

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS FRANCISCO BELTRÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL: ANÁLISE E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

FRANCESCA CECILIA CORSO SCHÖNINGER

**DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DO
SEDIMENTO DO RIO CHOPIM NO REFÚGIO DE VIDA
SILVESTRE DOS CAMPOS DE PALMAS - PR**

FRANCISCO BELTRÃO/PR

2020

FRANCESCA CECILIA CORSO SCHÖNINGER

**DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO DO RIO
CHOPIM NO REFÚGIO DE VIDA SILVESTRE DOS CAMPOS DE PALMAS -
PR**

**Diagnosis of the quality of water and sediment of the Chopim River in the Refuge Wildlife
Campos de Palmas -PR**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof^ª. Ticiane Sauer Pokrywiecki

Co-orientadora: Prof^ª. Ana Paula de Oliveira Schmitz

FRANCISCO BELTRÃO/PR

2020



Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Schöninger, Francesca Cecilia Corso

Diagnóstico da qualidade da água e do sedimento do rio Chopim no Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas – PR / Francesca Cecilia Corso Schöninger. – Francisco Beltrão, 2020.

1 arquivo de texto (104 f.): PDF ; 3,2 MB.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ticiane Sauer Pokrywiecki

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Oliveira Schmitz

Prof^a Dr^a. Elisângela Düsman

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental, Francisco Beltrão, 2020.

Inclui bibliografia: f. 90-104

1. Água – Qualidade 2. Sedimentos fluviais – Qualidade. 3. Áreas de conservação de recursos naturais. 4. Elementos traços. 5. Geoquímica. I. Pokrywiecki, Ticiane Sauer, orient. II. Schmitz, Ana Paula de Oliveira, coorient. III. Düsman, Elisângela, coorient. IV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental. V. Título.

CDD: 628

Biblioteca UTFPR – Câmpus Francisco Beltrão

Paulo Rogério de Mendonça – CRB – 9/1335.



Ministério da Educação Universidade
Tecnológica Federal do Paraná Câmpus
Francisco Beltrão Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Ambiental:
Análise e Tecnologia Ambiental



**FOLHA DE APROVAÇÃO
DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DA ÁGUA E DO
SEDIMENTO DO RIO CHOPIM NO REFÚGIO DE VIDA
SILVESTRE DOS CAMPOS DE PALMAS - PR**

Por
Francesca Cecilia Corso Schöninger

Esta dissertação foi apresentada às nove horas do dia três de setembro de dois mil e vinte como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL, com área de concentração em Meio Ambiente, linha de pesquisa em Tecnologia Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo citados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof.^a Dr.^a Rosana Cristina Biral Leme –
UNIOSTE
Membro externo

Prof.^a Dr.^a Ticiane Sauer Pokrywiecki –
UTFPR
Orientadora

Prof. Dr. Rodrigo Lingnau –
UTFPR
Membro interno

Prof.^a Dr.^a Ana Paula de Oliveira Schmitz –
UTFPR
Co-orientadora

***A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NA COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL: ANÁLISE E
TECNOLOGIA AMBIENTAL***

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Professora Doutora Ticiane Sauer Pokrywiecki pela dedicação, conhecimento e ensinamentos.

Às minhas coorientadoras Professora Doutora Ana Paula de Oliveira Schmitz e Professora Doutora Elisângela Düsmann pelos ensinamentos, conhecimento e dedicação.

Aos professores do PPGEA pelo exemplo de profissionais e pelos ensinamentos durante o mestrado.

À todos os professores envolvidos no Projeto da Unidade de Conservação do Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas pela oportunidade e conhecimento.

Aos meus pais, namorado e amigos por todo apoio e paciência.

Aos meus colegas de mestrado pela amizade, troca de conhecimento e auxílio.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade.

Ao CNPq pelo desenvolvimento do projeto chamada CNPq/ICMBio/FAPs nº 18/2017 em Pesquisa em Unidades de Conservação da Caatinga e Mata Atlântica.

RESUMO

A Unidade de Conservação Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas pontua-se como de extrema relevância para conservação de um ambiente natural rico em biodiversidade e remanescentes de campos naturais sulinos entremeado por manchas de Floresta Ombrófila Mista. No entanto, soma-se a esses ambientes áreas agrícolas, silvicultura, pecuária e propriedades privadas que o tornam vulnerável a contaminação e degradação. Com base nisso, o presente estudo objetivou avaliar a qualidade da água e sedimento do Rio Chopim por meio de parâmetros físico-químicos e microbiológicos com ênfase na determinação da concentração de metais. As quatro etapas de amostragem de água e sedimento foram realizadas em cinco pontos ao longo do Rio Chopim nas quatro estações do ano. Análises estatísticas e índices geoquímicos auxiliaram na avaliação da tendência dos dados e na investigação de contaminação dos pontos de amostragem. Os resultados físico-químicos da água comparados com a Resolução 357/05 do CONAMA para Rio de água doce Classe II, indicaram que o Rio Chopim apresentou bons níveis de oxigenação, boa capacidade de autodepuração e pouco estímulo à eutrofização, pelas concentrações baixas detectadas dos nutrientes fósforo e nitrogênio. As maiores concentrações dos metais estudados foram encontradas no sedimento aquático. Na água a concentração dos elementos Al, Cu e Fe apresentaram valores superiores aos estabelecidos na legislação, e no sedimento as concentrações de Pb, Cu e Zn ficaram acima dos limites permitidos pela Resolução 454/12 do CONAMA, específica para sedimento. Os valores dos parâmetros analisados nas amostras de água do Rio Chopim apresentaram variação temporal, ou seja, pela estação do ano, enquanto no sedimento a tendência da concentração dos metais foram os pontos de amostragem indicando influência espacial. Os índices geoquímicos do sedimento sugerem a contaminação do sedimento com Pb e poluição progressiva ao longo dos pontos e estações do ano.

Palavras-chave: Unidade de conservação. Elementos traço. Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total. Índice Geoquímico.

ABSTRACT

The Conservation Unit Refuge Wildlife of Campos de Palmas is extremely relevant for the conservation of a natural environment rich in biodiversity and remnants of natural southern fields interspersed with patches of mixed ombrophilous forest. However, adds to these environments agricultural areas, forestry, livestock and private properties which makes it vulnerable to contamination and degradation. However, adds to these environments areas of agricultural use and occupation, forestry, livestock and private properties which make it vulnerable to contamination and degradation. Based on this, the present study aimed to evaluate the water quality and sediment of the Chopim River through physical-chemical, microbiological parameters and with emphasis on determining the concentration of metals. The four stages of water and sediment sampling were carried out at five points along the Chopim River in the four seasons of the year. Statistical analysis and geochemical indexes assisted in the evaluation of the data trend and in the investigation of contamination of the sampling points. The physical and chemical results of the water compared to CONAMA Resolution 357/05 for Class II freshwater river, indicated that the Chopim River presented good levels of oxygenation, good capacity for self-purification and little stimulus to eutrophication detected low concentrations of the nutrients phosphorus and nitrogen. The highest concentrations of the studied metals were found in the aquatic sediment. In water, the concentration of the elements Al, Cu and Fe showed values higher than those established in the legislation, and in the sediment, the concentrations of Pb, Cu and Zn were above the limits allowed by CONAMA Resolution 454/12, specific for sediment. The values of the parameters analyzed in the water samples of the Chopim River showed temporal variation, that is, by the season, while in the sediment, the tendency of the concentration of metals was the sampling points indicating spatial influence. Geochemical indexes of the sediment suggest contamination of the sediment with Pb and progressive pollution throughout the year.

Keywords: Conservation Unit. Trace elements. Total Reflection X-ray Fluorescence. Geoaccumulation index.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pontos de amostragem da água e sedimento do Rio Chopim com o uso do solo conforme Plano de Manejo (ICMBio, 2016).....	43
Figura 2 - Preparo da amostra no disco de quartzo.....	45
Figura 3 - Precipitação acumulada no período do estudo.....	48
Figura 4 - Número de cluster dos dados físico-químicos da água.....	52
Figura 5 - Heatmap e dendrograma dos resultados físico-químicos da água.....	53
Figura 6 - Boxplot das características bioquímicas da água.....	54
Figura 7 - Número de cluster para concentração de elementos traço na água.....	61
Figura 8 - Heatmap e dendrograma das concentrações de elementos traço na água.....	62
Figura 9 - Boxplot da concentração de elementos traço nas amostras de água.....	63
Figura 10 - Número de cluster da concentração de elementos traço do sedimento.....	72
Figura 11 - Heatmap e dendrograma das concentrações de elementos traços no sedimento.....	72
Figura 12 - Boxplot da concentração de elementos traço no sedimento do Rio Chopim.....	74
Figura 13 - Screeplot das componentes principais para as amostras da água.....	76
Figura 14 - ACP referente as amostras de água do Rio Chopim.....	76
Figura 15 - Screeplot dos componentes principais para amostras de sedimento.....	78
Figura 16 - ACP referente a coleta de amostras de sedimento do Rio Chopim.....	78
Figura 17 - Correlograma das variáveis na água do Rio Chopim.....	80
Figura 18 - Correlograma das variáveis no sedimento.....	81
Figura 19 - Correlograma entre a concentração de elementos traço água e sedimento.....	82
Figura 20 - Correlograma entre variáveis da água e sedimento.....	83
Figura 21 - Fator de contaminação considerando água doce nível I.....	84
Figura 22 - Fator de contaminação considerando água doce nível II.....	85
Figura 23 - Índice de Carga Poluente para água doce Nível I.....	86
Figura 24 - Índice de Carga Poluente para água doce Nível II.....	86
Figura 25 - I_{geo} dos metais Nível I.....	87
Figura 26 - I_{geo} dos metais Nível II.....	87

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Padrões de qualidade de água doce conforme as Classes.....	22
Tabela 2 - Concentração máxima permitida para metais em água doce.....	30
Tabela 3 - Níveis de classificação do material a ser dragado.....	33
Tabela 4 - Coordenadas dos pontos de amostragem e elevação.....	44
Tabela 5 - Índice de geoacumulação em relação à extensão da poluição.....	47
Tabela 6 - Temperatura do ar nos dias das coletas.....	48
Tabela 7 - Teste microbiológico da água.....	49
Tabela 8 - Resultados das análises físico-químicas da água.....	50
Tabela 9 - Concentração média dos metais na água e desvio padrão no Inverno.....	56
Tabela 10 - Concentração média dos metais na água e desvio padrão na Primavera.....	57
Tabela 11 - Concentração média dos metais na água e desvio padrão no Verão.....	58
Tabela 12 - Concentração média dos metais na água e desvio padrão no Outono.....	59
Tabela 13 - Concentração média de elementos traço no sedimento e desvio padrão no Inverno....	66
Tabela 14 - Concentração média de elementos traço no sedimento e desvio padrão na Primavera.....	67
Tabela 15 - Concentração média de elementos traço no sedimento e desvio padrão no Verão.....	68
Tabela 16 - Concentração média de elementos traço no sedimento e desvio padrão no Outono....	69

LISTA DE ABREVIACOES

ACP	Análise de componentes principais
Al	Alumínio
Ba	Bário
Br	Bromo
Ca	Cálcio
CE	Condutividade elétrica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
Fe	Ferro
FC	Fator de contaminação
ICP	ndice de carga poluente
Igeo	ndice geoquímico
K	Potássio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
OD	Oxigênio dissolvida
P	Fósforo
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
Rb	Rubdio
RVS - CP	Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SNUC	Sistema Nacional de Unidades de Conservação
Sr	Estrôncio
T °C	Temperatura
Ti	Titânio
Turb	Turbidez
TXRF	Análise de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total
UC	Unidade de conservação
V	Vanádio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1	UNIDADES DE CONSERVAÇÃO	16
3.2	QUALIDADE DA ÁGUA	19
3.3	PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA	21
3.3.1	Parâmetros físicos	22
3.3.2	Parâmetros químicos	24
3.3.3	Parâmetros biológicos	27
3.4	SEDIMENTO	27
3.5	CONCENTRAÇÃO DE METAIS NA ÁGUA	29
3.6	CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO SEDIMENTO	32
3.7	TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS	36
3.8	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	38
4	MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO	41
4.2	AMOSTRAGEM DA ÁGUA E SEDIMENTO	42
4.3	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS DA ÁGUA	44
4.3.1	Determinação da concentração de elementos traço na água e sedimento	44
4.4	INDÍCES GEOQUÍMICOS DO SEDIMENTO	45
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE DE ESTUDO	48
5.2.1	Determinação da concentração de elementos traço na água	56
5.2.2	Determinação da concentração de elementos traço no sedimento	65
5.3	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)	75
5.3.1	Análise de componentes principais da água	75
5.3.2	Análise de componentes principais do sedimento	77

5.4	ANÁLISE DE CORRELAÇÃO	79
5.5	ÍNDICES GEOQUÍMICOS	84
6	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

As principais fontes de entrada de poluentes no sistema hídrico são através do ar, escoamento superficial do solo, lixiviados de resíduos líquidos e sólidos descartados inadequadamente e aplicação de agroquímicos em áreas agrícolas (MANAHAN, 2013). Produtos químicos perigosos em grande quantidade, especialmente metais pesados, são lançados nos rios devido ao rápido crescimento populacional, atividades domésticas, expansão da produção industrial e agrícola (SREBOTNJAK et al., 2012; SU et al., 2013; ISLAM et al., 2014).

Os metais ocorrem na natureza em pequenas concentrações e disseminam-se por processos naturais de rochas primárias através dos diferentes compartimentos ambientais como solo, atmosfera, sedimento, água subterrânea e superficial (OYEYIOLA et al., 2011). Os elementos-traço arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, chumbo, selênio e zinco formam um grupo de espécies químicas inorgânicas de ocorrência natural no meio ambiente, constituintes das rochas (ANDRADE, 2011). As principais fontes naturais dos metais-traço são o intemperismo sobre rochas e minerais, que os liberam nas formas dissolvida e/ou particulada, atividade vulcânica, queima de florestas e atividade biogênica (SOUZA et al., 2015).

Dentre os principais impactos que ameaçam os ecossistemas, os metais se destacam devido à não degradabilidade, bioconcentração e biomagnificação (ZHANG et al., 2012; TOWNSEND et al., 2013; YE et al., 2015), além da toxicidade ambiental e saúde humana, abundância e persistência (YUAN et al., 2011).

Dessa forma, há grande preocupação com os impactos ambientais provocados pela liberação natural e principalmente antrópica de compostos orgânicos e inorgânicos, tendo como destino a água e posteriormente o sedimento. Desenvolver estudos nesse compartimento é de fundamental importância, por ser acumulativo, responsável pela ressuspensão de compostos químicos (LIMA et al., 2015a), compartimento aquático ativo que desempenha papel fundamental na redistribuição das espécies químicas à biota aquática (SILVA et al., 2012a).

Conforme Fu e Wang (2011) e Fernandes-Santos et al. (2018) os metais que requerem maior atenção ao entrarem em contato com o meio ambiente são cobre, zinco, mercúrio, cádmio, chumbo, níquel, cromo e o manganês com potenciais riscos à saúde humana e animal em caso de exposição excessiva.

A importância da preservação dos recursos hídricos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes, considerando que os elementos não essenciais, como Pb, Cr e Cd, são aqueles que oferecem risco a saúde humana, estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquático (LIMA, MEURER, 2013). O monitoramento ambiental é fundamental para se ter controle do que está ocorrendo em uma bacia hidrográfica, pois permite entender os diferentes aspectos dinâmicos que ocorrem no ambiente natural (GUEDES et al., 2012).

No entanto, para se ter uma visão sistêmica do ambiente é necessário analisar inúmeras variáveis. Com isso, é extremamente importante tentar reduzir o número de variáveis empregadas em estudos ambientais, utilizando apenas aquelas essenciais para o compartimento estudado, identificando as possíveis fontes de poluição (GUEDES et al., 2012). Diante disso, a análise multivariada é útil para extrair informações significativas de grandes quantidades de dados de difícil análise e interpretação (MENDONÇA; SOUZA, 2011; GUEDES et al., 2012; ROCHA et al., 2014; ROCHA; COSTA, 2015; ROCHA; PEREIRA, 2015).

É possível avaliar a qualidade ambiental através da análise das concentrações de metais que se acumulam no sedimento, pois esses metais contribuem para a deterioração da qualidade da água e da biota aquática (MELO et al., 2016). Os sedimentos atuam no transporte e acumulação de metais, e por isso são utilizados na determinação das suas fontes e formas de dispersão em sistemas aquáticos (HORTELLANI et al., 2008; OLIVEIRA et al. 2011).

Os ecossistemas aquáticos são indicadores de qualidade ambiental e o monitoramento da qualidade da água serve de ferramenta estratégica na gestão de recursos hídricos e na conservação, indicando os usos da bacia e a dimensão dos impactos. Mesmo assim, a importância das áreas naturais na gestão de recursos hídricos não é muito notória pelas políticas públicas no Brasil, bem como o papel fundamental das áreas protegidas e dos remanescentes florestais em propriedades privadas (ZUCCO et al., 2011; SILVA et al., 2012b; BERNARD et al., 2014).

Diante do exposto, o presente estudo tem o objetivo de avaliar a qualidade da água e sedimento do Rio Chopim no Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas e seu entorno.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a qualidade da água e do sedimento do Rio Chopim visando contribuir para a caracterização e conservação dos recursos hídricos no Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas (RVS-CP) e seu entorno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água do Rio Chopim;
- Determinar a concentração dos metais presentes na água e no sedimento do Rio Chopim;
- Calcular índices geoquímicos de poluição do sedimento do Rio Chopim;
- Diagnosticar as condições ambientais do local do estudo relacionando-as com as características da paisagem e de seu entorno;
- Contribuir para futuras pesquisas para que se prospecte ações de conservação do RVS – CP.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 UNIDADES DE CONSERVAÇÃO

As áreas naturais são essenciais para manter o equilíbrio dos biomas, ecossistemas e nichos ecológicos a fim de garantir a conservação das espécies nativas ou endêmicas, residentes ou migratórias da fauna e flora (SANTOS, 2011).

A Lei nº 9985/2000 instituiu o Sistema Nacional de Unidades de Conservação (SNUC) e estabeleceu critérios e normas para a criação, implantação e gestão das unidades de conservação (UC), na qual define e regulamenta as categorias de unidades classificando-as em dois grupos: áreas de proteção integral, destinadas a preservar a natureza, sendo admitido apenas o uso indireto dos seus recursos naturais, e as áreas de uso sustentável para conservação da natureza que permite o uso racional sustentável de uma parte dos recursos naturais (BRASIL, 2000).

No Brasil a primeira área de conservação foi criada no final da década de 30, desde então surgiram inúmeras UCs, bem como melhorias nas constituições e leis que regem os sistemas ambientais (TOZZO; MARCHI, 2014).

Diante disso, o SNUC tem o objetivo de impor limites para impedir que atividades possam colocar em risco a função ecológica do espaço e das espécies. Definir a zona de amortecimento, como uma área de entorno a unidade que está sujeita a restrições para minimizar os danos consequentes do aumento da pressão sobre esses espaços protegidos (RIBEIRO et al., 2010).

Ao longo dos anos a função dessas áreas protegidas vieram mudando seu papel, representando uma ferramenta importante para manutenção dos serviços ambientais que trazem benefícios à própria sociedade através de ambientes bem preservados, proteção de fontes hídricas, conservação do solo e mitigação dos efeitos climáticos. Para o Brasil, as UCs são a forma mais difundida de proteção de áreas naturais, garantindo representatividade dos biomas, ambientes naturais e biodiversidade que existe no país (FONSECA et al., 2010).

Além de regulamentar a criação das UCs, o SNUC dispõe sobre o plano de manejo para estas áreas, um documento técnico que informa sua importância para gestão e ações que sejam combinadas com os objetivos de cada UC compreendendo a zona de amortecimento, corredores ecológicos e medidas que promovam a integração da vida econômica e social das comunidades com a área da unidade (BRASIL, 2000).

Cada bioma tem suas prioridades de conservação e devem ser geridas a fim de atingir seus distintos ambientes que o formam, destacar as áreas com elevados índices de diversidade biológica, presença de espécies endêmicas, raras ou ameaçadas de extinção, áreas importantes por serem provedoras de serviços ambientais e principalmente aquelas com elevada pressão antrópica e altos níveis de ameaça (FONSECA et al., 2010).

Conforme o Cadastro Nacional das Unidades de Conservação (CNUC) mantido pelo Ministério do Meio Ambiente existem 334 Unidades de Conservação Federais geridas pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio), espalhadas nos biomas brasileiros: Amazônia, Caatinga, Cerrado, Mata Atlântica, Pampa, Pantanal e Marinho. No total de UCs existentes no Brasil, nas esferas municipal, estadual e federal, são 2.376 unidades distribuídas em 2.549.330 km² de área total, divididas em Unidades de Proteção Integral e Unidade de Uso Sustentável (MMA/CNUC, 2019).

Todas as UCs tem em comum proteger e conservar o meio ambiente em seu estado natural, independentemente de qualquer valor econômico. Isso ficou estabelecido na lei do SNUC, pois seus objetivos estão associados ações ambientais, como proteger espécies ameaçadas de extinção; contribuir para preservação e restauração da diversidade de ecossistemas naturais; promover o desenvolvimento sustentável a partir dos recursos naturais; proteger paisagens naturais e pouco alteradas de notável beleza cênica; proteger características relevantes de natureza geológica, geomorfológica, espeleológica, arqueológica, paleontológica e cultural; recuperar ou restaurar ecossistemas degradados; contribuir para manutenção da diversidade biológica e dos recursos genéticos no território nacional e águas jurisdicionais, dentre outros. No entanto é possível identificar, mesmo com a finalidade de proteção ambiental, a transgressão no uso de UC, através de construção ou exploração florestal e agrícola irregular, beneficiando uma atividade econômica específica, ações que prejudicam o bem coletivo no direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado (WANDSCHEER, 2016).

No Paraná, a maior UC dos campos sulinos é o Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas (RVS-CP), unidade criada em 2006, visando a preservação desse tipo de *habitat* na região Centro Sul do Estado (PEREIRA, 2016). O RVS-CP é uma categoria do grupo de Proteção Integral, que permite apenas o uso indireto dos recursos naturais, no qual não abrange coleta, uso, dano ou destruição dos recursos. Esta categoria não implica na desapropriação das terras, desde que haja compatibilidade das atividades das propriedades com seus objetivos. No caso de permanência de propriedades privadas, a lei

prevê certas exceções para essa categoria, como a permissão para criar animais, cultivos não autóctones, desde que previsto no plano de manejo (STRAPAZZON; MELLO, 2015).

O RVS - CP abrange uma área de 16.582 ha, e conforme seu Decreto de Criação de 3 de Abril de 2006 em seu Artigo 1º, o objetivo geral do RVS – CP é:

Proteger os ambientes naturais necessários à existência ou reprodução da flora e fauna residente ou migratória, especialmente os remanescentes de estepe gramíneo-lenhosa de floresta ombrófila mista, áreas de campos úmidos e várzeas, bem como realizar pesquisas científicas e o desenvolvimento de atividades controladas de educação ambiental e turismo (BRASIL, 2006).

Durante o processo de criação do RVS-CP houve envolvimento significativo dos proprietários, sobretudo quanto ao futuro uso da terra, intensificado pela realização de uma ação de fiscalização que resultou em multas devido à conversão de solo sem licença para o plantio do *Pinus* sp, destruição de Área de Preservação Permanente e danos aos campos nativos. A esse fato, o decreto de criação da UC previu continuar com algumas atividades, bem como a silvicultura, legalmente autorizadas (PEREIRA, 2016).

Os Campos de Palmas fazem parte do ecossistema natural chamados Campos Sulinos, composto por campos naturais entremeados por capões de Mata com Araucária (Floresta ombrófila mista montana), além de áreas alteradas ao longo dos anos, por pastagens, agricultura e silvicultura. Típica formação mosaico com florestas e campos, ou seja, um ambiente naturalmente fragmentado (MIRANDA et al., 2008).

O polígono proposto para criação desta UC abriga as principais nascentes do Rio Chopim e uma importante nascente do Iratim, de grande importância para a região. A definição da localização da UC também levou em consideração a existência de um ambiente singular extremamente frágil, formado pelos últimos remanescentes de campos sulinos (estepe gramíneo-lenhosa) em bom estado de conservação, sob intensa pressão de uso, além de capões e florestas de galeria compostas por floresta ombrófila mista, formações brejosas (várzeas), que abrigam espécies endêmicas e ameaçadas de extinção (BRASIL, 2006).

No RVS-CP são cerca de 40 propriedades, de médio e grande porte, com atividades de pecuária extensiva, plantio de grãos, silvicultura, extração de erva-mate, entre outras (ICMBio, 2016).

O Art. 3º do Decreto de Criação do RVS-CP define que nas áreas particulares localizadas na unidade de conservação, poderão ter continuidade as atividades agropecuárias legalmente autorizadas, consideradas compatíveis com a finalidade da

unidade, tais como pastoreio extensivo em campos naturais, exploração da erva mate e cultivo de grãos em plantio direto, desde que adotadas técnicas que minimizem o uso de agrotóxicos e afins. Em áreas particulares localizadas na unidade de conservação, poderão ainda ter continuidade as atividades de silvicultura legalmente autorizadas, desde que se adotem práticas que impeçam a contaminação de áreas com cobertura vegetal nativa por espécies exóticas (BRASIL, 2006).

3.2 QUALIDADE DA ÁGUA

Nos últimos anos o aumento de substâncias químicas listadas na legislação que define parâmetros de qualidade da água é o reflexo da poluição que pode ser decorrente da urbanização, de processos industriais que utilizam, por exemplo, metais pesados e solventes e da agricultura pelo uso de agroquímicos (CARNEIRO et al., 2015). Muitos dos poluentes orgânicos e inorgânicos oferecem preocupação constante por representarem alto risco para saúde humana (OBREGÓN et al., 2014).

Os corpos hídricos são os receptores de poluentes das paisagens e ambientes em seu entorno, fazendo a inter-relação do meio terrestre com o aquático. A qualidade da água é resultado do uso e ocupação do solo adjacente, podendo alterar suas características geomorfológicas e intensificar as fontes de poluição. Portanto a qualidade da água indica a situação de todo ecossistema e seu entorno, influenciado por fatores biofísicos e socioeconômicos (ZHOU et al., 2012).

Conforme Libânio (2010) a água atua como solvente universal para maioria das substâncias, modificando-as e modificando-se em função destas. Junto dessa capacidade de dissolução, atua como meio de transporte no escoamento superficial e subterrâneo, permitindo que as características de um mesmo curso d'água alterem-se no tempo e no espaço.

Os corpos hídricos incorporam características por sua capacidade de dissolução e arraste de compostos, o que as tornam distintas devido as características geológicas e pelo tipo de atividade humana que existe em torno da bacia hidrográfica onde escoam (MELO et al., 2012; WANG et al., 2014; SALEM et al., 2014).

Pode-se dizer que a qualidade da água é resultado de um fenômeno natural em conjunto da atuação do homem, ou seja, é função das condições naturais do ambiente e do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica. São diversos os fatores que causam essas interferências, tais como o escoamento superficial e infiltração no solo resultante da

precipitação, disposição de resíduos líquidos no solo havendo contato com substâncias e partículas no solo. A forma que o homem ocupa e utiliza o solo tem impacto direto na qualidade da água, como na geração dos despejos domésticos ou industriais, aplicação de defensivos agrícolas no solo e plantas (VON SPERLING, 2014).

Para Straskraba e Tundisi (2013) os corpos d'água sofrem todos os impactos das atividades antropogênicas, recebendo materiais, sedimento e poluentes, refletindo os usos e ocupação do solo no entorno da bacia.

As impurezas encontradas na água e que alteram sua qualidade podem ser de características físicas, químicas e biológicas. Dentre os parâmetros físicos podemos citar: cor, turbidez, sabor e odor, temperatura, sólidos, condutividade elétrica; os parâmetros químicos: pH, alcalinidade, acidez, dureza, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, salinidade, concentração de ferro, manganês, nitrogênio, fósforo e outros elementos químicos, e parâmetros biológicos: organismos indicadores de contaminação fecal (VON SPERLING, 2014).

Muitas pesquisas de monitoramento da qualidade da água em rios urbanos e rurais vem relatando alterações nas propriedades físico-químicas (SAMPAIO et al., 2011; SATAKE et al., 2012; LIMA et al., 2015b) e de forma específica a contaminação por metais (ALVES et al., 2010; SANTOS, JESUS et al., 2014; LIMA et al., 2018; BRANDELERO et al., 2017) com dados em oposição aos recomendados na Resolução 357/2005 do CONAMA.

Os ecossistemas aquáticos na maioria das vezes são expostos a muitos poluentes (LAZARTIGUES et al., 2011; BUAH-KWOFIE; HUMPHRIES, 2017) e portanto, métodos analíticos de quantificação rápida, confiável e sensível dos contaminantes em matrizes biológicas são requeridos.

Conforme Nascimento et al. (2011) devem existir ações que evitem a degradação dos rios que ainda estão preservados e continuar melhorando aqueles que apresentam problemas, desenvolvendo pesquisas que atuam nesses ambientes contendo o avanço da degradação.

Mesmo que a água sofra influência do meio natural e apresente alterações nas características físicas e químicas, as ações antrópicas contribuem significativamente e frequentemente no desequilíbrio dos fatores físicos, químicos e biológicos necessários, por serem indicadores de qualidade do ecossistema (SILVEIRA et al., 2016; MEDEIROS et al., 2016).

3.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

A qualidade da água pode ser representada por meio de diversos parâmetros, que traduzem suas características físicas, químicas e biológicas. A Resolução nº 357/2005 do CONAMA dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, onde as águas doces são classificadas em:

I - Classe especial: águas destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e, c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II - Classe 1: águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III - Classe 2: águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e e) à aquicultura e à atividade de pesca.

IV - Classe 3: águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; c) à pesca amadora; d) à recreação de contato secundário; e e) à dessedentação de animais.

V - Classe 4: águas que podem ser destinadas: a) à navegação; e b) à harmonia paisagística.

Além disso, conforme descrito na Resolução nº 430/2011 do CONAMA é proibido lançar efluente ou resíduos domésticos, agropecuários, aquicultura, industriais, quaisquer outras fontes poluentes, mesmo que tratados nas água de classe especial (BRASIL, 2011).

Nesse trabalho foram avaliados alguns parâmetros de qualidade da água relacionados com a Resolução nº 357/05 do CONAMA, onde observarão valores

máximos indicados para Classe I, II e III, indicados na Tabela 1, considerando que as águas de Classe especial deverão ser mantidas as condições naturais do corpo de água.

Tabela 1- Padrões de qualidade de água doce conforme as Classes

Parâmetros	Classe I	Classe II	Classe III
pH	6 – 9	6 - 9	6 - 9
Turbidez	Até 40 UNT	Até 100 UNT	Até 100 UNT
OD	$\geq 6 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$	$\geq 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$	$\geq 4 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$
SDT	500 mg L^{-1}	500 mg L^{-1}	500 mg L^{-1}
N	3,7 para $\text{pH} \leq 7,5$ 2 para $7,5 < \text{pH} \leq 8$	3,7 para $\text{pH} \leq 7,5$ 2 para $7,5 < \text{pH} \leq 8$	13,3 para $\text{pH} \leq 7,5$ 5,6 para $7,5 < \text{pH} \leq 8$
P	$0,1 \text{ mg L}^{-1}$	$0,1 \text{ mg L}^{-1}$	$0,15 \text{ mg L}^{-1}$
DBO₅	Até 3 mg L^{-1}	Até 5 mg L^{-1}	Até 10 mg L^{-1}

Fonte: Resolução CONAMA N°357 (BRASIL, 2005).

Além desses, a condutividade elétrica, que embora não consta nessa Resolução é importante na avaliação da sub bacia do estudo, pois é indicativo indireto de poluição. Os parâmetros são descritos a seguir.

3.3.1 Parâmetros físicos

Dentre os parâmetros físicos avaliados podemos citar: temperatura, turbidez (Turb) sólidos dissolvidos totais (SDT) e condutividade elétrica (CE).

