio das culturas de verão.

A geologia do município é classificada como Formação Serra Geral e aluviões recentes. A formação da Serra Geral é constituída por derrames basálticos, com cobertura sedimentar arenítica. Essa formação aflora em todo o território do município, a conformação de sua paisagem é bastante uniforme e é responsável pela conformação topográfica em mesetas (planalto de pequena conformação) e patamares - planaltos pouco elevados, em geral arenosos (MINEROPAR, 2002). A alteração das rochas basálticas associadas ao clima local originou os solos do tipo terra roxa.

Possui predominância de solo classificado como Latossolo Roxo Distrófico. Esse solo possui textura argilosa, com boa capacidade de retenção de água, aeração e permeabilidade. Possui baixa fertilidade natural e é suscetível ao fenômeno erosivo. Encontra-se presente em áreas com relevo ondulado, favorecendo a erosão laminar, seguida de erosão de sulcos quando submetidas a chuvas de intensidade fortes (PLANO DIRETOR DE MEDIANEIRA, 2006).

O município de Medianeira possui uma área de 32.672,21 ha, dos quais a área fitogeográfica é de 1.792,13 ha de Floresta Estacional Semidecidual, isso representa 0,67% na mesorregião. Sua área de reflorestamento é de 27,33 ha, representando 0,18% na mesorregião (IPARDES, 2003).

4.1.2 Pontos de Coleta

Neste estudo foram definidos quatro pontos de coleta ao longo do rio Alegria no município de Medianeira/PR. O ponto 1 está localizado na área rural do município e trata-se da nascente de um afluente do rio Alegria denominado sanga Magnólia. Os pontos 2 e 3 estão localizados no interior da área urbana do município e consistem na Estação de Tratamento da cidade e em um bairro denominado Vila Alegria, respectivamente. Já o ponto 4 foi denominado como foz do rio Alegria (Figura 5).

Desta forma, quatro amostras foram coletadas por campanha (estação do ano), sendo uma coleta para cada um dos pontos, conforme ilustrado na Figura 5.

Para o desenvolvimento do mapa de localização dos pontos, utilizou-se do *software* QGIS versão 2.14.22, projeção UTM e datum WGS 84.

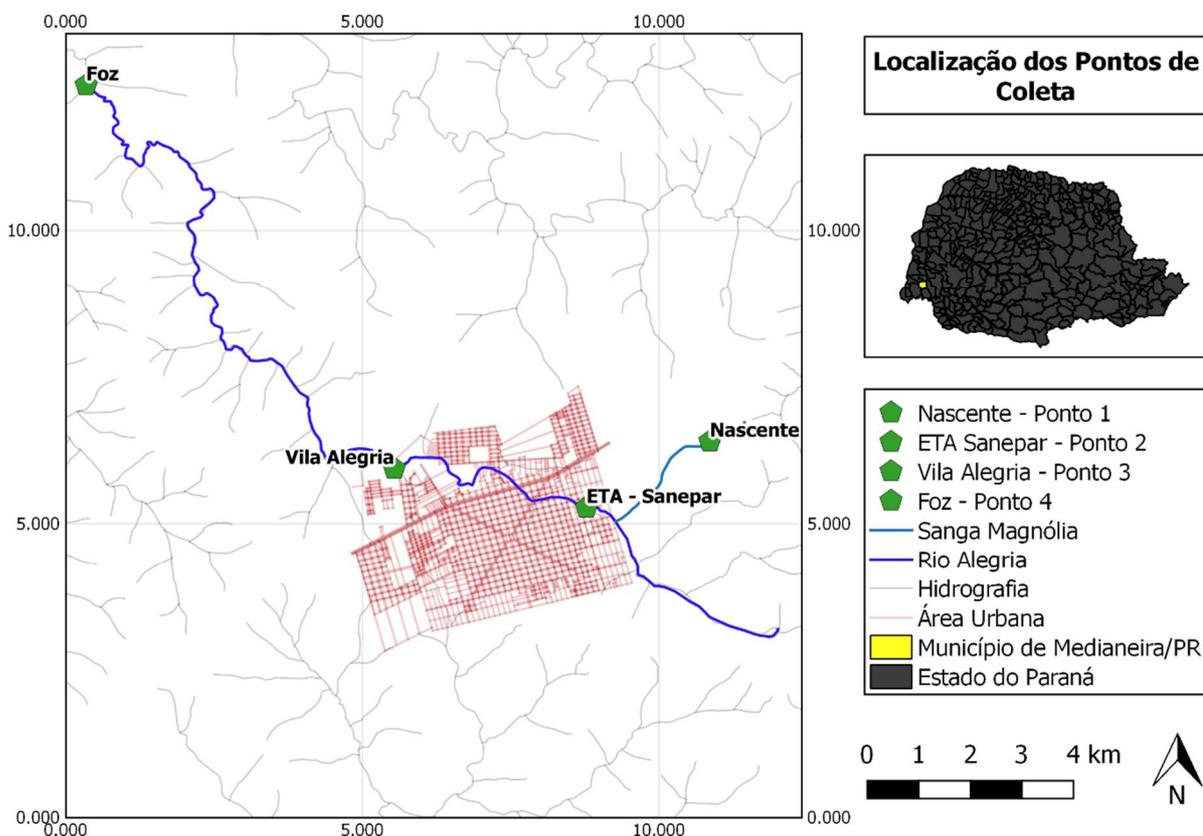


Figura 5. Localização dos Pontos de coleta
Fonte: Autoria Própria (2018)

De acordo com o Plano da Bacia do Paraná 3 – BP3 (2016), o rio Alegria encontra-se enquadrado na Classe 3 e a sanga Magnólia na Classe 2, conforme dita a Resolução CONAMA n° 357/2005 complementada e alterada pela Resolução CONAMA n° 430/11. Segundo consta neste Plano, desde a nascente da sanga até a denominada foz do rio Alegria, as fontes de poluição são basicamente a pastagem artificial (composta de espécies exóticas ou nativas, onde já não existe a vegetação original), campos e a área urbana do próprio município.

A escolha dos locais de coleta deu-se no intuito de avaliar a influência dos sedimentos na qualidade da água antes, durante e após o perímetro urbano do município em estudo. Primeiramente na nascente, depois em pontos estratégicos no interior do município (na barragem onde ocorre a captação de água para abastecimento público da população e no trecho em que está localizado a Vila Alegria) e por fim, em um ponto mais afastado da cidade, na área rural, para que fosse possível avaliar a capacidade de autodepuração do corpo hídrico.

A tabela 6 apresenta as coordenadas geográficas correspondentes aos pontos de coleta ao longo dos corpos hídricos denominados sanga Magnólia e rio Alegria, localizados no interior do município de Medianeira.

Tabela 6. Coordenadas geográficas dos pontos de coleta

Pontos	Coordenadas decimais
Ponto 1 – Nascente	-25.27927, -54.05812
Ponto 2 – ETA	-25.2909, -54.07962
Ponto 3 – Vila Alegria	-25.28403, -54.11309
Ponto 4 – Foz	-25.21661, -54.16679

Fonte: Aatoria Própria (2018)

4.2 COLETA

Durante o ano de 2017 foram realizadas duas campanhas para as coletas das amostras, sendo estas realizadas nas estações de inverno e de primavera. O sedimento foi colhido com o uso de uma draga do tipo Peterson (Figura 6) e espátula de plástico para retirar o material coletado. A amostra foi armazenada em frascos de polietileno de 1,5 L, todos previamente higienizados com HNO₃ a 10% v/v e enxaguados com água destilada.

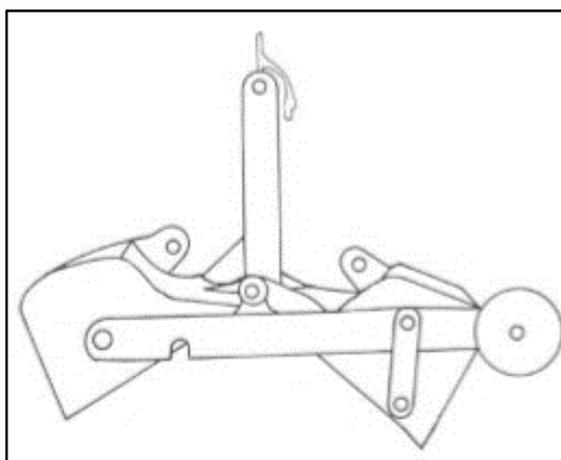


Figura 6. Amostrador tipo Peterson utilizado para coleta de sedimento de leito
Fonte: ANEEL (2000)

O equipamento de penetração vertical, tipo Peterson (Figura 6), denominado também draga busca-fundo, é operado com o amostrador (draga ou pegador de fundo) preso em uma corda, sendo a amostra obtida na vertical na seção. O

amostrador possui duas partes em caçambas do tipo draga com dispositivo em alavanca, de braço móvel, que dispara ao tocar o leito. Trata-se de um equipamento utilizado para baixas profundidades, como é o caso do rio Alegria. Para a realização da amostragem, o amostrador foi descido pelo seu peso, devidamente armado, soltando a haste e coletando a amostra ao tocar o leito, e em seguida, içada vagarosamente. Cada amostra foi colocada em saco plástico procurando-se aproveitar também os sedimentos finos, eliminando-se cuidadosamente os excessos de água (ANEEL, 2000).

É importante salientar que anteriormente à amostragem de sedimento proveniente do leito do rio, os frascos de polietileno foram enxaguados com a água do local por três vezes. Após cada coleta, as amostras foram devidamente acondicionadas em caixas térmicas com o objetivo de mantê-las sob condições adequadas. Posteriormente, estas foram encaminhadas aos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira.

4.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS EM SEDIMENTOS

Após a coleta, com os sedimentos *in natura* foram realizadas as determinações de: Potencial Hidrogeniônico (pH), Carbono Orgânico (CO), Matéria Orgânica (MO) e Fósforo Total (Pt). Para a determinação dos íons metálicos, as amostras de sedimento foram submetidas à secagem em estufa a 65°C. Posteriormente, foram desagregadas com o uso de almofariz e pistilo, peneiradas em malha de 500 µm, armazenadas em frascos de vidro com tampa de teflon e mantidas em refrigeração a 4°C (KALWA, 2011).

Desta forma, as características físico-químicas avaliadas nos sedimentos foram: pH, carbono orgânico, matéria orgânica, fósforo total e especiação dos metais cobre, zinco, potássio, cromo e alumínio nas frações disponível e pseudo-total. As metodologias adotadas para a determinação destes parâmetros estão descritas nos tópicos seguintes.

4.3.1 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).

4.3.2 Determinação do Carbono Orgânico e da Matéria Orgânica

A metodologia utilizada para a avaliação do carbono orgânico refere-se à contida no material da Embrapa Solos (1997). O princípio desta técnica é baseado na oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico e/ou aquecimento. O excesso de dicromato após a oxidação é titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr).

Tomou-se aproximadamente 20g de sedimento, quantidade esta que foi triturada em gral e passada por uma peneira de 80 mesh (abertura da malha). Pesou-se 0,5g do sedimento triturado e transferiu-o para um erlenmeyer de 250ml. Após, adicionaram-se 10mL (pipetados) da solução de dicromato de potássio 0,4N, onde foi incluído um branco com 10mL da solução de dicromato de potássio e anotado o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto. Posteriormente, colocou-se um tubo de ensaio de 25mm de diâmetro e 250mm de altura cheio de água na boca do erlenmeyer, funcionando este como condensador. Em seguida, durante um período de 5 minutos, a amostra foi aquecida em placa elétrica até a fervura branda.

