

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS MEDIANEIRA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM GESTÃO AMBIENTAL

KELE SOUSA PIRES
JARDEL DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE METAIS NO SEDIMENTO DA FOZ DO RIO
OCOY - TRIBUTÁRIO DO LAGO DE ITAIPU - PR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA
2011

KELE SOUSA PIRES
JARDEL DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE METAIS NO SEDIMENTO DA FOZ DO RIO
OCOY - TRIBUTÁRIO DO LAGO DE ITAIPU - PR**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus* de Medianeira, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo .

Orientador: Prof. Dr Adelmo Lowe Pletsch
Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Carla Daniela Camara

MEDIANEIRA
2011



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



TERMO DE APROVAÇÃO

DETERMINAÇÃO DE METAIS NO SEDIMENTO DA FOZ DO RIO OCOY - TRIBUTÁRIO DO LAGO DE ITAIPU - PR

por

**Kele Sousa Pires
Jardel da Silva**

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado às 15h 30 min do dia **27 de junho de 2011** como requisito parcial para a obtenção do título de Tecnólogo no Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Medianeira. Os candidatos foram argüidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch
UTFPR – *Campus* Medianeira
(Orientador)

Profa. Dra. Carla Daniela Camara
UTFPR – *Campus* Medianeira
(Co – orientador)

Prof. Dr. Eduardo Eyng
UTFPR – *Campus* Medianeira
(Convidado)

Prof. Dr. Fernando Periotto
UTFPR – *Campus* Medianeira
(Convidado)

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt
Responsável pelas Atividades do TCC

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus que iluminou nosso caminho durante a elaboração deste trabalho.

Ao Professor Adelmo Lowe Pletsch pelo estímulo, orientação no desenvolvimento desta pesquisa e momentos de aprendizado durante o trabalho de Iniciação Científica e este Trabalho de Conclusão de Curso.

Aos Professores Fernando Periotto, Carla Daniela Câmara e Eduardo Eyng pelo auxílio e atenção disponibilizado.

Agradecemos aos nossos pais, Ivanilde Carvalho Sousa e Wilson Lacerda; Neiva da Silva e Divo da Silva, que de forma especial e carinhosa nos deram força e coragem, nos apoiando nos momentos de dificuldades.

Aos nossos colegas Carla Regina Heintze, Poliana Ferreira da Costa, Kethlyn Ghellere Moscon, que muito nos auxiliaram nos procedimentos laboratoriais.

Ao Gilberto Demétrio da UENP pelo auxílio nas análises de determinação de metais.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, por nos ter permitido o uso dos laboratórios para realização do estudo.

Ao Sr. Nilvo Altíssimo pelo apoio na realização das coletas das amostras.

Agradecemos a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

Ao CNPq e FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA.

"É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar;
é melhor tentar, ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final.

Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias tristes em casa me esconder.

Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver ..."

Martin Luther King

RESUMO

PIRES, Kele Sousa; SILVA, Jardel da. Determinação de metais no sedimento da foz do Rio Ocoy – Tributário do Lago de Itaipu – PR. 2010. 55 fls. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2010

Neste trabalho foi estudada a concentração de metais, juntamente com análise de parâmetros físico-químicos, no sedimento da foz do Rio Ocoy, tributário do Lago de Itaipu e foram identificadas também possíveis fontes de contaminação. As amostras foram coletadas em três pontos localizados ao longo de seis km a montante da Foz do Rio Ocoy, no município de São Miguel do Iguçu. Foram avaliados os parâmetros pH, fosfato total, carbono total e matéria orgânica total. As determinações dos metais Cu, Mn e Zn foram realizadas por Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama (FAAS) e o Fe por gravimetria. Os resultados demonstraram uma variação espacial pequena, com concentrações dos metais estando entre 422 e 474 para Cu; 867 e 130 para Mn e o Zn entre 930 e 1650 (em mg.Kg⁻¹). Os teores de ferro estão próximos ao limite do AET (220.000 em mg.Kg⁻¹). Conforme os critérios internacionais de qualidade de sedimento adotados pela NOAA, em todos os pontos os teores destes íons metálicos estão acima do PEL- níveis de efeitos prováveis, indicando colaborações antropogênicas. As concentrações de fosfato total apontam para fontes antropogênicas, como esgoto e agropecuária, no entanto, com base no CONAMA 344, os valores não indicam elevado nível trófico ao ambiente.