- **Temperatura**

Para Matic et al. (2013) a temperatura é o parâmetro que relaciona a intensidade de calor refletindo o grau de aquecimento das águas e da radiação solar. A temperatura tem papel principal de controle no meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físicos e químicos. As variações de temperatura são parte do regime climático normal e os corpos d'água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, e podem apresentar estratificação vertical, sofrendo influência de fatores como: radiação, latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (ZUMACH, 2003).

Ao introduzir despejos em uma massa d'água, esses podem afetar características térmicas de diversas maneiras. O aumento da quantidade de sólidos em solução ou suspensão reduz a penetração da radiação, elevando a temperatura das camadas superficiais. O próprio fenômeno de oxidação biológica da matéria orgânica pode causar a elevação de temperatura, sendo frequente a observação de leve aquecimento no fundo do rio, cujo leito se depositam quantidades consideráveis de lodo ou material proveniente da queda de folhas (BRANCO, 1986).

A elevação da temperatura da água, dentro de certos limites, aumenta a atividade metabólica de organismos causando maior consumo de oxigênio e efetuando, assim, duplamente, a respiração aeróbia aquática, e também a taxa das reações físicas, químicas e biológicas, diminui a solubilidade de gases e também aumentam a taxa de transferência de gases, o que pode gerar mau cheiro (VON SPERLING, 2014; BRANCO, 1986).

- **Turbidez**

A turbidez é uma característica da água devido a presença de partículas suspensas com tamanho variado. Pode ser causada por detritos orgânicos, algas, bactérias e plâncton em geral. A presença dessas partículas provoca a dispersão e a absorção da luz, dando a água uma aparência nebulosa, esteticamente indesejável e potencialmente perigosa (RICHTTER; AZEVEDO NETO, 2003).

A turbidez representa o grau de interferência da passagem de luz através da água, conferindo uma aparência turva a mesma. A erosão das margens dos rios em estações chuvosas é um exemplo do fenômeno que resulta no aumento da turbidez das águas. Os esgotos sanitários e efluentes industriais também provocam elevações na turbidez devido a presença de materiais sólidos em suspensão ou dissolvidos (IAP, 2005).

- **Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)**

Sólidos dissolvidos são constituídos por partículas de diâmetro inferior a $10^{-3}\mu\text{m}$ e que permanecem em solução mesmo após a filtração. A presença de sólidos na água pode ocorrer de forma natural (processos erosivos, organismos e detritos orgânicos) ou antropogênica (lançamento de esgotos). Nas águas naturais os sólidos dissolvidos estão constituídos principalmente por carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos, fosfatos, nitratos de cálcio, magnésio e potássio (GASPAROTTO, 2011).

Os SDT podem ser classificados de acordo com o seu tamanho, características químicas e decantabilidade. Os constituintes dissolvidos representam sólidos em solução verdadeira e constituem a salinidade total das águas (VON SPERLING, 2014).

- **Condutividade elétrica (CE)**

A condutividade elétrica é uma medida da habilidade de uma solução aquosa em conduzir corrente elétrica pela presença de substâncias ionizadas dissolvidas na água. Em águas naturais a CE deve estar menor que $100\mu\text{S cm}^{-1}$ podendo atingir, se poluída, valores de até $1000\mu\text{S cm}^{-1}$ (LIBÂNIO, 2010).

Oscilações de valores de CE podem indicar contaminação no meio aquático por efluentes industriais ou domésticos, e assoreamento acelerado de rios pela destruição da mata ciliar (LÔNDERO; GARCIA, 2010).

Segundo Esteves (2011), a condutividade elétrica é um parâmetro que pode mostrar modificações na composição dos corpos d'água, mas não especifica quantidades e componentes. É um parâmetro importante para controlar e determinar o estado e a qualidade de água. Nas regiões tropicais, a condutividade está relacionada com as características geoquímicas da região e condições climáticas (precipitação). Segundo o autor, a condutividade elétrica muda com a sazonalidade sendo menor no período chuvoso por causa do aumento do fator de diluição dos íons, não obstante o lançamento de efluentes industriais poderem elevar os valores da condutividade elétrica independentemente da sazonalidade.

3.3.2 Parâmetros químicos

Os parâmetros químicos são importantes indicativos de elementos que reagem com a água, podendo influenciar nos organismos vivos, caso a concentração seja excessiva, e um indicativo de poluição do meio aquático, tais como: oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), demanda química de oxigênio (DQO), concentração de nitrogênio (N) e fósforo (P), potencial hidrogeniônico (pH) e concentração de elementos traços.

- **Oxigênio Dissolvido (OD)**

O OD indica o grau de oxigenação da água e é um excelente indicativo da qualidade da água. A presença de OD é de importância vital para os seres aquáticos aeróbicos. A introdução no recurso hídrico ocorre através da fotossíntese, da ação de aeradores ou através do ar atmosférico. A água pode conter microrganismos, alguns naturais do ecossistema aquático e outros transitórios, provenientes do solo e de dejetos industriais e domésticos. O controle dessa população bacteriana é de fundamental importância, visto que densidades elevadas de microrganismos na água podem provocar a deterioração da qualidade, gerar odores e sabores desagradáveis, e a formação de biofilmes (MACÊDO, 2005).

O teor de OD é um indicador das condições de poluição por matéria orgânica, portanto uma água não poluída deve estar saturada de oxigênio. Por outro lado, teores

baixos de OD podem indicar que houve uma intensa atividade bacteriana decompondo matéria orgânica lançada na água (MOTA, 2012).

Dentre os gases dissolvidos na água, o oxigênio é um dos mais importantes na dinâmica e na caracterização de ecossistemas aquáticos. As principais fontes de perda de oxigênio são o consumo pela decomposição da matéria orgânica (oxidação), perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos como, por exemplo, o ferro e o manganês (ESTEVES, 2011). A concentração de OD nos cursos d'água depende da temperatura, pressão atmosférica, salinidade, atividades biológicas, características hidráulicas e, de forma indireta, interferências antrópicas (PINTO, 2007).

- **Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)**

A DBO₅ representa a quantidade de oxigênio molecular necessário para estabilizar matéria orgânica decomposta aerobiamente por microrganismos (MOTA, 2012). Esse parâmetro é usado para expressar o impacto da poluição produzida por matéria orgânica, que corresponde à quantidade de oxigênio que é consumida pelos microrganismos do esgoto ou águas poluídas, na oxidação biológica, quando mantidos a uma dada temperatura por um espaço de tempo (20 °C e 5 dias). Essa demanda pode ser suficiente grande para consumir todo o OD da água, o que condiciona a morte de organismos aeróbios (VON SPERLING, 2014).

Uma taxa muito baixa do uso do oxigênio poderia indicar: ausência de contaminação, que os microrganismos existentes não estão consumindo a matéria orgânica disponível ou que os microrganismos estão morrendo ou mortos (VESILIND et al., 2013).

- **Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

A DQO é um parâmetro que representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. Indicador de matéria orgânica baseado na concentração de oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não, em meio ácido e condições energéticas por ação de um agente químico oxidante forte (VELENTE et al., 1997).

No caso da água, o parâmetro torna-se importante por estimar o potencial poluidor, o consumo de oxigênio de efluentes domésticos e industriais, assim como, estimar o impacto dos mesmos sobre o ecossistema aquático (HANSON, 1973; ROCHA, 1990).

- **Nitrogênio (N)**

As principais formas de ocorrência de nitrogênio em água são: nitrogênio gasoso (N_2), compostos orgânicos, amônia (NH_3) ou íon amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) (CETESB, 2009).

O nitrogênio total é um constituinte de proteínas, clorofila e vários outros compostos biológicos. As fontes de contaminação desse composto em corpos d'água são de origem natural ou antropogênica, sendo a última a mais importante, pois é constituída por despejos domésticos e industriais, excrementos de animais e fertilizantes (VON SPERLING, 2014). O principal problema relacionado com altas concentrações de nitrogênio é a eutrofização. Por ser um elemento indispensável para o crescimento de algas e, estando em elevadas concentrações em lagos e represas, pode conduzir a um crescimento exagerado desses organismos, causando interferências aos usos desejáveis do corpo d'água, gerando problemas como gosto e odor, redução de oxigênio e transparência, declínio da pesca, mortandade de peixes, obstrução de cursos d'água e efeitos tóxicos sobre animais e seres humanos, conforme Von Sperling (2014).

- **Fósforo (P)**

O fósforo é um nutriente essencial para todas as formas de vida. Ele aparece em águas naturais principalmente por processos antropogênicos de despejos domésticos e industriais, detergentes, excrementos de animais, fertilizantes e agroquímicos, drenagem pluvial (IAP, 2005; TUNDISI; TUNDISI, 2008). Além disso, sua presença na água pode ser originária de processos naturais por meio da dissolução de rochas, carreamento do solo, decomposição de matéria orgânica e precipitação pluviométrica (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

A presença excessiva de fósforo em águas naturais pode causar a eutrofização, aumentando a produtividade biológica, causando diminuição da qualidade e quantidade hídrica, perda da capacidade de sustentabilidade do sistema comprometendo seu uso (LAMPARELLI et al., 2014).

- **pH**

Os valores de pH são úteis para avaliar as interferências humanas na qualidade da água. Sua determinação na água é de extrema importância, pois influencia na precipitação, mobilidade e biodisponibilidade dos íons metálicos. Quando o valor deste parâmetro está elevado reduz a solubilidade dos metais na água, havendo precipitação dos mesmos (QIAN, et al, 2012).

De acordo com Von Sperling (2014) os valores de pH estão relacionados a fatores naturais, como dissolução de rochas, absorção de gases atmosféricos, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese, e a fatores antropogênicos pelo despejo de esgotos domésticos e industriais. Além disso, conforme Borges et al. (2003) o tipo de solo por onde a água percorre também pode interferir.

3.3.3 Parâmetros biológicos

O principal índice bacteriológico de poluição é o número de organismos do grupo coliforme ou da espécie *Escherichia coli*, encontrado por unidade de volume de água. Esses microrganismos revelam, como habitantes normais do intestino humano, a presença de matéria fecal nas águas e o seu perigo potencial, ainda quando o manancial não apresenta as características físicas e organolépticas (cor, sabor, odor) que indicam a presença desses dejetos (BRANCO, 1986).

A presença de microrganismos em ambientes aquáticos provoca modificações químicas e ecológicas no meio (APHA, 2017). No entanto, microrganismos patogênicos oriundos de fontes externas são na maioria das vezes provenientes de efluentes lançados no corpo hídrico, o que pode não prejudicar a qualidade de vida do meio, mas afetar diretamente os usos destinados da água (VON SPERLING, 2014). Por isso é necessário quantificar a presença das bactérias termotolerantes para verificar se os corpos hídricos tem contaminação de fezes humanas ou de animais de sangue quente, e potencialidade de transmitir doenças por veiculação hídrica (MASSOUD, 2011), como a desintéria bacilar, febre tifoide e cólera (ANA, 2017).

3.4 SEDIMENTO

Os sedimentos são partes de rocha e solo originados do processo de intemperismo ou erosão e de partículas orgânicas e minerais que se depositam no fundo do ambiente aquático. Eles podem ser de origem natural ou de atividades antrópicas. A composição dos sedimentos vai depender da geologia, relevo, uso e ocupação do solo, clima e da ação antrópica, que irão formar agregados e constituir um micro ecossistema (POLETO; CASTILHOS, 2008).

Dentre suas funções, o sedimento fornece *habitat*, alimento, local para reprodução e criação de espécies, abriga diversas formas de vida e considera-se parte essencial do ambiente aquático (FAGNANI et al., 2011).

Considerando as atividades humanas mais recentes, os sedimentos são os registros ambientais mais utilizados para avaliar a contaminação antropogênica, sendo que incorporam os componentes de poluição provenientes do solo, da água e da atmosfera podendo ser usado para monitorar esses ecossistemas (PEJMAN et al., 2015).

Na formação do sedimento, os materiais serão transportados do ambiente terrestre para os corpos hídricos, se forem insolúveis ou pouco solúveis e mais densos que a água, depositam-se como sedimentos, permanecendo ali ou sendo liberados na coluna de água sob certas circunstâncias (BRONDI, et al.; 2011). Esse material depositado pode ser argila, areia, matéria orgânica entre outros materiais que são lavados para dentro do corpo d'água formando as camadas sedimentares (MANAHAN, 2013).

Conforme Bruzzoniti et al. (2014) os sedimentos representam a integração de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem em um ecossistema aquático. Estes diferem em forma, processo e composição, sendo considerados compartimentos de acúmulo de poluentes da coluna de água.

O sedimento é um dos compartimentos mais importante do ecossistema aquático, pois possui papel importante no transporte e acumulação de metais (CORINGA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2011) e por isso são utilizados na determinação das fontes e formas de dispersão em sistemas aquáticos (OLIVEIRA et al., 2011).

O sedimento constitui um relevante compartimento no metabolismo dos corpos hídricos e nele se depositam muitos compostos que, incorporados à fase sólida tornam-se menos biodisponíveis, pois na fase aquosa os compostos são mais passíveis de serem sequestrados pelos organismos (SCHRIKS et al., 2010). Contudo, o sedimento é um compartimento ativo que acumula o material disperso na coluna d'água e o reprocessa, por ser constantemente lavado reduzem a concentração do contaminante neste compartimento podendo torná-lo novamente disponível em solução, e passa a contaminar a coluna d'água (BELLUTA et al., 2010; SOUZA et al., 2015).

Os materiais se associam no meio aquático através de processos de superfície, como adsorção, complexação e precipitação, que tendem a decantar e formar os sedimentos (ESTEVES; GUARIENTO, 2011; BAIRD, 2011).

Os sedimentos tem estrutura porosa e constitui-se por parte sólida (orgânicas e inorgânicas), água intersticial e gases, resultado das interações que ocorrem no ecossistema aquático (ESTEVES; CAMARGO, 2011), são formados por silicatos,

carbonatos, hidróxidos, sulfetos, fosfatos, espécies metálicas e material orgânico (POLETO; MARTÍNEZ, 2010; FAGNANI et al., 2011; MARTÍNEZ; POLETO, 2014).

Os sedimentos são considerados o depósito final de contaminantes presentes no ambiente e exercem uma função importante no processo de caracterizar a poluição dos rios. A qualidade da água é influenciada pela qualidade do sedimento através do equilíbrio que acontece entre a água e o sedimento. Além disso, a dinâmica de algumas substâncias químicas permite que o sedimento atue como um estoque de fontes de poluição, pois os contaminantes orgânicos ou inorgânicos não permanecem fixos, ficando disponíveis para a coluna d'água por conta de alterações nos fatores ambientais como variação do pH, potencial redox, ação dos microrganismos (GEBREMARIAN et al., 2012) e presença de matéria orgânica podem influenciar na capacidade de estocagem dos sedimentos ou na disponibilidade dos elementos estocados, mobilizando-os no ambiente, principalmente durante os períodos de cheias (LOUREIRO et al. 2012).

3.5 CONCENTRAÇÃO DE METAIS NA ÁGUA

A contaminação dos recursos hídricos por metais potencialmente tóxicos está relacionado com as atividades antrópicas e de fontes naturais (GONÇALVES et al., 2015; WEBER et al., 2013). As principais fontes naturais de metais na água são o intemperismo químico de minerais e a lixiviação do solo. As fontes antropogênicas estão associadas principalmente com emissões de efluentes industriais e domésticos, escoamento de águas pluviais urbanas, aterros, mineração, fontes atmosféricas e insumos agrícolas (BOURAIE et al., 2010; GUÉGUEN et al., 2012; MARTIN, 2012).

De acordo com Silva et al. (2017a) a presença de metais pesados no meio ambiente apresenta-se em elevadas concentrações e a agricultura é uma das atividades que mais tem contribuído o que torna uma preocupação mundial pela sua toxicidade, e potencial bioacumulativo (ALBERTINI et al., 2007).

Pode-se considerar que a maioria dos metais ocorrem naturalmente no ambiente em pequenas concentrações e tem funções fisiológicas importantes na biota como condição de micronutrientes essenciais, e tornam-se tóxicos quando presentes em altos níveis de concentração (AHMAD; GONI, 2010; TIWARI et al., 2011; OYEYIOLA et al., 2011).

No meio aquático, os metais apresentam-se em maior concentração nos sedimentos (SILVA et al., 2017a), e na maioria das vezes as águas apresentam baixas

concentrações de metais pesados, pois podem ser adsorvidos pela matéria orgânica em suspensão e por plantas aquáticas ou depositados no fundo do sedimento (CUI et al., 2011; BARBOSA et al., 2012; KUHLMANN et al., 2014). No entanto, os metais podem também se acumular nas espécies aquáticas, como peixes, e propagar a contaminação de toda a cadeia alimentar (SILVA et al., 2016).

As concentrações e os tipos de metais presentes na água são definidos pelo tipo de rocha que está em contato. Os íons metálicos no meio líquido buscam atingir o máximo grau de estabilidade através de reações químicas que incluem reações ácido-base de precipitação e oxirredução, que permitem converter os íons metálicos em formas mais estáveis na água (MANAHAN, 2013).

Na Resolução 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, as águas doces classe I, II e III delimitam os seguintes padrões de qualidade da água para substâncias inorgânicas, Tabela 2, considerando que a Classe especial deve ser mantida as condições naturais do corpo d'água.

Tabela 2-Concentração máxima permitida para metais em água doce

	CLASSE I e II	CLASSE III
<i>Parâmetros inorgânicos</i>	<i>Valor máximo (mg L⁻¹)</i>	<i>Valor máximo (mg L⁻¹)</i>
Alumínio (Al)	0,1	0,2
Arsênio (As)	0,01	0,033
Bário (Ba)	0,7	1
Berílio (Be)	0,04	0,1
Boro (B)	0,5	0,75
Cádmio (Cd)	0,001	0,01
Chumbo (Pb)	0,01	0,033
Cobalto (Co)	0,05	0,2
Cobre (Cu)	0,009	0,013
Cromo (Cr)	0,05	0,05
Ferro (Fe)	0,3	5
Lítio (Li)	2,5	2,5
Manganês (Mn)	0,1	0,5
Merúrio (Hg)	0,0002	0,002
Níquel (Ni)	0,025	0,025
Prata (Ag)	0,01	0,05
Selênio (Se)	0,01	0,05
Urânio (U)	0,02	0,02
Vanádio (V)	0,1	0,1
Zinco (Zn)	0,18	5

Fonte: Resolução CONAMA nº357/05 (BRASIL, 2005).

A biodisponibilidade de um metal no ecossistema aquático está relacionada às formas físicas e químicas do elemento presente na água, material articulado em suspensão e sedimentos. Isso depende de fatores abióticos, como concentração dissolvida, grau de partição entre as fases dissolvida e particulada, salinidade, dureza, temperatura, pH e teor de carbono orgânico dissolvido da água (GARCIA et al., 2011), além da solubilidade, valência, composição mineral da massa de água, oxigênio dissolvido e agentes complexantes também podem interferir na disponibilidade dos metais pesados nas águas naturais, acrescenta Sundfeld – Penido (2010).

O principal comportamento dos metais é em função da composição de sedimentos em suspensão e da química da água no corpo de água natural (MOHIUDDIN et al., 2012).

Os metais tóxicos são transportados principalmente pelas águas, sob duas formas físicas: espécies dissolvidas e espécies associadas às partículas sólidas (MIRANDA et al., 2009; PEREIRA; EBECKEN, 2009).

A localização de uma bacia hidrográfica e o sedimento influenciam na qualidade da água dos rios ao longo do percurso. Atividades antrópicas próximas ao rio podem levar ao carreamento de metais pesados até os sedimentos. Os fluxos do rio têm interação constante entre a água e os sedimentos do leito, sendo relevante conhecer as características dos sedimentos para entender a composição química da água. Dessa interação solubiliza-se ou captura-se compostos que poderão estar biodisponíveis, tendo como efeito a possível poluição nos rios pela presença de compostos derivados das atividades humanas (COPAJA et al., 2016).

Concentrações elevadas de elementos traços nos sedimentos de fundo e/ou plâncton são indicações de poluição da água. As frações solúveis dos elementos traços, em grande parte dos ambientes aquáticos, são rapidamente adsorvidas por argila ou compostos orgânicos, e depositadas em sedimentos ou capturadas pelos tecidos planctônicos e radiculares das plantas aquáticas (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Os elementos traços que são adsorvidos e imobilizados no sedimento constituem um risco potencial para a qualidade da água e para a vida aquática, pois podem ser liberados por alterações físico-químicas, estimuladas através de mudança nas condições redox e atividade microbiana (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Os autores ainda relatam que as consequências ecológicas da poluição das águas por esses elementos são difíceis de prever e avaliar. A maioria dos metais traços não permanecem em forma

solúvel nas águas por um período longo, o que dificulta a sua identificação via coleta e análise laboratorial. Eles estão presentes principalmente como colóides suspensos ou são fixos por substâncias orgânicas e minerais.

Uma vez no ambiente aquático, os metais distribuem-se nas fases sólida e líquida e essa distribuição geralmente está em equilíbrio com os principais teores concentrados nos sedimentos de fundo (MANCUSO et al., 2016). Por meio do processo de quelação, os metais formam complexos que precipitam-se no sedimento (MONTANHA et al., 2011). A quelação dos metais é a capacidade dos compostos quelantes (substâncias orgânicas ou inorgânicas utilizadas para se ligar a íons metálicos) sequestrarem os metais com atividade redox, formando assim um complexo de metal não tóxico e de fácil excreção, e assim removê-los facilmente (FLORA; PACHAURI, 2010; AASETH et al., 2015; BRAZIER et al., 2014).

3.6 CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO SEDIMENTO

Os sedimentos são considerados fonte secundária de poluição hídrica, quando partículas contaminantes são mobilizadas e liberados na água, após suspensão natural ou artificial nos sedimentos (CRISPIM et al., 2015).

A Resolução 454/2012 do CONAMA estabelece diretrizes gerais e procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado, como o sedimento, em águas sob jurisdição nacional, e adotaram valores guias para alguns contaminantes baseado em publicações Canadense e Norte Americana para classificar e regulamentar a disposição de sedimentos dragados (BRASIL, 2012). Sendo assim, para a disposição em águas sob jurisdição nacional, os resultados serão comparados com os níveis de classificação do material a ser dragado: nível 1 é abaixo do qual haverá menor probabilidade de efeitos adversos à biota, nível 2 acima do qual haverá maior probabilidade de efeitos adversos à biota (Tabela 3).

Tabela 3-Níveis de classificação do material a ser dragado

<i>Substâncias</i>	<i>Água Doce</i>		
	<i>Metais e Semi-metais</i>	<i>Nível I (mg kg⁻¹)</i>	<i>Nível II (mg kg⁻¹)</i>
Arsênio		5,9	17
Cádmio		0,6	3,5
Chumbo		35	91,3
Cobre		35,7	197
Cromo		37,3	90
Mercúrio		0,17	0,486
Níquel		18	35,9
Zinco		123	315

Fonte: Resolução CONAMA N°454 (BRASIL, 2012). Valores orientadores adotados tem como referência: *Environmental Canada. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables.*

De acordo com Marx e Kamber (2014) e Souza et al. (2015) a maior afinidade dos metais é com a parte fina dos sedimentos e as concentrações são controladas por processos que governam o transporte e deposição do sedimento. É justamente a dimensão da partícula que influencia na capacidade de adsorção dos metais nas partículas inorgânicas, pois a fração fina (<63 µm) possui superfície específica maior para adsorver esses metais.

Os poluentes, como os metais, se ligam as partículas na medida que descem pela coluna d'água e são incorporados ao sedimento, num processo chamado sedimentação. Esse mecanismo é importante no transporte e destino químico em condições estáticas, onde partículas muito pequenas (coloidais) se agregam (MANAHAN, 2013).

A matéria orgânica desempenha um papel importante tanto na água quanto no sedimento, por apresentar propriedades de complexação ou adsorção de íons traços, o que resulta na imobilidade com mudança na propriedade química do elemento. A matéria orgânica presente no solo, água e sedimento são constituídas por substâncias húmicas, formadas da degradação química e enzimática dos restos de plantas, animais e ação sintética de microrganismos (SOUZA et al., 2015).

Os sedimentos não estão em contato com a atmosfera, por isso são ambientes anóxicos e estão expostos a condições redutoras. Eles sofrem constante lixiviação e apresentam maiores teores de matéria orgânica. Além disso, por sua capacidade de sorver e liberar íons H⁺, o sedimento exerce efeito tampão no pH da água (MANAHAN, 2013).

Mesmo a biodisponibilidade dos metais nos sedimentos estando relacionada com a fase geoquímica em que eles se encontram, a biodisponibilidade efetiva para as plantas e animais depende de condições ambientais, como mudanças de pH, presença de matéria orgânica, composição iônica da água, que os tornam ou não lábeis ou disponíveis ao meio ambiente. Os processos que afetam diretamente a biodisponibilidade dos metais são a

adsorção, reações de oxirredução, diluição e o equilíbrio entre precipitação e dissolução (SOUZA et al., 2015).

A toxicidade dos metais no sedimento e sua disponibilidade para os organismos são fatores que determinam os efeitos ambientais nos sistemas aquáticos desses elementos. As camadas de sedimento servem de indicador de poluição do corpo hídrico, se não perturbadas, e são armazenadores de poluentes, diminuindo o prejuízo ambiental que causam (MANAHAN, 2013).

O sedimento pode sofrer acúmulo de metais devido a associação aos óxidos de ferro, manganês e alumínio, tipos de argilominerais, matéria orgânica, sulfetos. Por conta das reações químicas, processos físicos e biológicos do ambiente, os metais acumulados no sedimento podem ser liberados na água intersticial e alcançar a biota aquática bioacumulando-se, que dependem do pH, capacidade de troca iônica, constituição mineralógica, característica do solo e sedimento, condutividade elétrica, salinidade, temperatura, atividade microbiológica, dentre outros, influenciam nos processos de especiação geoquímica, biodisponibilidade e toxicidade de metais (DIAGBOYA et al., 2015; LU et al., 2016; MARCHAND et al., 2011; OLIVEIRA, MARTINS, 2011).

Os sedimentos desempenham um papel fundamental nos ecossistemas aquáticos pela capacidade de acumular e remobilizar os contaminantes (CAPOANE et al., 2016), por conta do potencial tóxico é de extrema importância ambiental (SILVA et al., 2014). Por não serem fixos no sedimento, podem retornar a coluna d'água através de alterações ambientais, fatores biológicos, físicos e químicos que compromete o meio, como pH, oxirredução, salinidade, área específica, atividade microbiológica (MELO et al., 2012).

As concentrações de metais nos sedimentos referem-se apenas aos níveis de estocagem, sendo necessário determinar suas especiações, ou seja, suas formas de ligação a compostos ou tipos de partícula (BELADEL et al., 2012). O conhecimento da maneira como esses metais se ligam a sedimentos serve para reconhecer fontes específicas de poluição nos sistemas (SOUZA et al., 2015). A especiação desempenha um papel importante no que diz respeito à biodisponibilidade, mobilidade, toxicidade e o risco ecológico dos metais aos humanos, animais e ambiente (YE et al., 2015; GONTIJO et al., 2017; MONTEIRO et al., 2018). A especiação química dos metais permite quantificar um elemento químico nos diferentes estados de oxidação presente em uma amostra (SÉBY; VACCHINA, 2018).

O acúmulo e fixação de partículas metálicas no sedimento ocorre por meio de mecanismos como: a) adsorção às partículas finas do material; b) precipitação do elemento como carbonatos, sulfatos ou óxidos; c) co-precipitação do elemento com óxidos de ferro e manganês; d) complexação com matéria orgânica; e) incorporação na rede cristalina de silicatos (SOUZA et al., 2015). Assim, os metais podem apresentar-se nas diferentes formas químicas: solúvel, trocável, ligados à matéria orgânica, ligados aos óxidos/hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos ou ligados a silicatos (DEVESA-REY et al., 2010).

Os metais são fixados por adsorção sobre a superfície das partículas minerais como areia, silte e argila. A área de superfície específica das partículas controla a capacidade de adsorção de metais a elas (THOMAS; MAYBECK, 1992). Por isso que, quanto menor a partícula maior é a capacidade de adsorção de metais. Os sedimentos são conhecidos pela grande capacidade em remover íons por meio da adsorção (POLETO; MERTEN, 2006).

Quando as condições físico-químicas do sedimento se encontram favoráveis e a concentração de determinados íons se apresentam suficientemente alta ocorre a precipitação dos elementos traços na forma de compostos insolúveis (LINDSAY, 1978).

A co-precipitação é um importante método de separação e pré-concentração dos metais traços (ULUOZLU et al., 2010; MENDIL et al., 2015).

Na complexação por matéria orgânica, a fixação de cátions por metais no sedimento ocorre devido à alta afinidade com os materiais húmicos das partículas orgânicas, formando complexos com os íons metálicos por meio dos grupos carboxílicos provenientes dos ácidos húmicos e fúlvicos. Assim, íons metálicos e muitas outras espécies químicas são adsorvidas nas superfícies de materiais particulados que se encontram em suspensão num corpo d'água. Esses materiais particulados decantam-se e acumulam-se sobre outros sedimentos representando um importante reservatório de poluentes (BAIRD, 2011).

Em casos que não ocorre interferência de ação antrópica, os metais se ligam aos silicatos e minerais primários, com grau de mobilidade baixo. No entanto, considera-se que os elementos químicos associados a atividade antrópica tem grau de mobilidade maior e estão ligados a outras fases do sedimento (OLIVEIRA; MARTINS, 2011). Em épocas de baixa vazão de água pode haver a precipitação e depósito das partículas em suspensão no sedimento, alterando as características químicas do sedimento e da

qualidade da água. De forma geral, os sedimentos possuem características de dissipar, concentrar, transportar ou liberar poluentes novamente para a coluna d'água ou biota (YANG et al, 2012).

3.7 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS

São diversas as técnicas para determinar os metais presentes em baixas concentrações em amostras ambientais, como por exemplo, Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Uma alternativa para a análise quantitativa e qualitativa de elementos é a Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF) (CATALDO, 2012; HORNTTRICH et al., 2011; MARGUÍ et al., 2010; MARGUÍ et al., 2013).

Para Santos (2016) são importantes estudos que apliquem técnicas analíticas de identificação e quantificação confiáveis de contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos em ecossistemas aquáticos com interferência antrópica, que identifique e monitore as características físico-químicas e composição elementar no sedimento, no intuito de recuperar o ambiente contaminado.

A Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total é uma técnica promissora para analisar elementos traços, principalmente por não se tratar de uma técnica destrutiva, não sendo requerida uma etapa de digestão das amostras, reduzindo a geração de resíduos e emissão de gases tóxicos (PIERANGELI et al., 2015).

A TXRF é uma alternativa de análise quantitativa e qualitativa de elementos químicos em baixas concentrações aplicada para diversas matrizes. O método pode ser utilizado para a análise de vários elementos em baixas concentrações e está sendo muito utilizado para controle de qualidade em processos industriais e monitoramento ambiental (ESPINOZA-QUIÑONES, 2011).

Esse método de análise traz vantagens e características por ser uma técnica instrumental multielementar (CHERKASHINA et al., 2014), de precisão e repetitividade (TOWETT et al., 2013), limites de detecção baixos (ÁLVAREZ-VÁZQUEZ et al., 2014). Além disso destaca-se a facilidade de operação, rapidez na geração de resultados (100 – 1000 s de irradiação), adequação para vários tipos de amostras e aplicações variáveis, baixos efeitos de matriz ou efeito-memória, quantificação simples por meio do padrão

interno, baixo custo operacional comparado a outras técnicas espectroscópicas (DE LA CALLE et al., 2013).

A técnica constitui-se de um feixe de radiação incidente em baixos ângulos ($< 0,1$) sobre uma superfície refletora para obtenção da reflexão total (ALOV, 2011) que permite que os átomos ionizados emitam raios X característicos que poderão ser detectados e em seguida registrados num espectro XRF (SANTOS, 2016).

O aspecto relevante constam em não haver a necessidade de digestão da amostra pela técnica TXRF (ALOV, 2011) e nem grandes quantidades de amostra (20 – 50 mg), que conforme Ma et al. (2014) diminui erros adicionais.