Após deixar esfriar, acrescentaram-se 80mL de água destilada, medida com proveta, 2ml de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina. A titulação foi realizada com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1N até que a cor azul desaparecesse, cedendo lugar à cor verde. Então, anotou-se o número de mililitros gastos na titulação.

Para o cálculo de carbono orgânico, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\text{CO (g kg}^{-1}\text{)} = (40 - \text{volume gasto}) * f * 0,6 \quad (1)$$

Onde: $f = (40 / \text{volume sulfato ferroso gasto na prova em branco})$.

A percentagem de matéria orgânica é calculada multiplicando-se o resultado do carbono orgânico pelo fator de Van Bemmelen (1,724). Este fator é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média da matéria orgânica, o carbono orgânico participa com 58% (BELÓ, 2008).

$$\text{MO (g kg}^{-1}\text{)} = \text{CO (g kg}^{-1}\text{)} * 1,724 \quad (2)$$

4.3.3 Determinação do Fósforo Total (Pt)

O Pt foi determinado utilizando uma solução extratora de Mehlich⁻¹ (H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹; HCl 0,05 mol.L⁻¹) e quantificação em espectrofotômetro UV-Vis – Femto 700 plus no comprimento de onda de 660 nm, através da reação com o molibdato de amônio.

Foram adicionados 10 mL da solução de Mehlich⁻¹ em, aproximadamente, 1g de sedimento, na qual permaneceu em repouso por 12 horas. Após foram adicionados 5 mL de solução de molibdato de amônio 4,85 mmol.L⁻¹, uma pitada de ácido ascórbico em pó e realizada a homogeneização. A leitura em UV-VIS foi realizada após 1 hora de repouso. A curva de calibração foi preparada a partir de uma solução padrão de fosfato de 100 ppm. A concentração de Pt nas amostras de sedimentos foi determinada a partir da curva de calibração. Os gráficos 1 e 2 apresentam as curvas de calibração obtidas na determinação do Pt na coleta do inverno de 2017 e primavera de 2017, respectivamente.

4.3.4 Extração de Metais Disponíveis para posterior Análise pelo Método 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*, com 25,00 mL de HCl 0,10 mol.L⁻¹ 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). O procedimento está descrito no fluxograma da Figura 7 e estas extrações foram realizadas em duplicata (DEPAULA, 2001).

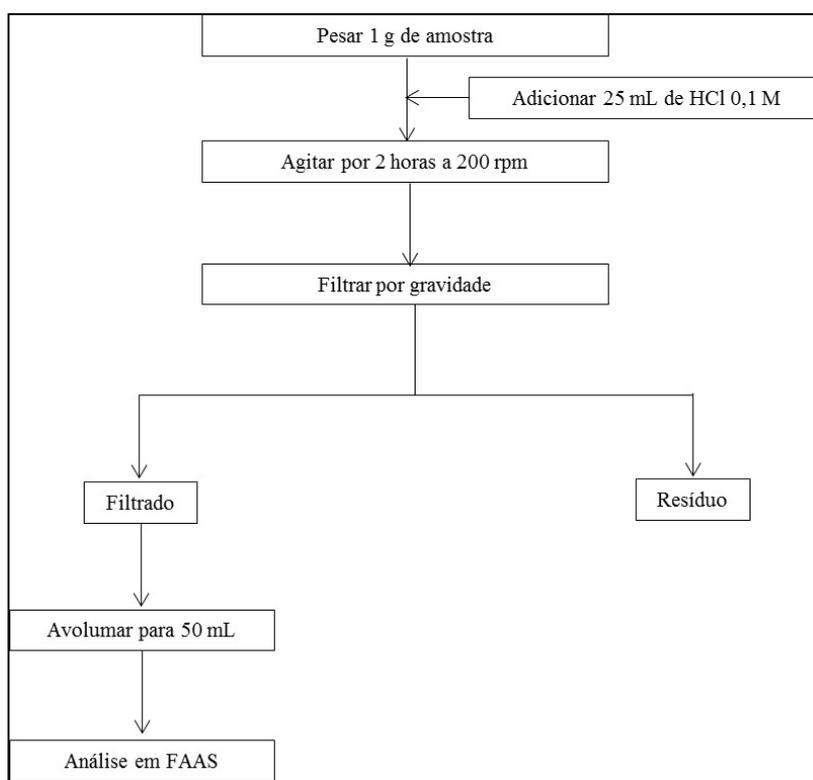


Figura 7. Procedimento de extração ácida para estudo dos íons metálicos na fração disponível
Fonte: Autoria Própria (2018)

4.3.5 Extração de Metais Pseudo-Totais para posterior Análise pelo Método FAAS

Os teores de metais pseudo-totais, foram determinados com o uso do método 3050 conforme *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 (HNO₃) e submetidas ao aquecimento durante 4 horas a 60 °C. Posteriormente, foram adicionadas 8 mL de

peróxido de hidrogênio (H_2O_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 armazenada em frascos de vidro a 4°C. Este procedimento está descrito no fluxograma (Figura 8) e foi realizado em duplicata.

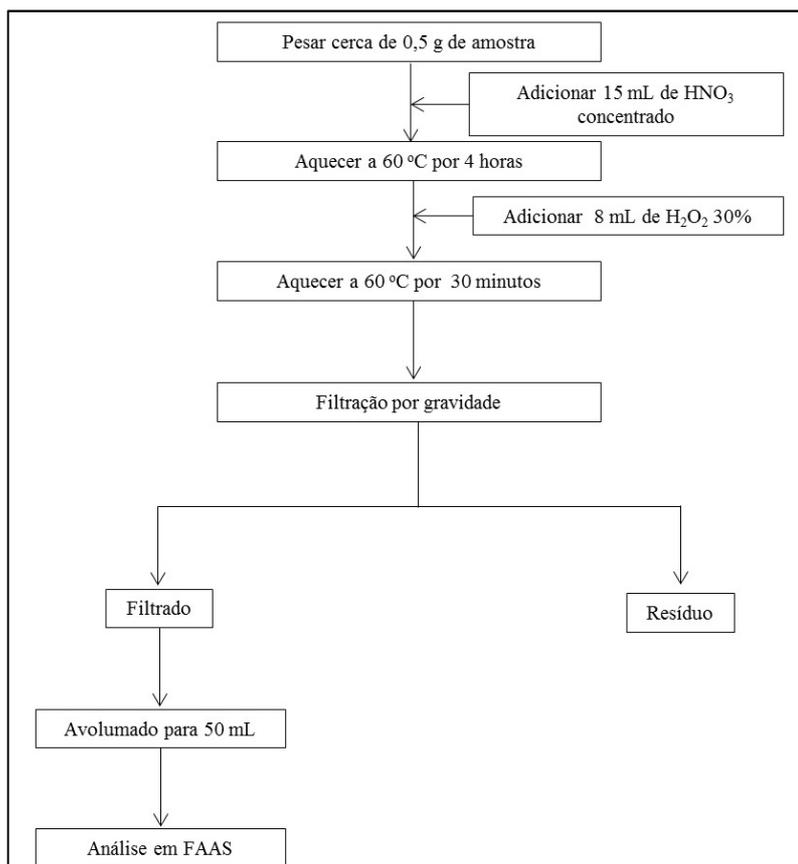


Figura 8. Procedimento de digestão ácida para a determinação de metais na fração pseudo-total
 Fonte: Autoria Própria (2018)

4.3.6 Metodologia da Análise em Espectrometria de absorção atômica (FAAS)

Na última etapa da extração de metais de acordo com as frações disponível e pseudo-total, os extratos foram submetidos à espectrofotometria de absorção atômica, (Varian – spectra AA-220). O equipamento de FAAS, foi calibrado com o uso de soluções padrão de 1000 ppm dos íons metálicos em estudo por meio da calibração externa na faixa linear para cada analito. As medidas de absorbância foram realizadas no modo de integração de área, e, os valores de absorbância

adotados representaram a média de três leituras realizadas em cada réplica, tendo sido o sinal de cada leitura integrado por um período de cinco segundos.

As quantificações nas amostras ocorreram através da curva de calibração obtida com os padrões dos metais avaliados. Estas curvas de calibração de cada metal foram construídas utilizando-se um mínimo de 6 (seis) padrões, sendo descartados aqueles que porventura levassem a uma diminuição do coeficiente de correlação da reta obtida.

O método foi validado por meio da avaliação da linearidade e análise de regressão das curvas de calibração para cada metal, pela determinação dos limites de quantificação e detecção. Para a linearidade, foi considerado como critério o coeficiente de determinação (R^2), sendo este adequado quando próximo de 100%.

O Limite de Detecção (LD) permite estimar a menor concentração em que o analito possa ser detectado, mas não necessariamente quantificado. Já o Limite de Quantificação (LQ) representa a menor concentração de um analito que pode ser medido (RIBANI *et al.*, 2004; LOPES, 2014). Para ter maior precisão estatística, uma maior concentração precisa ser registrada para o LQ. O cálculo do LD e o LQ foram baseados em parâmetros da curva analítica, o limite de detecção (equação 3) e o limite de quantificação (equação 4) podem ser expressos como:

$$\mathbf{LD = 3 * \frac{s}{S}} \quad \mathbf{(3)}$$

$$\mathbf{LQ = 10 * \frac{s}{S}} \quad \mathbf{(4)}$$

Na qual o “s” é a estimativa do padrão da resposta que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, e o “S” é o coeficiente angular da curva analítica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA

A Figura 9 ilustra os locais onde foram amostrados os quatro pontos de coleta ao longo do rio Alegria.



Figura 9. Pontos de coleta de amostras de sedimentos do leito do rio Alegria, Medianeira/PR: a) Ponto 1, b) Ponto 2, c) Ponto 3, d) Ponto 4
Fonte: Autoria Própria (2018)

O ponto 1 localizado em área rural, próximo à nascente da sanga Magnólia, um dos afluentes contido na microbacia do rio Alegria, no município de Medianeira (Figura 9a). A atividade predominante em seu entorno é a agrícola e agropecuária, em especial a atividade avícola e bovinocultura leiteira a montante (500 metros do ponto de coleta). Há presença de mata ciliar nas suas margens, evidência de erosão mínima ou ausente, leito formado por cascalhos e pedras, com pequena lâmina de água.

O ponto de coleta P2 localizado a jusante do ponto 1 na barragem de captação de água da cidade, apresenta um volume maior de água devido aos afluentes incorporados durante o curso, e também pelo fato do represamento da água ser mais lântico que o primeiro ponto. O uso do solo em seu entorno é composto predominantemente pela transição entre a agricultura e o perímetro urbano, as suas margens apresentam mata ciliar precária, com evidências de erosão e carreamento de detritos, possíveis causas do aumento da turbidez e coloração das águas como observado na figura 9b.

O ponto de coleta P3 está localizado na região onde o rio Alegria deixa a área urbana. O local amostrado foi uma porção do manancial que atravessa a área de moradias precárias conhecida como Vila Alegria. O local é caracterizado pela ausência de coleta e tratamento de esgoto, com diversas ligações visíveis lançadas diretamente no rio, onde também há o acúmulo de resíduos sólidos abandonados pela população (Figura 9c). Outro aspecto relevante refere-se ao fato deste ponto de amostragem estar a jusante do despejo das estações de tratamento de uma agroindústria e da concessionária de água e esgoto responsável pelo município.