Palavras-chave: Metais. Sedimentos. Parâmetros físico-químicos.

ABSTRACT

PIRES, Kele Sousa; SILVA, Jardel da. Determination of metals in sediment from the mouth of the River Ocoy - Tributary of Lake Itaipu - PR. 2010. 55 pgs. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2010.

In this study, the concentration of metals, together with analysis of physical and chemical parameters in sediment from the mouth of the River Ocoy, tributary of Lake Itaipu, and the identification of possible sources of contamination. Samples were collected at three points along the six km upstream the river mouth Ocoy, in São Miguel do Iguacu. Parameters such as pH, total phosphate, total carbon and total organic matter. Measurements of Cu, Mn and Zn were performed by FAAS and Fe gravimetrically. The results showed a small spatial variation in metal concentrations were between 422 and 474 for Cu; 867 and 130 for Mn and Zn between 930 and 1650 (in mg.Kg⁻¹). The iron levels are near the limit of AET (220,000 in mg.Kg⁻¹). As the international criteria for sediment quality adopted by NOAA, in all points the levels of these ions are above the PEL, probable effects levels, indicating anthropogenic contributions. The concentrations of total phosphate link to anthropogenic sources such as sewage and agriculture, however, based on CONAMA 344, the figures do not indicate a high trophic level to the environment.

Keywords: Metals. Sediments. Physical – chemicals information

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	ESQUEMA DE UM ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA	24
FIGURA 2 -	BACIA DO PARANÁ III E SUAS PRINCIPAIS SUB-BACIAS	33
FIGURA 3 -	IMAGEM DOS PONTOS DE COLETA NO RIO OCOY – SÃO MIGUEL DO IGUAÇU, PR	35
FIGURA 4 -	PH-METRO	38
FIGURA 5 -	ESPECTROFOTÔMETRO	39
FIGURA 6 -	PROLIFERAÇÃO DE MACRÓFITAS	46

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 -	CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE FÓSFORO TOTAL EM AMOSTRA DE SEDIMENTOS, COLETA DE OUTUBRO DE 2010	40
GRÁFICO 2 -	CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE FÓSFORO TOTAL EM AMOSTRA DE SEDIMENTOS, COLETA DE FEVEREIRO DE 2011	40
GRÁFICO 3 -	CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO ÍON COBRE	42

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	CARACTERÍSTICAS DO PLANTEL PECUÁRIO DO MUNICÍPIO DE SÃO MIGUEL DO IGUAÇU	35
TABELA 2 -	LAVOURAS PERENES DO MUNICÍPIO DE SÃO MIGUEL DO IGUAÇU	36
TABELA 3 -	LAVOURAS TEMPORÁRIAS DO MUNICÍPIO DE SÃO MIGUEL DO IGUAÇU	36
TABELA 4 -	OS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS PELO FAAS	42
TABELA 5 -	VALORES GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTO DE METAIS- TRAÇO EM SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE ADOTADOS PELA NOAA (mg Kg-1, BASE SECA)	43
TABELA 6 -	RESULTADO DO pH DAS AMOSTRAS COLETAS NOS TRÊS PONTOS	46
TABELA 7 -	CONCENTRAÇÕES DE FOSFATO TOTAL (mg Kg-1) ENCONTRADAS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS COLETADAS EM OUTUBRO DE 2010 E FEVEREIRO DE 2011	47
TABELA 8 -	CONCENTRAÇÃO DE COT (%) E MATÉRIA ORGÂNICA (%)	48
TABELA 9 -	CONCENTRAÇÃO DO MRC - PACs2 (PSEUDO-TOTAL) E CONCENTRAÇÃO EXTRAÍDA EM (mg Kg-1) DOS METAIS Cu, Mn E Zn EM PORCENTAGEM	50
TABELA 10	CONCENTRAÇÕES DOS METAIS Cu, Fe, Mn, Zn ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS

AET	Limite de efeitos aparentes, onde impactos biológicos são sempre esperados
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CCME	Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbono orgânico total
Cu	Cobre
FAAS	Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama
Fe	Ferro
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
i	Corrente elétrica
Mn	Manganês
MO	Matéria orgânica
MRC	Material de referência certificada
NBN	Níveis de base natural
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PEL	Nível de efeitos prováveis
pH	Potencial hidrogeniônico
P _T	Fósforo total
TEL	Valor abaixo do quais os efeitos adversos são raramente esperados
Zn	Zinco
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1.	SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE	17
3.2.	METAIS	18
3.2.1	Cobre	20
3.2.2	Ferro	20
3.2.3	Manganês	21
3.2.4	Zinco	22
3.3	DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	22
3.3.1	Digestão ácida	23
3.4.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA – FAAS	23
3.5.	GRAVIMETRIA	24
3.5.1	Preparo da amostra	25
3.5.2	Precipitação	25
3.5.3	Digestão	25
3.5.4	Filtração	26
3.5.5	Lavagem	26
3.5.6	Secagem ou calcinação	27
3.5.7	Pesagem	27
3.6	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	28
3.6.1	Potencial hidrogênico – Ph	28
3.6.2	Fosfato total - P _T	28
3.6.3	Carbono orgânico Total – COT	30
3.6.3.1	Ciclo do carbono	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	33
4.1.1.	Localização da área de estudo	34
4.2.	USO E OCUPAÇÃO DO SOLO	35
4.3.	COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS	37

4.4.	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	38
4.4.1	Determinação de Ph	38
4.4.2	Metodologia para determinação de fosfato total (P _T)	39
4.4.3	Metodologia para determinação de carbono orgânico total (COT) e matéria orgânica (MO)	40
4.5	DETERMINAÇÃO DE METAIS	41
4.5.1	Extração e determinação de Fe por gravimetria	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	POTENCIAL HIDROGEÔNICO – pH	46
5.2	FOSFATO TOTAL (P _T)	47
5.3	CARBONO ORGÂNICO E MATÉRIA ORGÂNICA	48
5.4	CONCENTRAÇÃO DE METAIS	49
5.4.1	Validação da metodologia	49
6	CONCLUSÕES	53
7	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente resultante das diversas atividades industriais e agrícolas, a contaminação do ambiente aquático com metais pesados tem sido uma das grandes preocupações dos pesquisadores e órgãos governamentais ao longo das últimas décadas. A água, além de ser um dos mais importantes fatores da preservação da vida em vias de se tornar escassa no mundo, está sendo contaminada com o despejo de rejeitos industriais e urbanos e várias outras atividades humanas (OLIVEIRA, 2001).

Com isso, a carga poluidora despejada nos mananciais, através de esgotos domésticos e industriais irá se concentrar principalmente nos sedimentos desses ambientes aquáticos, devido ao importante papel no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais, compostos orgânicos e nutrientes que os sedimentos possuem (SILVÉRIO, 2003).

Os sedimentos se constituem de partículas com diferentes tamanhos, formas e composição química, as quais são transportadas pela água, ar ou gelo do ambiente terrestre de origem e depositadas no fundo de lagos, rios e oceanos (ROCHA *et al.*, 2009).

Os metais, por terem um nível de base natural nos sedimentos, provenientes da dissolução de rochas e minerais, são fontes de poluição quando suas concentrações excedem aquelas naturais pela contribuição proveniente das atividades antropogênica (POLETO, 2008).

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos, por serem absolutamente não-biodegradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002). Os principais poluentes compreendem os metais (Pb, Zn, Cd, Cr, Fe, Mn, AL, Cu, Ni e Hg) (MELO *et al.*, 2008). Sendo os locais de fixação final dos metais o solo e os sedimentos (BAIRD, 2002).