O S2 PICOFOX é um espectrômetro de bancada portátil para rápida microanálise multielementar quantitativa e semiquantitativa de líquidos, sólidos, fluídos, plantas, óleos, minerais, alimentos, entre outros materiais. Com sua capacidade de detecção em faixas de ppb e ppm é ideal para análise de elementos vestigiais. O princípio de funcionamento é com base em um tubo de raios X resfriado a ar, geralmente com alvo de molibdênio gera um feixe de raios X, que é reduzido a uma faixa estreita de energia por um monocromador multicamada. O feixe fino colide com um suporte de amostras polido em um ângulo pequeno e é totalmente refletido. A fluorescência característica da amostra é emitida e medida em um detector de raios X dispersivo em energia (BRUKER, 2011).

A iluminação da amostra com feixe totalmente refletido reduz a absorção e dispersão do feixe na matriz da amostra. Os benefícios resultantes incluem um rendimento de fluorescência aprimorado, ruído de fundo reduzido e sensibilidades maiores de elementos que ocorrem apenas em traços (BRUKER, 2011).

Há muitos estudos de análises através de TXRF em relação ao monitoramento ambiental (SANTOS, 2016). Por exemplo, no estudo de Álvarez-Vázquez et al. (2014) foi possível a determinação de 10 elementos de amostras sólidas e avaliação do impacto humano na degradação ambiental do local de estudo. Utilizando análise de componentes principais no tratamento estatístico dos dados, o procedimento foi eficiente na determinação de elementos químicos em sedimentos, rochas e solos.

Outros estudos utilizando a técnica TXRF ressaltando sua aplicabilidade e eficácia são encontrados em PAULETTE et al., 2015; CHERKASHINA et al., 2014; TOWETT et al., 2013; DE LA CALLE et al., 2013; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2011; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2015; PALÁCIO et al., 2016; DULLIUS et al., 2020; com o objetivo de avaliação ambiental de amostras de diferentes matrizes ambientais.

Conforme estudo de Espinoza-Quiñones et al. (2018) essa técnica apresenta bom potencial analítico para sua aplicabilidade em diferentes materiais.

3.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A avaliação da qualidade de diferentes compartimentos de um rio (água e sedimento) ao ser realizado o monitoramento ambiental envolve grande quantidade de variáveis e observações. Para formular índices ou até mesmo avaliar como os dados se comportam, a técnica multivariada de análise baseia-se em reduzir a dimensão original desses parâmetros (MOURA et al., 2010; MULHOLLAND, 2010; HAIR et al., 2009), visando a representatividade estatística dos dados por meio de variáveis alternativas que sintetizem a informação original dos dados (MINGOTI, 2007). A análise estatística multivariada auxilia na interpretação de grandes conjuntos de dados qualitativos e no estudo das relações entre variáveis, como a Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise de Agrupamento Hierárquico (*Cluster*).

Na área de monitoramento ambiental, a Análise dos componentes principais auxilia na seleção das características de maior participação em cada componente e define quais características físico-químicas da água, por exemplo, deverão ser monitoradas tendo maior relevância na qualidade da água (GOMES; CAVALCANTE, 2017).

A ACP transforma linearmente um conjunto original de variáveis, inicialmente correlacionadas entre si, num conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas que contém a maior parte da informação do conjunto original. Assim essa análise está associada a diminuir a quantidade de dados, com menor perda possível de informação, que redistribui a variação observada nos eixos originais para obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados (MANLY, 1986; HONGYU, 2015; HAIR et al., 2009).

De maneira geral, a ACP transforma um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão denominadas de componentes principais. Os componentes principais apresentam propriedades importantes: cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados (JOHNSON; WICHERN, 1998; HONGYU, 2015).

A variabilidade total contida nas variáveis originais é igual a variabilidade total contida nos componentes principais, e a contribuição de cada componente principal é expressa em porcentagem. Pela proporção de explicação da variância total, que o modelo de um determinado número de componentes principais é responsável, determina-se o número de componentes que deve-se reter (JOHNSON; WICHERN, 1998).

Asse método reescreve as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análises dos dados, em que as variáveis originais geram através de suas combinações lineares, componentes principais com característica da ortogonalidade e que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância. Dessa forma, a componente principal 1 (CP1) detém mais informações estatísticas que a componente principal 2 (CP2), com mais informações que a componente principal 3 (CP3) e assim seguindo (DANIELSSON et al., 1999; YÜDEL; DEMIR, 2004).

A Análise de Agrupamento, conforme Lira (2004), é uma técnica da estatística multivariada que permite agrupar unidades semelhantes com base nas distâncias ou nas similaridades. Neste contexto, os objetos em cada agrupamento tendem a ser semelhantes entre si, mas diferentes de objetos em outros agrupamentos.

A análise de agrupamento (*Cluster*) examina a relação de interdependência entre todo o conjunto de variáveis e seu objetivo é classificar objetos em grupos relativamente homogêneos com base no conjunto de variáveis considerado (MALHOTRA, 2011; HAIR et al., 2009). Este é um método de análise de agrupamento que relaciona grupos de dados em subgrupos específicos de acordo com a similaridade dos indivíduos avaliados (BRO; SMILDE, 2014). Esses grupos devem apresentar homogeneidade interna e grande heterogeneidade externa (HAIR et al., 2009).

Para agrupar os objetos semelhantes é preciso uma medida de distância entre eles, onde os objetos de menor distância entre si serão os mais semelhantes e formaram um mesmo conjunto, e os de maior distância entre si formam aglomerados distintos (BEM et al., 2015).

Um dos métodos mais usados para determinar a distância Euclidiana é o de Ward, quanto menor for a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras, representados através de dendrogramas (MOITA NETO; MOITA, 1998; OTTO, 1999; GOLOBOËANIN et al., 2004; YÜDEL; DEMIR, 2004).

O método de Ward segundo Hair et al. (2009) é um agrupamento que começa com todos os objetos em um único grupo e tende resultar em agrupamentos de tamanhos

aproximadamente iguais, devido a sua minimização de variação interna. O método de Ward possibilita a representação dos resultados dos *clusters* na forma gráfica de dendrograma e procura por partições que minimizem a perda associada a cada agrupamento.

O dendrograma é um gráfico em forma de árvore e representa os resultados das aglomerações. As linhas verticais representam *clusters* unidos, e a posição da reta na escala indica as distâncias às quais os *clusters* foram unidos (MALHOTRA, 2011).

Diversos estudos determinam a relação entre parâmetros e variáveis de qualidade da água e de monitoramento ambiental (SOUZA; GASTALDINI, 2014; SIMONELI et al., 2017; AGRIZZI et al., 2018) utilizando o coeficiente de correlação linear de Pearson.

O coeficiente linear de Pearson (r) mede o grau de associação entre duas variáveis, num intervalo de -1 e 1, ou seja, quanto mais próximo dos extremos o valor r maior será a correlação entre as variáveis (TRIOLA, 2017).

Antes de determinar o r avalia-se graficamente se a correlação entre as variáveis é linear, através do diagrama de dispersão. Espera-se que os pontos traçados fiquem próximos a reta para defini-los como relação linear entre variáveis (MONTGOMERY, 2004; TRIOLA, 2017). A correlação é considerada perfeita se $r = \pm 1$, e quanto mais próxima de zero mais fraca é a correlação. Quando $r < 0$ a correlação é linear negativa, ou seja, a medida que aumenta uma das variáveis a outra diminui. Se $r > 0$ a correlação é positiva e conforme os valores crescem de uma variável a outra também cresce (MONTGOMERY, 2004; TRIOLA, 2017; LIRA, 2004).

Lira (2004) classifica a correlação em perfeita ($r=1$), forte ($1 > r \geq 0,75$), moderada ($0,75 > r \geq 0,5$), fraca ($0,5 > r > 0$) e inexistente ($r=0$). Quando o valor é mais próximo de zero são independentes, significa que não há correlação linear entre as duas variáveis, mas não exclui outros tipos de correlação (BI et al., 2015).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO

A Unidade de conservação localiza-se na região centro sul do Paraná, nos municípios de Palmas e General Carneiro, fazendo divisa com o município de Água Doce no Estado de Santa Catarina, abrangendo uma área de 16.582 hectares (PEREIRA, 2016).

O bioma Mata Atlântica abrange o ecossistema típico do Planalto de Palmas, com predomínio da Floresta Ombrófila Mista, as Araucárias, apresentando remanescentes de campos limpos entremeados por capões e ambientes alagados (banhados) e refúgios de vegetação rupestre (ICMBio, 2016).

A área do Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas (RVS-CP) e entorno encontram-se localizados em uma das regiões mais frias do Paraná, e segundo Maack (2012) o clima da região baseado na Classificação de Köppen é Cfb, temperado chuvoso, úmido em todas as estações do ano, com verões brandos, geadas frequentes e sem estação seca definida. A precipitação média anual varia de 1.800 a 2.000 mm (SIMEPAR, 2019).

Por suas características geográficas, com altitudes entre 1.035 e 1.356 metros, a região possui relevo suave ondulado a ondulado, solos rasos com alta pedregosidade do tipo Cambissolo e Neossolos Litólicos e Rigolíticos, que apresenta saturação de alumínio, alto teor de matéria orgânica e potássio e baixo teor de fósforo (LIMA, 2013; LIMA, 2015), que se desenvolveram sobre o substrato rochoso formado no local (LIMA; PONTELLI, 2013; LIMA, 2013; PAISANI; PONTELLI; CALEGARI, 2012).

A área do RVS-CP inclui parte de três importantes sub-bacias hidrográficas dos Rios: Chopim, Iratim e Jangada, todos afluentes do Rio Iguaçu. A sub-bacia do Rio Chopim corresponde a uma área de 135 km², o que representa 81,4% da UC, e tem suas nascentes localizadas na porção oriental dos Campos de Palmas, drenando uma área total de 7.450 km². Desta área, 135 km² (1,8%) da bacia encontram-se no interior do RVS-CP. O Rio Chopim tem como principais afluentes no município de Palmas o Rio das Caldeiras e o Rio das Bandeiras. O Rio Chopim apresenta percurso total de aproximadamente 250 km, dentre os quais 31,57 km encontram-se no interior do RVS-CP. Apesar de representar somente 12,6% do comprimento total do Rio Chopim, o trecho situado dentro da UC é relevante por constituir a fonte inicial do volume hídrico originado em áreas úmidas elevadas que poderá possibilitar sua exploração hidrelétrica e como manancial à jusante. É significativo o estoque hídrico no interior do RVS-CP e entorno, evidenciado pelo

elevado número de nascentes, incluindo as áreas de cabeceira do Rio Chopim (ICMBio, 2016).

O RVS-CP, conforme publicado do Plano de Manejo (2016), abrange cerca de 40 propriedades particulares, onde as principais atividades são: pecuária extensiva, plantio de grãos, silvicultura do *Pinus sp*, extração de erva-mate, entre outras.

Foram utilizados os dados de precipitação pluviométrica durante o período do estudo e a temperatura do ar baseados nos registros do Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR), da estação meteorológica de Palmas.

4.2 AMOSTRAGEM DA ÁGUA E SEDIMENTO

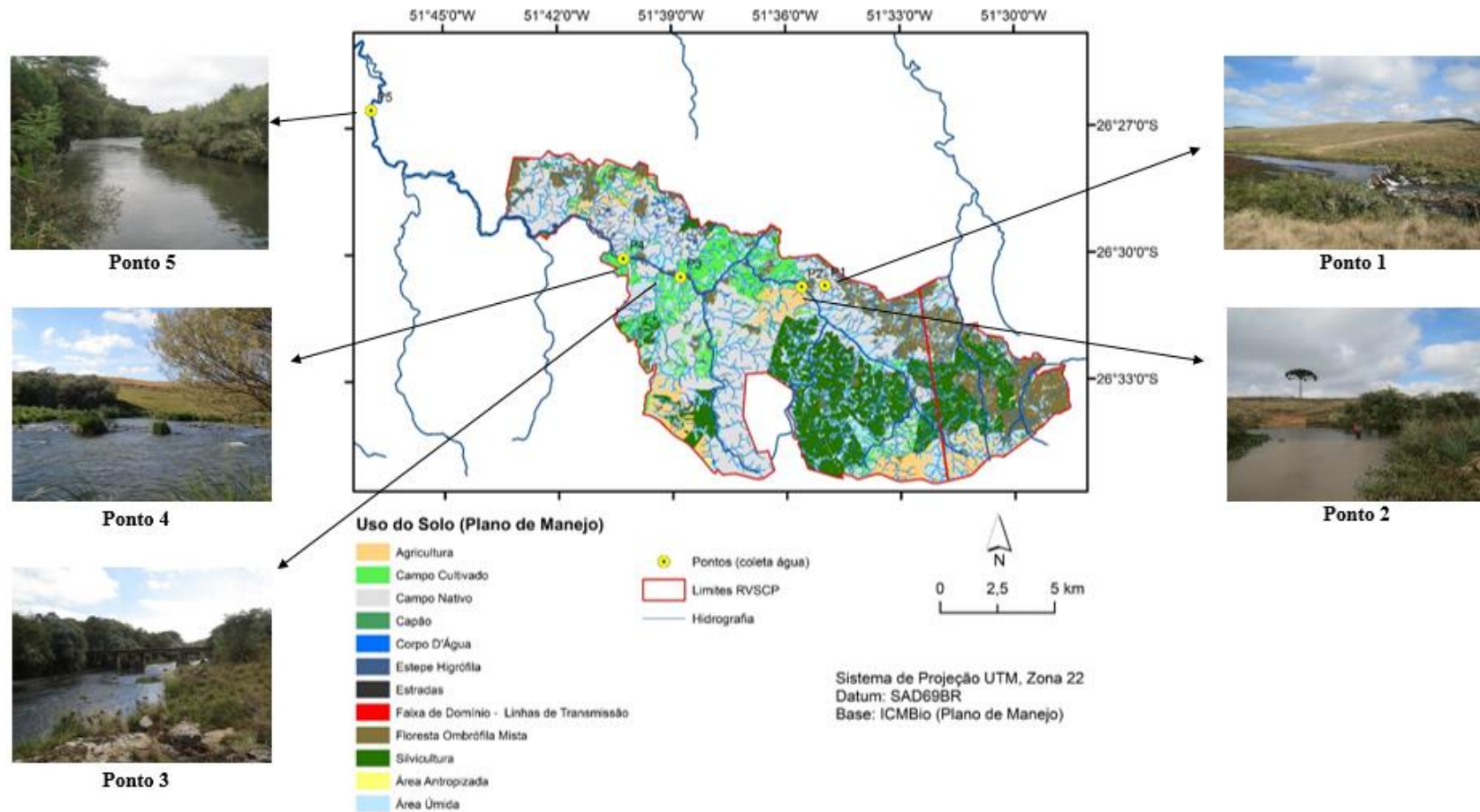
As amostras de água e sedimento foram coletadas nas quatro estações do ano, iniciaram-se no Inverno/2018, Primavera/2018, Verão/2019 e Outono/2019 em cinco pontos definidos do Rio Chopim.

As amostras de água foram identificadas, armazenadas e conservadas refrigeradas por período de tempo apropriado, no Laboratório de Água e Efluentes da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, do Câmpus Francisco Beltrão, baseado na metodologia descrita no *Standard Methods* (APHA, 2017).

Nos mesmos cinco pontos de amostragem foram coletadas as amostras de sedimento do Rio Chopim e armazenadas em sacolas plásticas identificadas. No laboratório, os sedimentos foram homogeneizados e secos em estufa (100°C), após peneirados em tela de poliamida com granulometria fina (50 µm) para posterior análise da concentração dos elementos traço.

Os cinco locais de amostragem encontram-se sob influência de diferentes usos e ocupação do solo, dentro e fora do Refúgio, conforme o Plano de Manejo do RVS-CP (ICMBio, 2016), representados na Figura 1, a localização geográfica com a descrição dos pontos amostrais representados na Tabela 4.

Figura 1-Pontos de amostragem da água e sedimento do Rio Chopim com o uso do solo conforme Plano de Manejo (ICMBio, 2016)



Fonte: autora (2020)

Tabela 4-Coordenadas dos pontos de amostragem e elevação

Pontos	Coordenadas Geográficas	Elevação	Descrição
1	26°30'46,23'' S 51°34'59,11'' O	1106 m	Nascente, silvicultura, campos nativos, floresta ombrófila mista,
2	26°30'48,13'' S 51°35'36'' O	1207 m	pastagem
3	26°30'33,39'' S 51°38'46,79'' O	1208 m	Agricultura, campo cultivado, floresta ombrófila mista
4	26°30'07,06'' S 51°40'16,71'' O	1230 m	Campo cultivado e nativo, área úmida, floresta ombrófila mista
5	26°26'34,56'' S 51°46'53,36'' O	1279 m	Campo cultivado, campo nativo, pastagem, floresta ombrófila mista Externa a UC, floresta ombrófila mista, silvicultura

Fonte: autora (2020)

4.3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS DA ÁGUA

No campo foram realizadas as seguintes medições na água do rio: pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica (CE), sólidos dissolvidos totais (SDT) e turbidez (Turb) por meio de uma sonda portátil HORIBA U-50. Para demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio (N), fósforo (P) e o teste microbiológico procedeu-se as análises imediatamente após a chegada das amostras de água no Laboratório de Águas e Efluentes, Bloco G, na UTFPR Câmpus Francisco Beltrão. Adotou-se as metodologias de análises conforme *Standard Methods* (APHA, 2017).

O teste microbiológico baseou-se no método presença/ausência com o Readycult Coliformes (X-GAL/MUG) da MERCK, que avaliou de forma qualitativa a presença ou ausência de bactérias indicadoras Coliformes Totais e *Escherichia coli*. Inoculou-se, sob condições de assepsia, 100 mL de amostra de água no frasco auto clavado contendo o meio de cultura presuntivo estéril. Incubou-se por 24 horas à 35 ± 1°C, e procedeu-se o teste confirmativo de fluorescência sob câmara de luz UV 360nm.

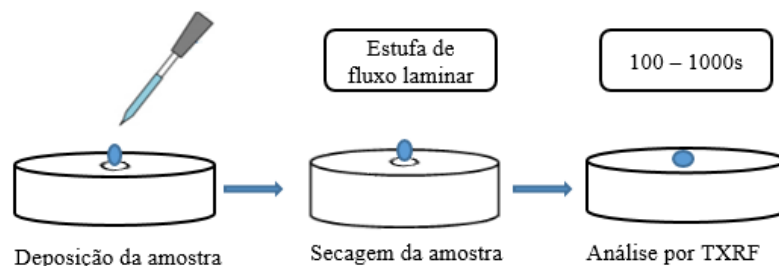
4.3.1 Determinação da concentração de elementos traço na água e sedimento

As concentrações de elementos traço foram determinadas pela técnica TXRF (S2 Picofox™, Bruker). O equipamento encontra-se instalado e operando na Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Câmpus Toledo.

A metodologia de preparo das amostras, adaptada de Espinoza-Quiñones et al. (2018) para a fase líquida, consistiu na mistura de 990 μL de amostra e 10 μL de solução padrão de Gálio (1000 mgL^{-1}), sendo disposta em um refletor de quartzo previamente preparado. Para as amostras na fase sólida, fez-se a homogeneização de 30 mg da amostra previamente seca à 100°C , moída e peneirada em malha na granulometria de 50 μm , com 2,5 mL de solução de Triton X-100 (Sigma Aldrich) à 1% em volume e 100 μL de solução padrão de Gálio na concentração de 1000 mgL^{-1} .

O preparo dos refletores de quartzo consistiu em lavagens sequenciais com solução de RBS 50TM 5%, ácido nítrico 10% e água Milli-Q, com aquecimento à 80°C em todas as etapas. Após a sequência de lavagens, os refletores foram secos e pipetou-se 5 μL de silicone em isopropanol para posterior fixação da amostra no centro do refletor. Em seguida, pipetou-se 5 μL de amostra previamente preparada no centro do refletor de quartzo, sendo estes secos por 12 horas em capela de fluxo laminar (Figura 2).

Figura 2-Preparo da amostra no disco de quartzo



Fonte: Adaptado De La Calle et al. (2013)

Os refletores foram irradiados por um feixe de Raios-X, gerado por um tubo de Molibdênio com energia de 20 keV durante 400 segundos, sendo os raios-X característicos, emitidos pela amostra, coletados em um detector semiconductor. O número de contagens de raios-X foi convertido em concentração elementar pelo programa S2Picopox, relacionando a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento, e ainda a concentração do padrão interno presente na amostra. O limite de detecção do equipamento para concentração de metais na água é 1ppb, equivalente a $0,001 \text{ mg L}^{-1}$, para o sedimento não há limite de detecção (BRUKER, 2011).

4.4 INDÍCES GEOQUÍMICOS DO SEDIMENTO

Para avaliar o grau de contaminação por metais nos sedimentos de fundo do Rio Chopim, nesse estudo foram determinados alguns índices geoquímicos: Fator de

contaminação (FC), Índice de Carga de Poluição (ICP) e Índice de Geoacumulação (I_{geo}) (ISLAM et al., 2015).

O FC permite avaliar a contaminação dos sedimentos para cada espécie química individualmente (CHAKRABORTY et al., 2014; TIWARI et al., 2013; GONÇALVES et al., 2013). Calcula-se a razão da concentração obtida nas amostras de sedimento para cada metal pela concentração de fundo *background* (valor base) do respectivo metal (Equação 1):

$$FC_{\text{metal}} = C_{\text{metal}}/C_{\text{base}} \quad (1)$$

O FC é classificado em quatro níveis para monitorar a poluição de um único metal sobre um período de tempo. Neste caso, o monitoramento foi espacial e temporal. Os quatro níveis são: $FC < 1$ baixo; $1 < FC < 3$ moderado; $3 < FC < 6$ considerável; $FC > 6$ muito alto (ISLAM et al. 2015; TOMLINSON et al. 1980).

O Índice de Carga de Poluição (ICP) foi utilizado para distinguir a contaminação sobre cada ponto amostral de sedimento e a influência pelas diferentes espécies químicas (CHAKRABORTY et al., 2014; TIWARI et al., 2013). O índice ICP representa o número de vezes que a concentração da espécie química no sedimento excede a concentração de fundo (*background*), indicando o nível geral da toxicidade em uma amostra em particular (GONÇALVES et al., 2013; HORTELLANI et al., 2013).

O ICP foi calculado de acordo com Tomlinson et al. (1980) e definido como a n -ésima raiz das multiplicações dos fatores de contaminação dos metais (FC), em que o FC se refere ao fator de contaminação do elemento n (Equação 2):

$$ICP = (FC_1 * FC_2 * FC_3 * \dots * FC_n)^{1/n} \quad (2)$$

Para classificação dos índices o $ICP < 1$ indica redução da poluição ao longo dos pontos de coleta e épocas, enquanto que $ICP > 1$ indica uma poluição progressiva.

O índice de geoacumulação (I_{geo}) tem sido amplamente aplicado para avaliação da contaminação de solos e sedimentos. O termo foi introduzido por Müller (1981) e citado por Bermejo et al. (2003). Para caracterizar o nível de poluição do sedimento, o I_{geo} foi calculado pela Equação 3:

$$I_{geo} = \log_2 * [C_n / (1,5 * B_n)] \quad (3)$$

em que C_n é a medida da concentração do metal n no sedimento e B_n é o valor base do elemento n . O fator de 1,5 foi introduzido para minimizar as possíveis variações nos

valores base das amostras que podem ser atribuídos a efeitos litogênicos. Os valores do I_{geo} foram interpretados conforme Tabela 5.

Tabela 5-Índice de geoacumulação em relação à extensão da poluição

CLASSE	I_{geo}	Nível de contaminação
0	≤ 0	Não poluído
1	0 – 1	Não poluído a moderado
2	1 – 2	Moderadamente poluído
3	2 – 3	Moderadamente a forte
4	3 – 4	Fortemente poluído
5	4 – 5	Forte a extremamente
6	>5	Extremamente poluído

Fonte: Oliveira et al., 2015; Bermejo et al., 2003; Islam et al., 2014; Islam et al., 2015.

Os valores de *background* foram adaptados e baseados nas concentrações de elementos traço dos sedimentos propostos na Resolução nº 454/12 do CONAMA para os metais estudados: Cu, Ni, Zn e Pb.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os dados foram submetidos a análise descritiva para visualizar a distribuição dos dados e averiguar a normalidade por meio de avaliação visual a partir da análise dos gráficos histogramas, *boxplot* e *normal qq-plot* gerados.

A análise de agrupamento foi realizada para os três conjuntos de dados: físico-químicos da água, concentração de elementos traço na água e no sedimento. Os dados foram agrupados pelo método hierárquico utilizando a distância Euclidiana do método Ward (WARD, 1963).

A Análise de componentes principais foi usada para representar todo o conjunto de dados (água e sedimento) com o objetivo de estabelecer tendências de comportamentos dos dados e relação das variáveis sobre as amostras coletadas nos cinco pontos de amostragem e nas quatro campanhas.

A análise de correlação de Pearson entre as variáveis foi realizada para entender o grau de associação das variáveis umas com as outras.

Para todos os testes foi utilizado o *software* R (R Core Team, 2019).

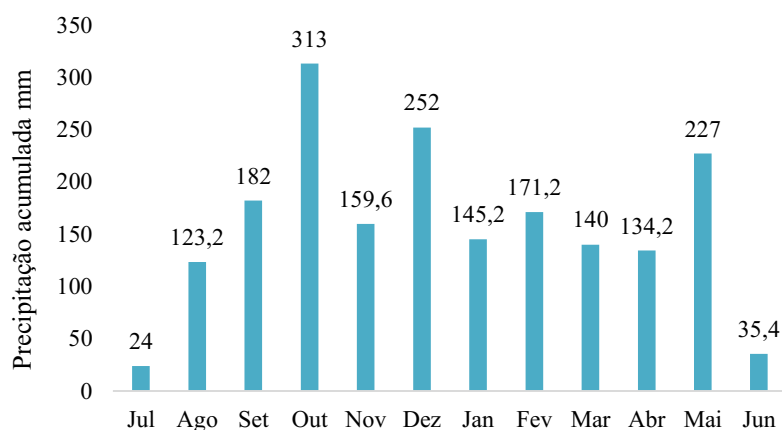
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE DE ESTUDO

Inicialmente apresentam-se os dados climatológicos de temperatura do ar e precipitação pluviométrica acumulada no período do estudo que influenciam diretamente na qualidade da água.

Os dados de precipitação pluviométrica compreenderam os meses do estudo de Julho de 2018 até Junho de 2019, representados na Figura 4, de acordo com Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR) da estação meteorológica de Palmas.

Figura 3-Precipitação acumulada no período do estudo



Fonte: SIMEPAR (2019)

As temperaturas mínima ($T_{\text{mín}}$) e máxima ($T_{\text{máx}}$) do ar registradas nos dias de amostragem em Palmas, conforme dados da SIMEPAR estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6-Temperatura do ar nos dias das coletas

	Inverno 2018	Primavera 2018	Verão 2019	Outono 2019
$T_{\text{mín}}$	8,7 °C	8,8 °C	12,78 °C	11,4 °C
$T_{\text{máx}}$	16,3 °C	24,4 °C	25,58 °C	16,9 °C

Fonte: SIMEPAR (2019)

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA

A partir do teste microbiológico da água pode-se avaliar a presença ou ausência de coliformes totais e *Escherichia coli*, indicando-se positivo (+) ou negativo (-), respectivamente, conforme descrito na Tabela 7.

Tabela 7-Teste microbiológico da água

	Inverno		Primavera		Verão		Outono	
	CT	<i>E.coli</i>	CT	<i>E.coli</i>	CT	<i>E.coli</i>	CT	<i>E.coli</i>
Ponto 1	+	+	+	+	+	+	+	+
Ponto 2	+	+	-	+	+	+	+	+
Ponto 3	+	+	-	+	+	+	+	+
Ponto 4	-	-	-	+	-	-	+	+
Ponto 5	-	-	-	+	-	-	+	+

CT – coliformes totais; *E.coli* – *Escherichia coli*. Fonte: autora (2020)

No Inverno, nos pontos 1, 2 e 3 após incubação, foi observada alteração de cor, passando de amarelo para verde, indicando-se positivo para CT e a reação de fluorescência indicou positivo para *E.coli*. Nos pontos 4 e 5 não foram identificadas mudanças de cor, sendo negativo para CT, e não houve fluorescência indicando negativo para *E.coli*.

Na Primavera o ponto 1 foi positivo para CT e *E.coli*. Nas amostras dos pontos 2, 3, 4 e 5 não houve alteração da cor sendo negativo para CT e todos foram positivos para *E.coli*. No Verão os pontos 1, 2 e 3 apresentaram resultado positivo para CT e positivo para *E.coli* na presença da fluorescência sob luz UV. Os pontos 4 e 5 não obtiveram alteração na cor, indicando negativo para CT e negativo para *E.coli*, pois não reagiu a fluorescência. No Outono todos os pontos de amostragem deram positivo para Coliformes Totais, e todas reagiram sob luz UV, indicando presença de *E.coli*.

Na maioria dos pontos foi detectada a presença do grupo de bactérias coliformes totais e *E.coli* indicando que há contaminação, possivelmente pelo fato da UC ter áreas com interferência da atividade humana, apresentar propriedades privadas com atividades agropecuárias e o pastoreio extensivo nos campos naturais, isso tudo contribuindo para presença das bactérias.

Em relação ao uso do solo publicado do Plano de Manejo, no RVS-CP atualmente o campo nativo detém de 18,72% da área, utilizada para a pecuária extensiva. Áreas úmidas cobrem 23,21% composta por banhados e várzeas utilizadas pelos animais para dessedentação. A silvicultura ocupa 18,03% da área, enquanto as lavouras ocupam 20,90%. A soma dos capões e da floresta ombrófila mista resulta em 16,71% do RVS-CP (ICBio/MMA, 2016).