O ponto de coleta P4 foi delimitado próximo a foz do rio Alegria junto ao rio Ocoí, na comunidade São Bernardo na área rural (Figura 9d). O local apresenta mata ciliar estreita sucedida de pastagens. A área é basicamente agrícola com extensões de monocultura e pecuária leiteira. O processo de autodepuração espacial e temporal contribui para a melhoria do aspecto visual das águas que, apesar de pouco turvas, aparentam ausência de detritos.

5.2 AVALIAÇÃO ESPACIAL E SAZONAL DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

5.2.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Dentre os principais parâmetros físico-químicos avaliados na qualidade de água e de sedimento, destaca-se o potencial hidrogeniônico (pH). A partir deste parâmetro é possível identificar, por exemplo, a ocorrência ou não da remobilização de metais do sedimento para a coluna d'água. A tabela 7 contém os valores de pH encontrados no decorrer dos pontos de coleta e das campanhas amostrais, os quais foram todos superiores ao valor de $6,45 \pm 0,04$.

Tabela 7. Valores de pH nos sedimentos de fundo do rio Alegria, nos respectivos pontos de coleta

Campanha	P1	P2	P3	P4
Inverno	6,83 ± 0,04	7,19 ± 0,02	6,60 ± 0,04	7,10 ± 0,05
Primavera	6,75 ± 0,03	6,92 ± 0,05	6,45 ± 0,04	6,89 ± 0,02

Fonte: Autoria Própria (2018)

De acordo com os valores de pH evidenciados na tabela acima, pode-se notar que a segunda campanha, correspondente à época da primavera, obteve valores mais ácidos se comparado à primeira campanha. Além disso, no ponto de coleta denominado P3 é evidenciado um abaixamento nos valores de pH durante as duas campanhas amostrais. Já no P4, os valores de pH voltam a aumentar. Sendo assim, o aumento da acidez do sedimento de fundo pode ser explicado pelas descargas pontuais de esgoto doméstico e também pelos despejos industriais, visto que o P3 está localizado logo após área urbana.

Como dito anteriormente, segundo Quinaglia (2012) o parâmetro pH é um fator simples e importante nos estudos de especiação de metais e equilíbrio para muitas substâncias químicas. O aumento da acidez devido a despejos industriais e/ou chuva ácida ocasiona a remobilização dos metais para a coluna d'água. O decréscimo de pH pode promover a solubilização de carbonatos e hidróxidos, modificando o processo de dessorção de cátions metálicos complexados por matéria orgânica, devido a competição desses cátions com íons H⁺.

Calmano, Hong e Förstner (1993) relataram a mobilização de Cd e Cu de sedimentos anóxicos (pH = 6,43) e encontraram que quanto menor o pH do sedimento, maior é remobilização destes metais para a coluna d'água.

Segundo Elder (1988), o pH e a condutividade elétrica elevados, combinados com concentrações elevadas de matéria orgânica nos sedimentos do fundo, são condições que favorecem a segmentação na fase de sedimento de fundo, ou seja, favorecem a adsorção de contaminantes no leito do rio.

Lemes, Figueiredo Filho e Pires (2006) em uma pesquisa sobre a influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo citam que a mobilização de metais pesados a partir dos sedimentos de fundo é potencialmente perigosa, não somente para o ecossistema, mas também para o suprimento de água potável. Segundo estes pesquisadores, a mobilização é principalmente causada por quatro tipos de mudanças químicas na água: elevada concentração salina; mudanças da condição redox, geralmente associada à

diminuição do potencial de oxigênio devido à eutrofização, queda do pH e aumento do uso de agentes naturais e sintéticos.

Sendo assim, as formas precipitadas e adsorvidas dos metais pesados são favorecidas em valores mais básicos de pH (GUILHERME et al, 2002). No caso do presente estudo, os pontos P2 e P4 possuíram os valores mais elevados de pH, levemente acima do pH neutro: $7,19 \pm 0,02$ e $7,10 \pm 0,05$, respectivamente.

5.2.2 Carbono Orgânico Total (COT) e Matéria Orgânica (MO)

A tabela 8 apresenta os percentuais de carbono orgânico total e matéria orgânica encontrados nas amostras de sedimento fluvial.

Tabela 8. Carbono orgânico total (%) e matéria orgânica (%) nos sedimentos de fundo do rio Alegria, nos respectivos pontos de coleta

Parâmetro	Campanha	P1	P2	P3	P4
COT	Inverno	$2,34 \pm 0,19$	$2,24 \pm 0,08$	$1,32 \pm 0,10$	$1,65 \pm 0,09$
	Primavera	$2,06 \pm 0,004$	$2,22 \pm 0,02$	$1,83 \pm 0,03$	$1,45 \pm 0,18$
MO	Inverno	$4,04 \pm 0,33$	$3,86 \pm 0,13$	$2,28 \pm 0,17$	$2,85 \pm 0,15$
	Primavera	$3,55 \pm 0,01$	$3,83 \pm 0,04$	$3,16 \pm 0,05$	$2,50 \pm 0,31$

Fonte: Autoria Própria (2018)

A MO apresentou percentuais mais elevados que o COT devido à multiplicação do COT pelo índice 1,724, fórmula esta expressa no tópico referente à metodologia. Os pontos P1 e P2 apresentam maiores teores de COT e MO, consequentemente. Também é evidenciado que tanto o parâmetro químico COT quanto a MO possuem teores mais altos na campanha do inverno, a não ser no ponto 3, onde os valores encontrados na campanha da primavera foram superiores.

Nenhuma das amostras relativas às concentrações de COT (%) excedeu o valor alerta estabelecido pela Resolução CONAMA n° 454 de 2012, o qual indica um percentual de 10% de carbono orgânico total. Os valores obtidos não oferecem possibilidade de ocorrer danos ao meio aquático na área de disposição no corpo d'água, pelo menos no que diz respeito às campanhas estudadas.

Segundo um estudo realizado por Campagna et al. (2008), que tratou de análises de toxicidade do sedimento de fundo do rio Monjolinho (São Carlos, SP), o fato do teor de matéria orgânica ter sido inferior a 10%, caracteriza o sedimento de

fundo como inorgânico, o que favorece a solubilização dos minerais na coluna de água. Sendo assim, a partir desta análise pode-se constatar que o sedimento de fundo do rio Alegria é considerado inorgânico, ou seja, favorece a remobilização dos metais na coluna d'água.

Novotny (1995) afirma que a argila e as partículas orgânicas possuem alta capacidade de adsorção para muitos compostos e atuam como transportadores intermediários de contaminantes em ambientes aquáticos. Segundo Poletto e Laurenti (2008), sedimentos que apresentam menor granulometria, predominantemente argilosos e siltosos, ricos em nutrientes e matéria orgânica constituem um dos principais adsorventes de metais presentes no meio aquático.

5.2.3 Fósforo Total (Pt)

De uma forma geral, no Brasil, as principais fontes de liberação de fósforo para o ambiente referem-se a adubos e fertilizantes, excreção animal/esterco, resíduos sólidos urbanos, detergentes e demais produtos de limpeza e esgotos domésticos. A seguir, a tabela 9 apresenta os dados referentes ao fósforo total.

Tabela 9. Concentração de fósforo total (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria, nos respectivos pontos de coleta

Campanha	P1	P2	P3	P4
Inverno	167,65 ± 22,61	217,90 ± 22,61	248,73 ± 0,32	140,24 ± 35,53
Primavera	133,84 ± 12,27	179,07 ± 12,92	219,50 ± 8,07	188,21 ± 25,84

Fonte: Autoria Própria (2018)

Segundo a Resolução CONAMA n° 454 de 2012, o limite estabelecido para o parâmetro fósforo total é de 2.000 mg kg^{-1} . Nota-se que o teor máximo observado encontra-se na faixa de $248,73 \text{ mg kg}^{-1}$, no P3 durante a campanha do inverno, não transpondo assim o valor limite estipulado pela norma.

Apesar dos teores não terem ultrapassado o limite imposto pela resolução citada acima, as concentrações relativas ao fósforo foram aumentando de P1 ao P3, tendo seus valores máximos encontrados no P3, durante as duas campanhas de estudo. Do P1 ao P2 há uma transição da área agrícola para a área urbana, e o P3, deixa a área urbana.

O aumento gradativo dos teores de fósforo total pode ser explicado pelo carregamento deste nutriente, a partir de fertilizantes e adubação da área agrícola, por meio do escoamento superficial provocado por eventos pluviais. E também pelo fato do ponto de coleta P3 estar situado após a área urbana do município, região esta onde foram identificadas diversas fontes pontuais de poluição, mais especificamente, o despejo de esgoto bruto diretamente no corpo hídrico, um dos responsáveis pelo aumento de nutrientes (fósforo e nitrogênio) no rio.

O fósforo total no esgoto doméstico apresenta-se como fosfatos, nas seguintes formas: inorgânica (polifosfatos e ortofosfatos), ou seja, de origem principal nos detergentes e outros produtos químicos domésticos; e orgânica (ligada a compostos orgânicos) de origem fisiológica. O fósforo presente nos detergentes e na água residuária bruta ocorre na forma de polifosfatos solúveis ou, após hidrólise, na forma de ortofosfatos. O fósforo originário dos detergentes pode representar até 50% da concentração de fósforo total no esgoto doméstico (PROSAB, 2009).

É importante ressaltar que o fósforo e o nitrogênio são nutrientes essenciais para o crescimento de algas, podendo, por isso, em certas condições, conduzir a fenômenos de eutrofização de corpos hídricos, principalmente lagos e represas.

5.3 AVALIAÇÃO ESPACIAL E SAZONAL DOS METAIS AMBIENTALMENTE DISPONÍVEIS E PSEUDO-TOTAIS

As determinações foram realizadas por meio de um equipamento de absorção atômica e as condições utilizadas, bem como os limites de detecção e quantificação calculados, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Condições experimentais de medida dos íons metálicos por FAAS

Metais	λ (nm)	i (mA)	Fenda (nm)	Chama	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Al	309,3	10	0,5	N ₂ O/C ₂ H ₂	7,27	24,2
Cr	357,9	7	0,2	N ₂ O/C ₂ H ₂	0,17	0,58
Cu	324,8	4	0,5	Ar/C ₂ H ₂	0,15	0,51
K	766,5	-	-	Ar/C ₂ H ₂	3,2 ¹⁰⁻³	0,01
Zn	213,9	5	1,0	Ar/C ₂ H ₂	0,02	0,08

Legenda: λ -nm – Comprimento de onda em Nanômetros; i-mA – Corrente da Lâmpada em Miliampère; Fenda – Passagem da chama; LD – Limite de detecção; LQ – Limite de quantificação; N₂O – Óxido Nitroso; Ar – Ar atmosférico; C₂H₂ – Acetileno

Fonte: Autoria Própria (2018)

Cada metal estudado (Al, Cr, Zn, Cu e K) foi quantificado de acordo com suas parcelas ou também denominadas frações, pseudo-total e disponível. As concentrações foram avaliadas em duas campanhas amostrais, inverno e primavera, correspondentes ao ano de 2017, e em 4 (quatro) pontos de coleta distintos. Os pontos percorreram desde a nascente da sanga Magnólia (um dos afluentes do rio Alegria), ponto 1 (P1), até as proximidades da foz do rio Alegria, no encontro com o rio Ocoí, ponto 4 (P4) (Figura 5).

As concentrações encontradas para cada metal foram comparadas com os valores de referência contidos no Guia de Qualidade de Sedimentos instituído pelo NOAA – EUA e da mesma forma com a Resolução CONAMA n° 454 de 2012, a qual é baseada na DQS do Canadá.