Os rios são importantes intermediários entre os componentes do sistema terrestre e os demais sistemas aquáticos das bacias hidrográficas, pois contribuem em uma bacia hidrográfica segundo padrões de drenagem e declividades determinadas pela geomorfologia possuindo um papel fundamental, uma vez que, ao transportarem materiais de diversos pontos, organizam-se espacialmente ao

longo da bacia. Além disso, funcionam como detectores ou acumuladores de informações químicas, ecológicas e biológicas nos vários compartimentos (TUNDISI; TUNDISI, 2008). Nesse contexto, este estudo tem como finalidade a determinação de metais no sedimento do rio Ocoy, juntamente com análise de parâmetros físico-químicos, considerando a grande interferência antropogênica em sua bacia e a grande influência que o mesmo exerce no lago de Itaipu.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de metais no sedimento da foz do Rio Ocoy, tributário do Lago de Itaipu e identificar as possíveis fontes de contaminação, juntamente com análise de parâmetros físico-químicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Levantamento histórico de uso e ocupação da região;
- Especiação de metais pesados no sedimento (Cr, Mn e Zn) utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama – FAAS (*Perkin Elmer*, AAS-200) e Fe através da análise gravimétrica;
- Determinação dos parâmetros físico-químicos pH, matéria orgânica (MO), carbono orgânico total (COT) e fósforo total (PT);
- Realizar comparação dos teores encontrados com valores de referência internacionais e nacionais.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE

Nos ambientes aquáticos, os sedimentos constituem uma fase mineralógica com partículas de tamanhos, formas e composição química distintas (SILVA, 2002). Eles desempenham uma importante função no processo de caracterização da poluição dos rios e lagos e se depositam continuamente ao longo dos anos. Assim modificações no ambiente influem diretamente em sua composição (ROCHA *et al.*, 2009).

A capacidade por parte dos sedimentos de armazenarem compostos faz dessa matriz ambiental uma das mais importantes para avaliar níveis de contaminação, pois refletem tanto o momento amostral quanto a memória remota do ambiente aquático em questão (POLETO, 2008). Também são considerados de grande importância devido a sua capacidade em acumular metais, e por serem reconhecidos como transportadores de compostos poluentes, já que tal compartimento ambiental pode liberar espécies contaminantes (LIMA *et al.*, 2001).

Tais espécies são geralmente liberadas do leito do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox, ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água, tendo como consequência alterações na qualidade da mesma e a bioacumulação através da transferência na cadeia trófica (JESUS *et al.*, 2004).

O sedimento inorgânico ou orgânico transportado pelos rios deriva da erosão das margens e dos processos de erosão nas bacias hidrográficas. A deposição de sedimento erodido das margens ou proveniente da erosão do solo nas bacias hidrográficas ocorre nas diversas regiões dos rios, especialmente nas áreas de várzea, em remansos e zonas de baixa velocidade (TUNDISI; TUNDISI, 2008). O maior problema da erosão em terras com vocação agrícola consiste na eliminação da capa superficial do solo, importante por seu conteúdo em matéria orgânica e frações minerais finas, as quais garantem nutrição indispensável ao crescimento dos vegetais (GUERRA *et al.*, 1999).

Sedimentos apresentam grande concentração de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, como resultado dos processos de contaminação das bacias hidrográficas e da polimixia, a qual especialmente no caso do fósforo força a precipitação do fosfato férrico no sedimento (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Pode-se sintetizar o conjunto de alterações produzidas pelo transporte dos sedimentos para ecossistemas aquáticos da seguinte forma: aumento da turbidez, acúmulo de metais pesados e substâncias tóxicas orgânicas em locais de alta sedimentação e interferência nos ciclos de vida de organismos aquáticos, pela modificação de substratos (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

3.2 METAIS

A concentração de substâncias tóxicas nos ecossistemas terrestres e aquáticos vem aumentando substancialmente nas últimas décadas. Essas substâncias tóxicas resultam de atividades industriais e agrícolas e da produção de toxinas pelas cianobactérias (TUNDISI; TUNDISI, 2008). Como exemplo destas substâncias temos os metais que podem ser origem natural ou antrópica.