As variáveis físico-químicas da água foram comparados com a Resolução nº 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) para água doce Classe II, os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos analisados na água para as quatro estações estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8-Resultados das análises físico-químicas da água

Inverno Pontos	T °C	pH	CE µScm ⁻¹	Turbidez NTU	OD mgO ₂ L ⁻¹	SDT mgL ⁻¹	N mgNL ⁻¹	P mgPL ⁻¹	DQO mgO ₂ L ⁻¹	DBO ₅ mgO ₂ L ⁻¹
1	12,5	7,73	13	6,16	12,18	8	1	0,0077	165,41	89,49
2	13,22	8,02	37,3	2,43	16,09	24	0,51	0,0046	138,6	57,66
3	12,58	8	24,3	2,66	11,55	16	0,71	0,0046	168,77	26,41
4	13,46	7,6	23	8,86	11	15	0,61	0,0061	143,07	47,74
5	12,68	7,84	20	3,56	11,73	13	0,7	0,0046	3,4	7,65
Méd	<i>12,88</i>	<i>7,83</i>	<i>23,52</i>	<i>4,72</i>	<i>12,51</i>	<i>15,2</i>	<i>0,7</i>	<i>0,0055</i>	<i>123,85</i>	<i>45,79</i>
Mín	<i>12,5</i>	<i>7,6</i>	<i>13</i>	<i>2,6</i>	<i>11</i>	<i>8</i>	<i>0,5</i>	<i>0,0046</i>	<i>3,4</i>	<i>7,65</i>
Máx	<i>13,46</i>	<i>8,02</i>	<i>37,3</i>	<i>8,86</i>	<i>16,09</i>	<i>24</i>	<i>1</i>	<i>0,0077</i>	<i>168,77</i>	<i>89,49</i>
DP	<i>0,42</i>	<i>0,17</i>	<i>8,85</i>	<i>2,75</i>	<i>2,04</i>	<i>5,8</i>	<i>0,18</i>	<i>0,0013</i>	<i>68,62</i>	<i>31,16</i>
Primavera										
1	19,64	6,3	20,16	7,94	11,09	13	0,8	0,0031	78,26	84,83
2	19,7	6,62	14,42	7,41	9,58	9,42	0,3	0,0061	64,85	51,41
3	17,71	6	15	7,55	10,27	10	0,6	0,008	59,26	24,72
4	16,27	5,88	31,2	9,48	8,2	18,5	0,61	0,0092	145,3	36,37
5	18	6,14	14	8,6	10,24	9	0,36	0,009	124	11,61
Méd	<i>18,26</i>	<i>6,1</i>	<i>19</i>	<i>8,19</i>	<i>9,87</i>	<i>11,98</i>	<i>0,53</i>	<i>0,007</i>	<i>94,33</i>	<i>41,7</i>
Mín	<i>16,27</i>	<i>5,88</i>	<i>14</i>	<i>7,41</i>	<i>8,2</i>	<i>9</i>	<i>0,3</i>	<i>0,0031</i>	<i>64,85</i>	<i>11,61</i>
Máx	<i>19,7</i>	<i>6,3</i>	<i>20,16</i>	<i>9,48</i>	<i>11,09</i>	<i>18,5</i>	<i>0,8</i>	<i>0,0092</i>	<i>124</i>	<i>84,43</i>
DP	<i>1,44</i>	<i>0,16</i>	<i>7,19</i>	<i>0,85</i>	<i>1,07</i>	<i>3,96</i>	<i>0,2</i>	<i>0,0025</i>	<i>38,19</i>	<i>28,02</i>
Verão										
1	17,51	5,02	15	2,95	13	10	0,55	0,0097	216,81	99,38
2	18,9	4,5	12	3,8	12,91	7,5	0,5	0,0081	191,11	51,7
3	16,7	4,86	14	4,65	9,62	9	0,5	0,0071	193,35	30,29
4	18,9	4,86	14,5	3,7	10,45	9	0,4	0,0061	195,58	28,52
5	18	4,75	13	4,1	11,33	8,5	0,6	0,01	194,47	13,13
Méd	<i>18</i>	<i>4,8</i>	<i>13,7</i>	<i>3,84</i>	<i>11,46</i>	<i>8,8</i>	<i>0,51</i>	<i>0,0082</i>	<i>198,86</i>	<i>44,6</i>
Mín	<i>16,7</i>	<i>4,5</i>	<i>12</i>	<i>2,95</i>	<i>9,62</i>	<i>7,5</i>	<i>0,4</i>	<i>0,0061</i>	<i>191,11</i>	<i>13,13</i>
Máx	<i>18,9</i>	<i>5,02</i>	<i>15</i>	<i>4,65</i>	<i>13</i>	<i>10</i>	<i>0,6</i>	<i>0,01</i>	<i>216,81</i>	<i>99,38</i>
DP	<i>0,94</i>	<i>0,19</i>	<i>1,2</i>	<i>0,61</i>	<i>1,49</i>	<i>0,9</i>	<i>0,07</i>	<i>0,0016</i>	<i>10,31</i>	<i>33,55</i>
Outono										
1	12,76	5,22	12	1,1	10,74	8	0,48	0,012	94,93	6,25
2	13,16	5,28	11	0,15	15,73	7	0,18	0,01	67,01	10,91
3	13,21	4,87	12	1,13	13	8	0,77	0,009	11,16	4,51
4	15,09	5,65	8,66	2,5	14,08	6	0,36	0,011	125,96	11,16
5	13,35	5,16	11,33	6,36	17,15	7,33	1,37	0,011	129,06	34,42
Méd	<i>13,51</i>	<i>5,23</i>	<i>11</i>	<i>2,24</i>	<i>14,14</i>	<i>7,26</i>	<i>0,63</i>	<i>0,0106</i>	<i>85,62</i>	<i>13,45</i>
Mín	<i>12,76</i>	<i>4,87</i>	<i>8,66</i>	<i>0,15</i>	<i>10,74</i>	<i>6</i>	<i>0,18</i>	<i>0,009</i>	<i>11,16</i>	<i>4,51</i>
Máx	<i>15,09</i>	<i>5,65</i>	<i>12</i>	<i>6,36</i>	<i>17,15</i>	<i>8</i>	<i>1,37</i>	<i>0,012</i>	<i>129,06</i>	<i>34,42</i>
DP	<i>0,9</i>	<i>0,27</i>	<i>1,37</i>	<i>2,44</i>	<i>2,47</i>	<i>0,82</i>	<i>0,46</i>	<i>0,0011</i>	<i>48,71</i>	<i>12,07</i>
VM	-	6 - 9	-	100	≥ 5	500	3,7 - 2	0,1	-	5

Ponto 1 - nascente, Ponto 2 – agricultura, Ponto 3 – campos, Ponto 4 – pastagens e campos, Ponto 5 – silvicultura. Méd – média; Mín – mínimo; Máx – máximo; DP – desvio padrão; VR – valor recomendado pela legislação; N - 3,7 para pH ≤ 7,5 e 2 para pH 7,5 < 8 (BRASIL, 2005). Fonte: autora (2020).

Como visto nas Tabelas 8 e 6, as variações na temperatura da água ocorreram em função das variações de temperatura de ar ao longo do dia e das estações do ano, como no estudo de Santos et al. (2018). As variações de temperatura nos corpos d'água naturais fazem parte do regime climático e apresentam variações sazonais e diurnas, de acordo com estudos de Sá Filho (2010), e estão associadas com as estações do ano conforme Bucci et al. (2015), estratificação vertical, latitude, altitude, vazão e profundidade (CETESB, 2009).

O pH variou de 4,5 a 8, e conforme Resolução 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) recomenda-se 6 a 9. Os valores mais baixos foram no verão e outono ($\text{pH} < 6$). Conforme Piratoba et al. (2017) o pH é influenciado pela precipitação pluviométrica, e no período menos chuvoso os valores de pH são mais baixos que em época de chuva.

A CE variou de 11 a $37\mu\text{S cm}^{-1}$. Considerando que mede as concentrações de poluentes dissolvidos na água e que valores acima de $100\mu\text{S cm}^{-1}$ podem traduzir um ambiente impactado pelo homem (CETESB, 2013), indicando-se que os resultados ficaram bem abaixo desse valor. De acordo com Von Sperling (2007), as águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a $100\mu\text{S cm}^{-1}$.

Os resultados de SDT encontrados, de 6 a 24 mg L^{-1} , estão bem abaixo do limite indicando não haver presença de alterações nesse fator que altere as características da água a não ser as próprias características do ambiente natural.

Os maiores valores para CE e SDT foram no ponto 2/inverno, sendo este influenciado pela área de agricultura e campo cultivado presente no entorno da área estando mais exposto ao aumento de sólidos que são carreados para o Rio Chopim. Os valores de CE e SDT tiveram relação entre si, revelando que são diretamente proporcionais e cumulativos de acordo com o autores Araújo e Oliveira (2013), Esteves (2011) e Ribeiro et al. (2016).

A Turb ficou abaixo dos valores máximos permitidos (Tabela 8), segundo Resolução 357/05 do CONAMA e na primavera foram os maiores valores encontrados ($7,4 - 9,4\text{ NTU}$) correlacionado com maior precipitação acumulada, aumentando a presença de partículas em suspensão carreados para água pelo escoamento superficial, alterando o grau de turbidez. No estudo de Ribeiro et al. (2016) o transporte de material sólido no Ribeirão Anicuns (Goiânia – GO), ficou evidenciado nos resultados de turbidez, apresentando essa variação com tendência a aumentar na época chuvosa.

As concentrações de N e P não apresentaram valores acima do permitido para águas doces Classe II (Tabela 8), indicando que não haver alguma interferência pontual de poluição nos pontos de amostragem.

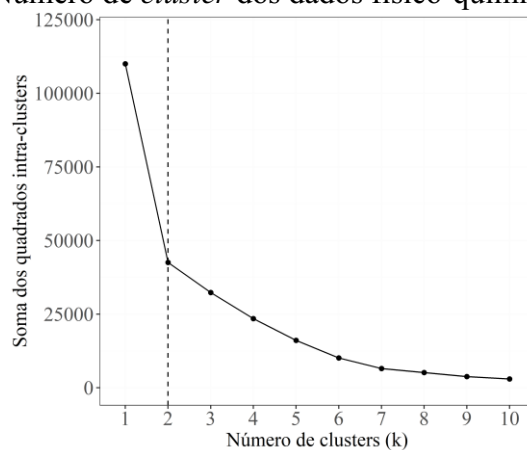
O indicativo da presença de matéria orgânica na água é dado pelos parâmetros DBO₅ e DQO, que variou de 4,6 a 99,38 mg L⁻¹ e 3,4 a 216,8 mgL⁻¹, respectivamente.

A DBO₅ ficou acima do limite da legislação, 5 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005), em quase todos os pontos e estações exceto para o ponto 3 no outono. Os locais de amostragem são influenciados por área agrícola com a presença de animais o que pode estar contribuindo para aumentar a matéria orgânica da água, mas não a ponto de comprometer o OD presente na água.

Mesmo a DBO₅ permanecendo elevada, os valores de OD não foram comprometidos. Na visita *in loco* observou-se que o turbilhonamento da água é bem característico no trecho do Rio Chopim analisado, o que favorece o aumento da reaeração da água. Isso corrobora com as informações obtidas no estudo de Santos et al. (2018) do Arroio Cancela - Tamandaí em Santa Maria, RS. Girardi et al. (2016) relatam que o aumento na concentração de OD pode ser atribuído ao aumento da turbulência no fluxo do rio. Além disso, o OD pode estar diretamente ligado as características do rio, ambiente lótico com corredeira decorrente da geomorfologia local e relevo (LIMA, 2013; LIMA, 2015; LIMA; PONTELLI, 2013; PAISANI; PONTELLI; CALEGARI, 2012).

Para análise de agrupamento, utilizou-se o método de “elbow” ou cotovelo para determinar o número ótimo de agrupamentos, Figura 4. A linha tracejada está posicionada sobre o número de *cluster* que acumula a maior importância sobre a variabilidade dos dados. Este ponto refere-se ao momento do gráfico em que a variabilidade é drasticamente reduzida, ou seja, incorporar mais componentes não traz vantagens a análise.

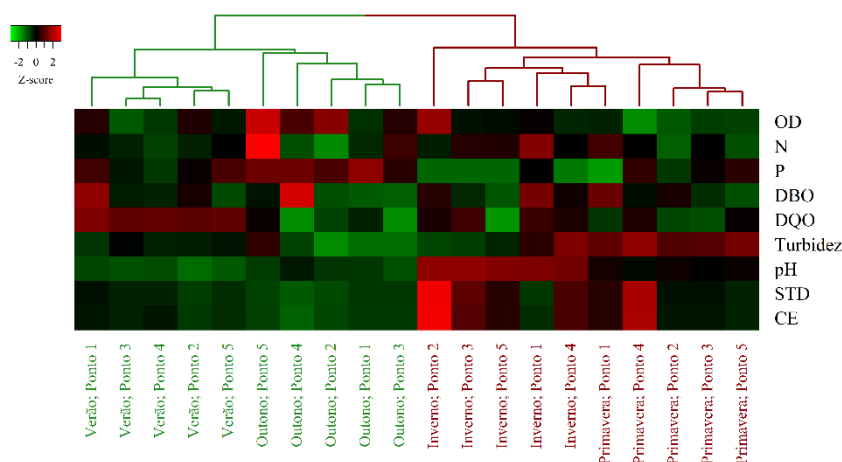
Figura 4-Número de *cluster* dos dados físico-químicos da água



Fonte: autora (2020)

O mapa de calor (*heatmap*) juntamente com o dendrograma, representado na Figura 5, demonstra a relação das amostras com as variáveis, baseado no agrupamento hierárquico de Ward e distância Euclidiana, resultou em 2 agrupamentos das amostras bioquímicas da água, separados por cores. As cores frias (verde) representam baixos valores da variável para a respectiva amostra quando comparada à média da variável (preto). As cores quentes (vermelho) representam altos valores para a respectiva amostra.

Figura 5-*Heatmap* e dendrograma dos resultados físico-químicos da água



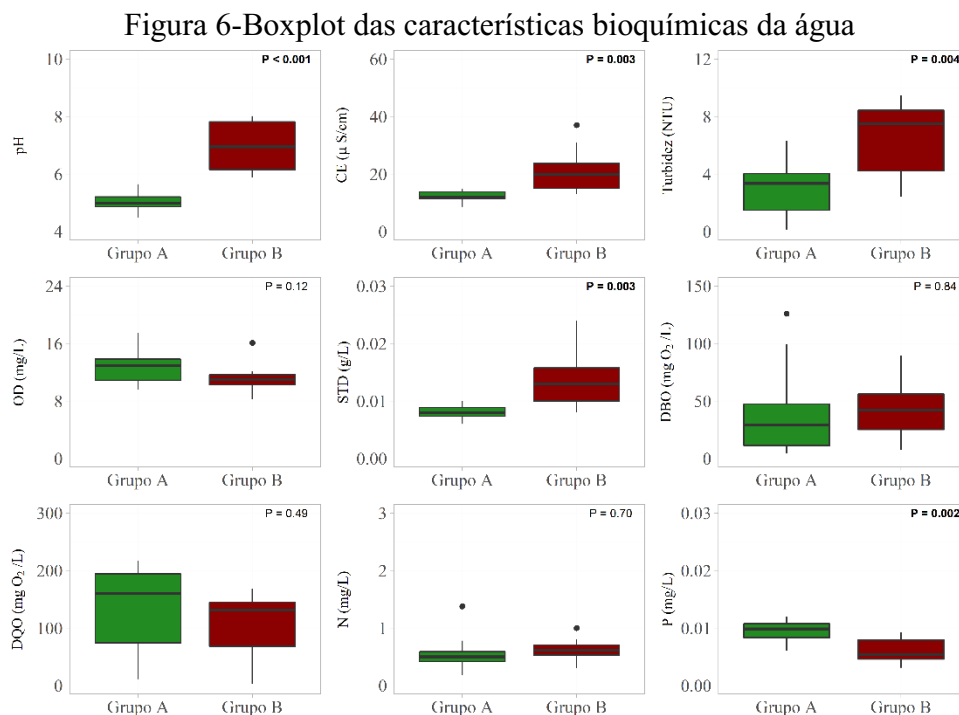
Pto – ponto; OD – oxigênio dissolvido; N – nitrogênio; P – fósforo; DBO – demanda bioquímica de oxigênio; DQO – demanda química de oxigênio; pH – potencial hidrogeniônico; STD – sólidos dissolvidos totais; CE – condutividade elétrica. Fonte: Autora (2020)

Na análise de agrupamento não foram incluídas as observações de temperatura (ar e água) e precipitação pluviométrica, pois essas informações não apresentam independência em relação a estação do ano, ou seja, são características da estação do ano. Além disso, as temperaturas e a precipitação pluviométrica não apresentam variabilidade em relação aos pontos de amostragem, apenas em relação a estação do ano.

Os agrupamentos formados foram semelhantes em relação as estações do ano, que separou o *cluster 1* verão/outono, e *cluster 2* inverno/primavera. Dessa forma, as variáveis são mais similares em relação ao período do ano das coletas, ou seja, variação temporal. O ponto 2/Inverno obteve *scores* bem altos (vermelho) em relação as variáveis CE e STD. O ponto 5/Outono apresentou elevado score em relação ao N, que foi o mais alto em relação à média.

Foi utilizado o teste F da análise de variância (ANOVA) para observar dentro de cada variável, se há diferença entre os dois agrupamentos. Se $p < 0,05$, há diferença significativa considerando 5% de significância, e se $p > 0,05$, não há diferença

significativa pelo teste F. O teste foi realizado para cada variável estudada e os resultados apresentados na forma de *boxplot* contendo o valor p , que representa a distribuição dos dados para cada agrupamento formado. Testes de normalidade e homoscedasticidade de variâncias foram aplicadas antes da análise de variância, se os pressupostos não foram atendidos, os dados foram transformados por $\log(x)$. O valor p representa o resultado da comparação entre os agrupamentos (representados pelos Grupos A e B) pelo teste F para cada variável estudada, conforme observado na Figura 6.



Fonte: Autora (2020)

Analisando o *boxplot* referente as características bioquímicas da água foi possível analisar que o pH, CE, Turb, SDT e P tiveram as diferenças mais significativas entre os *clusters*, em relação as médias, amplitude dos dados e simetria dos dados.

Os parâmetros CE, OD, DBO₅ e N tiveram *outliers* representado por um ponto, sendo valores discrepantes.

A amplitude e a média dos dados para o pH, CE, Turb e SDT no *cluster* 2, Grupo B, é maior que no *cluster* 1, Grupo A, pois nesse *cluster* permaneceram os dados com os maiores valores obtidos nas estações inverno e primavera para esses parâmetros.

A distribuição dos dados de N ficaram bem parecidas entre os *clusters*, tanto a média quanto a amplitude dos dados, pois a concentração do nitrogênio não variou muito entre os pontos e estações.

Para OD, DQO, DBO₅ e N não houve diferença significativa entre os agrupamentos formados, pelo fato dos valores ficarem muito próximos entre os pontos e estações.

De maneira geral os dados foram separados em dois grupos por similaridade entre eles em função das estações do ano (variação temporal) que influenciaram nos resultados dos parâmetros.

5.2.1 Determinação da concentração de elementos traço na água

Neste item serão apresentados os resultados obtidos pela análise TXRF visando a identificação e quantificação dos elementos traço presentes nas amostras de água, sendo estes Na, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Pb, Sr, Ba e Pb. As concentração dos elementos traço na água para os cinco pontos de amostragem e nas quatro estações, bem como os valores máximos permitidos da Resolução nº 357/2005 do CONAMA seguem nas Tabelas 9, 10, 11 e 12.

Tabela 9-Concentração média dos metais na água e desvio padrão no Inverno

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Legislação
Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	VM (mg L ⁻¹)
Na	ND	11,98 ± 0,599	ND	ND	ND	NC
Al	0,955 ± 0,025	1,472 ± 0,074	ND	2,3 ± 0,1	ND	0,1
K	2,886 ± 0,525	1,061 ± 0,103	1,1 ± 0,3	3,8 ± 0,2	5 ± 0,1	NC
Ca	1,707 ± 0,445	1,94 ± 0,467	2 ± 0,7	3 ± 0,5	3 ± 0,2	NC
Ti	0,119 ± 0,013	0,098 ± 0,023	0,2 ± 0,1	0,12 ± 0,03	0,09 ± 0,02	NC
V	ND	ND	0,009 ± 0,0005	ND	ND	0,1
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
Mn	0,028 ± 0,004	0,022 ± 0,006	0,015 ± 0,004	0,021 ± 0,003	0,015 ± 0,001	0,1
Fe	1,272 ± 0,141	0,678 ± 0,063	1 ± 0,3	1,5 ± 0,5	0,56 ± 0,04	0,3
Ni	0,014 ± 0,001	0,014 ± 0,006	0,013 ± 0,0007	0,007 ± 0,0004	0,004 ± 0,002	0,025
Cu	0,025 ± 0,025	0,015 ± 0,004	0,016 ± 0,008	0,009 ± 0,004	0,021 ± 0,008	0,009
Zn	0,056 ± 0,055	0,036 ± 0,016	0,051 ± 0,058	0,04 ± 0,02	0,045 ± 0,016	0,18
Br	0,003 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,005 ± 0,001	0,008 ± 0	NC
Rb	0,011 ± 0,001	0,002 ± 0,002	0,003 ± 0,001	0,012 ± 0,001	0,015 ± 0,001	NC
Sr	0,013 ± 0,004	0,009 ± 0,001	0,01 ± 0,003	0,022 ± 0,002	0,022 ± 0,001	NC
Ba	0,021 ± 0,001	ND	ND	0,03 ± 0,0015	ND	0,7
Pb	0,007 ± 0,0004	0,003 ± 0,0002	0,003 ± 0,0002	0,003 ± 0,0002	0,003 ± 0,0002	0,01

ND – não detectado; VM – valor máximo permitido na legislação; NC – não contemplado (BRASIL, 2005). Fonte: autora (2020)

Tabela 10-Concentração média dos metais na água e desvio padrão na Primavera

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Legislação
Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	VM (mg L ⁻¹)
Na	19,7 ± 1,0	13,555 ± 0,678	12,7 ± 0,6	ND	ND	NC
Al	1,822 ± 0,091	ND	ND	1,0 ± 0,1	ND	0,1
K	1,433 ± 0,717	0,885 ± 0,027	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,1	NC
Ca	1,789 ± 0,356	1,516 ± 0,205	1,6 ± 0,2	1,3 ± 0,3	1,5 ± 0,1	NC
Ti	0,073 ± 0,023	0,079 ± 0,028	0,1 ± -	0,06 ± -	0,05 ± 0,03	NC
V	ND	ND	ND	ND	ND	0,1
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
Mn	0,082 ± 0,002	0,033 ± 0,008	0,016 ± 0,002	0,015 ± 0,006	0,016 ± 0,010	0,1
Fe	1,507 ± 0,088	0,899 ± 0,146	0,7 ± 0,1	0,73 ± 0,04	0,66 ± 0,03	0,3
Ni	ND	0,007 ± -	0,007 ± 0,0004	0,011 ± 0,0006	0,0065 ± 0,0021	0,025
Cu	0,025 ± 0,014	0,017 ± 0,006	0,020 ± 0,017	0,019 ± 0,019	0,013 ± 0,001	0,009
Zn	0,137 ± 0,087	0,023 ± 0,009	0,034 ± 0,028	0,06 ± 0,07	0,184 ± 0,233	0,18
Br	0,004 ± -	0,005 ± -	0,004 ± -	0,004 ± 0,001	0,0045 ± 0,0007	NC
Rb	0,002 ± -	0,002 ± -	0,002 ± -	0,003 ± 0,001	0,004 ± 0,001	NC
Sr	0,011 ± 0,001	0,009 ± 0,001	0,010 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,008 ± -	NC
Ba	ND	ND	ND	ND	ND	0,7
Pb	ND	0,0095 ± 0,0007	0,007 ± 0,0004	0,0070 ± 0,0004	0,003 ± 0,0002	0,01

ND – não detectado; VM – valor máximo permitido na legislação; NC – não contemplado (BRASIL, 2005). Fonte: autora (2020)

Tabela 11-Concentração média dos metais na água e desvio padrão no Verão

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Legislação
Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)	VM (mg L ⁻¹)
Na	1889,2 ± 94,5	10,625 ± 0,531	ND	16,5 ± 2,6	115,8 ± 110,4	NC
Al	29,62 ± 1,48	1,038 ± 0,052	ND	ND	13,7 ± 14,4	0,1
K	1,739 ± 1,232	0,851 ± 0,041	0,94 ± 0,039	1,06 ± 0,03	1,1 ± 0,1	NC
Ca	1,072 ± 0,146	0,936 ± 0,069	1,05 ± 0,04	1,8 ± 0,9	0,84 ± 0,02	NC
Ti	0,086 ± 0,008	0,081 ± 0,045	0,11 ± 0,061	0,062 ± 0,004	0,08 ± 0,01	NC
V	ND	ND	ND	ND	ND	0,1
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
Mn	0,012 ± 0,001	0,012 ± 0,002	0,014 ± 0,001	0,010 ± 0,001	ND	0,1
Fe	0,366 ± 0,143	0,799 ± 0,646	0,5 ± 0,11	0,38 ± 0,036	0,23 ± 0,15	0,3
Ni	ND	ND	ND	0,0040 ± 0,0002	0,007 ± 0,0004	0,025
Cu	0,041 ± 0,002	0,005 ± 0,0003	ND	0,006 ± 0,0003	0,007 ± 0,0004	0,009
Zn	0,013 ± 0,0007	0,022 ± 0,011	0,019 ± 0,010	0,04 ± 0,04	0,01 ± 0,0014	0,18
Br	0,003 ± 0,0002	0,004 ± 0	0,004 ± 0,001	0,005 ± 0,001	0,004 ± 0,0002	NC
Rb	0,002 ± 0,0001	0,003 ± 0	0,003 ± 0	0,003 ± 0,001	ND	NC
Sr	0,007 ± 0,0004	0,009 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,008 ± 0	ND	NC
Ba	0,020 ± 0,001	ND	ND	0,0340 ± 0,0017	ND	0,7
Pb	ND	0,002 ± 0,0001	0,002 ± 0,0001	0,004 ± 0,0002	ND	0,01

ND – não detectado; NC – não contemplado; VM – valor máximo permitido na legislação (BRASIL, 2005). Fonte: autora (2020)

Tabela 12-Concentração média dos metais na água e desvio padrão no Outono

Elemento	Ponto 1			Ponto 2			Ponto 3			Ponto 4			Ponto 5			Legislação
	Concentração (mg L ⁻¹)			Concentração (mg L ⁻¹)			Concentração (mg L ⁻¹)			Concentração (mg L ⁻¹)			Concentração (mg L ⁻¹)			VM (mg L ⁻¹)
Na	ND			ND			ND			ND			29,6 ± 3,1			NC
Al	ND			ND			ND			ND			ND			0,1
K	0,7	±	0,6	0,88	±	0,14	0,99	±	0,54	1,40	±	0,31	1,2	±	0,2	NC
Ca	1,1	±	0,6	0,8	±	0,2	0,98	±	0,39	1,0	±	0,3	0,85	±	0,03	NC
Ti	0,09	±	0,02	0,04	±	0,01	0,1	±	0,1	0,096	±	0,093	0,11	±	0,09	NC
V	ND			ND			ND			ND			ND			0,1
Cr	ND			ND			ND			ND			ND			0,05
Mn	ND			0,007	±	0,0004	ND			ND			ND			0,1
Fe	0,5	±	0,2	0,5	±	0,1	0,5	±	0,2	0,484	±	0,093	0,7	±	0,3	0,3
Ni	ND			ND			ND			ND			ND			0,025
Cu	ND			ND			ND			ND			ND			0,009
Zn	0,0240	±	0,0012	0,02	±	0,01	0,03	±	0,02	0,02	±	0,01	0,013	±	0,003	0,18
Br	0,0060	±	0,0003	0,004	±	0,001	0,0050	±	0,0014	0,003	±	0	0,0070	±	0,0004	NC
Rb	ND			0,003	±	0	0,0030	±	0,0002	0,004	±	0,001	ND			NC
Sr	ND			0,005	±	0,001	0,01	±	0,001	0,006	±	0,001	ND			NC
Ba	0,072	±	0,0036	ND			0,046	±	0,002	0,025	±	0,0013	0,52	±	0,002	0,7
Pb	ND			ND			ND			ND			ND			0,01

ND – não detectado; NC – não contemplado; VM – valor máximo permitido na legislação (BRASIL, 2005). Fonte: autora (2020)

Com relação as concentrações de elementos traço encontradas na água os elementos alumínio (Al), cobre (Cu) e ferro (Fe) apresentaram valores superiores aos estabelecidos na legislação em praticamente todos os pontos e estações (BRASIL, 2005).

No verão, foram observados menos pontos contaminados e menor a concentração dessas espécies químicas que estão acima do permitido pela legislação (pontos 1, 2 e 5 para Al; ponto 1 para Cu; pontos 1, 2, 3 e 4 para Fe), o que pode estar relacionado com menores índices de precipitação pluviométrica.

De acordo com Lima e Santos (2013) a presença dos metais Al e Fe acima dos valores máximos permitidos pela legislação brasileira nas amostras de água em local sob influência agrícola pode estar relacionada ao carreamento de partículas do solo que contém esses metais aderidos aos minerais que o constitui, principalmente argilominerais. No entanto também podem ser oriundos dos agroquímicos utilizados na agricultura.

Conforme publicado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo do Paraná (SBCS/NEPAR, 2017) os teores de Al no solo foram classificados como muito alto, relacionado pelo fato dos solos da região serem resultados de intemperismo de um tectossilicato de caráter ácido, e o Al ser um dos principais elementos na estrutura cristalina desse mineral.

Em quantidades elevadas, o elemento cobre pode causar intoxicações e valores superiores a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ podem conferir sabor desagradável à água (CETESB, 2013). O cobre é encontrado naturalmente em rochas, na água, no solo e é um micronutriente importante para os organismos vivos. Entretanto, em altas concentrações na água, o Cu pode se tornar tóxico, principalmente para plantas aquáticas (NAGAJYOTI et al., 2010).

O Zn no ponto 5/primavera ficou no limite da legislação ($0,18 \text{ mgL}^{-1}$). Elevadas concentrações de Zn podem ser atribuídas à sua ampla utilização em fertilizantes nas áreas agrícolas (BEZERRA et al., 2018).

Alguns elementos químicos, não referenciados na legislação, tiveram concentrações elevadas como o sódio, que não foi detectado em todas as amostras e estações, no entanto quando esteve presente foram em elevadas concentrações. Isso se justifica, conforme Lucas et al. (2014) pelo fato do sódio ser um dos elementos mais abundantes na terra e é solúvel em água, por isso toda água natural contém sódio. Ele pode introduzir-se nos corpos d'água por fontes naturais, como a geologia local, lixiviação das rochas, ou antrópica através de efluentes domésticos, industriais ou agricultura pelo uso de fertilizantes (CETESB, 2012; VON SPERLING, 2007). A

sazonalidade e a localização dos pontos de amostragem também pode influenciar na concentração do sódio na água (CETESB, 2012; ESTEVES, 2011).

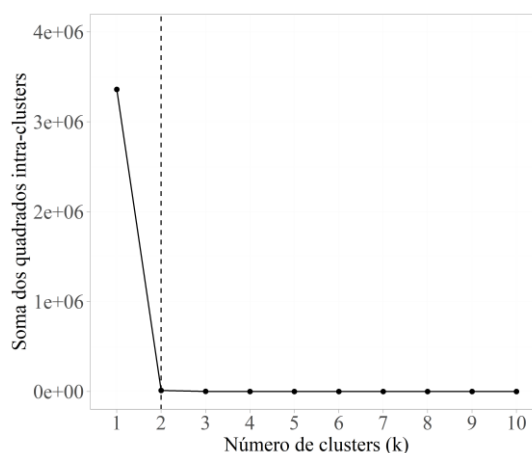
Geologicamente o Planalto de Palmas (PR) é constituído por rochas da Formação Serra Geral (NARDY et al., 2002; MINEROPAR, 2006) e constitui-se predominantemente, por rochas ácidas (mais de 65% de SiO_2) do tipo riolito e riodacito. A composição química média das rochas ácidas é de 70,24% de SiO_2 , 0,78 de TiO_2 , 12,12% de Al_2O_3 , 5,43% de Fe_2O_3 , 0,09% de MnO , 1,9 de CaO , 2,67% de Na_2O , 4,8% de K_2O , 0,21% de P_2O_5 (NARDY et al., 2008).

A isso pode-se justificar a presença, mesmo que pouca, na água das espécies químicas como Fe, Ti, Mn, Ca, Na, K e Al. Esses valores pouco expressivos de elementos traço podem refletir a pequena disponibilidade química das espécies metálicas na água. A disponibilidade de elementos-traço é fortemente influenciada pelas concentrações da matéria orgânica dissolvida formando complexos que se precipitam junto ao sedimento (ESTEVES; GUARIENTO, 2011).

O Ca é um nutriente essencial de grande importância em sistemas hídricos, pois influencia na ciclagem de elementos como fosfatos, comumente encontram-se sobre duas formas principais: bicarbonato e carbonato de cálcio (ESTEVES, 2011).

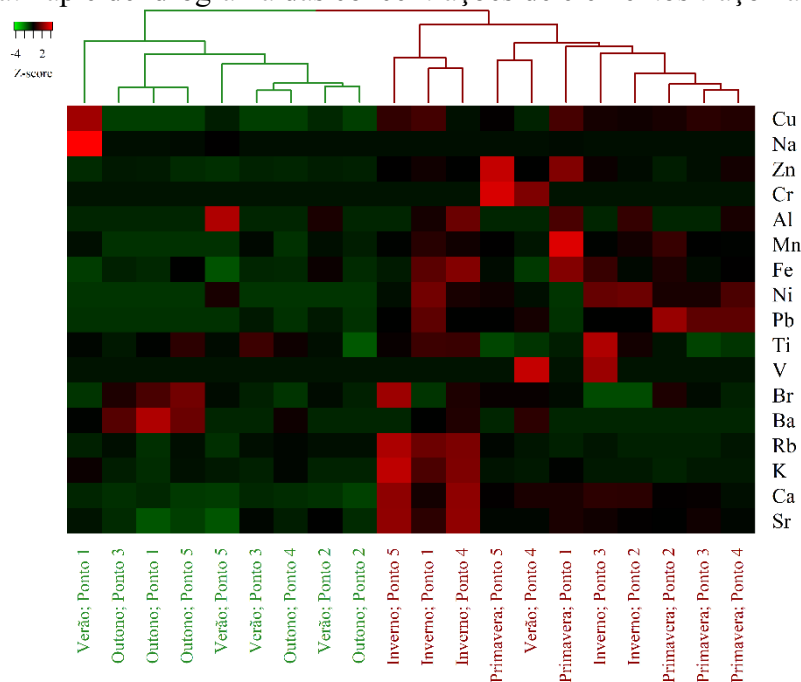
Os dados de concentração de metais nas amostras de água foram reorganizados e submetidos aos mesmos testes anteriores, onde definiu-se o número de agrupamentos (Figura 7) e o dendrograma com mapa de calor dos dados de concentração dos metais na água também apresentou dois agrupamentos, Figura 8.