Nas tabelas 11 a 15 estão dispostas as concentrações determinadas para cada um dos 5 (cinco) metais avaliados, assim como seus respectivos desvios padrões.

5.3.1 Alumínio (Al)

O alumínio é um elemento abundante na crosta terrestre e as proporções relativas à sua concentração na superfície são consideradas aproximadamente constantes (SILVA, 2015). A tabela 11 e a figura 10 correspondem aos dados referentes a este elemento.

Tabela 11. Concentração de alumínio (mg kg⁻¹) nos sedimentos de fundo do rio Alegria

Parcela	Campanha	P1	P2	P3	P4	
Pseudo-total	Inverno	68.085,85 ± 7.132,44	58.725 ± 10.428,49	29.610,85 ± 1.350,84	50.166,51 ± 1.350,84	
		57.005,66 ± 756,47	58.686,79 ± 2.485,55	62.966,04 ± 4.646,89	56.012,26 ± 540,34	
	Disponível	Inverno	422,48 ± 12,39	726,11 ± 84,07	623,08 ± 27,46	865,85 ± 65,98
		Primavera	453,03 ± 11,39	754,29 ± 66,99	680,09 ± 54,03	868,21 ± 51,25

Fonte: Autoria Própria (2018)

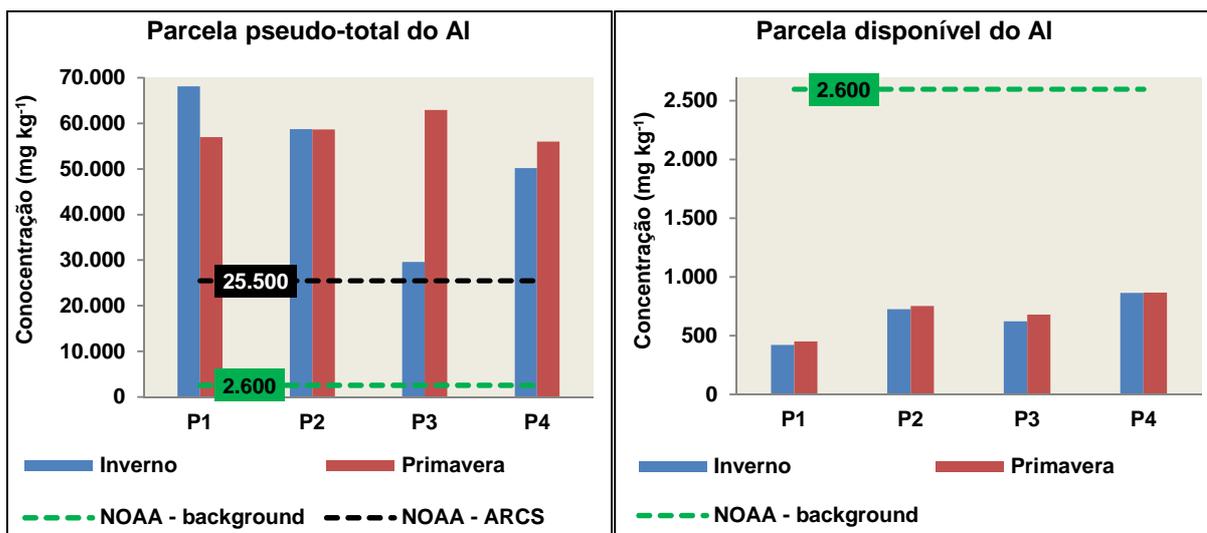


Figura 10. Teor de alumínio nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera, e valores orientadores do NOAA
Fonte: Aurtoria Própria (2018)

A fração pseudo-total do alumínio comportou-se de forma diferenciada nas duas campanhas estudadas. No inverno houve um decaimento da concentração de P1 a P3, porém, no P4 a concentração aumentou de 29.610,85 mg.kg⁻¹ para 50.166,51 mg.kg⁻¹. Já na primavera ocorreu uma ascensão de P1 a P3, e um decaimento de P3 a P4. O comportamento foi contrário comparando-se as duas estações do ano.

A fração disponível do metal comportou-se de forma similar nas duas campanhas amostrais. De P1 a P2 houve um aumento da concentração, de P2 a P3 houve uma diminuição desta concentração e de P3 a P4 o teor elevou-se, novamente. É importante ressaltar que a fração disponível é a parcela capaz de impactar a vida aquática, principalmente dos organismos bentônicos. Além disso, nota-se que no P4 a concentração apresentou-se mais elevada (cerca de 867,03 mg.kg⁻¹).

A Resolução CONAMA n° 454 de 2012, baseada na DQS do Canadá, não institui concentrações de nível 1 e nível 2 para o metal alumínio retido em material dragado (sedimento de fundo) em águas doces. Já a DQS do NOAA apresenta um percentual de 0,26% no guia “background” (primeira coluna da tabela do NOAA) e 2,55% no guia ARCS (segunda coluna da tabela do NOAA), que convertendo na unidade de mg kg⁻¹, resultam em concentrações de 2.600 mg kg⁻¹ e 25.500 mg kg⁻¹, respectivamente. O primeiro limite é o valor máximo que não expressa efeitos tóxicos conhecidos na biota aquática, e o segundo, refere-se ao limite imposto pelo

programa Avaliação e Remediação de Sedimentos Contaminados (ARCS) nos Grandes Lagos, conforme visto anteriormente. Desta forma, pode-se inferir que todos os pontos de coleta da fração pseudo-total excederam consideravelmente os percentuais da diretriz dos EUA. Já as concentrações da parcela disponível, nas duas campanhas, não apresentaram valores próximos aos orientadores.

Vale destacar ainda que a biodisponibilidade do alumínio no sedimento de fundo do rio Alegria variou entre 0,62 e 1,72% da parcela pseudo-total do metal, no P1 e P2 na campanha do inverno.

Segundo a Mineropar (2001), o Alumínio (Al) é o elemento metálico mais abundante em sedimentos de fundo e apresenta as características de condutividade, resistência à corrosão e baixa densidade, sendo assim de grande emprego industrial.

Segundo os resultados obtidos em um trabalho elaborado por Souza et al (2014), onde houve a determinação dos níveis de metais-traço (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn e Al) nos sedimentos superficiais da plataforma continental no litoral sul baiano, as elevadas concentrações de Fe e Al podem ser justificadas pelo fato destes serem metais abundantes nos solos da zona de alimentação, inclusive estando presentes em grande quantidade nos solos Podzólicos e Latossolos da parte continental contígua à área da pesquisa. O Al também é um componente essencial na estrutura cristalina dos feldspatos e das argilas.

Pode-se inferir que como a classificação do solo da bacia hidrográfica do rio Alegria é denominado Latossolo Roxo Distrófico, este possui um alto teor do metal alumínio em sua composição, o que justifica os resultados observados na figura 10, a qual apresenta altos teores da fração pseudo-total nos sedimentos.

De acordo com Hortellani et al (2008), os quais desenvolveram um estudo nos sedimentos do Estuário e Bacia de Santos que determinou os elementos Cd, Co, Hg, Ni, Pb e Zn, utilizando o pegador de fundo (amostrador) do tipo Petersen e análise por FAAS na determinação do metal Al, foram identificados teores altos como os deste estudo em questão. Os percentuais variaram de 0,06 a 7,91% de alumínio no sedimento, ou seja, de 60.000 a 71.900 mg kg⁻¹.

5.3.2 Cromo (Cr)

Os resultados do cromo podem ser encontrados na tabela 12 e na figura 11, observando-se que a parcela pseudo-total comportou-se de forma similar durante as duas campanhas de coleta, obtendo concentrações superiores nos pontos P1 e P3. Já a fração disponível apresentou máximas concentrações no P4, nas duas estações do ano estudadas.

Tabela 12. Concentração de cromo (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria

Fração	Campanha	P1	P2	P3	P4
Pseudo-total	Inverno	136,11 \pm 1,27	99,19 \pm 8,39	127,07 \pm 2,29	110,59 \pm 18,41
	Primavera	107,59 \pm 12,20	87,10 \pm 9,15	119,30 \pm 13,94	109,51 \pm 17,10
Disponível	Inverno	2,00 \pm 0,05	2,47 \pm 0,28	2,74 \pm 0,50	2,86 \pm 0,39
	Primavera	1,97 \pm 1,11	2,55 \pm 0,05	2,15 \pm 0,50	2,90 \pm 0,22

Fonte: Aatoria Própria (2018)

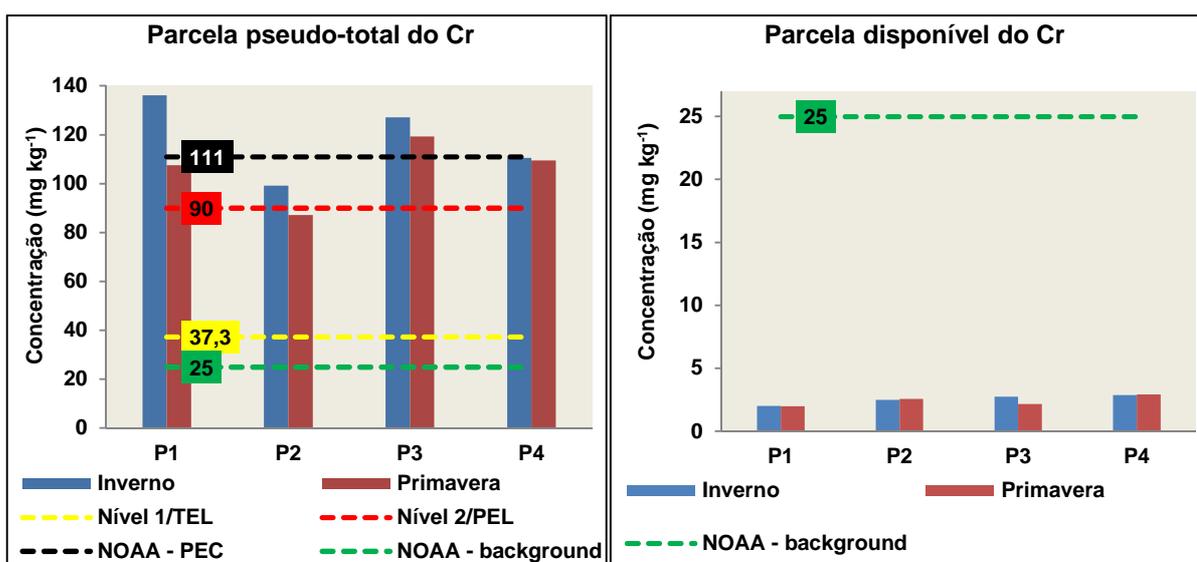


Figura 11. Teor de cromo nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera, e valores orientadores da resolução CONAMA e do NOAA

Fonte: Aatoria Própria (2018)

A concentração total de cromo variou entre 87,1 e 136,11 mg kg^{-1} , enquanto em um estudo desenvolvido por Dornfeld (2002), a parcela pseudo-total, ou também denominada total, variou entre 40,8 e 88,4 mg kg^{-1} .

Verificou-se na parcela pseudo-total que somente a concentração de 87,10 mg.kg^{-1} referente ao P2 da campanha da primavera não excedeu o nível 2 (90 mg.kg^{-1}) imposto pela resolução CONAMA n° 454 de 2012. Este nível representa um limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota aquática,

principalmente aos organismos bentônicos. Os demais pontos excederam tanto o nível 1 ($37,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) quanto o nível 2 da norma, sendo que a concentração máxima deu-se no P1 ($136,11 \text{ mg.kg}^{-1}$) durante a coleta no inverno. Em relação à parcela disponível, nenhum dos pontos estiveram se quer próximos aos níveis 1 e 2.