Os metais de origem natural ocorrem principalmente como componentes traços de minerais detríticos. Os de origem antrópica, uma vez lançados nas águas superficiais são rapidamente associados ao material em suspensão, podendo ser transportados nas formas dissolvidas e, eventualmente, coloidais (BELÓ, 2010).

Na água, os metais ocorrem sob forma dissolvida, coloidal e particulada. Geralmente, os seguintes metais são monitorados, dada a sua importância ecológica e toxicológica: alumínio, cádmio, crômio, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo e zinco. Incluem-se também arsênio e selênio (que não são estritamente metais), além de outros metais tóxicos, como berílio, vanádio e molibdênio. Determinações de ferro e manganês são igualmente consideradas nas análises, uma vez que em águas subterrâneas pode ocorrer alta concentração de óxidos de ferro (hidróxidos de ferro), e em águas anóxicas pode haver concentrações de íons de ferro (Fe^{++}) da ordem de 50 mg.l^{-1} , podendo elevar-se muito em função das atividades humanas (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Segundo Baird (2002), em sua maioria os metais pesados são transportados de um lugar para outro por via aérea, seja como gases ou como espécies adsorvidas sobre ou absorvidas em material particulado em suspensão.

Os poluentes metálicos podem estar nos sedimentos adsorvidos à superfície de partículas (óxidos de Fe/Mn, argilas, substâncias húmicas), como compostos inorgânicos (carbonatos, sulfetos) ou associados à matéria orgânica (microorganismos, detritos, húmicos) (BAIRD, 2002).

Para Pereira (2007), as principais fontes antrópicas de metais no ambiente são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada e queima de biomassa, combustão a carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente mineração, fundição e refinamento.

A agricultura constitui uma das mais importantes fontes não pontuais de poluição por metais. A poluição e conseqüente contaminação por metais-traço em ecossistemas aquáticos ou terrestres ocorrem de maneira lenta e, por este motivo, pode-se considerar erroneamente que não traz graves efeitos. Porém, os metais se acumulam nos organismos e seus efeitos serão sentidos quando toda a cadeia alimentar estiver com níveis acima dos suportáveis (PEREIRA, 2007).

Nos últimos 20 anos surgiram modelos estatísticos que relacionavam as concentrações de metais com as freqüências de danos causados à comunidade aquática através de estudos em organismos-testes, a fim de gerar limites teóricos para os valores guias da qualidade de sedimentos. Fazem parte dessa linha de abordagem os “efeitos limiaries” estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente onde emprega os valores de TEL, PEL e AET (CCME, 1999). Esses valores foram obtidos através da análise de compilação de dados de efeito e não-efeito para cada elemento metálico individual. As concentrações abaixo do TEL são aquelas em que a freqüência de efeitos adversos observados foi rara. Concentrações acima do PEL, os efeitos adversos observados foi provável e os níveis superiores a AET apresentaram resultados onde os impactos biológicos são sempre esperados (BELÓ, 2008).

Diversos órgãos ambientais de países como Estados Unidos, China, Nova Zelândia, Austrália e Holanda estabeleceram seus próprios valores guias, usando métodos semelhantes ao empregado pelo Canadá (BELÓ, 2008).

3.2.1 Cobre

Para Lee (1996), o cobre é moderadamente abundante, sendo o vigésimo - quinto elemento mais abundante, em proporção de 68 ppm em peso, na crosta terrestre.

O autor enfatiza que este metal é utilizado na indústria elétrica por causa da sua elevada condutividade. Também é usado em tubulações de água, devido a sua inércia química. Diversos compostos de cobre são utilizados na agricultura, como exemplo tem-se a “mistura de Bordeaux” que é o hidróxido de cobre, obtido a partir de CuSO_4 e Ca(OH)_2 . É importante como “spray” contra certos fungos que atacam a folha da batata e também fungos de videira. Carbonato básico de cobre, acetato de cobre e oxocloreto de cobre também foram usados para esse fim.