Figura 7-Número de cluster para concentração de elementos traço na água



Fonte: autora (2020)

Figura 8-Heatmap e dendrograma das concentrações de elementos traço na água



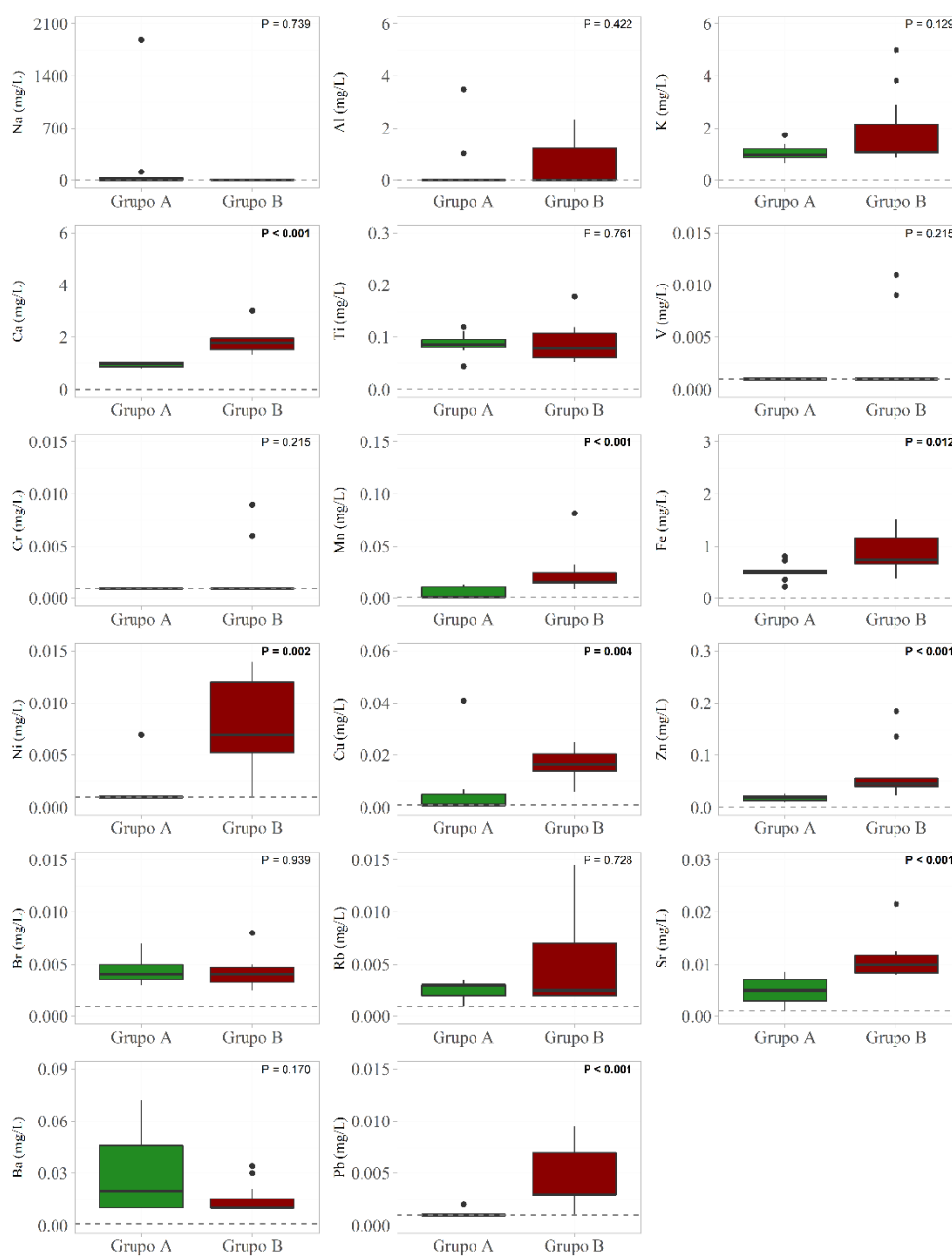
Fonte: autora (2020)

Conforme a Figura 8, o método definiu dois *clusters* para boa representatividade do conjunto de dados, e na Figura 10 observa-se que foram definidos por semelhança das estações, o *cluster 1* verão/outono e o *cluster 2* inverno/primavera. Destacam-se os *scores* altos para os metais Mn no ponto 1 e Cr no ponto 5, ambos na primavera e no *cluster 2*, considerados os metais mais tóxicos para os seres vivos. Pode-se perceber que no *cluster 2* estão os *scores* com os valores maiores.

Para comparar se os dois agrupamentos são iguais, escolheu-se trabalhar com teste não paramétrico pelo método de Mann–Whitney U, pelo fato de 70% das variáveis não apresentaram normalidade mesmo após a transformação dos dados e a diferença de observações dentro de cada grupo pode afetar o *p*-valor da análise de variância comprometendo a interpretação. Se o $p < 0,05$, há diferença significativa com nível de significância de 5%, se o $p > 0,05$ não há diferença significativa pelo teste F.

Na Figura 9 os resultados estão apresentados na forma de *boxplot* contendo *P*-valor referindo-se ao resultado da comparação entre os agrupamentos (representados pelos Grupos A e B). A linha tracejada é o limite mínimo de detecção do equipamento.

Figura 9-Boxplot da concentração de elementos traço nas amostras de água



Fonte: autora (2020)

Com os dados observados na Figura 9, é possível observar que as espécies químicas Na, V e Cr não tiveram observações pois a maioria dos valores de concentração determinados estiveram abaixo do limite de detecção do equipamento.

Para os elementos Al, Cu e Fe os quais as concentrações ficaram acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira, o Al esteve presente apenas no *cluster 2* (Grupo B), para o elemento Fe a maior variabilidade de dados foi no *cluster 2* (Grupo B)

e a diferença foi significativa entre os dois *clusters*, e no caso do Cu, novamente foi observada diferença significativa entre os *clusters* formados, sendo a maior variabilidade de dados do *cluster* B. Para os elementos Ni, Mn e Zn também o *cluster* 2 (Grupo B) teve maior amplitude de dados e maior média, ou seja, o *cluster* B formou-se com elementos de maior concentração na água e considerados de maior preocupação ambiental, conforme Fernandes - Santos et al. (2018) e Fu e Wang (2011).

No estudo de Souza (2013) os dados do *boxplot* dos metais na água das nascentes do Igarapé, Bacia do São Raimundo em Manaus, mostraram grande diferença na amplitude dos valores o que sugere uma variação considerável no grau de contaminação por alguns metais ao longo dos períodos estudados.

Como visto nos resultados, os parâmetros físico-químicos das águas do Rio Chopim foram comparadas com Classe II considerando que, mesmo dentro da UC elas estão sendo alteradas, possivelmente por existir ação antrópica que interfere diretamente na qualidade e no enquadramento pretendido de Classe especial, conforme definido na legislação.

5.2.2 Determinação da concentração de elementos traço no sedimento

Foi realizada a identificação e quantificação de elementos traço em amostras do sedimento deste Rio, sendo os resultados obtidos descritos para os elementos Na, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Pb, Sr, Ba e Pb. As concentrações dos elementos traço no sedimento para cinco pontos de amostragem nas quatro estações foram comparados com os valores dos níveis máximos permitidos de acordo com a Resolução nº 454/2012 do CONAMA, seguem nas Tabelas 13, 14, 15 e 16.

Tabela 13-Concentração média de elementos traço no sedimento e desvio padrão no Inverno

	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Legislação
Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)		Concentração (mg kg ⁻¹)		Concentração (mg kg ⁻¹)		Concentração (mg kg ⁻¹)		Concentração (mg kg ⁻¹)		Mín/Máx (mg kg ⁻¹)
Na	34149,8	± 423,1	39393,6	± 1145,1	45128,4	± 8196,5	55904,9	± 9426,4	63517,8	± 1795,3	NC
Al	47576,6	± 4673,9	49404,7	± 1427,8	85420,2	± 2482,0	69050,6	± 2468,2	48070,9	± 841,5	NC
K	2589,3	± 113,1	1718,9	± 63,6	1912,4	± 107,5	2021,9	± 58,6	2820,8	± 34,1	NC
Ca	976,5	± 25,4	2088,1	± 15,7	1396,8	± 156,9	1651,4	± 26,3	1525,7	± 40,5	NC
Ti	4889,1	± 565,6	6329,9	± 373,9	9807,8	± 1366,4	10169,9	± 981,5	5302,6	± 433,5	NC
V	16,8	± 2,9	43,6	± 4,1	59,8	± 22,5	103,1	± 8,2	67,2	± 5,5	NC
Cr	28,7	± 24,8	13,7	± 1,7	23,5	± 2,3	20,8	± 1,3	31,5	± 1,1	37,3/90
Mn	231,2	± 8,8	2545,1	± 23,0	1304,5	± 81,6	1950,0	± 35,6	980,3	± 9,0	NC
Fe	19722,5	± 1247,0	52761,8	± 322,1	76804,4	± 9194,6	71840,6	± 1951,1	70062,0	± 2104,7	NC
Ni	2,5	± 0,04	4,4	± 1,3	5,0	± 0,001	4,5	± 0,3	3,5	± 0,8	18 / 35,9
Cu	19,3	± 0,6	37,9	± 2,7	58,2	± 10,4	55,5	± 3,5	40,7	± 4,0	35,7 / 197
Zn	64,5	± 2,4	146,9	± 6,7	115,5	± 10,0	160,3	± 6,7	150,5	± 1,2	123 / 315
Br	13,3	± 0,4	22,0	± 0,8	14,9	± 1,0	11,0	± 0,1	22,3	± 0,4	NC
Rb	36,7	± 0,6	37,2	± 1,3	42,9	± 9,8	39,6	± 2,9	42,4	± 3,2	NC
Sr	38,0	± 1,4	39,8	± 0,2	43,1	± 3,7	33,4	± 0,4	30,8	± 0,3	NC
Ba	263,1	± 24,2	297,6	± 20,6	257,0	± 43,0	177,0	± 18,7	201,4	± 25,6	NC
Pb	44,7	± 1,9	94,4	± 1,9	153,7	± 39,1	121,9	± 10,0	116,5	± 6,9	35 / 91,3

Mín/Máx - Valores permitidos para a concentração do elemento de acordo com a Resolução 454/2012 do CONAMA para água doce nível I/II; NC – não contemplado.

Fonte: autora (2020)

Tabela 14-Concentração média de elementos traço no sedimento e desvio padrão na Primavera

	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Legislação
Elemento	Concentração (mgkg ⁻¹)		Concentração (mgkg ⁻¹)		Concentração (mgkg ⁻¹)		Concentração (mgkg ⁻¹)		Concentração (mgkg ⁻¹)		Mín/Máx
Na	23435,4	± 997,8	31573,7	± 1868,3	30739,8	± 3371,2	28373,0	± 1333,5	20365,1	± 2244,9	NC
Al	43268,9	± 1439,0	55890,2	± 758,2	56773,7	± 5338,3	32238,5	± 1311,1	89624,1	± 9826,1	NC
K	2644,5	± 71,2	1540,7	± 13,1	1760,8	± 41,5	1357,5	± 74,7	1568,5	± 203,1	NC
Ca	1007,9	± 32,6	687,8	± 22,7	1397,6	± 12,0	1160,0	± 50,6	763,1	± 16,8	NC
Ti	6277,6	± 172,4	6827,0	± 894,3	8102,8	± 783,5	6796,9	± 1068,8	10077,4	± 539,2	NC
V	12,7	± 9,2	36,3	± 0,1	72,9	± 0,3	70,8	± 14,4	83,7	± 1,6	NC
Cr	26,1	± 9,7	27,7	± 2,4	51,2	± 18,0	14,6	± 3,1	34,2	± 7,4	37,3/90
Mn	514,3	± 4,5	631,3	± 19,0	604,8	± 25,6	690,3	± 62,6	811,8	± 31,0	NC
Fe	61199,7	± 602,2	44049,5	± 2785,4	56615,9	± 2096,5	47450,4	± 6787,1	78689,4	± 7875,6	NC
Ni	11,6	± 12,2	4,5	± 0,008	4,5	± 0,5	4,7	± 0,4	4,6	± 0,7	18 / 35,9
Cu	37,9	± 2,4	32,9	± 1,7	35,6	± 0,4	30,0	± 0,8	56,6	± 6,0	35,7 / 197
Zn	123,0	± 0,2	91,4	± 0,4	87,2	± 1,8	114,3	± 5,8	117,9	± 7,9	123 / 315
Br	12,6	± 0,7	28,5	± 1,3	27,9	± 2,2	11,3	± 0,6	10,8	± 1,5	NC
Rb	59,4	± 1,7	38,6	± 5,8	48,2	± 0,5	35,7	± 3,6	53,4	± 8,0	NC
Sr	23,7	± 1,2	26,0	± 1,1	39,2	± 3,7	29,5	± 3,0	39,8	± 4,6	NC
Ba	322,7	± 54,3	267,5	± 35,7	218,6	± 59,5	154,3	± 1,4	232,9	± 34,1	NC
Pb	121,1	± 2,9	100,9	± 2,5	136,0	± 1,7	104,8	± 10,6	208,6	± 24,8	35 / 91,3

Mín/Máx - Valores permitidos para a concentração do elemento de acordo com a Resolução 454/2012 do CONAMA para água doce nível I/II; NC – não contemplado.

Fonte: autora (2020)

Tabela 15- Concentração média de elementos traço no sedimento e desvio padrão no Verão

Elemento	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Legislação
	Concentração (mg kg ⁻¹)		Concentração (mg kg ⁻¹)		Concentração (mg kg ⁻¹)		Concentração (mg kg ⁻¹)		Concentração (mg kg ⁻¹)		
Na	41121,4	± 9952,8	39702,2	± 15018,8	52100,9	± 14389,4	47970,2	± 2398,5	51950,4	± 1454,4	NC
Al	47002,4	± 1925,3	55784,5	± 101,0	63540,9	± 1548,5	44634,4	± 4196,0	75097,6	± 7432,1	NC
K	2588,1	± 66,3	1619,4	± 30,9	1610,9	± 203,6	2861,9	± 226,4	8672,2	± 484,2	NC
Ca	1588,4	± 53,3	1042,6	± 17,6	1448,5	± 107,9	1772,0	± 41,8	1034,3	± 23,3	NC
Ti	6610,8	± 4,5	7778,6	± 26,2	7562,9	± 1453,7	6465,1	± 697,5	8026,2	± 450	NC
V	111,4	± 8,8	132,2	± 3,1	114,0	± 18,1	139,2	± 26,8	94,2	± 13,3	NC
Cr	20,3	± 1,7	28,1	± 1,2	16,5	± 1,8	16,8	± 2,9	20,1	± 1,9	37,3/90
Mn	472,1	± 8,3	319,2	± 1,1	2395,5	± 240,6	2598,5	± 21,6	1284,8	± 58,8	NC
Fe	54693,7	± 1221,1	51015,6	± 566,4	61243,1	± 7616,5	48419,2	± 1712,7	70204,5	± 3648,8	NC
Ni	3,9	± 0,4	5,1	± 0,3	4,3	± 0,3	4,7	± 0,3	4,6	± 0,3	18 / 35,9
Cu	35,2	± 1,6	47,8	± 2,9	66,9	± 2,7	39,9	± 4,3	66,7	± 7,5	35,7 / 197
Zn	128,7	± 1,8	95,4	± 0,2	176,1	± 13,7	244,6	± 3,9	161,0	± 6,8	123 / 315
Br	13,3	± 0,5	23,8	± 0,5	7,3	± 0,9	15,8	± 0,4	3,0	± 0,4	NC
Rb	51,0	± 8,2	35,7	± 2,9	37,7	± 13,4	35,7	± 2,0	258,5	± 8,0	NC
Sr	32,5	± 2,8	27,3	± 1,7	29,7	± 2,5	32,8	± 2,0	17,0	± 0,7	NC
Ba	65,5	± 36,0	ND		63,8	± 4,2	26,1	± 7,8	158,2	± 3,3	NC
Pb	112,2	± 14,9	113,4	± 10,9	134,8	± 45,1	84,9	± 0,8	111,7	± 1,1	35 / 91,3

Mín/Máx - Valores permitidos para a concentração do elemento de acordo com a Resolução 454/2012 do CONAMA para água doce nível I/II; NC – não contemplado. ND – não detectado. Fonte: autora (2020)

Tabela 16-Concentração média de elementos traço no sedimento e desvio padrão no Outono

Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Legislação
	Concentração (mg kg ⁻¹)	Concentração (mg kg ⁻¹)	Concentração (mg kg ⁻¹)	Concentração (mg kg ⁻¹)	Concentração (mg kg ⁻¹)	Mín/Máx (mg kg ⁻¹)
Na	8593,0 ± 1606,9	9314,1 ± 2060,8	17812,1 ± 1988,5	17475,1 ± 911,8	7721,2 ± 386,1	NC
Al	75193,5 ± 1840,3	79320,9 ± 2345,9	80323,7 ± 1563,9	87194,2 ± 2659,8	98151,4 ± 5698,2	NC
K	1920,8 ± 65,5	1883,7 ± 25,7	2663,7 ± 209,3	1759,2 ± 19,7	8406,6 ± 689,7	NC
Ca	259,5 ± 7,7	1342,3 ± 270,2	1589,7 ± 26,8	1168,4 ± 43,2	1092,7 ± 47,9	NC
Ti	8863,3 ± 883,3	8049,7 ± 781,3	8938,9 ± 228,0	11081,2 ± 659,2	8373,3 ± 1219,2	NC
V	55,2 ± 23,0	91,0 ± 3,5	118,8 ± 1,8	142,4 ± 11,0	58,0 ± 11,8	NC
Cr	30,3 ± 3,2	32,2 ± 1,1	16,1 ± 6,1	24,3 ± 1,2	21,2 ± 1,6	37,3/90
Mn	329,9 ± 7,0	403,2 ± 12,4	3991,2 ± 36,8	2432,5 ± 38,8	1503,1 ± 212,8	NC
Fe	67467,6 ± 2496,7	53319,8 ± 2921,4	67348,5 ± 1761,4	74500,9 ± 2950,3	69406,0 ± 10386,4	NC
Ni	4,2 ± 0,6	4,2 ± 0,4	6,9 ± 0,2	5,5 ± 1,2	4,9 ± 1,3	18/35,9
Cu	41,1 ± 1,7	34,6 ± 2,1	39,0 ± 0,7	51,3 ± 5,9	49,7 ± 8,3	35,7/197
Zn	116,9 ± 1,3	87,7 ± 4,7	189,0 ± 4,2	175,7 ± 4,3	149,8 ± 18,6	123/315
Br	12,4 ± 0,7	21,1 ± 1,0	37,4 ± 11,4	16,3 ± 0,4	3,2 ± 0,3	NC
Rb	57,0 ± 1,3	45,7 ± 4,3	51,5 ± 0,7	50,9 ± 1,7	316,1 ± 36,0	NC
Sr	16,3 ± 1,7	33,4 ± 1,6	42,4 ± 2,5	29,5 ± 0,7	15,4 ± 1,6	NC
Ba	116,7 ± 67,6	117,6 ± 37,0	88,4 ± 38,9	79,1 ± 77,0	235,2 ± 14,1	NC
Pb	130,7 ± 2,4	108,7 ± 12,5	129,7 ± 0,2	161,4 ± 7,0	133,2 ± 35,9	35/91,3

Mín/Máx - Valores permitidos para a concentração do elemento de acordo com a Resolução 454/2012 do CONAMA para água doce nível I/II; NC – não contemplado.

Fonte: autora (2020)

Pode-se perceber nos resultados apresentados nas Tabelas (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16) que as concentrações de metais foram mais elevadas no sedimento quando comparadas com a água, o que corrobora com os outros estudos citados a seguir. Nos estudos realizados por Ferreira et al. (2010), Copaja et al. (2016) e Silva et al. (2017a), as maiores concentrações dos elementos traço estudados também foram identificadas no sedimento, considerando que estes elementos tendem a se depositar-se no sedimento (HORTELLANI et al. 2008; OLIVEIRA et al. 2011).

No presente estudo, dentre as espécies metálicas presentes no sedimento, o Pb apresentou-se acima dos valores de referência contidos na Resolução 454/12 do CONAMA (BRASIL, 2012) para água doce nível II em todos os pontos e estações do ano, indicando-se níveis desse elemento que podem causar efeitos adversos à biota. As concentrações do elemento Cobre ficaram acima do nível máximo indicado na legislação (BRASIL, 2012) em todas estações e na maioria dos pontos se avaliados os limites para água doce nível I. As concentrações para o elemento Zn, apresentaram-se acima do limite máximo estabelecido na legislação para água doce nível I (BRASIL, 2012), para a maioria dos pontos no inverno, verão e outono e no caso dos índices do elemento Cr, estes foram identificados acima do permitido, também para água doce nível I, no ponto 3/primavera, sendo estes valores em que já considera-se que possam ocorrer efeitos adversos à biota aquática.

As principais preocupações com a contaminação ambiental por metais tóxicos, como chumbo, cromo e zinco são os possíveis efeitos tóxicos, mutagênicos e cancerígenos sobre os seres humanos e outros seres vivos (SINGH et al., 2011; JAISHANKAR et al., 2014).

De forma geral, os níveis excedentes ao permitido pela legislação dos elementos Pb e Cr sugerem possível contaminação de origem antrópica. No caso do elemento Pb, este é fortemente retido pelo solo, no entanto, fatores como quantidade e tipo de matéria orgânica e o pH podem influir no seu transporte para as águas (AZEVEDO; CHASIN, 2003). Desse modo, as chuvas podem ter reduzido o pH da água e do solo, facilitando o seu transporte e aumentando a sua concentração na água e consequente deposição no sedimento.

No presente estudo, mesmo não tendo valores referenciados na legislação, alguns metais tiveram concentrações elevadas no sedimento: Na, Al, K, Ca, Ti, Fe e Mn. A concentração elevada de Mn no sedimento, podendo estar presente como resultado de

processos naturais envolvendo tanto a erosão como dissolução de minerais contendo Mn, por meio de reações de oxirredução na interface água - sedimento (ANTWEILER et al., 2012), podendo ainda ser decorrentes da variação de pH na água, onde esse metal precipita quando o pH é próximo de 7, aumentando a concentração do mesmo no sedimento (PAIVA et al., 2010).

Os metais Al e Fe estavam presentes em concentrações elevadas no sedimento, e em comum todas estações o ponto 5 foi o que indicou os índices mais elevado. E como já mencionado essas espécies químicas estão presentes nas rochas que constituem o solo do Planalto de Palmas, conseqüentemente irão compor o sedimento naturalmente, assim como na água, uma vez que esses elementos que são os principais componentes dos sedimentos (ALVES et al., 2010).

As concentrações dos elementos em quantidade mais significativa é agravada por fontes antrópicas. Uma das principais fontes de poluição por metais são as atividades agrícolas, considerando que os fertilizantes e agroquímicos possuem resíduos de metais em sua composição, como Pb, Al, Fe, Zn, Ni, Mn, Cr. Quando aplicados nas áreas agrícolas podem atingir o meio aquático através da infiltração da água da chuva, irrigação, percolação no solo e até o lençol freático. Em contato da coluna d'água os metais interagem com o sedimento por meio dos processos físicos e químicos e adsorvem no sedimento (MARTINS et al., 2017).

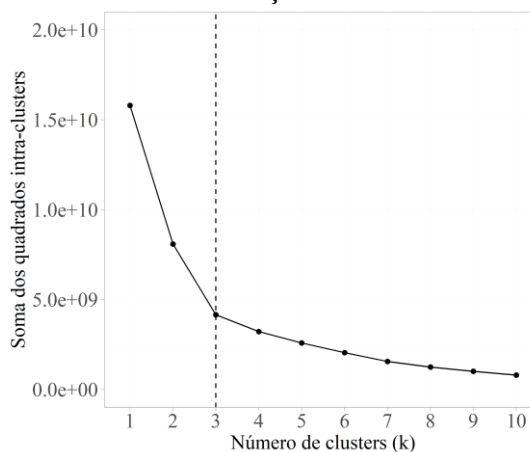
Dentre os fertilizantes que contêm metais pesados em sua composição, por exemplo, destacam-se os fosfatados com altas concentrações de Ni e Pb, sendo que os níveis de Ni em fertilizantes fosfatados encontram-se entre 7 e 38 mg kg⁻¹ e as concentrações de Pb podem variar de 7 a 225 mg kg⁻¹ (SANTOS; JESUS, 2014). Ademais, os elementos Ca e Mg estão presentes nos corretivos agrícolas; Mn, V e Zn em fertilizantes; e Cu, Mn e Zn nos adubos químicos (SILVA et al., 2017b; BEZERRA et al., 2018).

Mesmo sendo micronutrientes essenciais para os organismos vivos, o Cu e Zn apresentam alta toxicidade a flora e a fauna quando presentes em elevadas concentrações, podendo causar efeitos significativos no zooplâncton e anfíbios (BRANDÃO et al., 2011).

A análise de *cluster* por método hierárquico foi empregada para identificar grupos de amostras de acordo com as suas semelhanças e/ou diferenças, e no caso dos sedimentos para caracterizar grupos de acordo com a composição geoquímica (SIQUEIRA; APRILE,

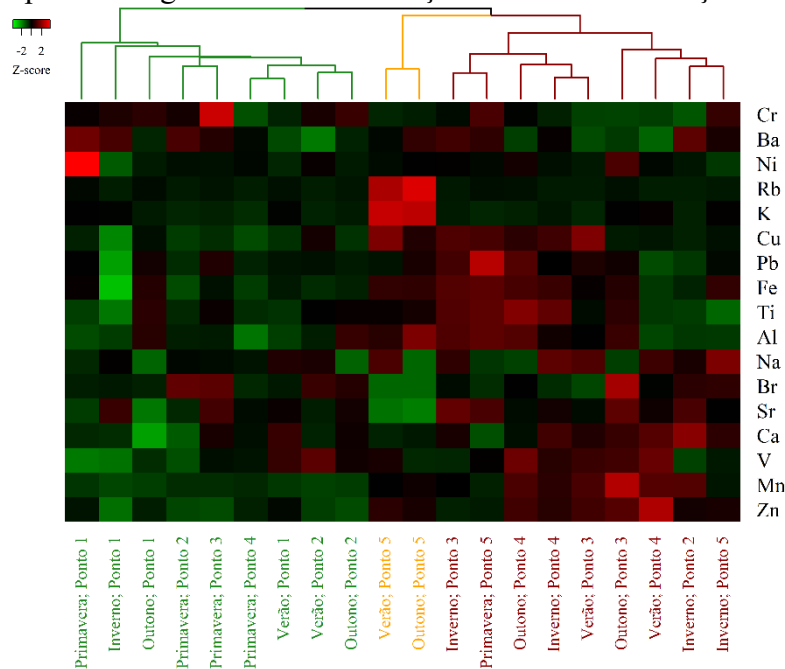
2013; HORTELLANI et al., 2013; SILVA et al., 2012a). Os métodos para essa análise da concentração de metais no sedimento seguiu os mesmos métodos utilizados na análise de elementos traços na água, definindo-se o número de *cluster* na Figura 10 e o dendrograma na Figura 11.

Figura 10- Número de cluster da concentração de elementos traço do sedimento



Fonte: autora (2020)

Figura 11-Heatmap e dendrograma das concentrações de elementos traços no sedimento



Fonte: autora (2020)

As amostras de sedimento dos cinco locais de amostragem do Rio Chopim foram agrupadas hierarquicamente em função de suas concentrações de espécies químicas (Figura 11). Os aglomerados geraram três grupos distintos por similaridade e sugerem

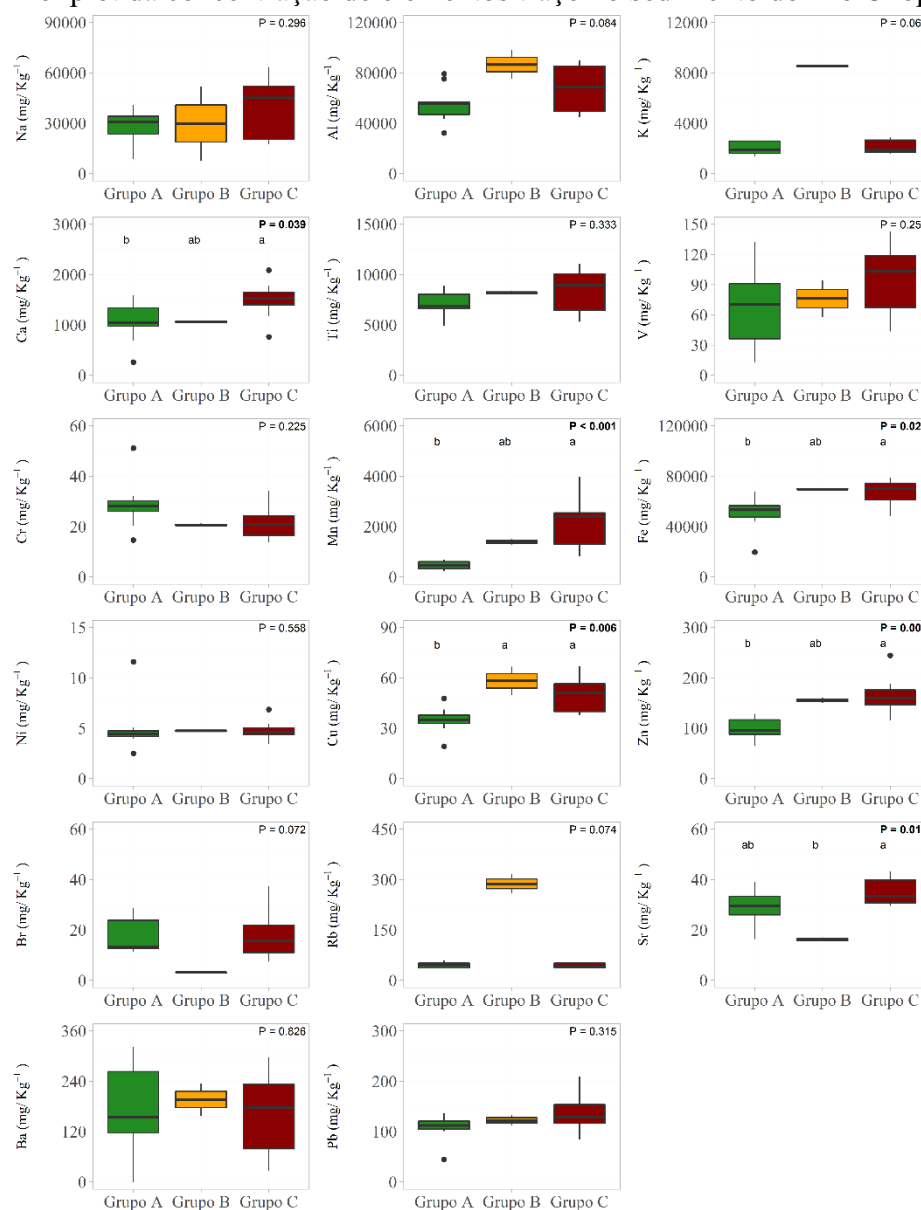
que as espécies químicas dentro de cada grupamento possuam características geoquímicas semelhantes.

O *cluster* 1, representado em verde, não tem presença de amostras dos pontos 5, o *cluster* 2 com representação em amarelo é o menor e contém as amostras do ponto 5 verão e inverno, que tiveram as concentrações mais elevadas dos elementos traço nessas estações e o *cluster* 3 (vermelho) não contém amostras do ponto 1, ou seja, a nascente de nenhuma estação.

No *cluster* 1 destacou-se os scores altos (vermelhos) para Zn no ponto 1 e Cr no ponto 3, ambos na primavera. Os níveis de Zn nesses pontos ficaram abaixo do limite estabelecido pela legislação (123 mg kg^{-1}) para água doce nível I, que é abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, isso quer dizer esses elementos estão presentes no ambiente mais não em quantidade que pode trazer efeitos que compromete a biota aquática.