Somente a coleta do P2, durante a campanha da primavera ficou abaixo do limiar denominado Nível 2/PEL, os demais ultrapassaram. Lopes (2016) identificou, em seu estudo, várias concentrações que ultrapassaram este limiar, assim como o guia SEL (110 ppm). Analisando-se as concentrações do metal cromo na tabela do NOAA, observou-se que nos pontos P1 (inverno) e P3 (inverno e primavera) a parcela pseudo-total ultrapassou as concentrações de todos os guias definidos na tabela (ARCS, TEC, TEL, LEL, PEC, PEL, SEL e UET).

Já a fração disponível apresentou concentrações que ficaram abaixo dos limites de referência, incluindo o “background” que apresenta valores de 7 a 13 ppm. Conforme Lopes (2016), a fração disponível referente ao metal cromo também não apresentou valores que ultrapassassem os limites “background” e Nível 1/TEL.

A biodisponibilidade do elemento cromo no sedimento de fundo do rio Alegria variou entre 1,47 e 2,92% da parcela pseudo-total do metal, no P1 no inverno e P2 na campanha da primavera, respectivamente. Já no estudo realizado por Dornfeld (2002), analisando-se cinco pontos de coleta em um reservatório, houve variação entre 68 e 99% do percentual referente à biodisponibilidade do cromo, em fevereiro de 2001.

5.3.3 Zinco (Zn)

Os resultados referentes ao zinco, encontrado em sedimento de fundo de rio de água doce, podem ser observados na tabela 13 e na figura 12.

Tabela 13. Concentração de zinco (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria

Fração	Campanha	P1	P2	P3	P4
Pseudo-total	Inverno	$96,53 \pm 9,96$	$130,09 \pm 10,16$	$137,44 \pm 18,96$	$133,00 \pm 5,31$
	Primavera	$120,09 \pm 5,86$	$120,23 \pm 1,71$	$159,16 \pm 3,26$	$149,02 \pm 1,84$
Disponível	Inverno	$24,11 \pm 0,83$	$13,64 \pm 1,71$	$24,04 \pm 0,65$	$26,00 \pm 0,40$
	Primavera	$24,79 \pm 0,94$	$18,88 \pm 1,77$	$43,47 \pm 0,74$	$27,09 \pm 0,82$

Fonte: Autoria Própria (2018)

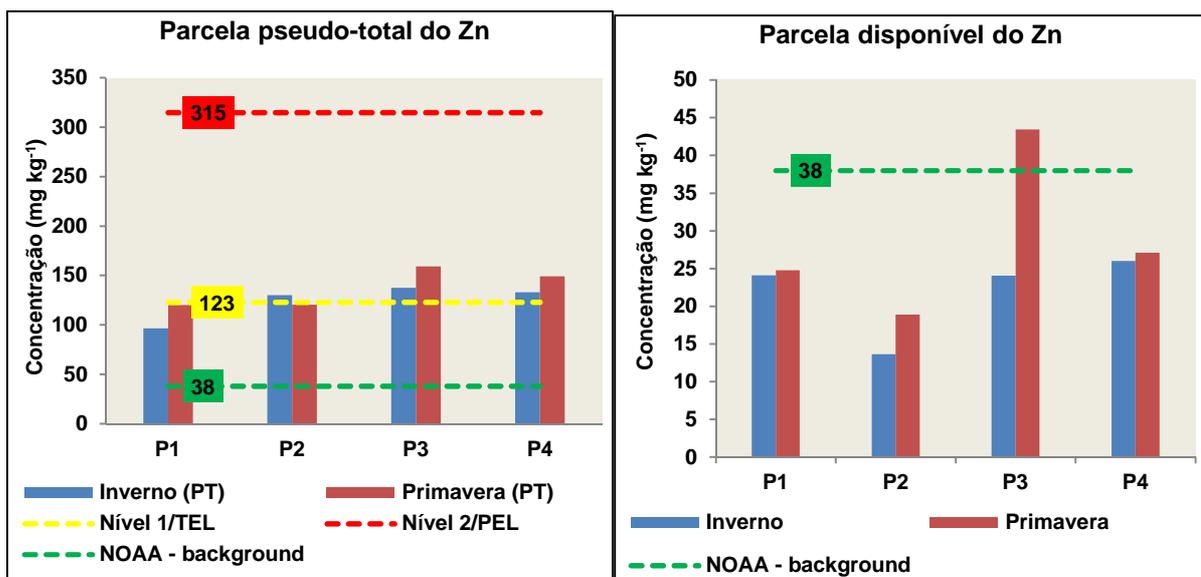


Figura 12. Teor de zinco nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera, e valores orientadores da resolução CONAMA e NOAA
Fonte: A autoria Própria (2018)

A concentração da parcela pseudo-total variou de 96,53 a 159,16 mg kg⁻¹. Um estudo realizado por Dornfeld (2002), no reservatório de Salto Grande (Americana, SP), demonstrou resultados que variaram entre 79,3 e de 225,3 mg kg⁻¹ (ppm), em fevereiro de 2001.

Verificou-se que a parcela pseudo-total nos pontos P1, nas duas campanhas, e P2, na primavera, não obtiveram valores acima do Nível 1/TEL imposto na resolução CONAMA. Porém, as demais concentrações ultrapassaram o Nível 1/TEL (123 mg.kg⁻¹), ou seja, foram superiores ao limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, mas não chegaram a sobrepor o Nível 2/PEL (315 mg.kg⁻¹). E quanto à parcela disponível, esta resultou em valores abaixo do Nível 1/TEL, com uma concentração média de 25,25 mg.kg⁻¹, considerando os quatro pontos de coleta e as duas campanhas.

Na fração pseudo-total do zinco, o ponto P1 referente à campanha do inverno, apresentou valor superior ao “background” (7 a 38 ppm), não chegando a alcançar o limite do guia ARCS (98 ppm). Os pontos P1 e P2 da campanha da primavera obtiveram valores superiores ao ARCS e ao LEL, porém inferiores e próximos à concentração de efeito limite - TEC (121 ppm). As demais concentrações desta parcela são superiores aos guias mencionados, porém, não se aproximam dos limites PEC, PEL, SEL e UET. Já a parcela disponível apresentou um valor superior ao instituído no “background” durante a campanha da primavera, no P3 (43,47 ppm),

significando que a concentração encontrada apresenta considerável efeito tóxico para a biota aquática. O estudo de Lopes (2016) também apresentou concentrações da fração disponível acima do guia “background” e abaixo de 50 mg kg^{-1} , ou seja, não chegando ao limite do Nível 1/TEL. (123 mg kg^{-1}). A fração pseudo-total do estudo de Lopes apresentou concentração máxima de aproximadamente 250 mg kg^{-1} , já o estudo em questão, obteve concentração máxima de $159,16 \text{ mg kg}^{-1}$.

O percentual correspondente à biodisponibilidade do zinco no sedimento de fundo do rio Alegria variou entre 10,48 e 27,31% da parcela pseudo-total do metal, no P2 durante o inverno e no P3 na campanha da primavera. Em estudo realizado por Dornfeld (2002), o percentual da parcela disponível variou entre 21 e 62%, em fevereiro de 2001, porém, tal área de estudo diz respeito a um reservatório.

É importante destacar que o metal cádmio é encontrado na natureza quase sempre junto com o zinco, em proporções que variam de 1:100 a 1:1000, na maioria dos minérios e solos. Na agricultura, uma fonte direta de contaminação pelo cádmio é a utilização de fertilizantes fosfatados (AVILA-CAMPOS, 2018).

5.3.4 Cobre (Cu)

A seguir encontram-se a tabela 14 e a figura 13 referentes às concentrações do metal cobre existente no sedimento do rio Alegria.

Tabela 14. Concentração de cobre (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria

Fração	Campanha	P1	P2	P3	P4
Pseudo-total	Inverno	$375,56 \pm 23,21$	$363,04 \pm 25,84$	$608,94 \pm 12,32$	$331,75 \pm 39,71$
	Primavera	$293,68 \pm 17,70$	$658,23 \pm 13,19$	$372,01 \pm 12,68$	$335,64 \pm 11,24$
Disponível	Inverno	$24,66 \pm 0,66$	$32,77 \pm 0,78$	$58,34 \pm 5,91$	$41,83 \pm 6,76$
	Primavera	$29,35 \pm 0,60$	$37,28 \pm 5,68$	$67,03 \pm 1,37$	$42,29 \pm 3,47$

Fonte: Autoria Própria (2018)

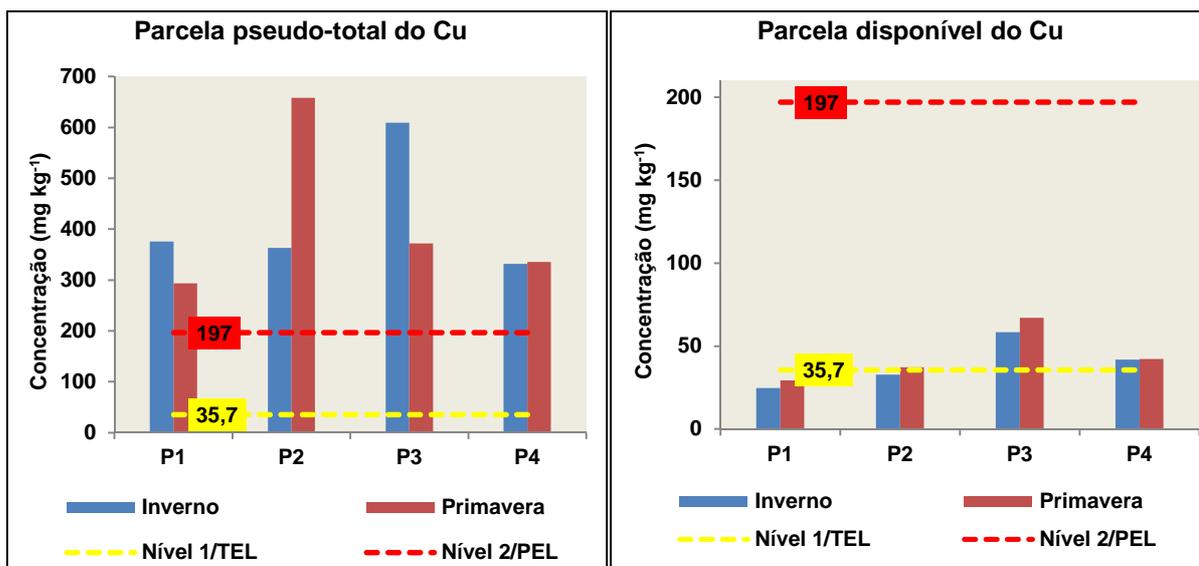


Figura 13. Teor de cobre nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera, e níveis alerta da resolução CONAMA 454 de 2012
Fonte: Autoria Própria (2018)

A concentração total variou de 293,68 a 658,23 mg kg⁻¹, enquanto no estudo realizado por Dornfeld (2002), houve uma variação entre 51,2 e 92,3 mg kg⁻¹.