Como importância biológica o cobre é essencial à vida. Uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg de Cu, sendo a terceira maior quantidade de transição, inferior apenas ao Fe (4 g) e ao Zn (2 g). O cobre em pequenas quantidades é essencial, mas em quantidades maiores são tóxicas. As necessidades diárias de alimentação são da ordem de 4 a 5 mg de Cu, e em animais a deficiência desse metal resulta da incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, causando a anemia (LEE, 1996).

3.2.2 Ferro

Segundo Lee (1996), o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, após o O, Si e Al. Ele constitui 62.000 ppm ou 6,2% em peso da crosta terrestre, onde ele é o segundo metal mais abundante, constituindo juntamente com o níquel o núcleo da terra.

Possui como importância biológica o de transporte elétrons em plantas e animais, no transporte de oxigênio no sangue de animais mamíferos no armazenamento de oxigênio na mioglobina, e como componente da nitrogenase (a enzima das bactérias fixadoras de nitrogênio) (LEE, 1996).

Os principais estados de oxidação do Fe são (+II) e o (+III). O Fe(+II) é o mais estável, e existe em solução aquosa. O Fe(+III) é ligeiramente oxidante.

O ferro e o manganês estão presentes nas formas insolúveis (Fe^{3+} e Mn^{4+}) numa grande quantidade de tipos de solos. Na ausência de oxigênio (ex: água subterrânea ou fundo de lagos), eles se apresentam na forma solúvel (Fe^{2+} e Mn^{2+}) (VON SPERLING, 1996).

O ferro se dissolve em ácidos não-oxidantes diluídos a frio, formando o Fe^{2+} e liberando hidrogênio. Se o ácido for aquecido em presença de ar, forma-se certa quantidade de íons Fe^{3+} ao lado de Fe^{2+} , enquanto que ácidos oxidantes fornecem apenas Fe^{3+} . Agentes oxidantes fortes, como o HNO_3 concentrado ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tornam o metal passivo, por causa da formação de uma camada protetora de óxido (LEE, 1996).

Este metal é essencial de nossa civilização industrial, sendo empregado de forma múltipla em ligas com outros metais, resultando em uma grande variedade de tipos de aço indispensáveis ao desenvolvimento e manutenção da sociedade moderna. Os óxidos de ferro hidratados são também explorados para a elaboração de pigmentos em cerâmica e vidro (TEIXEIRA *et al.*, 2000).

3.2.3 Manganês

Conforme Lee (1996), o manganês é o décimo - segundo elemento mais abundante, em peso de 1.060 ppm na crosta terrestre. Sendo extraído predominantemente como minério pirolusita MnO_2 , material secundário que originou da extração de Mn de rochas ígneas por águas alcalinas. O manganês deposita-se como MnO_2 .

O Mn mostra a maior variedades de estados de oxidação de todos os elementos, indo de (-III) a (+VII). O estado (+II) é o mais estável e mais comum, e o íon Mn^{2+} existe em sólidos em solução e em complexos. Contudo, em solução alcalina, o Mn^{2+} é facilmente oxidado a MnO_2 . O estado (+IV) é encontrado no principal minério do manganês, a pirolusita, MnO_2 . O estado (+VII) existe no bem conhecido KMnO_4 .

O Mn é um elemento essencial, em quantidades muito pequenas, para o crescimento das plantas. Por causa disso, pequenas quantidades de MnSO_4 são adicionadas frequentemente aos fertilizantes.

3.2.4 Zinco

De acordo com Lee (1996), o zinco ocorre na crosta terrestre na proporção de 132 ppm em peso, sendo o vigésimo – quarto elemento mais abundante. É usado em grandes quantidades no revestimento de ferro, para evitar a corrosão, na fundição de peças metálicas e também como o eletrodo negativo nas pilhas secas.

O único óxido de importância econômica é o ZnO , sendo de uso principal na indústria da borracha, pois encurta o tempo necessário para a ocorrência da vulcanização. Também é usado como pigmento branco em tintas, pois absorve luz ultravioleta e a reemite como luz branca.

O zinco exerce um importante papel nos sistemas enzimáticos de animais e de plantas. O organismo de uma pessoa adulta contém cerca de 2 g de zinco.