Nestas análises, trabalharam-se com análises não paramétricas pelo fato de mais de 70% dos conjuntos de dados não atenderam os pressupostos da ANOVA mesmo após a transformação dos dados e a diferença de observações dentro de cada grupo afeta o p-valor da análise de variância pelos métodos paramétricos comprometendo a interpretação. Para verificar se há diferença entre os três agrupamentos (Grupos A, B e C) foi pelo método de Kruskal-Wallis. Se $p < 0,05$, há diferença significativa entre os grupos a um nível de significância de 5%, se $p > 0,05$ não há diferença significativa entre os grupos pelo teste. Após o teste de Kruskal-Wallis foi necessário um teste de comparações de múltiplas médias, o Teste de Dunn, para analisar quais grupos diferem entre si. O teste foi realizado para cada elemento traço, os resultados apresentados em forma de *boxplot* e o p valor refere-se ao resultado da comparação entre os agrupamentos, Figura 12.

Figura 12-Boxplot da concentração de elementos traço no sedimento do Rio Chopim



Fonte: autora (2020)

Analisando o *boxplot* para o elemento Ca houve diferença significativa entre Grupos ($p < 0,05$) e o *cluster* 1, Grupo A, é significativamente diferente do *cluster* 3, Grupo C. Para as concentrações de Mn, a diferença foi significativa entre os grupos e o *cluster* 1 (Grupo A) é significativamente diferente do *cluster* 3 (Grupo C). Para o elemento Fe houve diferença significativa entre os grupos, e o *cluster* 1 é significativamente diferente do *cluster* 3. No caso das concentrações de Cobre, verificou-se diferença foi significativa entre os 3 grupos, e os *clusters* 2 e 3 são significativamente diferentes do 1. Além disso,

para o elemento Zn observou-se diferença significativa entre os 3 *clusters* formados, e o *cluster* 1 é significativamente diferente do 3.

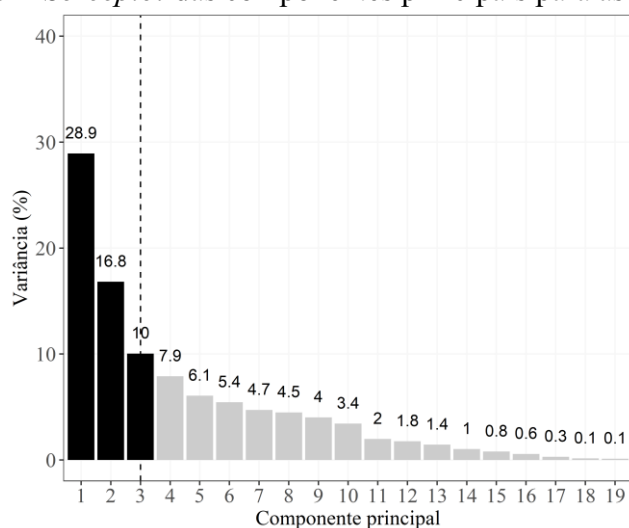
Na análise do *boxplot* do elemento Pb não foi significativa a diferença entre os *clusters*, as médias foram parecidas e a maior amplitude dos dados ficaram no *cluster* 3 com concentrações mais elevadas. As concentrações de Al e Cu foram maiores no *cluster* 2, grupo amarelo, e é o *boxplot* com a média mais alta, para ambos elementos. Isso significa que os metais no sedimento foram agrupados conforme a concentração (mg kg^{-1}), maior ou menor, ao longo dos pontos de amostragem.

5.3 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

Nesse capítulo serão apresentados os resultados da análise estatística multivariada pela análise de componentes principais para os parâmetros analisados na água e no sedimento e discussões.

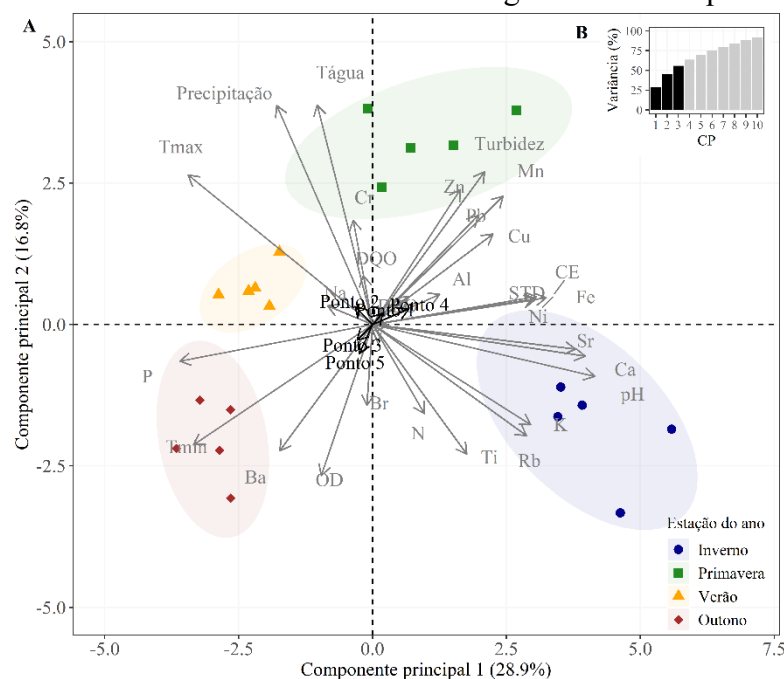
5.3.1 Análise de componentes principais da água

O *screeplot* apresenta a porcentagem da variância explicada por cada um dos componentes principais para definir o número de componentes principais que explique a variabilidade dos dados. Nesse caso, escolheu-se o método de “elbow” e concluiu-se que duas componentes principais seriam as mais importantes para as amostras da água, que respondem por 45,7% da variância total observada (Figura 13). A ACP tem como objetivo reduzir a dimensão dos dados, para entender a relação de todas estas variáveis da água e seu possível efeito sobre as amostras que foram coletadas em cinco pontos diferentes e em épocas distintas ao longo do ano (Figura 14).

Figura 13 - *Screeplot* das componentes principais para as amostras da água

Fonte: autora (2020)

Figura 14 - ACP referente as amostras de água do Rio Chopim



(A) Quatro épocas e cinco pontos de coleta; (B) Variância cumulativa explicada pelos componentes principais. Fonte: autora (2020)

As estações tiveram correlações quadráticas significativas nas componentes 1 e 2 ($R^2 = 0,94$ e $R^2 = 0,93$) respectivamente, o que sugere que a tendência das variáveis foram discriminadas pelas estações do ano, ou seja, maior interferência temporal do que espacial, justifica a dependência das variáveis físico - químicas da água em função das estações do ano.

As variáveis que apresentaram correlação significativa ($p < 0,05$) com a componente principal 1 (CP1) foram pH, STD, CE, turbidez, e os metais Fe, Ni, Mn, Pb, Cu, Sr, Ca, K e Rb. Justifica-se os STD e CE pois esses parâmetros são diretamente proporcionais e cumulativos (RIBEIRO et al., 2016).

Na componente principal 2 (CP2) foram significativas a temperatura da água e ar, precipitação, turbidez, Zn, Mn, OD e P. Na primavera a turbidez foi a mais elevada e a concentração dos metais Mn, Zn e Pb foram altas nesse período que coincide com a ocorrência de maior precipitação pluviométrica acumulada influenciando no conjunto formado. A correlação da concentração desses metais na água com a turbidez indica que esses metais podem estar sendo transportados no particulado fino em suspensão na água (MAGALHÃES et al., 2016).

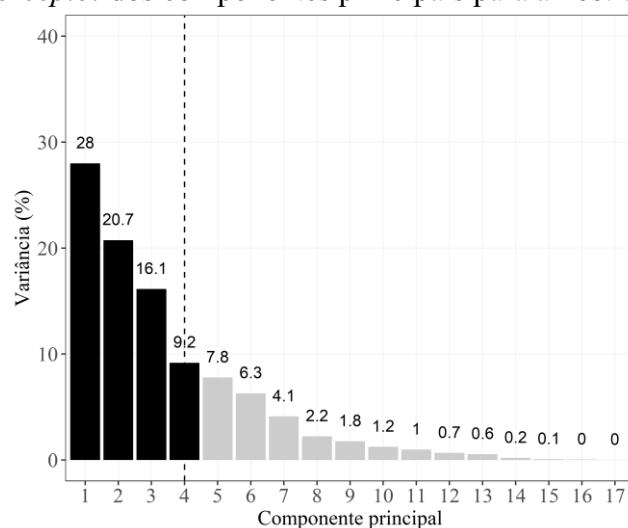
No inverno os valores de pH foram mais altos ($> 7,6$) junto dos elementos Sr, Ca, Ni, K e Rb que também foram mais elevados. Nessa estação as temperaturas da água e ar foram as mais baixas e ocorreu menor precipitação pluviométrica.

Pode-se verificar que as temperaturas do ar, da água e a precipitação pluviométrica foram correlacionadas negativamente com o pH. O que pode-se inferir que durante períodos de maiores volumes de chuva, os valores de pH podem diminuir pelo fato da água da chuva conter teores de ácidos orgânicos e outras substâncias que alteram os valores de pH da água (ARAÚJO, 2018), por isso da correlação ser negativa.

A turbidez, CE e STD foram correlacionados negativamente com o OD da água, significando que quando esses parâmetros tem sua concentração mais elevada na água o OD tende a diminuir (CETESB, 2016). No estudo de Malheiros et al. (2012) também encontrou correlação negativa entre OD e CE.

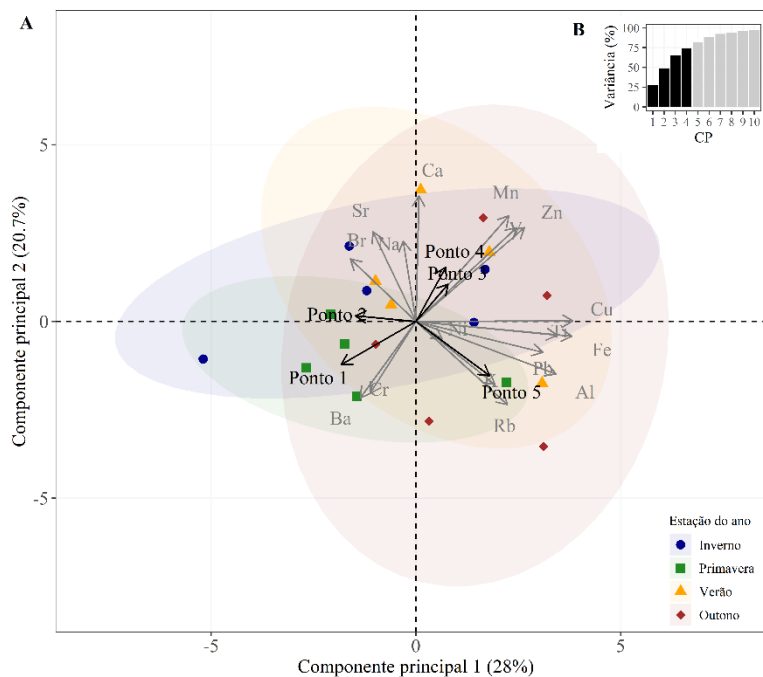
5.3.2 Análise de componentes principais do sedimento

Da mesma forma que foi feito para os dados da água, o *screeplot* das variáveis do sedimento apresenta a porcentagem da variância explicada por cada um dos componentes principais. Porém, neste caso foram utilizados apenas os dados de concentração dos elementos traço obtidos para os cinco pontos de coleta ao longo das quatro estações do ano, visto que foram os únicos parâmetros analisados para o sedimento. Logo, duas componentes principais seriam as mais importantes para as amostras nos sedimentos, que respondem por 48,7% da variância total, como pode ser observada na Figura 15, e a ACP formada na Figura 16.

Figura 15 - *Screeplot* dos componentes principais para amostras de sedimento

Fonte: autora (2020)

Figura 16 - ACP referente a coleta de amostras de sedimento do Rio Chopim



(A)quatro épocas e cinco pontos de coleta; (B)Variância cumulativa explicada pelos componentes principais. Fonte: autora (2020)

Como pode ser observado, há tendências dos elementos em relação aos pontos de coleta. Na ACP1 foram atribuídos os elementos Cu, Fe, Al, Pb, Rb, Zn, Mn com os pontos de amostragem. Na CP2 foram associados os elementos Ba, Mn, Cr, Ca, V, Na, Sr, Br. Dessa forma, tem-se na CP1 tem a presença dos metais que tiveram as concentrações mais altas nos sedimentos, com maiores cargas.

A CP1 explicou 28% da variância dos dados e descreve a matriz geoquímica representada principalmente pelo Cu, Pb e Zn de origem antrópica. A CP2 explicou

20,7% da variabilidade dos dados e descreve a matriz geoquímica representada pelos elementos metálicos de origem geoquímica natural (associado com os óxidos de Mn). Conforme Bezerra et al. (2018), isto demonstra que estes elementos têm o mesmo comportamento ou provêm da mesma fonte.

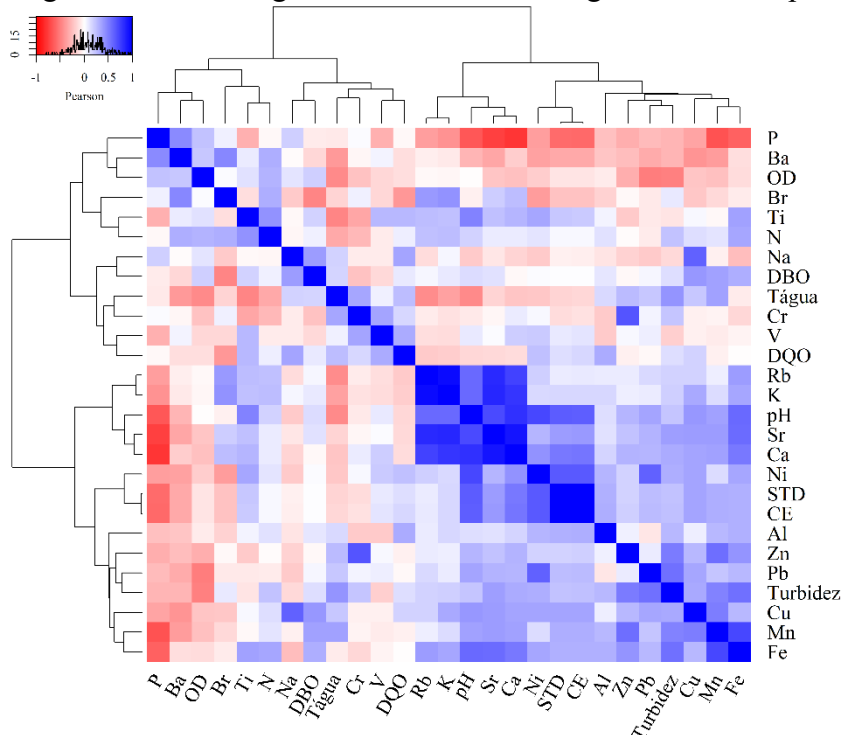
Os elementos Al, Fe, Pb, Rb, K são correlacionados positivamente entre si, o que significa que amostras de sedimento tendem a apresentar também alta concentração desses elementos, nesse caso associado ao ponto 5.

5.4 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO

A análise de correlação entre as variáveis foi realizada para entender o grau de associação das variáveis umas com as outras. Adicionalmente foram realizadas análises para agrupar os elementos de acordo com as características observadas e os resultados apresentados na forma de dendrograma e correlograma. Para os gráficos, foram utilizadas os mesmos pacotes descritos nos testes anteriormente, a correlação de Pearson e análise de agrupamento utilizando a distância euclidiana e o método Ward.

O gráfico na Figura 17, refere-se as variáveis físico-químicas avaliadas, incluindo as concentrações de elementos traço na água do Rio Chopim. As cores azul e vermelho representam correlações negativas e positivas entre as variáveis observadas, respectivamente, e as cores escuras indicam altos coeficientes de correlação, e as cores claras o inverso.

Figura 17 - Correlograma das variáveis na água do Rio Chopim

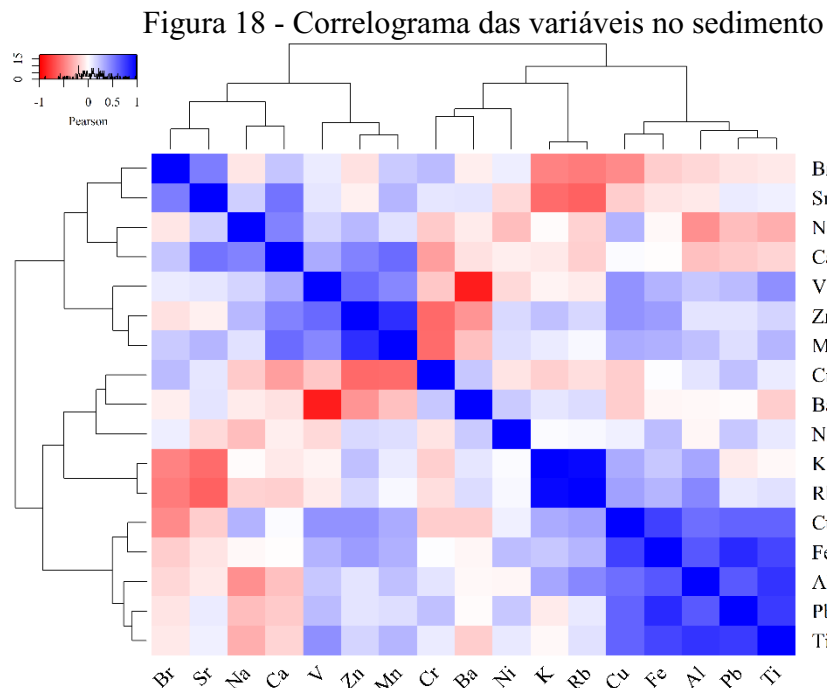


Fonte: autora (2020)

Como pode ser observado na Figura 17, as correlações entre as variáveis da água mais significativas foram entre Mn e Fe positiva ($r = 0,71$), que a concentração de um elemento aumenta à medida que a do outro elemento aumenta também. Quando presentes na água, óxidos de Mn e Fe estão presentes naturalmente no ambiente e associam-se com outros elementos (BEZERRA et al., 2018). Para STD e CE a correlação apresentou-se positiva ($r = 0,99$), já mencionada a correlação entre eles (RIBEIRO et al., 2016; ARAÚJO; OLIVEIRA, 2013; ESTEVES, 2011).

Para os elementos Cr e Zn a correlação foi positiva ($r = 0,66$), os elementos Rb e K ($r = 0,95$), entre o pH e Ca ($r = 0,8$), o pH e Sr ($r = 0,7$) e o pH com Ni ($r = 0,71$) as correlações foram significativas, como já visto na componente principal das variáveis analisadas da água.

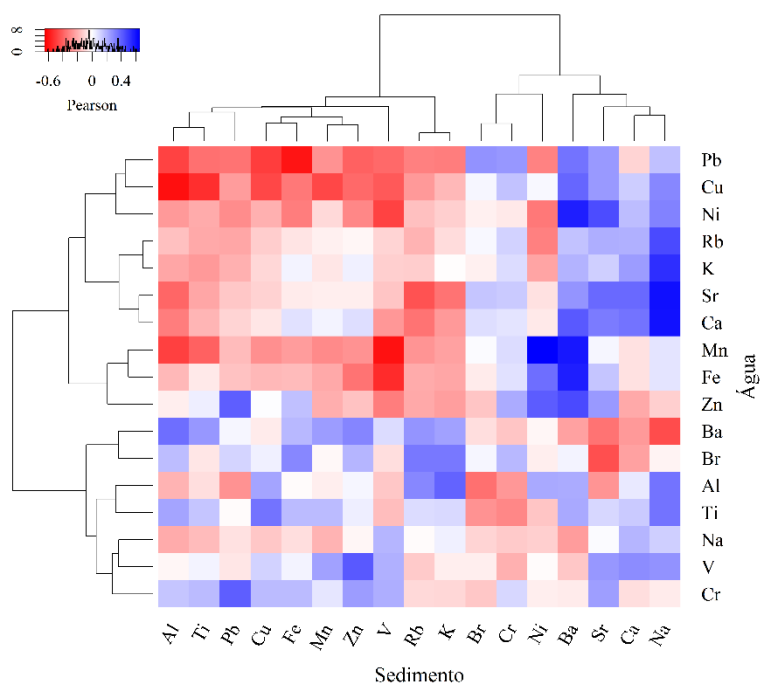
Para o sedimento, a análise foi realizada baseada nas concentrações de elementos traço nos sedimentos do Rio Chopim nas quatro campanhas e 5 pontos de amostragem, observado na Figura 18.



Percebe-se que foi forte e positiva a correlação entre os elementos Cu, Fe, Al, Pb e Ti ($r > 0,6$) pelo fato de serem os metais que tiveram as maiores concentrações no sedimento em praticamente todos os pontos e estações, aumentando a correlação entre eles. Os elementos Zn e Mn apresentaram correlação positiva ($r = 0,81$). Essa associação também ocorreu na análise dos componentes principais com a análise dos elementos traço no sedimento. Outra correlação significativa foi para os elementos V e Ba ($r = -0,88$), com característica negativa, pelo fato de quando a concentração de um elemento aumentou o outro diminuiu no sedimento.

A análise de associação entre a concentração de metais nos dois compartimentos é apresentada na Figura 19.

Figura 19 - Correlograma entre a concentração de elementos traço água e sedimento



Considerando os metais na água e metais no sedimento as correlações fortes foram: Cu e Al ($r = 0,6$) negativa; Pb e Fe ($r = 0,6$) negativa; Ni e Ba ($r = 0,56$) positiva; Mn e Ba ($r = 0,58$) positiva; Ca, Sr, K, Rb com Na ($r > 0,5$) positiva; Mn e Al ($r = 0,5$) negativa; Mn e Fe com Ba ($r > 0,5$) positiva; Mn e Fe com V ($r > 0,56$) negativa.

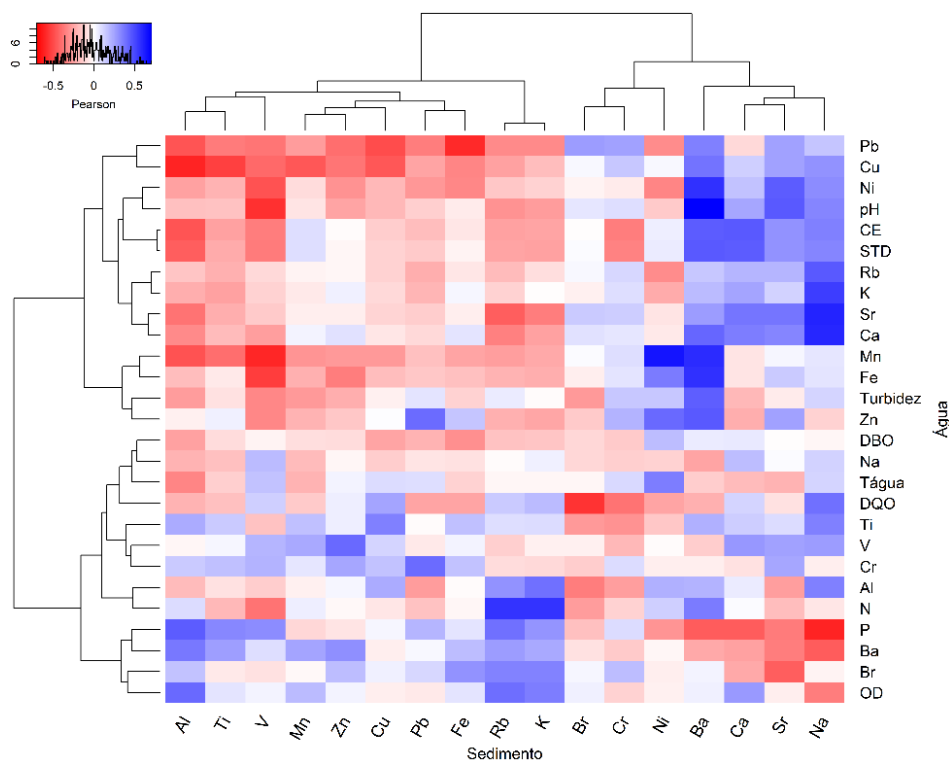
Correlação forte entre os metais é indicativo de origens semelhantes e o mesmo mecanismo de enriquecimento e ao controle da distribuição das espécies químicas nesses compartimentos (ALVES et al., 2010), além das características das bacias hidrográficas estudadas e a sazonalidade das coletas que podem influenciar o modo como os poluentes se correlacionam.

Nas correlações entre os dados físico-químicos da água, incluindo as concentrações dos elementos traço na água com os dados dos elementos traço no sedimento, Figura 20, percebeu-se a confirmação das mesmas correlações dos metais já encontrados entre as duas matrizes água e sedimento, o que leva a considerar que a erosão na área da bacia contribui para a elevada presença desses metais na água e sedimento (MAGALHÃES et al., 2016). Fontes semelhantes destes metais estão muitas vezes associadas a pesticidas e dejetos de criações de animais (SANTOS et al., 2013), o escoamento superficial e carreamento dos metais para os corpos d'água que leva a picos

de concentração de contaminantes após eventos de intensa precipitação pluviométrica (BIAN et al., 2011).

Como visto na Figura 20, não foi encontrada nenhuma correlação significativa dos elementos traço presentes no sedimento com os parâmetros físico – químicos determinados para a água.

Figura 20 - Correlograma entre variáveis da água e sedimento



Fonte: autora (2020)

Considerando que as águas de classe especial devem ser mantidas suas condições naturais, destinadas à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas em unidades de conservação de proteção integral (BRASL, 2005) os resultados apresentados mostram que as águas do Rio Chopim estão alteradas ao que deveria atender.

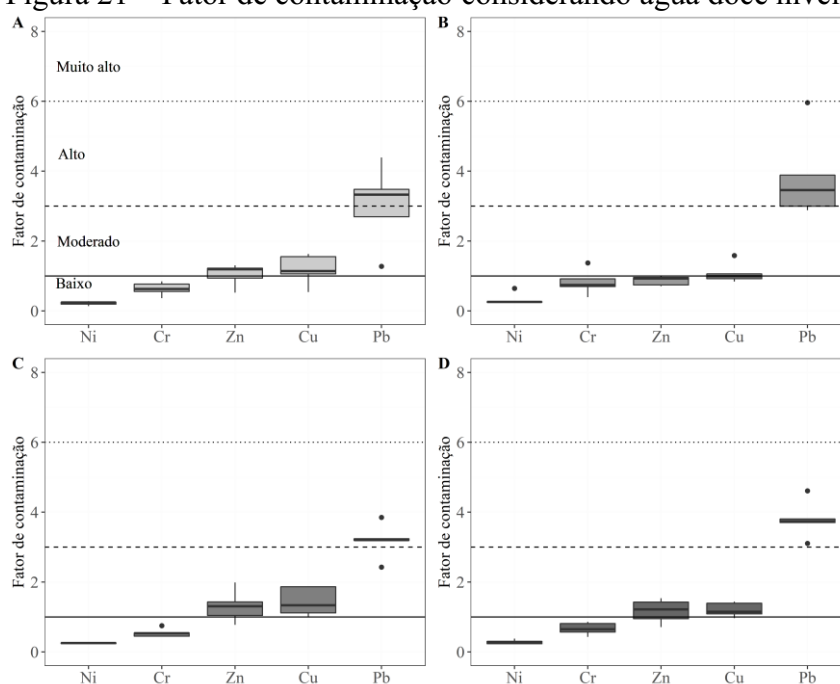
Nas bacias hidrográficas que as condições de qualidade dos corpos de água estejam em desacordo com os usos pretendidos, deverão ser estabelecido metas de melhoria da qualidade da água para efetivar o respectivo enquadramento (BRASIL, 2005) e atingir gradativamente os objetivos propostos ao longo do tempo.

5.5 ÍNDICES GEOQUÍMICOS

Para todos os cálculos, considerou-se valor base como sendo o valor limite da legislação para água doce Nível I e II, conforme Resolução nº 454/2012 do CONAMA, sendo avaliados apenas dados de concentração de elementos traço no sedimento. O nível I corresponde aos limites com menor probabilidade de efeitos adversos à biota e o nível II exprime o limite de valores máximos, que acima destes pode-se ter maiores chances de efeitos adversos à biota.

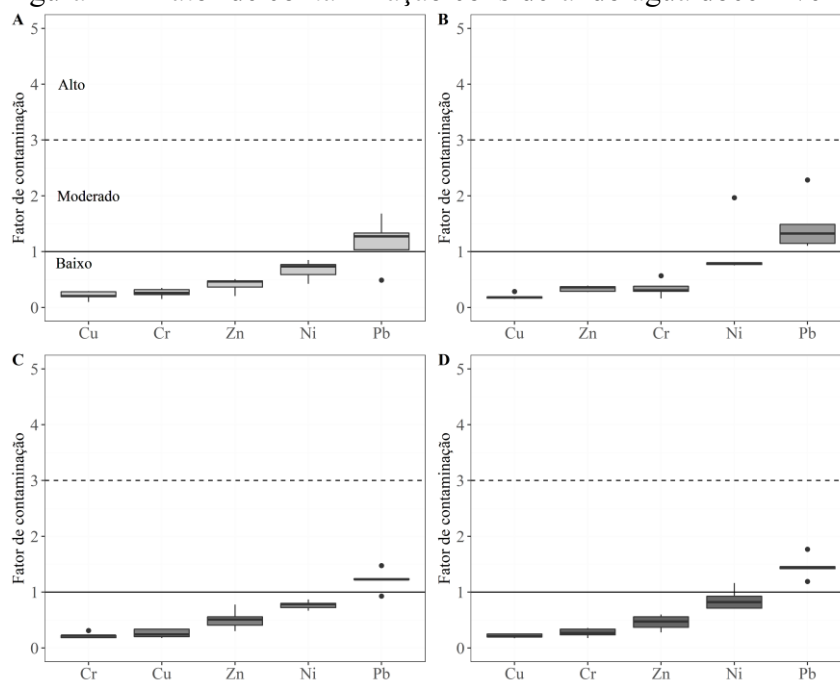
O fator de contaminação (FC) foi calculado para os metais citados na legislação com valor de referência, classificando-o em quatro níveis para monitorar a poluição sobre um período de tempo. Os metais foram reordenados do menos contaminado para o mais contaminado, em cada estação com os níveis de contaminação, conforme apresentado nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 – Fator de contaminação considerando água doce nível I



(A) Inverno (B) Primavera (C) Verão (D) Outono. Fonte: autora (2020)

Figura 22 - Fator de contaminação considerando água doce nível II

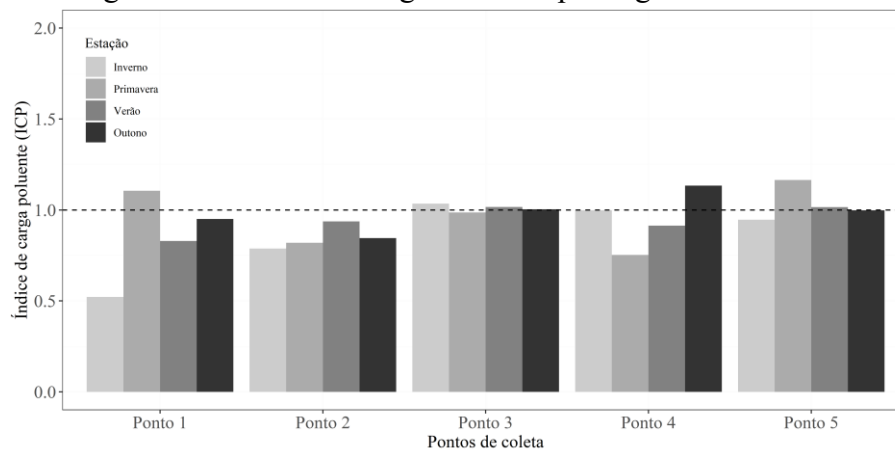


(A) Inverno (B) Primavera (C) Verão (D) Outono. Fonte: autora (2020)

Em relação a determinação do FC com base nos índices estipulados na legislação para nível I, ou seja, de menor probabilidade de efeitos adversos a biota, os elementos Ni e Cr mostraram baixo grau de contaminação em todas as estações. Os elementos Zn e Cu mostraram grau moderado. Na primavera o grau de contaminação foi baixo para os elementos Ni, Cr, Zn e Cu. Para o Pb, o FC apresentou grau alto em todas as estações. No nível II, o valor do FC para os elementos Cu, Cr, Zn e Ni apresentaram grau baixo em todas estações. O FC do Pb mostrou grau moderado de contaminação em todas estações. O FC do Pb indica enriquecimento do elemento no sedimento aumentando a probabilidade de efeitos adversos a biota.