As concentrações referentes à fração pseudo-total do elemento cobre ultrapassaram tanto o nível 1/TEL (35,7 mg kg⁻¹) quanto o nível 2/PEL (197 mg kg⁻¹), instituídos na resolução CONAMA. De acordo com um estudo realizado por Lopes (2016), o qual se baseou na análise de metais em sedimentos de fundo de afluentes do Reservatório de Itaipu, as concentrações de cobre na fração pseudo-total também ultrapassaram os limites do nível 1/TEL, assim como no presente estudo, porém, somente alguns valores ultrapassaram o nível 2/PEL, diferentemente deste estudo onde todas as concentrações ultrapassaram o valor orientador. Além do mais, notou-se que todos ultrapassaram o guia “background” (guia de valores que não apresentam toxicidade à biota aquática), o qual se encontra na faixa de 10 a 25 ppm

Quanto à parcela disponível, o P2, durante a campanha da primavera, e os P3 e P4, nas duas estações estudadas, superaram o nível 1/TEL. O estudo realizado por Lopes (2016) também evidenciou que a fração disponível referente ao metal cobre obteve concentrações que, em geral, ultrapassaram o nível 1/TEL, porém não chegaram próximo ao nível 2/PEL.

Somente a concentração do P1 (24,66 ppm), durante a campanha do inverno, apresentou valor relativamente abaixo do guia Nível 1/TEL, sendo que os demais também ultrapassaram este valor de referência. No P2, no inverno, a

concentração encontrada ultrapassou o guia TEC, e durante a primavera, ultrapassou o guia denominado Nível 2/TEL (315 ppm). As demais concentrações não ultrapassaram os guias de qualidade seguintes (PEC, PEL, SEL e UET).

A biodisponibilidade do elemento cobre no sedimento de fundo do rio Alegria variou entre 5,66 e 18,02% da parcela pseudo-total deste metal, nos P2 e P3, respectivamente, durante a campanha da primavera. No estudo realizado por Dornfeld (2002), houve uma variação entre 33 e 65%.

5.3.5 Potássio (K)

O potássio é um nutriente mineral que não apresenta valores alerta instituídos na Resolução CONAMA, nem valores de referência no Guia de Qualidade de Sedimentos NOAA, dos EUA. Porém, o estudo de suas concentrações é de extrema importância, principalmente pelo fato deste estar presente em fertilizantes utilizados na agricultura, como é o caso de grande parte do uso e ocupação do solo da microbacia do rio Alegria e do seu entorno.

O potássio é um nutriente mineral essencial para as plantas e animais. É o terceiro mais abundante em nossos corpos, excedido apenas pelo cálcio e pelo fósforo. Mais de 85% do K do corpo humano é encontrado em órgãos essenciais. Nem animais nem plantas podem sobreviver sem um suprimento adequado de K (POTAFOS, 1996).

O incremento do teor deste metal alcalino no sedimento dos rios é atribuído principalmente às fontes antrópicas que são determinantes nas relações interdependentes entre biodiversidade, condições ambientais e biodisponibilidade (LACERDA; ROESER, 2014). Os sais de potássio são largamente usados na indústria para a produção dos fertilizantes agrícolas, entrando nas águas doces através das descargas industriais e lixiviação das áreas cultivadas que se caracterizam como suas principais fontes antrópicas (OLIVEIRA et al., 2016).

O potássio também é encontrado em diversos tipos de rochas, tais como as rochas magmáticas alcalinas, rochas metassedimentares cálcio-silicáticas e rochas oriundas do metassomatismo potássico. Estas formações rochosas apresentam elevada resistência aos mecanismos físico-químicos derivados da biogeocenose, ou seja, do ecossistema (SAPUCAIA; ARGOLLO; BARBOSA, 2005).

Na tabela 15 e na figura 14 abaixo constam as concentrações do agromineral potássio ao longo do rio Alegria.

Tabela 15. Concentração de potássio (mg kg^{-1}) nos sedimentos de fundo do rio Alegria

Fração	Campanha	P1	P2	P3	P4
Pseudo-total	Inverno	264,67 \pm 75,06	346,10 \pm 85,35	240,31 \pm 44,73	400,27 \pm 71,47
	Primavera	236,31 \pm 8,23	169,78 \pm 13,88	391,55 \pm 44,73	427,18 \pm 30,33
Disponível	Inverno	40,81 \pm 1,02	51,49 \pm 4,59	31,05 \pm 2,11	105,07 \pm 30,33
	Primavera	28,71 \pm 0,94	32,84 \pm 0,13	66,60 \pm 0,31	85,98 \pm 6,94

Fonte: Autoria Própria (2018)

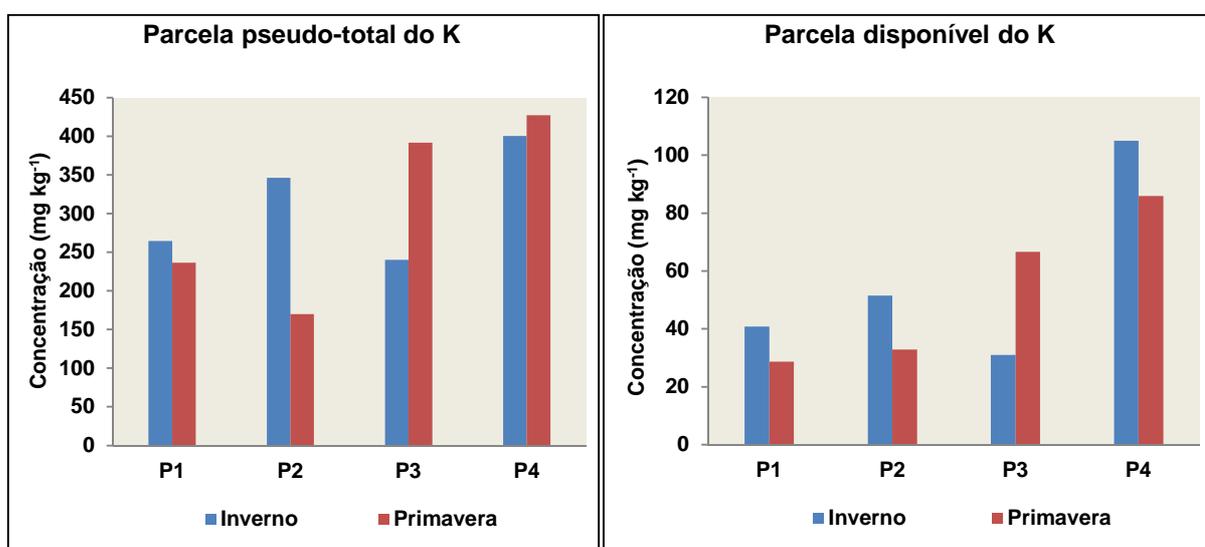


Figura 14. Teor de potássio nas parcelas pseudo-total e disponível referente às coletas durante as campanhas de inverno e primavera

Fonte: Autoria Própria (2018)

Na fração pseudo-total, os dados coletados evidenciaram uma concentração mínima de $169,78 \text{ mg kg}^{-1}$, no ponto P2, e um valor máximo de $427,18 \text{ mg kg}^{-1}$, no ponto P4, extremos estes constatados durante a campanha da primavera. Quanto à fração disponível, evidenciou-se um valor mínimo de $28,71 \text{ mg kg}^{-1}$ no P1, na primavera, e um máximo de $105,07 \text{ mg kg}^{-1}$ no ponto P4, na estação do inverno.

O percentual de biodisponibilidade do agromineral potássio no sedimento de fundo do rio Alegria variou entre 12,15 e 26,25% da parcela pseudo-total deste elemento, no P1, durante a estação da primavera, e no P4, na campanha do inverno, respectivamente.

Segundo estudo realizado por Queiroz (2017), em Minas Gerais, o teor de potássio em sedimento de fundo do rio Piracicaba variou de 50 a 100 ppm em média. Já nas águas superficiais a concentração variou de 8 a 14 ppm. Desta forma, nota-se que o sedimento de fundo do rio Alegria possui concentrações bem

superiores quando se trata da parcela pseudo-total do mineral potássio.

O teor de potássio nas rochas é muito variável, bem como o grau de liberação dos minerais que as formam. A maioria dos minerais contendo potássio em sua rede cristalina (caso do grupo dos feldspatos e alguns do grupo da mica) são insolúveis e o processo de dissolução só é possível a partir de forte ataque químico acompanhado de tratamento térmico. Daí não serem considerados como minerais de minério, para aplicação como fertilizantes (NASCIMENTO; LAPIDO-LOUREIRO, 2004).

5.4 DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

Os sedimentos são importantes compartimentos de estoque para metais e podem ser também fonte, pois podem liberar novamente estes metais para a coluna d'água. A biodisponibilidade de metais nos sedimentos é dependente de vários fatores físicos, químicos e biológicos, incluindo a composição granulométrica, percentuais de matéria orgânica e de carbono orgânico, pH, condutividade elétrica, temperatura, índice de pluviosidade, entre outros.

Os impactos causados pela emissão de metais ao meio ambiente dependem da quantidade e da forma em que os metais se encontram ao serem lançados. Além disso, vários metais possuem o potencial de se bioacumular, incluindo o Cr, o Pb, o Hg e o Zn (USPHS, 1998).

O alumínio foi o metal encontrado em maiores proporções na parcela pseudo-total no sedimento de fundo do rio Alegria, considerando os quatro pontos de coleta de amostras que foram analisadas em laboratório. Tal constatação deve-se ao fato de que este elemento é um dos principais metais encontrados em material rochoso e conseqüentemente, nos solos e sedimentos, devido à erosão ocasionada por fatores abióticos como vento e precipitação. Seus percentuais mínimos e máximos de biodisponibilidade apresentaram proporções menores se comparado aos demais metais analisados. Todas as concentrações referentes à parcela pseudo-total do Al ficaram acima do maior limite, que se encontra no guia ARCS, onde este dispõe do limite imposto pelo programa ARCS nos Grandes Lagos.

Os resultados obtidos demonstraram que, dos cinco metais estudados, o zinco (Zn) e o potássio (K) encontram-se mais biodisponíveis que alumínio (Al),

cromo (Cr) e cobre (Cu), pois se verificou para estes elementos os maiores percentuais de biodisponibilidade em relação às parcelas pseudo-totais. O zinco é um mineral essencial à saúde humana, porém, dependendo da concentração pode agir como agente contaminante, como demonstrado no gráfico referente a este elemento.

As parcelas biodisponíveis dos metais Al e Cr apresentaram concentrações abaixo do menor valor de referência. O Al apresentou concentrações máximas no P4 (868,21 mg kg⁻¹), enquanto o limite inferido no guia “background” era de 2.600 mg kg⁻¹ e quanto ao Cr, a concentração máxima observada foi de 2,90 mg kg⁻¹, e o menor valor de referência (“background”) era de 25 mg kg⁻¹, ou seja, os valores observados ficaram bem abaixo dos seus limites mínimos. Sendo assim, segundo os valores orientadores do DQS do NOAA, a parcela ambientalmente disponível destes dois metais não apresentam toxicidade à biota aquática.

A parcela disponível do Zn apresentou somente uma concentração acima do limite mínimo, sendo esta observada no P3, na campanha da primavera. As concentrações de Cu, nesta mesma parcela, apresentaram valores superiores ao Nível 1/TEL, a partir da concentração do P2, da primavera, e posteriormente, no P3, houve um acréscimo tornando seus teores máximos. No P4 a concentração decaiu, porém ainda se manteve acima do Nível 1/TEL. O P3 está localizado à jusante do P1 e P2, os quais possuem atividade agrícola e agropecuária. Nas proximidades do P3 também há a descarga de esgoto bruto e lançamento de resíduos sólidos. O Zn é encontrado em resíduos fertilizantes e agrotóxicos que possuem este metal em sua composição. Também é encontrado juntamente com o cobre em rações de nutrição animal, principalmente em ração para suínos. O Cu também é utilizado em agrotóxicos e algicidas.