O Índice de carga poluente (ICP) dos elementos traço avaliados nas amostras de sedimento foi calculado com base nos valores limites do Nível I e II da legislação, a linha tracejada considera que os valores de $ICP < 1$ indicam redução da poluição ao longo dos pontos de coleta e épocas, enquanto que valores de $ICP > 1$ indicam poluição progressiva. Na Figura 23 são apresentados os valores de ICP com base no Nível I.

Figura 23 - Índice de Carga Poluente para água doce Nível I

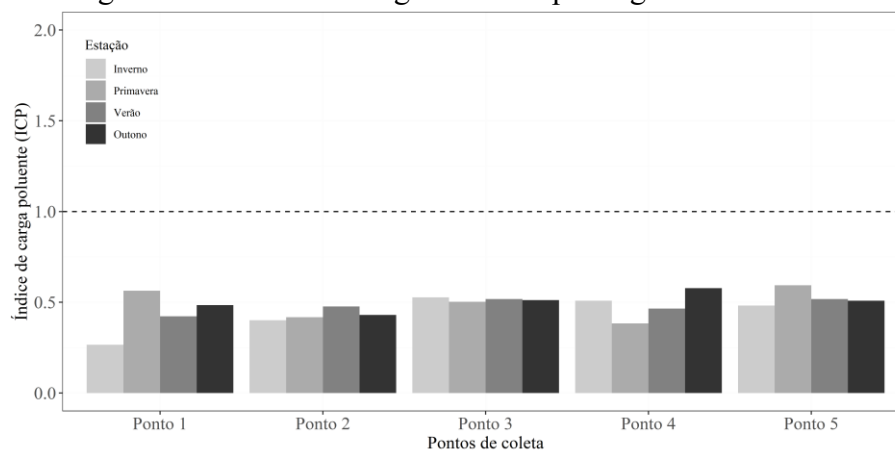


Fonte: autora (2020)

Considerando o nível I, de menor efeito adverso a biota, percebe-se uma progressão de poluição ao longo das estações. No geral os mais críticos são os pontos 3, 4 e 5 que indicam uma poluição progressiva mais acentuada. O ponto 1 e 5 na primavera apresentaram $ICP > 1$, visto que tiveram as concentrações dos elementos traço elevadas, podendo estar relacionado a maior precipitação pluviométrica da estação.

Na Figura 24, apresenta-se o ICP calculado, considerando o limite estabelecido na legislação para água doce Nível II da Resolução nº 454/12 do CONAMA. A linha tracejada considera que os valores de $ICP < 1$ indicam redução da poluição ao longo dos pontos de coleta e épocas, enquanto que valores de $ICP > 1$ indicam poluição progressiva.

Figura 24 - Índice de Carga Poluente para água doce Nível II



Fonte: autora (2020)

No nível II, os índices ficaram abaixo de 1 indicando uma redução da poluição ao longo dos pontos (percurso do rio) e das estações do ano, não comprometendo a biota aquática significativamente.

Outra análise da qualidade do sedimento foi a aplicação do índice de geoacumulação (I_{geo}) que estimou o grau de poluição pelos mesmos metais no sedimento em cada nível, representados nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 – I_{geo} dos metais Nível I

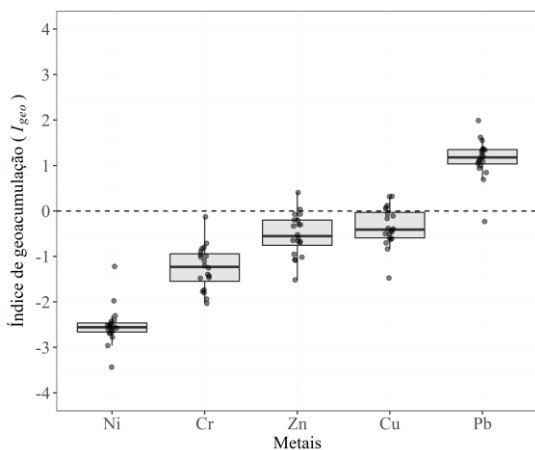
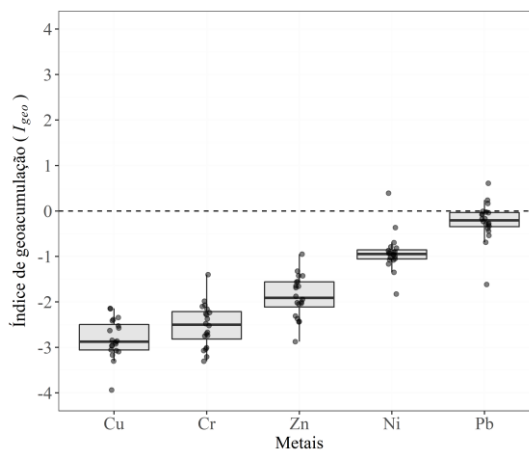


Figura 26 – I_{geo} dos metais Nível



Fonte: autora (2020)

Para o I_{geo} determinado com base no nível I definido pela legislação, o elemento Pb novamente destacou-se entre os outros metais. A média indicou grau de poluição moderado com *outliers* de valores extremos que excedem e indicam poluição moderada a fortemente poluído. Os I_{geo} para os elementos Cu e Zn ficaram abaixo do grau 0 indicando não poluído, no entanto existem *outliers* que excedem e indicam poluição moderada. Para os elementos Cr e Ni, os índices I_{geo} calculados ficaram no grau 0 (não poluído).

No caso do I_{geo} calculado a partir do limite definido na legislação para nível II, nenhum elemento ficou acima do grau 0, no entanto *outliers* dos elementos Pb e Ni indicaram grau 1 sendo uma classificação de indicação de grau não poluído a moderado.

O sistema de água doce no Brasil está sendo degradado e poderão ser perdidos se não forem protegidos de forma adequada. Por isso a importância de criar novas unidades de conservação em face da contínua expansão de atividades insustentáveis, da perda progressiva dos ecossistemas de água doce e da biodiversidade (OVERBECK et al., 2015; AZEVEDO-SANTOS et al., 2019). No entanto, essas novas áreas criadas também devem considerar os ambientes de água doce e a biodiversidade, porque estão sujeitas a uma variedade de distúrbios humanos (ALHO; SABINO, 2011; VITULE et al., 2015; GARCIA et al., 2017) e as áreas protegidas existentes não serão eficientes na proteção da biodiversidade diante dessas perturbações.

A criação de UCs no Brasil foi fortemente baseada na biota terrestre e nas ameaças a elas, ignorando as espécies e ecossistemas aquáticos (FAGUNDES et al., 2016; FREDERICO et al., 2018), no intuito de proteger a biodiversidade terrestre, principalmente a cobertura vegetal e florestas (OVERBECK et al., 2015).

Em relação ao meio aquático, na maioria das vezes as áreas protegidas abrangem um pequeno trecho de todo sistema fluvial. Esse cenário é contrastante com formação e origem das redes fluviais, sendo um macrossistema hierárquico dinâmico conectado que mantém a integridade ecológica (GRANT et al., 2007; MCCLUNEY et al., 2014). Até porque, as perturbações que acontecem em um ponto são propagadas ao longo de todo curso d'água, da montante até a jusante. Ou seja, ações antrópicas que ocorrem na bacia hidrográfica (poluição, pesca, mineração, represamento) podem alastrar-se por todo sistema fluvial e afetar outros locais tornando vulnerável (SAUNDERS et al., 2002). Áreas protegidas que cobrem apenas segmentos de um rio não podem garantir a integridade, heterogeneidade e dinamismo das redes fluviais (AZEVEDO-SANTOS et al., 2019) como acontece no trecho do Rio Chopim inserido no RVS Campos de Palmas.

Para evitar impactos e conflitos sociais, as políticas de conservação devem equilibrar a criação de áreas protegidas restritivas (proteção integral) e menos restritivas (uso sustentável). Proteger os rios é mais desafiador do que preservar áreas terrestres. A implementação de áreas protegidas totalmente restritivas levaria à desapropriação de terras e restrições de uso, causando impacto social (AZEVEDO-SANTOS et al., 2019).

A Unidade de Uso Sustentável parece mais apropriada para a maioria das bacias hidrográficas no Brasil. A pesca artesanal em sistemas fluviais tropicais, por exemplo, é uma atividade importante que tende a ser insubstituível, mas compatível com UCs menos restritivas. O manejo adequado de unidades de uso sustentável é necessário para combinar as atividades humanas com a proteção dos ambientes aquáticos e as funções ecológicas. Combinar diferentes categorias de UCs (mosaicos geográficos de UC) também é uma alternativa a ser considerada. Por exemplo, córregos de cabeceira podem ser protegidos por unidades de proteção integral, que abrangem as nascentes, enquanto importantes extensões a jusante podem ser protegidos por unidades de uso sustentável (AZEVEDO-SANTOS et al., 2019).

Todas as categorias de áreas protegidas criadas do SNUC poderiam ser estabelecidas para proteger a biodiversidade de água doce. Por exemplo, a categoria Refúgio de Vida Silvestre, poderia ser usada para preservar habitats críticos para espécies

migratórias (áreas de desova e berçário) e outras áreas com funções essenciais para espécies aquáticas (lagoas, lagos e várzeas) (AZEVEDO-SANTOS et al., 2019).

Talvez o que carece no RVS e poderia ser melhorado, baseado no que foi observado durante a realização da pesquisa, é uma estrutura de regulamentação; fiscalização; investimento financeiro para os órgãos gestores da UC, nesse caso o ICMBio; incentivos e apoio (financeiro e pessoal); educação ambiental com a população residente; maior envolvimento da comunidade; estudos, pesquisas e projetos acadêmicos envolvendo as Universidades; turismo ecológico como forma de divulgação da importância ecológica do local.

6 CONCLUSÕES

Os resultados físico – químicos da água comparados com a Resolução nº 357/05 do CONAMA para água doce Classe II, o Rio Chopim apresentou bons níveis de oxigenação e pouco estímulo à eutrofização, pelas concentrações baixas detectadas dos nutrientes fósforo e nitrogênio. Os valores de DBO₅ mostraram-se alterados diante do máximo permitido e algumas inconformidades com os metais alumínio, cobre e ferro para água doce Classe II.

No sedimento as concentrações dos metais foram superiores às encontradas na água, indicando o aspecto cumulativo de substâncias no sedimento. Os elementos cobre, chumbo e zinco apresentaram-se desconformes em relação aos níveis de referência da Resolução nº 454/2012 do CONAMA.

As análises estatísticas revelaram que as estações do ano influenciaram em alguns parâmetros da água analisados, principalmente em função da precipitação pluviométrica que altera o pH, turbidez, condutividade elétrica e sólidos dissolvidos totais.

As concentrações dos elementos traços no sedimento foram influenciadas pelos pontos de amostragem (variação espacial), possivelmente pelo uso do solo, com atividades como agricultura e áreas de pastagens que existem no RVS-CP diferenciando a origem natural e antrópica dos metais no ambiente.

Os índices geoquímicos do sedimento mostraram que o Pb é o maior contribuinte para poluição do sedimento e que existe uma poluição progressiva ao longo dos pontos de amostragem (variação espacial) e das estações do ano (variação temporal).

A determinação da concentração dos elementos pela técnica TXRF produziu informações consideráveis da água e sedimento do Rio Chopim, permitindo comparar com a legislação e associar os locais de amostragem em termos de semelhança e dissimilaridade.

Recomenda-se a continuidade dos estudos e do monitoramento da qualidade da água do Rio Chopim, para avaliar o grau de vulnerabilidade do Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas. Considerando que, quaisquer mudanças que venham a ocorrer em função de atividades antrópicas podem alterar as condições ambientais e favorecer ainda mais a disponibilidade dos metais para o sistema hídrico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASETH, J. et al. Chelation in metal intoxication--Principles and paradigms. *J Trace Elem Med Biol*, v. 31, p. 260-6, 2015.

AGRIZZI, D.V.; CECÍLIO, R.A.; ZANETTI, S.S.; GARCIA, G.O.; AMARAL, A.A., et al. Qualidade da água de nascentes do Assentamento Paraíso. *Eng Sanit Ambient*, v.23, n.3, p. 557-568; 2018.

AHMAD, J. U.; GONI, A. Heavy metal contamination in water, soil, and vegetables of the industrial areas in Dhaka, Bangladesh. *Environmental Monitoring Assessment*, v.166, p.347–357, 2010.

ALBERTINI, S.; CARMO, L.F.; FILHO, L.G.P. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. *Food Science and Technology*, v.27, n.1, p. 113 – 118; 2007.

ALHO, C. J.; SABINO, J. A conservation agenda for the Pantanal's biodiversity. *Brazilian Journal of Biology*, 71(Supplement 1), p. 327–335; 2011.

ALOV, N. V. Total reflection X-ray fluorescence analysis: Physical foundations and analytical application (A review). *Inorganic Materials*, v. 47(14), p. 1487- 1499, 2011.

ÁLVAREZ-VÁZQUEZ, M. A.; BENDICHO, C.; PREGO, R. Ultrasonic slurry sampling combined with total reflection X-ray spectrometry for multielemental analysis of coastal sediments in a ria system. *Microchemical Journal*, v. 112, p. 172-180, 2014.

ALVES, R.I.S.; TONANI, K.A.A.; NIKAIDO, M.; CARDOSO, O.O. et al. Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimentos do Córrego Monte Alegre e efluentes, Ribeirão Preto, SP, Brasil. *Ambiente & Água*, v. 5, n.3, p. 122 – 132, 2010.

ANDRADE, M.G. Elementos-traço As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn em latossolos e plantas de milho após treze aplicações anuais de lodo de esgoto. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 105 f. 2011.

ANTWEILER, R. C.; TAYLOR, H. E.; ALPERS, C. N. Distribution and geochemistry of selected trace elements in the Sacramento River near Keswick Reservoir. *Chemical Geology*, v.298-299, p. 70-78, 2012.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23 th. ed. Washington, D.C., 2017.

ARAÚJO, M. C. de; OLIVEIRA, M. B M. de. Monitoramento da qualidade das águas de um riacho da Universidade Federal de Pernambuco, Brasil. *Revista Ambiente & Água*, v. 8, n. 3, p. 247-257, 2013.

ARAÚJO, V.E.S. Análise de alguns parâmetros de qualidade da água na baía do Guajará em Belém-PA e os efeitos do regime pluviométrico e de marés. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais, Belém, 2018.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. Metais: gerenciamento da toxicidade. São Paulo, Editora Atheneu, 2003. 554p.

AZEVEDO-SANTOS, V.M.; FREDERICO, R.G.; FAGUNDES, C.K.; POMPEU, P.S. et al. Protected areas: A focus on Brazilian freshwater biodiversity. *Diversity and Distributions*, v. 25, p. 442–448; 2019.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 4ª ed – Bookman, 2011.

BARBOSA, J.E.L.; MEDEIROS, E.S.F.; BRASIL, J.; CORDEIRO, R.S.; CRISPIM, M.C.B. et al. Aquatic systems in semi-arid Brazil: limnology and management. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 24, n. 1, p.103-118, 2012.

- BELADEL, B., NEDJIMI, B., MANSOURI, A., BENAMAR, M. E. A. Trace elements determination in Algerian wheat by instrumental neutron activation analysis (INAA). *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, v. 293, p. 497–501, 2012.
- BELLUTA, I.; ALMEIDA, A.A.; COELHO, J.C.; NASCIMENTO, A.B.; SILVA, A.M.M. Avaliação temporal e espacial no córrego do cintra (Botucatu-SP) frente aos defensivos agrícolas e parâmetros físico-químicos de qualidade da água – Um estudo de caso. *Energia na Agricultura*, v.25, n.2, p. 57 – 73; 2010.
- BEM, J.S.; GIACOMIN, N.M.R.; WAISMANN, M. Utilização da técnica da análise de *clusters* ao emprego da indústria criativa entre 2000 e 2010: estudo da Região do Consinos, RS. *INTERAÇÕES*, Campo Grande, v. 16, n. 1, p. 27-41, 2015.
- BERMEJO, J. S., BELTRÁN, R., & ARIZA, J. G. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel River (Southwest Spain). *Environment international*, 29(1), p. 69-77; 2003.
- BERNARD, E.; PENNA, L. A. O.; ARAÚJO, E. Downgrading, downsizing, degazettement, and reclassification of protected areas in Brazil. *Conservation Biology*, v. 28(4), p. 939-950; 2014.
- BEZERRA, J.M.; BATISTA, R.O.; SILVA, P.C.M. Caracterização do processo de poluição dos sedimentos do rio Apodi-Mossoró no trecho urbano de Mossoró-RN. *Soc. Nat.*, v.30, n.3, p.108-126, 2018.
- BI, E. G.; MONETTE, F.; GASPERI, J. Analysis of the influence of rainfall variables on urban effluents concentrations and fluxes in wet weather. *Journal Of Hydrology*, v. 523, 2015, pp.320-332.
- BIAN, B.; CHENG, X.-J.; LI, L. Investigation of urban water quality using simulated rainfall in a medium size city of China. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 183, p. 217-229, 2011.
- BORGES, M.J.; GALBIATTI, J.A.; FERRAUDO, A.S. Monitoramento da qualidade hídrica e eficiência de interceptores de esgotos em cursos d'água urbanos da Bacia Hidrográfica do Córrego Jaboticabal. *Rev. Brasileira de Recursos Hídricos*, v.8, n.2, p.161-171, 2003.
- BOURAIE, M. M.; BARBARY, A. A.; YEHA, M. M.; MOTAWEA, A. E. Heavy metal concentrations in surface river water and bed sediments at Nile Delta in Egypt, *Suo. Research notes*, v. 61 n 1, p. 1-12; 2010.
- BRANCO, S.M. *Hidrologia Aplicada à Engenharia Sanitária*. 3. ed. São Paulo: CETESB, 1986.
- BRANDÃO, F.P.; MARQUES, S.; RODRIGUES, S.; SANTOS, B.; TRAVASSO, R.; VENÂNCIO, C.; PEREIRA, R.; SANTALIESTRA, M.O.; SOARES, A.M.V.M.; GONÇALVES, F.; LOPES, I. Influência da temperatura na toxicidade de cobre em girinos de rã verde *Pelophylax perezii*. *Captar Ciência e Ambiente para Todos*, v. 3, n.1, p. 66-77. 2011.
- BRANDELERO, S.M.; MIQUELLUTI, D.J.; CAMPOS, M.L.; DORS, P. Monitoramento de água e sedimento no Rio Palmeiras, Bacia Hidrográfica do Tubarão (SC), Brasil. *Eng Sanit Ambient*, v.22, n.1, p. 203-212, 2017.
- BRASIL. Lei nº 9.985, de Julho de 2000. Regulamenta o art. 225, § 1º, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza (SNUC) e dá outras providências. Presidência da República. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9985.htm>. Acesso em: Dez. 2018.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: Set. 2018.
- BRASIL. Decreto Presidencial não numerado de 03 de abril de 2006. Cria o Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas, no Estado do Paraná, e dá outras providências. *Diário Oficial da União República*

Federativa do Brasil, Brasília, DF, 04 abr. 2006. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2006/Dnn/Dnn10807.htm> Acesso em 20 set. 2019.

BRASIL. Portaria Nº 2914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em: Dez. 2018.

BRASIL, 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de Maio de 2011 do CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

BRASIL, 2012. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 454 de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acesso em: Dez. 2019.

BRAZIER, M. W., WEDD, A. G. E COLLINS, S. J. Antioxidant and Metal Chelation-Based Therapies in the Treatment of Prion Disease. *Antioxidants (Basel)*, v. 3 (2), pp. 288-308, 2014.

BRO, R.; SMILDE, A.K. Principal Component Analysis. *Anal. Methods*, v. 6, p. 2812 – 2831; 2014.

BRONDI S.H.G.; MACEDO A.N.; VICENTE G.H.L.; NOGUEIRA A.R.A. Evaluation of the QuEChERS Method and Gas Chromatography– Mass Spectrometry for the Analysis Pesticide Residues in Water and Sediment. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*; v. 86, p.18–22; 2011.

BRUKER, 2011. S2 Picofox TXRF: Spectrometer for element analysis. User Manual. Berlin, p.118.

BRUZZONITI M.C.; CHECCINI L.; DE CARLO R.M.; ORLANDINI S.; RIVOIRA L.; DEL-BUBBA M. QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: a critical review. *Anal Bioanal Chem.*, v. 406, n. 17, p. 4089 – 4116; 2014.

BUCCI, M.M.H.S.; DELGADO, F.E.F.; SANTOS, C.S.; OLIVEIRA, L.F.C. Análise de metais, agrotóxicos, parâmetros físico-químicos e microbiológicos nas águas da Represa Dr. João Penido, Juiz de Fora, MG. *Rev. Ambient. Água*, v.10, n. 4, p. 804 – 824. 2015.

BUAH-KWOFIE A.; HUMPHRIES, M.S. The distribution of organochlorine pesticides in sediments from Simangaliso Wetland Park: ecological risks and implications for conservation in a biodiversity hotspot. *Environmental Pollution*, v.229, p.715–723; 2017.

CAPOANE, V.; TIECHER, T.; SCHAEFER, G.L.; ALVAREZ, J.W.R.; BURROW, R.A.; SANTOS, D.R. Avaliação da qualidade dos sedimentos de leito em uma bacia hidrográfica no Noroeste do Rio Grande do Sul. *Boletim Gaúcho de Geografia*, v. 43, n. 2, p. 202–223, 2016.

CARNEIRO, F.F.; RIGOTTO, R.M.; AUGUSTO, L.G.S.; FRIEDRICH K.; BÚRIGO, A.C. (org.). Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: EPSJV, São Paulo: Expressão Popular, 2015.

CATALDO, F. Multielement analysis of a municipal landfill leachate with total reflection X-ray fluorescence (TXRF). A comparison with ICP-OES analytical results. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 293, n. 1, p. 119-126, 2012.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas de Amostragem. São Paulo, p. 44. 2009.

_____. Águas superficiais: variáveis de qualidade de água. São Paulo, 2012.

_____. IQA: Índice de qualidade das águas. São Paulo, 2013.

_____. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas. Série Relatórios. 1ª ed. 2016.

CHAKRABORTY, P. RAMTEKE, D.; CHAKRABORTY, S.; NATH, B.N. Changes in Metal Contamination Levels in Estuarine Sediments Around India – An assessment. *Marine Pollution Bulletin*. Índia, v. 78, p. 15-25, 2014.

CHERKASHINA, T. Y.; PANTEEVA, S. V.; PASHKOVA, G. V. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 99, p. 59-66, 2014.

COPAJA, S.V.; NUÑEZ, V.R.; MUÑOZ, G.S.; GONZÁLEZ, G.L.; VILA, I.; VÉLIZ, D. Heavy metal concentrations in water and sediments from affluents and effluents of mediterranean chilean reservoirs. *Journal Chil. Chem. Soc.*, 61. N.1, p. 2797 – 2804, 2016.

CORINGA, J.E.S.; PEZZA, L.; CORINGA, E.A.O.; WEBER, O.L.S. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. *Acta Amazonica*, v.46, n.2, p.161 – 174; 2016.

CRISPIM, D.L.; ISMAEL, L.L.; SOUSA, T.M.I.; GARRIDO, J.W.A.; QUEIROZ, M.M.F. Transporte e caracterização de sedimentos de fundo do Rio Piranhas em uma seção de controle próximo à sede do município de Pombal-PB. *Revista HOLOS*, v.3, p. 93 – 101, 2015.

CUI, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, K.; LIU, X.; ZHANG, H. Analyzing trophic transfer of heavy metals for food webs in the newly-formed wetlands of the Yellow River Delta, China. *Environmental Pollution*, v. 159, p.1297-1306, 2011.

DANIELSSON, A.; CATO, I.; CARMAN, R.; RAHM, L. 1999. Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat, *Applied Geochemistry*, v. 14, p. 689-706.

DE LA CALLE, I.; CABALEIRO, N.; ROMERO, V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.90, p. 23-54, 2013A.

DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Trace metals in riverbed sediments: an assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. *Journal of Environmental Management*, v. 91 (12), p. 2471-2477; 2010.

DIAGBOYA, P.N.; OLU-OWOLABI, B.I.; ADEBOWALE, K.O. Effects of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils. *Environmental Science Pollution Research*, v.22, p.10331-10339; 2015.

DULLIUS, T.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; OBREGÓN, P.L.; MÓDENES, A.N.; RIBEIRO, I.; DE PAULI, A.R. An assessment of landfill leachate influences on water quality in the Boi Piguá river basin (Paraná, Brazil) using the TXRF technique. *ENVIRONMENTAL EARTH SCIENCES (INTERNET)*, v. 79, p. 95, 2020.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; PALÁCIO, S.M.; LORENZ, E.K.; OLIVEIRA, A.P. Analysis of metal concentration levels in water, sediment and fish tissues from Toledo municipal lake by applying SR-TXRF technique. *Water Sci Technol*, Vol.63 (7): p. 1506-1512, 2011.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N. ; DE PAULI, A.R.; PALÁCIO, S.M. Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards. *Water, Air and Soil Pollution (Print)*, v. 226, p. 32, 2015.

ESPINOZA-QUINONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; SANTOS, J.; OBREGÓN, P.L.; PAULI, A.R. Insights on limits of detection, precision and accuracy in TXRF analysis of trace and major elements in environmental solid suspensions. *Applied Radiation and Isotopes*, v.137, p. 80 – 90, 2018.

- ESTEVEVES, F. Fundamentos de limnologia. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência; p.826; 2011.
- ESTEVEVES, F.A.; GUARIENTO, R.D. Elementos-Traço. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.
- ESTEVEVES, F.A.; CAMARGO, A.F.M. Sedimento Límnicos. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.
- FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J. R.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Sulfetos volatizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. Rev. Química Nova, v. 34, n. 9, p. 1618-1628, 2011.
- FAGUNDES, C.K., VOGT, R.C., DE MARCO, P. Jr. Testing the efficiency of protected areas in the Amazon for conserving freshwater turtles. Diversity and Distributions, v. 22, p. 123–135. 2016.
- FERNANDES-SANTOS, R.C.; MEDICI, E.P.; TESTA-JOSÉ, C.; CANENA, A.C. Impacto de agrotóxicos e metais pesados na anta brasileira (*tapirus terrestris*) no estado do mato grosso do sul, brasil, e implicações para saúde humana e ambiental iniciativa nacional para a conservação da Anta brasileira - Relatório técnico. Instituto de Pesquisas Ecológicas (IPÊ). Agosto 2018.
- FERREIRA, A.P.; HORTA, M.A.; CUNHA, C.L.N. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. Revista da Gestão Costeira Integrada, v.10, b.2, p. 229-241; 2010.
- FLORA, S. J.; PACHAURI, V. Chelation in metal intoxication. Int J Environ Res Public Health, v. 7, n. 7, p. 2745-88, 2010.
- FONSECA, M.; LAMAS, I.; KASECKER, T. O papel das Unidades de Conservação. Scientific American Brasil; p. 18 – 23; 2010.
- FREDERICO, R. G.; ZUANON, J.; DE MARCO, P.Jr. Amazon protected areas and its ability to protect stream-dwelling fish fauna. Biological Conservation, v. 219, p. 12–19; 2018.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management, vol. 92, n. 3, p. 407 – 418; 2011.
- GARCIA C.P.; HERRERO M.S.; PEREZ P.J.L.; MORENO C.B. A simplified Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe approach for the determination of trihalomethanes and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soil matrices by fast gas chromatography with mass spectrometry detection. Analytica Chimica Acta, v. 689, p. 129–136; 2011.
- GARCIA, L.C.; RIBEIRO, D.B.; ROQUE, F.O.; OCHOA-QUINTERO, J.M.; LAURANCE, W.F. Brazil's worst mining disaster: Corporations must be compelled to pay the actual environmental costs. Ecological Applications, v. 27, p. 5–9. 2017.
- GASPAROTTO, F. A. Avaliação Ecotoxicológica e Microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP. Universidade de São Paulo. Piracicaba, p. 90, 2011.
- GIRARDI, R.; PINHEIRO, A.; GARBOSSA, L. H. P.; TORRES, E. Water quality change of rivers during rainy events in a watershed with different land uses in Southern Brazil. Brazilian Journal of Water Resources, v. 21, n. 3, p. 514-524, 2016.
- GOLOBOËANIN, D.D.; ŠKRIBÆ, B.D.; MILJEVIÆ, N.R. 2004. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 72:219-223.
- GOMES, M.C.R.; CAVALCANTE, I.N. Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água subterrânea. Águas Subterrâneas, v. 31, n.1, p. 34-149. 2017.

GONÇALVES, C.; FIGUEIRA, R.C.L.; SARTORETTO, J.R.; SALAROLI, A.B. et al. Reconstruction of Historical Trends in Potentially Toxic Elements From Sediment Cores Collected in Bertioga Chanell, Southeastern Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*. São Paulo, v.61, n.2, p. 149-160, 2013.

GONÇALVES, P. E. R. S.; OLIVEIRA, A. P.; CRUZ, I. F.; ZEILHOFER, P.; DORES, E. F. G. C. Distribuição espacial de metais potencialmente tóxicos em água superficial nas bacias dos Rios Cuiabá e São Lourenço-MT. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 20, n. 1, p.157- 168, 2015.

GONTIJO, E. S. J.; MONTEIRO, A. S. C.; ROSA, A. H. Especificação de Metais e Metaloides em Ambientes Aquáticos: Conceitos, Técnicas e Aplicações. *Rev. Virtual Quim.* v. 9 (5), p. 1910-1929, 2017.

GRANT, E.H.C.; LOWE, W.H.; FAGAN, W.F. Living in the branches: Population dynamics and ecological processes in dendritic networks. *Ecology Letters*, v. 10, p. 165–175, 2007.

GRIECO, A.A.; FREGONESI, B.M.; TONANI, K.A.A.; SILVA, T.V. Diagnóstico espacial e temporal de condições físico-químicas e microbiológicas do Córrego do Tanquinho, Ribeirão Preto, SP, Brasil. *Rev. Ambiente Água* vol. 12 n. 2; 2017.

GUEDES, H.A.S.; SILVA, D.D.; ELESBON, A.A.A.; RIBEIRO, C.B.M.; MATOS, A.T.; SOARES, J.H.P. Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba, MG. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, n. 5, p. 558-563; 2012.

GUÉGUEN, F.; STILLE, P.; GEAGEA, M.L.; BOUTIN, R. Atmospheric Pollution in an Urban Environment by Tree bark Biomonitoring – Part I: Trace Element Analysis. *Chemosphere*. Vol.86, p.1013 – 1019; 2012.

HAIR, J. J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. *Análise multivariada de dados*. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 688 p.

HANSON, N.W. Standardized methods of Analysis. In: *Official standardized and recommended methods of analysis*. 2 ed. London: Society for Analytical Chemistry, p. 323 – 327, 1973.

HONGYU, K. Comparação do GGEbiplot ponderado e AMMI-ponderado com outros modelos de interação genótipo × ambiente. 2015. 155p. Tese (Doutorado em Estatística e Experimentação Agronômica) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

HORNTRICH, C.; SMOLEK, S.; MADERITSCH, A; et al. Investigation of element distribution and homogeneity of TXRF samples using SR-micro-XRF to validate the use of an internal standard and improve external standard quantification. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 400, n. 8, p. 2649-54, 2011.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos-São Vicente. *Química Nova*, v. 31(1):p. 10-19, 2008.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J.E.S.; MENEZES, L.C.B. et al. Assessment of Metal Concentration in the Billings Reservoir Sediments, São Paulo State, Southeastern Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 24, Nº 1, 58-67, 2013.

ICMBio, 2016. Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. Plano de Manejo Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas. Ministério do Meio Ambiente; p. 196.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological indicators*, v. 48, p. 282-291. 2015.

ISLAM, M. S.; HAN, S.; AHMED, M. K.; MASUNAGA, S. Assessment of Trace Metal Contamination in Water and Sediment of Some Rivers in Bangladesh. *Journal of Water and Environment Technology*, v.12, n. 2, p. 109–121. 2014.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, v. 7, n. 2, p. 60-72, 2014.

JOHNSON, R.A.; WICHERN, D.W. *Applied multivariate statistical analysis*. Madison: Prentice Hall International, 1998. 816p.

KABATA- PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. Trace elements from soil to human. Springer, p. 10-11; 2007.

KUHLMANN, M.L.; IMBIMBO, H.R.V.; OGURA, L.L.; VILLANI, J.P.; STARZYNSKI, R.; ROBIM, M.J. Effects of human activities on rivers located in protected areas of the Atlantic Forest. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 26, n. 1, p. 60-72, 2014.

LAMPARELLI, M.C.; TUCCI, A.; SANT'ANA, C.L.; PIRES, D.A.; LERCHE, L.H.M.; CARVALHO, M.C.; ROSAL, C. Atlas de cianobactérias da Bacia do Alto Tietê. São Paulo: CETESB, 2014.

LAZARTIGUES A.; WIEST L.; BAUDOT R.; THOMAS M.; FEIDT C.; CREN-OLIVÉ C. Multiresidue method to quantify pesticides in fish muscle by QuEChERS-based extraction and LC-MS/MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 400, p. 2185–2193; 2011.

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. 3ª ed. Revisada e ampliada; Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.

LIMA, J. G. G. Ocorrência e gênese de derrame alterado sob rocha sã no Planalto de Palmas (PR)/Água Doce (SC). 2013. 165f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Programa de Pós-graduação em Geografia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Francisco Beltrão, 2013.

LIMA, A.M.; SANTOS, F.F. Análise das propriedades físico-químicas e de metais potencialmente tóxicos na água do Rio Claro, próximo a cidade de Jataí – GO. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v.14, n.2, 2013.

LIMA, J.G.G.; PONTELLI, M.E. Determinantes morfoestruturais na gênese do relevo no Planalto de Palmas (Pr)/Água Doce (SC) – Sul do Brasil. *Geografia (Londrina)*, v.22, n.3. p. 81-92, 2013.

LIMA, C.V.S.; MEURER, E.G. Elementos-traço no solo, nas águas e nas plantas de uma lavoura de arroz irrigado do Rio Grande do Sul. *REA – Revista de estudos ambientais (Online)* v.15, n. 1, p. 20-30, 2013.

LIMA, M.W.; SANTOS, M.L.S.; MELO, N.F.A.C. et al. Distribuição espaço-temporal dos metais Ba, Na, K, Mn e Ca nos sedimentos de fundo do estuário Furo da Laura, Amazônia Oriental, Brasil. *Bol. Téc. Cient. Ceqnor*, v. 15, n. 1, p: 15 – 22; 2015 a.

LIMA, C.R.N.; ZEILHOFER, P.; DORES, E.; FANTIN-CRUZ, I. Variabilidade espacial da Qualidade de Água em Escala de Bacias - Rio Cuiabá e São Lourenço, Mato Grosso. *RBRH*, Vol. 20, n. 1, p. 169 – 178; 2015 b.

LIMA, A.M.X. Riqueza de espécies e ameaças à conservação das aves do refúgio de vida silvestre dos campos de palmas, sul do Brasil. *Revista científica do CEMAVE / ICMBio*, v. 8, n. 2, p. 46–64, set 2015.

LIMA, A.C.P.; FRANÇA, F.; JESUS, T.B. Avaliação dos níveis de metais pesados no pantanal dos Marimbus, Bahia, Brasil. *Eng Sanit Ambient*, v.23, n.3, p. 591-598, 2018.

LIRA, A.S. Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicações. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia dos Setores de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004, p.209.

LU, J.; YUAN, F.; ZHANG, F.; ZHAO, Q. The study on heavy metal distribution in the sediment of middle tidal flat in Yangtze Estuary, China. *Environmental Earth Sciences*, v. 75, n.7, p. 1-12; 2016.

- LUCAS, A. A. T.; MOURA, A. S. A.; NETTO, A de O. A.; FACCIOL, G. G.; SOUSA, I. F. Qualidade da água no riacho Jacaré, Sergipe e Brasil usada para irrigação. *Revista Brasileira de Agricultura Irrigada*, v. 8, n. 2, p. 98-105, 2014.
- MAACK, R. Geografia física do Estado do Paraná. Editora: UEPG, 4ª ed. Curitiba, 2012.
- MAGALHÃES, G.C.; FANTIN-CRUZ, I; ZEILHOFER, P.; DORES, E.F.G.C. Metais potencialmente tóxicos em rios a montante do Pantanal Norte. *Rev. Ambient. Água* vol. 11, n. 4, p. 833 – 850, 2016.
- MALHEIROS, C. H.; HARDOIM, E. L.; LIMA, Z. M.; AMORIM, R. S. S. Qualidade da água de uma represa localizada em área agrícola (Campo Verde, MT, Brasil) *Ambi-Agua*, Taubaté, v. 7, n. 2, p. 245 - 262, 2012.
- MANAHAN, S.E. Química Ambiental. Trad. Félix Nonnenmacher; Porto Alegre: Bookman, 9ªed, p.944, 2013.
- MANCUSO, M.A.; AZEVEDO, F.C.G.; WASTOWSKI, A.D.; FIOREZE, M. Determinação das propriedades químicas de águas e sedimentos em área agrícola utilizando espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva. *Geol. USP, Sér. cient.*, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 85-100, 2016.
- MARGUÍ, E.; TAPIAS, J. C.; CASAS, A; HIDALGO, M.; QUERALT, I. Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Chemosphere*, v. 80, n. 3, p. 263-70, 2010.
- MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. Determination of cadmium at ultratrace levels in environmental water samples by means of total reflection X-ray spectrometry after dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 28, n. 2, p. 266, 2013.
- MARCHAND, C.; ALLENBAHC, M.; VERGES, L.E.; Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments. *Geoderma*, New-Caledonia, v.1, n.1, p. 1 – 38; 2011.
- MARTIN, C.W. Recent changes in heavy metal contamination at Near-Channel position of the lahn river central Germany. *Geomorpholy*, p. 452 – 459, 2012.
- MARTÍNEZ, L.L.G.; POLETO, C. Assessment of Diffuse Pollution Associated with Metals in Urban Sediments Using the Geoaccumulation Index (I_{geo}). *Journal Soils Sediments*. v. 14, p. 1251-1257, 2014.
- MARTINS, R.O.; BRAIT, C.H.H.; SANTOS, F.F. Avaliação do teor de metais pesados e de parâmetros físico-químicos da água e sedimento do lago Bonsucesso, Jataí – GO. *Geoambiente on-line*, n.29, p. 88 – 92; 2017.
- MARX. S. K., KAMBER, B. S. Trace-element systematics of sediments in the Murray–Darling Basin, Australia: Sediment provenance and palaeoclimate implications of fine scale chemical heterogeneity, *Appl Geochem*, v. 25, p. 1221 - 1237. 2014.
- MASSOUD, A.M. Assesment of water quality along a recreational section of the Damour River in Lebanon using the water quality index. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 184, n. 7, p.4151-4160; 2011.
- MALHOTRA, N. Pesquisa de Marketing: Uma orientação aplicada. Trad. Laura Bocco. Ed. 6; Porto Alegre: Bookman, 2011, p.768.
- MANLY, B. F. J. Multivariate statistical methods. New York, Chapman and Hall, p. 159, 1986.
- MCCLUNEY, K. E., POFF, N. L., PALMER, M. A., THORP, J. H., POOLE, G. C., WILLIAMS, B. S.; BARON, J. S. Riverine macrosystems ecology: Sensitivity, resistance, and resilience of whole river basins with human alterations. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 12(1), p. 48–58; 2014.
- MEDEIROS, S.R.M.; CARVALHO, R.G.; SOUZA, L.; BARBOSA, A.H.S. Índice de qualidade das

águas e balneabilidade no Riacho da Bica, Portalegre, RN, Brasil. *Revista Ambiente & Água*, v.11, n.3, p. 711 – 730, 2016.

MELO, V. F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N.; GRASSI, M. T.; CAMPOS, M. S. Chumbo e Zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Rev. Química Nova*, v.35, n.1, p. 22-29, 2012.

MELO, G. P.; NAVONI, J. A.; MORAIS, F. D.; AMARAL, V. S. Ecotoxicological water assessment of an estuarine river from the Brazilian Northeast, potentially affected by industrial wastewater discharge. *Science of the Total Environment*, v. 572, p. 324-33, 2016.

MENDIL D.; KARATAS M.; TUZEN M. Separation and preconcentration of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) and Cr(III) ions with coprecipitation method without carrier element and their determination in food and water samples. *Food Chem.* v. 177p. 320-324; 2015.

MENDONÇA, E.C.C.N.; SOUZA, P.S. Aplicação da técnica de análise de componentes principais para caracterização de águas de poços artesianos de áreas urbanas de Goiânia e Aparecida de Goiânia. *Plurais*, v. 1, n. 1, p. 19-36; 2011.

MINEROPAR - Minerais do Paraná. Atlas geomorfológico do Estado do Paraná. Mapa Geológico do Estado do Paraná. Curitiba, p. 63, 2006.

MIRANDA, J.M.D.; RIOS, R.F.M.; PASSOS, F.C. Contribuição ao conhecimento dos mamíferos dos Campos de Palmas, Paraná, Brasil. *Biotemas*, v.21, n.2, p. 97-103, 2008.

MIRANDA, R.G.; PEREIRA, S.F.P.; ALVES, D.T.V.; OLIVEIRA, G.R.F. Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 4, n. 2, p. 75-92; 2009.

MINGOTI, S. A. *Análise de Dados Através de Métodos de Estatística Multivariada*. Belo Horizonte, Editora: UFMG, p. 257 – 263, 2007.

MMA/CNUC. Ministério do Meio Ambiente/Cadastro Nacional de Unidades de Conservação. Tabela consolidada das Unidades de Conservação 2019. Disponível: <<http://www.mma.gov.br/areasprotegidas/cadastro-nacional-de-ucs>>. Acesso em: 30/05/2019.

MOHIUDDIN, K.M., OTOMO, K., OGAWA, Y., SHIKAZONO, N. Seasonal and spatial distribution of trace elements in the water and sediments of the Tsurumi River in Japan. *Environ. Monit. Assess.*, v.184, p.265-279, 2012.

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

MONTANHA, F. P., ASTRAUSKAS, J. P., KIRNEW, M. D., NAGASHIMA, J. C., & PIMPÃO, C. T. Degradação de ambientes aquáticos por exposição a compostos químicos. *Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária*, v. 10, n. 17, p. 1-12, 2011.

MONTEIRO, A.S.C.; GOVEIA, D.; ROTUREAU, E.; ROSA, A.H.; MASINI, J.C.; PINHEIRO, J.P. Especiação dinâmica de metais traço em ambiente aquático usando cronopotenciometria de redissolução anódica. *Quim. Nova*, Vol. 41, No. 7, p. 796-809, 2018.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. *Estatística Aplicada à Engenharia*, 2ª ed., LTC: Rio de Janeiro, p.354, 2004.

MOURA, L.H.A., BOAVENTURA G.R., PINELLI, M.P. A qualidade da água como indicador de uso e ocupação do solo: bacia do Gama – Distrito Federal. In: *Química Nova*, v.33, n.1, p. 97 – 103, 2010.

MULHOLLAND D.S. Geoquímica Aplicada à Avaliação da Qualidade de Sistemas Aquáticos da Bacia do Rio Paracatu (MG). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, p. 95, 2009.

MÜLLER G. Die Schwemetallbelastung der sediments des Neckars und seiner Nebenflusse: eine Bestandsaufnahme. *Chemical Zeitung*, v. 105, 157–164, 1981.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 8, n. 3, p. 199-216, 2010.

NARDY, A. J. R.; OLIVEIRA, M. A. F.; BETANCOURT, R. H. S.; VERDUGO, D. R. H.; MACHADO, F. B. Geologia e estratigrafia da Formação Serra geral. *Geociências*, v. 21, n. 1-2, p. 13-30, 2002.

NARDY, A. J. R.; MACHADO, F. B. OLIVEIRA, M. A. F. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. *Geociências*, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 178-195, 2008.

NASCIMENTO, R. F. F.; ALCÂNTARA, E; KAMPEL, M.; STECH, J. L. Caracterização limnológica do reservatório hidrelétrico de Itumbiara, Goiás, Brasil. *Revista Ambiente & Água*, Taubaté, v. 6, n. 2, p. 143-156, 2011.

OBREGÓN, P.L.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N. Water Quality Monitoring of the Bezerra River (Cascavel, Brazil) Using SR-TXRF Technique. *J. Chem. Chem. Eng.*, Vol.8, p.587-595; 2014.

OLIVEIRA, R.C.B.; MARTINS, R.V. Dinâmica de metais traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n.2, p.88-102, 2011.

OLIVEIRA, G.M.T.S.; OLIVEIRA, E.S.; SANTOS, M.L.S.; MELO, N.F.A.C.; KRAG, M.N. Concentrações de metais pesados nos sedimentos do lago Água Preta (Pará, Brasil). *Eng Sanit Ambient*. v.23, n.3, p. 599-605, 2011.

OLIVEIRA, P.C.R.; NOGUEIRA, M.G.; SARTORI, L.P. Differential environmental impacts on small and medium size rivers from center of São Paulo State, Brazil, and regional management perspective. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 26, n. 4, p. 404-419, 2014.

OLIVEIRA, E.C.; LAFON, J.M.; CORRÊA, J.A.M.; et al. Distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém, PA (margem oeste da baía do Guajará e Rio Carnapijó). *Geochimica Brasiliensis* 29(2): 139 - 153, 2015.

OTTO, M. *Chemometrics and computer application in analytical chemistry*. Weinheim, New York, 314p. 1999.

OVERBECK, G.E.; VÉLEZ-MARTIN, E.; SCARANO, F.R.; LEWINSOHN, T.M.; FONSECA, C.R.; MEYER, S.T.; PILLAR, V.D. Conservation in Brazil needs to include non-forest ecosystems. *Diversity and Distributions*, v. 21, p.1455–1460; 2015.

OYEYIOLA, A. O.; OLAYINKA, K. O.; ALO, B. I. Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 172, p. 319-327, 2011.

PAISANI, J.C.; PONTELLI, M. E; CALEGARI, M. R. Evolução de bacias de baixa ordem nos 41.000 anos AP – Brasil Meridional. *Mercator*, Fortaleza, v. 11, n. 26, p. 131-148, 2012.

PAIVA, W. D. A.; CASTRO, S. S. L.; COSTA, SILVA, P. H. C.; BARBOSA, A. R. S. Determinação do teor de metais na água e no sedimento do rio Apodi/Mossoró, no perímetro urbano de Mossoró. In: *Anais, XVI encontro de pesquisa e extensão - XVI ENCOPE/UERN – Mossoró*, 2010.

- PALÁCIO, S.M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; DE PAULI, A.R.; PIANA, P.A.; QUEIROZ, C.B.; FABRIS, S.C.; FAGUNDES-KLEN, M.G.; VEIT, M.T. Assessment of Anthropogenic Impacts on the Water Quality of Marreco River, Brazil, Based on Principal Component Analysis and Toxicological Assays. *Water, Air and Soil Pollution (Print)*, v. 227, p. 307, 2016.
- PAULETTE, L.; MAN, T.; WEINDORF, D. C.; PERSON, T. Rapid assessment of soil and contaminant variability via portable x-ray fluorescence spectroscopy: Copşa Mică, Romania. *Geoderma*, v. 244, p. 130-140, 2015.
- PEJMAN, A.; BIDHENDI, G. N.; ARDESTANI, M.; SAEEDI, M.; BAGHVAND, A. A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study. *Ecological indicators*, v. 58, p. 365-373, 2015.
- PEREIRA, G.C.; EBECKEN, N.F.F. Knowledge discovering for coastal waters classification. *Expert Systems with Applications*, v. 36, n. 4, p. 8604-8609; 2009.
- PEREIRA, A.C. Diversidade da entomofauna do Refúgio de Vida Silvestre dos Campos de Palmas, Paraná, Brasil, com ênfase na família *syrphidae* (diptera). Tese de Doutorado, Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná - Curitiba, 2016.
- PINTO, M. C. F. Manual medição in loco. CPRM, 2007.
- PIRATOBA, A.R.A.; RIBEIRO, H.M.C.; MORALES, G.P.; GONÇALVES, W.G. Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil. *Rev. Ambient. Água* vol. 12 n. 3; 2017.
- POLETO, C.; MERTEN, G. H. Qualidade dos sedimentos. Porto Alegre: ABRH, p.397. 2006.
- POLETO, C.; CASTILHOS, Z.C. Impacto por poluição difusa de sedimentos em bacias urbanas. In: POLETO, C. (Org.). *Ambiente e sedimento*. 1. ed. Porto Alegre: ABRH. p. 193-216. 2008.
- POLETO, C.; MARTÍNEZ, L. Introdução aos Estudos de Sedimentos. *Introdução ao Gerenciamento Ambiental*. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- QIAN, Y; GALLAGHER, F.J.; FENG, H.; WU, M. A geochemical study of toxic metal translocation in an urban brownfield wetland. *Environmental Pollution*, v.166, p.23-30, 2012.
- R Core Team (2019). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL: <https://www.R-project.org/>.
- RIBEIRO, M.F.; FREITAS, M.A.V.; COSTA, V.C. O desafio da gestão ambiental de zonas de amortecimento de unidades de conservação. Universidade de Coimbra. VI Seminário Latino-Americano de Geografia Física/II Seminário Ibero-Americano de Geografia Física; 2010.
- RIBEIRO, T.G.; BOAVENTURA, G.R.; CUNHA, L.S.; PIMENTA, S.M. Estudo da qualidade das águas por meio da correlação de parâmetros físico-químicos, bacia hidrográfica do Ribeirão Anicuns. *Geochimica Brasiliensis*, v.30, n.1, p. 84 - 94, 2016.
- RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. Tratamento de água: tecnologia atualizada. Editora: Edgard Blucher, 5ª Reimpressão. São Paulo, 2003.
- ROCHA J.C.; BARBIERI R.S.; CARDOSO A.A.; GRANER C.A.F. Agilização do processo de rotina analítica para determinação da Demanda Química de Oxigênio. *Química Nova*, v.13, p. 200 – 201; 1990.
- ROCHA, C.H.B.; FREITAS, F.A.; SILVA, T.M. Alterações em variáveis limnológicas de manancial de Juiz de Fora devido ao uso da terra. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, n. 4, p. 431-436; 2014.

ROCHA, C.H.B. & COSTA, H.F. Variação temporal de parâmetros limnológicos em manancial de abastecimento em Juiz de Fora, MG. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 20, n. 2, p. 543-550; 2015.

ROCHA, C.H.B.; PEREIRA, A.M. Análise multivariada para seleção de parâmetros de monitoramento em manancial de Juiz de Fora, Minas Gerais. *Rev. Ambiente e Água* vol. 11 n. 1, p. 176 – 187, 2015.

SÁ FILHO, J.A.R. de. Avaliação qualitativa das águas no sistema da macrodrenagem da Bacia do Tabuleiro do Martins – Maceió/ AL. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SALEM; Z.H. CAPELLI, N.; LAFFRAYA, X.; ELISEA, G.; AYADI, H.; ALEYA, L. Seasonal variation of heavy metals in water, sediment and roachtissues in a landfill draining system pond (Etueffont, France). *Ecological Engineering*, v.69, p.25-37, 2014.

SAMPAIO C.F.; SEGURA-MUNÕZ S.I. Qualidade físico-química e microbiológica da água para o consumo humano e a relação com a saúde: estudo em uma comunidade rural no estado de São Paulo. *Mundo Saúde*, v.35, n.1 p. 98-104, 2011.

SANTOS, A. A. Parques Nacionais Brasileiros: relação entre Planos de Manejo e atividade ecoturística. *Revista Brasileira de Ecoturismo*, São Paulo, v.4, n.1, p. 141-162, 2011.

SANTOS, J. S.; SOUZA, F. M.; SANTOS, M. L. P. Distribuição de Zn, Pb, Ni, Cu, Mn e Fe nas frações do sedimento superficial do Rio Cachoeira na região sul da Bahia, Brasil. *Química Nova*, v. 36, n. 2, p. 230-236, 2013.

SANTOS, L.T.S.O.; JESUS, T.B. Caracterização de metais pesados das águas superficiais da bacia do Rio Subaé (Bahia). *Geochimica Brasiliensis* 28(2): 137-148, 2014.

SANTOS, J. Avaliação e aplicação de metodologia da técnica espectrométrica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) na caracterização multielementar em particulados sólidos de amostras ambientais. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – Paraná; 2016. 138f.

SANTOS, S.A.; GASTALDINI, M.C.C.; PIVETTA, G.G.; et al. Qualidade da água na bacia hidrográfica urbana Cancela Tamandaí, Santa Maria/RS. *Soc. Nat. | Uberlândia, MG | v.30 | n.2 | p.23-44*; 2018.

SATAKE F.M.; ASSUNÇÃO A.W.A.; LOPES L.G.; AMARAL L.A. Qualidade da água em propriedades rurais situadas na bacia Hidrográfica do Córrego Rico, Jaboticabal - SP. *ARS Veterinária, Jaboticabal – SP*, v. 28 n.1, p. 48 – 55; 2012.

SAUNDERS, D.L.; MEEUWIG, J.J.; VINCENT, A.C.J. Freshwater protected areas: Strategies for conservation. *Conservation Biology*, v. 16, p. 30–41, 2002.

SBCS/NEPAR. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo. Núcleo do Paraná. Manual de adubação e calagem para o estado do Paraná. Curitiba, p. 482, 2017.

SCHRIKS, M., HERINGA, M. B., VAN DER KOOI, M. M., VOOGT, P., VAN WEZEL, A. P. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Research*, v. 44, n.2, p. 461-76, 2010.

SÉBY F.; VACCHINA V. Critical assessment of hexavalente chromium species from different solid environmental, industrial and food matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v.104, p. 54 – 68, 2018.

SILVA, J.C.J.; MATOS, J.M.; DIVINO, A.C.; FERREIRA, T.P.; CIMINELLI, V.S.T. Determinação de metais pesados em amostras de sedimentos superficiais da bacia do Rio São Francisco por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplada indutivamente após decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas. *Eclética Química Journal*, 39, 22-34, 2014.

- SILVA, A. F.; LIMA, G.R.S.; ALVES, J.C.; SANOTS, S.H.; GARCIA, C.A.B. et al. Evaluation of Trace Metal Levels in Surface Sediments of the Sergipe River Hydrographic Basin, Northeast Brazil. *Journal of Chemical Societ.* São Paulo, v.23, n.9, 2012a.
- SILVA, J. A. A. D.; NOBRE, A. D.; MANZATTO, C. V.; JOLY, C. A.; RODRIGUES, R. R.; SKORUPA, L. A. et al. O Código Florestal e a Ciência: contribuições para o diálogo. Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – SBPC, São Paulo; p. 294; 2012b.
- SILVA, E.; VIANA, Z.C.V.; SOUZA, N.F.A.; KORN, M.G.A.; SANTOS, V.L.C.S. Assessment of essential elements and chemical contaminants in thirteen fish species from the Bay Aratu, Bahia, Brasil. *Brazilian Journal of Biology*, v.76, n.4, p. 871 – 877, 2016.
- SILVA, E.; SOUZA, N.F.A.; VIANA, Z.C.V.; MARINHO, P.S.; SANTOS, V.L.C.S. Concentração de metais em sedimentos da Lagoa do Parque Metropolitano de Pituáçu, Bahia/Brasil. *Revista Holos*, v.4, n.33, p. 159 – 170; 2017 a.
- SILVA, L.S.; FERREIRA, F.J.; FÁVARO, D.I.T. Avaliação da concentração de metais tóxicos em amostras de Sedimentos dos reservatórios do complexo Billings (Guarapiranga e Rio Grande). *Geochimica Brasiliensis* 31(1): 37 - 56, 2017 b.
- SILVEIRA, G.A.; SARAN, L.M.; MELO, W.J.; ALVES, L.M.C. Farming and soil urban occupation in the water quality of Jaboticabal and Cerradinho streams. *Ciência e Agrotecnologia*, v.40, n.6, p. 633 – 646, 2016.
- SIMEPAR. Sistema Meteorológico do Paraná. Curitiba – PR. Estação meteorológica de Palmas. Disponível em: www.simepar.br. Curitiba, Paraná.
- SINGH, R.; GAUTAM, N.; MISHRA, A.; GUPTA, R. Heavy metals and living systems: an overview. *Indian journal of pharmacology*, v. 43, n. 3, p. 246, 2011.
- SIQUEIRA, G.W.; APRILE, F. Avaliação de Risco Ambiental por Contaminação Metálica e Material Orgânico em Sedimentos da bacia do Rio Aurá, Região Metropolitana de Belém - PA. *Acta Amazonica*. v.43, n.1, p. 51-62, 2013.
- SOUZA, T.M.I.; FERREIRA, P.M.L.; GARRIDO, J.W.A.; QUEIROZ, M.M.F.; SILVA, F.M. Qualidade ambiental da bacia do Rio Piancó Piranhas Açú. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, v.9, n.4, p. 84 – 94, 2014.
- SOUZA, K.S. Análise de metais potencialmente tóxicos derivados de produtos agroquímicos em comunidade agrícola de Manaus. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus – UFAM, 114f. 2013.
- SOUZA, M.M.; GASTALIDINI, M.C.C. Avaliação da qualidade da água em bacias hidrográficas com diferentes impactos antrópicos. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Vol. 19, n. 3, p. 263 – 274; 2014.
- SOUZA, V.L.B.; LIMA, V.; HAZIN, C.A.; FONSECA, C.K.L.; SANTOS, S.A. Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. *Brazilian journal of radiation sciences*, v.03-1A, p. 01-13; 2015.
- SREBOTNJAK, T., CARR, G., DE SHERBININ, A., RICKWOOD, C. A global water quality index and hot-deck imputation of missing data. *Ecol. Indic.*, v.17, p.108–119, 2012.
- STRAPAZZON, M.C.; MELLO, N.A. Um convite à reflexão sobre a categoria de unidade de conservação Refúgio de Vida Silvestre. *Ambiente & Sociedade*, São Paulo v. XVIII, n. 4, p. 161-178; 2015.
- STRAPAZZON, M.C. Reflexões acerca das racionalidades em unidades de conservação: o caso do refúgio de vida silvestre dos campos de palmas. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em

Desenvolvimento Regional da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Pato Branco).
Linha de Pesquisa: Ambiente e Sustentabilidade. Pato Branco – PR, 2015. 157f.

STRASKRABA, M.; TUNDISI, J.G. Gerenciamento da qualidade da água de represas. Instituto
Internacional de Ecologia – Oficina de Textos, Vol.9, 3º ed., p. 300, 2013.

SU, S., XIAO, R., MI, X., XU, X., ZHANG, Z., WU, J. Spatial determinants of hazardous chemicals in
surface water of Qiantang River, China. *Ecol. Indic.*, v.24, p.375–381, 2013.

SUNDFELD- PENIDO, J. Estudos limnológicos e ecotoxicológicos com amostras de águas e sedimento
do Ribeirão Limeira – Piquete/Lorena-SP. 148 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia industrial) –
Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

THOMAS, R., MAYBECK, M. The use of Particulate Matter. In: D. Chapman (Ed.) *Water Quality
assessments*: Chapman & Hall, p.121-170, 1992.

TIWARI, K. K.; SINGH, N. K.; PATEL, M. P.; TIWARI, M. R.; RAI, U. N. Metal contamination of soil
and translocation in vegetables growing under industrial wastewater irrigated agricultural field of
Vadodara, Gujarat, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.74, p.1670–1677, 2011.

TOMLINSON, D. L., WILSON, J. G., HARRIS, C. R., & JEFFREY, D. W. Problems in the assessment
of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer
meeresuntersuchungen*, v. 33, n.1, 566; 1980.

TOWETT, E. K.; SHEPHERD, K. D.; CADISCH, G. Quantification of total element concentrations in
soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Science of the Total Environment*, v. 463–464,
p. 374-388, 2013.

TOWNSEND, J.M.; RIMMEK, C.C; DRISCOLL, C.T.; MC FARLAND, K.P. Mercury concentrations in
tropical resident and migrant songbirds on Hispaniola. *Ecotocology*, v. 22, p. 50-59, 2013.

TOZZO, R.A.; MARCHI, E.C. Unidades de conservação no Brasil: uma visão conceitual, histórica e
legislativa. *Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade* |vol. 6, n.3, p. 508 – 523; 2014.

TRIOLA, M. F.; Introdução à Estatística. 12ª. Ed., LTC: Rio de Janeiro, 2017, p. 836.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008, p. 632.

ULUOZLU, O. D.; TUZEN, M.; MENDIL, D.; SOYLAK, M. Coprecipitation of trace elements with
Ni²⁺/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and their determination by flame atomic absorption
spectrometry, *Journal of hazardous materials*, v.176, 1032 – 1037, 2010.

VALENTE, J.P.S; PADILHA, P.M.; SILVA, A.M.M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de
oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão
Lavapés/Botucatu - SP. *Eclét. Quím.* São Paulo, v. 22, p. 49-66, 1997.

VESILIND A.P.; MORGAN S.M. Introdução a Engenharia Ambiental. Traduzida, 2 ed. São Paulo:
Cengage Learning, p. 150 – 159. 2013.

VITULE, J.R.S.; AZEVEDO-SANTOS, V.M.; DAGA, V.S.; LIMA, D.P. Jr.; MAGALHÃES, A.L.B.,
ORSI, M.L.; AGOSTINHO, A.A. Brazil's drought: Protect biodiversity. *Science*, v. 347, p. 1427–1428;
2015.

VON SPERLING, M. Estudos de modelagem da qualidade da água de rios. Belo Horizonte: UFMG,
2007. Vol. 7. 452 p.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4. ed. Belo
Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais,
2014.

- WANDSCHEER, C.B. Unidades de Conservação e violação dos objetivos legais de proteção. *Revista Direito Ambiental e Sociedade*, v.6, n.2, p. 201 – 224; 2016.
- WANG, Z.; YAO, L.; LIU, G.; LIU, W. Heavy Metals in Water, Sediments and Submerged Macrophytes in Ponds Around the Dianchi Lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.107, p. 200-206, 2014.
- WARD Jr. H. Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function. *Journal of the American Statistical Association*. Vol. 58, p. 236-244, 1963.
- WEBER, P.; BEHR, E.R.; KNORR, C.L.; VENDRUSCOLO, D.S. et al. Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river. *Microchemical Journal*, v.106, p.61-66, 2013.
- YANG, Y.; CHEN, F.; ZHANG, L.; LIU, J.; WU, S.; KANG, M. Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. *Marine Pollution Bulletin*, v.64, n.9, p.1947- 1955, 2012.
- YE, H.; ZANG, S.; XIAO, H.; ZHANG, L. Speciation and ecological risk of heavy metals and metalloid in the sediments of Zhalong Wetland in China. *International Journal Environment. Science Technology*, v.12, p. 115-124, 2015.
- YUAN, G.L., LIU, C., CHEN, L., YANG, Z. Inputting history of heavy metals into the inland lake recorded in sediment profiles: Poyang Lake in China. *J. Hazard Mater*, v.185, p.336–345, 2011.
- YÜDEL, Y.; DEMIR, C. Principal Component Analysis and cluster analysis for the characterization of marbles by capillary electrophoresis. *Talanta*, v. 63, 451, 2004.
- ZHANG G.S.; LIU, D.Y.; WU, H.F.; CHEN, L.L.; HAN, Q.X. Heavy metal contamination in the marine organisms in Yantai coast, northern Yellow Sea of China. *Ecotoxicology*, v.21, p.1726- 1733, 2012.
- ZHOU, T.; WU, J.; PENG, S. Assessing the effects of landscape pattern on river water quality at multiple scales: a case study of the Dongjiang River watershed, China. *Ecological Indicators*, Maryland Heights, v. 23, p. 166-175, 2012.
- ZUCCO, C. A.; OLIVEIRA-SANTOS, L. G. R.; FERNANDEZ, F. A. Protect Brazil's land to avert disasters. *Nature*, v. 470, p. 335; 2011.
- ZUMACH, R. Enquadramento de curso de água Rio Itajaí- Açú e seus principais afluentes em Blumenau. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis, 2003. 124 p.