Em relação às oito amostras do cobre, ou seja, considerando os quatro pontos de coleta e as duas campanhas amostrais, cinco concentrações da parcela disponível ultrapassaram o Nível 1/TEL de 35,7 mg kg⁻¹. O Cu foi o único metal em que a parcela disponível resultou em valores que prevêm menos de 25% de efeito biológico adverso, ou seja, limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota.

Quanto aos demais parâmetros, altos teores de matéria orgânica e carbono orgânico total, vinculada a altas frações de sedimento argiloso e siltoso, os quais apresentem valores básicos de pH, proporcionam menor precipitação e adsorção

dos metais perante as partículas orgânicas e pelo sedimento de fundo. Correlacionando os resultados obtidos quanto a matéria orgânica, o carbono orgânico total e os valores de pH deste estudo, pode-se inferir que os pontos P2 e P3 contém condições menos propícias à retenção dos metais e demais contaminantes na fase de sedimento de fundo, fazendo com que os componentes aquáticos seja mais facilmente liberados para a coluna d'água, tendo como consequências a possível contaminação da água por metais ou outros componentes que ficariam retidos no sedimento. Para uma análise mais abrangente, seria necessário a incorporação da variável granulometria para possibilitar a identificação das frações argilosas e siltosas correspondentes a cada um dos pontos de coleta, e também em cada uma das campanhas amostrais.

Mesmo não havendo normas que estabeleçam a faixa aceitável de pH, da matéria orgânica e da concentração do agromineral potássio em sedimento de fundo, para garantir qualidade mínima da água, tais resultados foram analisados tendo como base literatura específica. O pH variou entre 6,45 e 7,19, ou seja, de valor ácido, próximo à neutralidade, até um valor levemente básico. Valores mais ácidos são responsáveis por promover a remobilização de metais para a coluna d'água, e valores básicos favorecem a retenção dos metais no sedimento. A MO variou entre 2,28 e 4,04%, caracterizando o sedimento de fundo como inorgânico. Já o COT ficou entre 1,32 e 2,34%, bem abaixo do percentual de 10% instituído pela Resolução CONAMA n 454 de 2012.

A parcela disponível do nutriente K apresentou-se mais acentuada no ponto P3, na primavera, e P4, no inverno e na primavera. E apesar das concentrações de fósforo total se encontrarem abaixo do limite imposto pela resolução CONAMA (2.000 mg kg^{-1}), estas foram máximas no ponto de coleta P3: $248,73 \text{ mg kg}^{-1}$ no inverno e $219,50 \text{ mg kg}^{-1}$ na primavera. É importante salientar que os nutrientes nitrogênio, fósforo e o potássio (NPK) são utilizados na área de cultivo para a adubação, sendo encontrados em fertilizantes agrícolas. Em excesso o fósforo e o nitrogênio podem causar a eutrofização das águas, deteriorando a qualidade dos recursos hídricos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sedimentos de fundo do rio Alegria apresentaram valores de pH levemente ácidos (6,45), próximos à neutralidade, à levemente básicos (7,19). Pode-se considerar assim que a faixa de pH é relativamente homogênea, nos quatros pontos de coleta e nas duas campanhas amostrais estudadas. As concentrações de matéria orgânica e carbono orgânico total foram superiores nos pontos de coleta 1 e 2, onde o uso e ocupação do solo é caracterizado pela agricultura e agropecuária.

Quanto à parcela disponível, o alumínio e o cromo apresentaram concentrações abaixo dos valores orientadores que pertencem ao guia denominado “background”, o qual estabelece que não há riscos de toxicidade à biota aquática e do sedimento. O zinco atingiu uma concentração acima do limite mínimo, já o cobre excedeu o nível 1, ou também denominado TEL, em pelo cinco de suas amostras. Em relação à fração pseudo-total, o cromo e o cobre alcançaram níveis de concentração que podem ocasionar riscos a qualidade do ambiente, segundo os critérios internacionais de classificação de sedimentos adotados pela NOAA.

Para tornar os dados mais realistas possíveis é necessário a elaboração de um Guia de Qualidade de Sedimentos próprio para o Brasil, uma vez que as características climáticas, hidrológicas, geológicas, biológicas e ambientais variam consideravelmente das existentes na América do Norte, ou seja, às características que estão diretamente ligadas aos valores encontrados nas Diretrizes ou Guias de Qualidade do Canadá e dos EUA, citados neste trabalho. Além deste guia, o monitoramento eficaz dos corpos hídricos concomitante à fiscalização continuada dos empreendimentos e demais atividades consideradas causadoras de poluição são alguns dos mecanismos capazes de modificar e melhorar o cenário atual brasileiro.

Algumas sugestões para trabalhos futuros:

Analisar a concentração de metais no compartimento da coluna d'água e nos organismos aquáticos concomitantemente à avaliação destes no sedimento, para produzir informações mais detalhadas quanto à poluição do corpo hídrico causada pelos metais.

Expandir os pontos de coleta ao longo do rio Alegria e de seus afluentes, e aumentar o período de estudo, avaliando a interferência de cada estação do ano,

visto que as variáveis climáticas são fatores preponderantes para caracterizar os sedimentos de fundo e a coluna d'água, assim como a remobilização dos metais.

Realizar a caracterização ecotoxicológica em complementação à caracterização química (quantificação do carbono orgânico total, nitrogênio kjeldahl total e do fósforo total), com a finalidade de avaliar a bioacumulação de metais em organismos específicos e, conseqüentemente, os impactos potenciais à vida aquática.

Comprovar a correlação dos parâmetros físico-químicos por meios estatísticos, como por exemplo, análise multivariada por componentes principais (PCA).

REFERÊNCIAS

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 – RJ, 1989.

AGUASPARANÁ – Instituto das Águas do Paraná. **Plano de bacia – BP3**. Disponível em: < <http://www.aguasparana.pr.gov.br/pagina-239.html>>. Acesso em fevereiro de 2018.

AVILA-CAMPOS, M. J. **Cádmio (Cd)**. Departamento de Microbiologia, Universidade de São Paulo. Disponível em: < http://www.icb.usp.br/bmm/mariojac/index.php?option=com_content&view=article&id=42&Itemid=49&lang=br>. Acesso em maio de 2018.

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 - SP, 2009.

BAPTISTA NETO, J.; PEIXOTO, T.; SMITH, B.; MCALISTER, J.; PATCHINEELAM, S. M.; PATCHINEELAM, S. R.; FONSECA, F. **Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, vol. 85, n.4, p. 1317-1327. Rio de Janeiro – RJ, 2013.

BEVILACQUA, J. E. **Estudos sobre a caracterização e estabilidade de amostras de sedimento do Rio Tiete, SP**. Tese de Doutorado – IQ-USP. São Paulo, 1996.

BUCHMAN, M. F. Office of Response and Restoration Division, NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration. **Screening Quick Reference Tables (SQuiRTs)**. 34 p. 2008. Disponível em: <<https://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/SQuiRTs.pdf>>. Acesso em fevereiro de 2018.

BUCKLER, D. F. T., TILLITT, D. E. **Problems of aquatic toxicology and water quality management**. In: SCHOETGER, R. A (Ed.) Proceedings of USA-Russia Symposium. Ecosystem Research Division. Atenas: USEPA, 1996.

CALMANO, W.; HONG, J.; FORSTNER, U. **Water Sci. Technol.** 1993.

CAMPAGNA, A. F.; FRACÁCIO, R.; RODRIGUES, B. K.; ÉLER, M. N.; VERANI, N. F.; ESPÍNDOLA, E. L. G. **Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho river, São Carlos, São Paulo State, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (Danio rerio and Poecilia reticulata)**. Brazilian archives of biology and technology, An International Journal. Departamento de Hidráulica e Saneamento, v.51, n. 1, p193-201, 2008.

CARVALHO, N.O. **Hidrossedimentologia Prática**. CPRM – Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais, Rio de Janeiro, RJ, 1994.

CARVALHO, Newton de Oliveira; FILIZOLA JÚNIOR, Naziano Pantoja; SANTOS, Paulo Marcos Coutinho; LIMA, Jorge Enoch Furquim Werneck. **Guia de práticas sedimentométricas**. ANEEL - Brasília, 2000.

CARVALHO, Newton de Oliveira. **Hidrossedimentologia Prática**. Editora Interciência, ed. 2, revisada e ampliada. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de diretoria nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005**. Disponível em: <https://www.ministeriodesalud.go.cr/gestores_en_salud/pozoAB-1089/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em fevereiro de 2018.

CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia Fluvial**. São Paulo, Edgard Blucher, 1981.

CLIMATEMPO. **Climatologia Medianeira – PR**. Disponível em: <<https://www.climatempo.com.br/climatologia/1320/medianeira-pr>> . Acesso em abril de 2018.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 344, de 25 de março de 2004, publicada no DOU no 87, de 7 de maio de 2004, seção 1, páginas 56-57**.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012**.

Consultoria Paulista de Estudos Ambientais S/C Ltda. **Análise das diretrizes internacionais para avaliação da proposta de resolução sobre licenciamento ambiental das atividades de dragagem em águas jurisdicionais brasileiras e**

gerenciamento de material dragado. Avaliação da proposta da Resolução CONAMA. Disponível em: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:_kfduxvi9mgj:www.mma.gov.br/port/conama/processos/6d36e92f/avaliacao_antaq18fev03.doc+&cd=1&hl=pt-br&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: março de 2018.

DA SILVA, P. R. B. **Avaliação da qualidade das águas e sedimentos da sub-bacia do rio barigüi, região metropolitana de Curitiba - PR.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal - Campus Curitiba, 2015.

DEPAULA, F. C. F; MOZETO, A. A. **Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region.** 2001.

DIAS, D. L.. **Potássio.** Manual da Química. Disponível em: <<https://manualdaquimica.uol.com.br/quimica-geral/potassio.htm>>. Acesso em abril de 2018.

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. **Manual de métodos de análise de solo.** 2ª ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.

DORNFELD, C. B. **Quantificação de metais presentes na água, no sedimento e nos organismos bentônicos no reservatório de Salto Grande (Americana, SP): uma avaliação dos impactos no sistema.** Dissertação de Mestrado em Ciências de Engenharia Ambiental, USP. São Carlos, SP, 2002.

DUFFUS, H.S. **“Heavy Metals”—A Meaningless term?** International union of pure and applied chemistry and human heal division clinical chemistry section commission of toxicology mistry section, comission on toxicology. Pure and Applied Chemistry, Oxford, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2004.

DORNFELD, C. B. **Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP).** Dissertação de Mestrado em Ciências de Engenharia Ambiental. São Carlos, SP, 2002.

ELDER, J. F. **Metal Biogeochemistry in Surface-Water Systems - A Review of Principles and Concepts.** U.S. Geological Survey Circular 1013. 1988.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Toxic and Priority Pollutants Under the Clean Water Act**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>>. Acesso em fevereiro de 2018.

ESTEVES, F. A. **Limnologia**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 1988. 575 p.

FERREIRA, R. J. S. **Determinação de metais traço em sedimentos de rios: caso da bacia do baixo itajaí-açu**. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2001.

FLECK, Leandro. QUEIROZ, Caroline Bressan. EYNG, Eduardo. SCHUTZ, Fabiana. **Análise físico-química da qualidade da água do Rio Alegria Localizado no município de Medianeira - PR**. Medianeira, 2012.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELE, M. A. P.; ZULIANI, D. Q. & CAMPOS, M. L. **Elementos-traço em solos, sedimentos e água**. V Simpósio Nacional sobre Recuperação de áreas degradadas. Ouro Preto, 2002.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. **Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente**. Química Nova, Vol. 31, No. 1, 10-19. São Paulo – SP, 2008.

KALWA, M. **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.

KERSTEN, M.; FORSTNER, U. **Speciation of trace elements in sediments**. In: Batley, G. E. (Ed.) Trace element Speciation: Analytical Methods and Problems. CRC Press, Boca Raton, p. 245 – 317, 1989.

KHAN, R.; ISRAILI, S.H.; AHMAD, H.; MOHAN, A. **Heavy Metal Pollution Assessment in Surface Water Bodies and its Suitability for Irrigation around the Neyevli Lignite Mines and Associated Industrial Complex, Tamil Nadu, India**. Mine Water and the Environment v. 24, p.155–161, 2005.

LACERDA, F. M.; ROESER, H. M. P. **Análise geoquímica e ambiental para descrição da Bacia do Rio Oratórios (MG)**. Geochimica Brasiliensis, v. 28, p. 227 – 236, 2014.

LEMES, M. J. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios mogiguaçu e pardo, São Paulo**. Dissertação de Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares. São Paulo - SP, 2001.

LEMES, M. J. L.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; PIRES, M. A. F. **Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público**. Química Nova, v.26, n.1. São Paulo – SP, 2003.

LEWANDOWSKI, Stephen. **Sediment quality assessment and New York City watersheds**. United States Military Academy - West Point, New York. Science and Technical Symposium. Setembro, 2013. Disponível em: <<http://slideplayer.com/slide/3252054/>>. Acesso em: fevereiro de 2018.

LOPES, Renato Alessandro. **Extração sequencial de metais pesados em sedimentos de fundo ao longo do rio tietê (SP): partição entre as fases lábil e residual**. Dissertação de Mestrado em Ciências da Universidade de São Paulo. Piracicaba – SP, 2010.

LOPES, T. R. **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.

MANAHAN, S. E. **Química ambiental**. Bookman, 9 ed., 2013.

MARCELINO, L. **Transporte de sedimentos em suspensão nos rios catarinenses**. Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2009.

MARTÍNES; L. L. G.; POLETO; C. **Assessment of Diffuse Pollution Associated with Metals in Urban Sediments Using the Geoaccumulation Index (Igeo)**. Journal Soils Sediments, 2014.

MASTERS, G. **Introduction to Environmental Engineering and Science**. New Jersey: Prentice Hall. 2 ed., p.651, 1997.

MENEGOL, S.; MUCELIN, C. A.; JUCHEN, C. R. **Avaliações de características físico-químicas do leito do Rio Alegria**. SANARE: Revista Técnica da Sanepar.

2007. Disponível em:
<http://www.sanepar.com.br/sanepar/sanare/v18/Avcaractfisquim.htm> Acesso em 25 de Agosto de 2017.

MINEROPAR – Minerais do Paraná S. A. **Atlas Geoquímico da Folha de Curitiba**. Curitiba: Governo do Estado do Paraná, 2001.

MONTONE, R. C. **Bioacumulação e biomagnificação**. Instituto Oceanográfico. Disponível em: < <http://www.io.usp.br/index.php/oceanos/textos/antartida/31-portugues/publicacoes/series-divulgacao/poluicao/811-bioacumulacao-e-biomagnificacao>>. Acesso em: março de 2018.

NASCIMENTO, L. D. **Avaliação espacial e temporal das concentrações de metais potencialmente disponíveis nos sedimentos de fundo do sistema estuarino do rio cachoeira, Ilhéus-BA**. Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente, Universidade Estadual de Santa Cruz. Ilhéus - BA, 2015.

NAKANO, V.; AVILA-CAMPOS, M. J. **Metais Pesados: Um Perigo Eminente**. Laboratório de Anaeróbios, Departamento de Microbiologia. Instituto de Ciências Biomédicas, USP. Butantã - SP, 2018.

NASCIMENTO, M.; LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **Fertilizantes e Sustentabilidade. O potássio na Agricultura Brasileira**, 2004. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/publicações/Séries/Série Estudos e Documentos](http://www.cetem.gov.br/publicações/Séries/Série%20Estudos%20e%20Documentos)>. Acesso em maio de 2018.

NOAA - Office of Response and Restoration. **Frequently Asked Questions (FAQs) about SquiRTs**. Disponível em: <<https://response.restoration.noaa.gov/environmental-restoration/environmental-assessment-tools/squirt-cards-faq.html>>. Acesso em fevereiro de 2018.

NOVOTNY, V. **Heavy metals: problems and solutions**. Salomons, W.; Forstner, U.; Mader, P., eds.; Springer: Berlin, 1995.

OHREL, R. L. JR.; REGISTER, K. M. **Volunteer Estuary Monitoring: A Methods Manual**. 2 ed. The Ocean Conservancy and EPA, Washington - DC, 2006.

OLIVEIRA, S.P.; CANDIDO, M.J.D.; WEBER, O.B.; XAVIER, F.A.S.; ESCOBAR, M.E.O.; OLIVEIRA, T.S. **Conversion of forest into irrigated pasture I. Changes in the chemical and biological properties of the soil**. Catena, v. 137, p. 508-516,

2016.

PAIVA, J. B. D. **Métodos de cálculo do transporte de sedimentos em rios.** Hidrologia aplicada a gestão de pequenas bacias hidrográficas. ABRH, cap. 12, p. 313-364. Porto Alegre - RS, 2001.

Pereira, M.O. ; Calza, C.; Anjos, M.J.; Lopes, R.T.; Araújo, F.G. **Metal concentrations in surface sediments of Paraíba do Sul River (Brazil).** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v.269, n.3 707–709, 2006.

PERSAUDE, D.; JAAGUMAGI, R.; HAYTON, A. **Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario.** Ontario - Canada, 1993.

Petrobras. Baía de Guanabara: **Síntese do Conhecimento Ambiental – Ambiente e Influência Antrópica.** Rio de Janeiro - RJ, 2012.

POTAFOS, (1996). **Nutrifatos - Informação agrônômica sobre nutrientes para as culturas, arquivo do agrônomo no 10,** Disponível em: < www.ppi-ppic.org>. Acesso em maio de 2018.

Projeto PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** Francisco Suetônio Bastos Mota e Marcos Von Sperling (coordenadores). ABES, Rio de Janeiro - RJ, 2009.

QUEIROZ, M. T. A.; SABARÁ, M. G.; QUEIROZ, C. A.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C.; LIMA, L. R. P. **Estudo sobre os teores de Tório, Urânio e Potássio nas águas superficiais e sedimento marginal do Rio Piracicaba, Minas Gerais, Brasil.** Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 22 n. 2, 2017.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da baixada santista.** Tese de Doutorado da Universidade de São Paulo. São Paulo - SP, 2006.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da baixada santista.** Tese de Doutorado da Universidade de São Paulo. São Paulo - SP, 2012.

RAMOS, N. P.; LUCHARDI, A. **Monitoramento Ambiental.** Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_73_711200516719.html> Acesso em agosto de 2017.

ROCHA, A. F. **“Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?”**. Tese de Licenciatura do Curso de Ciências da Nutrição, Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação da Universidade do Porto - FCNAUP. Porto – Portugal, 2009.

RUPPENTHAL, J. E. **Toxicologia**. Rede e-Tec, Brasil. Colégio Técnico Industrial, UFSM. Santa Maria - RS, 2013.

SACRAMENTO, R. V. O. **Caracterizações dos solos, fitodisponibilidade e teores pseudo-totais de metais no sistema solo-planta em canaviais do recôncavo baiano**. Tese de doutorado em Energia e Ambiente da Universidade Federal da Bahia. Salvador - BA, 2010.

SAMPAIO, A. C. S. **Metais pesados na água e sedimentos dos rios da bacia do Alto Paraguai**. Campo Grande, 2003.

SANTOS, M. V. S. **Metais pesados em sedimentos superficiais e material particulado em suspensão no rio itapicuru-mirim em jacobina, Bahia, Brasil**. Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente, Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana - BA, 2015.

SAPUCAIA, N. S.; ARGOLLO, R. M.; BARBOSA, J. S. F. **Teores de potássio, urânio, tório e taxa de produção de calor radiogênico no embasamento adjacente às bacias sedimentares de Camamu e Almada**. Revista Brasileira de Geofísica, v. 23, n. 4, p. 453 – 475. Bahia, 2005.

SCAPIN, J. **Caracterização do transporte de sedimentos em um pequeno rio urbano na cidade de santa maria – RS**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS, 2005.

SHRIVASTAVA, P.; SAXENA, A.; SWARUP, A. **Heavy metal pollution in a sewage-fed lake of Bhopal, (M. P.) India**. Lakes & Reservoirs: Research and Management v.8, p. 1–4, 2003.

SILVA, A. M. da; SCHULZ, H. E.; CAMARGO, P. B. de. **Erosão e hidrossedimentologia em bacias hidrográficas**. Livro. São Carlos: RiMA, 2003.

SILVA, M. de J. **Fracionamento de metais traço (Cr, Cu, Ni e Zn) em solos e sedimentos do município de Madre de Deus, Bahia**. Dissertação de Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Ambiental. Salvador - BA, 2012.

SMANHOTTO, A.; SOUSA, A. de P.; SAMPAIO, S. C.; NÓBREGA, L. H. P.; PRIOR, M. **Cobre e zinco no material percolado e no solo com a aplicação de água residuária de suinocultura em solo cultivado com soja.** Engenharia Agrícola, v.30, n.2, p.346-357. Jaboticabal - SP, 2010.

SOUZA, J. M. T.; PAIXÃO, J. F.; NASCIMENTO, S. A. M.; BARBOSA, J. S. F.; DOMINGUEZ, J. M. L. **Ocorrência de metais nos sedimentos marinhos da plataforma continental entre Itacaré e Olivença (BA).** Geochimica Brasiliensis 28(2): 161-170. Bahia, 2014.

TAVARES, Joseina Moutinho. **Metais nos sedimentos superficiais da plataforma continental entre itacaré e olivença, sul da Bahia, Brasil.** Tese de Doutorado em Geologia da Universidade Federal da Bahia. Salvador - BA, 2008.

UMCES – University of Maryland Center for Environmental Science. **Metais e sedimentos - Metais na Baía de Guanabara.** Disponível em: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:y6W8sMPWex0J:www.umces.edu/sites/default/files/Metais%2520e%2520Sedimentos_Metals%2520and%2520Sediments.pdf+%&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Acesso em: março de 2018.

URE, A. M. **Methods of analysis for heavy metals in soils.** In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). Heavy metals in soil. 2. ed. Glasgow: Blackie Academic e Professional, p. 58-102, 1995.

USEPA. **Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: technical manual EPA 823-B-01-002.** U.S Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington. DC, 2001.

USPHS. **8 th Report on Carcinogens.** Summary, 1998.

KERSTEN, M., FÖRSTNER, U. **Speciation of trace elements in sediments.** In: Batley, G. E. (Ed.) **Trace element Speciation: Analytical Methods and Problems.** CRC Press, Boca Raton, p. 245 – 317, 1989.

ZHU, W.; HUANG, T.; CHAI, B.; YANG, P.; YAO, J. **Influence of the environmental conditions on the fractionation of heavy metals in the Fenhe reservoir sediment.** Geochemical Journal, Vol. 44, p. 399 – 410, 2010.