3.3 DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

O pré-tratamento das amostras é uma etapa muito importante e bastante discutida principalmente quando se trata de uma técnica que requer o analito em solução. A decomposição da amostra é baseada, geralmente, na “quebra” da rede cristalina, através da utilização de ácidos ou de fusões. A escolha do procedimento mais apropriado é regida por alguns critérios como: as propriedades químicas e mineralógicas das amostras, dos elementos de interesse, da técnica analítica a ser empregada, da precisão e exatidão necessárias, a seleção do ataque parcial ou total da amostra, e por fim o custo (BELÓ, 2008).

3.3.1 Digestão Ácida

Para Beló (2008), as vantagens de se utilizar um ácido ou conjunto de ácidos para a decomposição de sedimentos ocorrem devido à matéria orgânica ser facilmente volatilizada sob a forma de CO_2 .

Os ácidos mais utilizados são ácido nítrico, sulfúrico, clorídrico, perclórico, fluorídrico e também mistura de ácidos como a água régia (nítrico e clorídrico). O ácido nítrico é utilizado, principalmente, para destruir a matéria orgânica, reagindo prontamente com grupos alifáticos e aromáticos e dissolve a maioria dos metais, sendo um agente oxidante forte.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA – FAAS

Segundo Vogel (1981), uma vez que as concentrações de elementos-traço podem se encontrar em níveis muito baixos (ppm ou ppb) nos sedimentos, existe a necessidade do uso de técnicas analíticas apropriadas que permitam a medida de forma adequada. A Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS) baseada nos métodos fotométricos é muito utilizada para determinação de íons metálicos em soluções aquosas.

Quando uma solução contendo um elemento metálico for aspirada por uma chama (por exemplo, o acetileno queimando o ar), forma-se um vapor que contém átomos do metal. Alguns destes átomos do metal, no estado gasoso, podem ser promovidos a um nível de energia suficientemente elevado para que ocorra a emissão de radiação característica do metal, como por exemplo, a radiação amarela característica que colore as chamas dos compostos de sódio.

Como um grande número de átomos gasosos metálicos, no entanto, permanece normalmente num estado não excitado, ou seja, no estado fundamental, estes átomos podem absorver a energia radiante que tenha o comprimento de onda específico de sua ressonância; este comprimento de onda é, em geral, o comprimento de onda da radiação que os átomos emitiram se fossem excitados acima do estado fundamental. Por isso, se a luz do comprimento de onda de

ressonância passar por uma chama que contém os átomos no estado gasoso, parte desta luz será absorvida e o grau desta absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presentes na chama. Este é o fundamento da FAAS (VOGEL, 1981). O aparelho, como o esquematizado na Figura 1 é constituído, basicamente de fonte de emissão de radiação e sistemas de nebulização-queima, óptico e eletrônico de detecção e leitura.

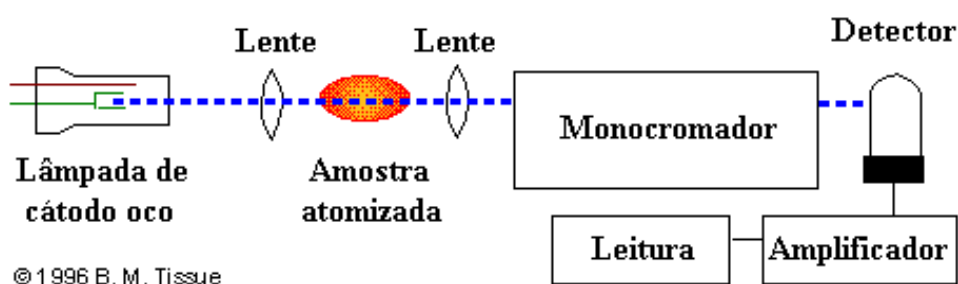


Figura 1: Esquema de um espectrômetro de absorção atômica com chama

Fonte: Beló (2008).

3.5 GRAVIMETRIA

Segundo Baccan *et al.* (2001), em uma análise gravimétrica utiliza-se uma sequência de operações com o objetivo de determinar a quantidade de um constituinte em uma amostra, por pesagem direta deste elemento puro ou de um seu derivado de composição conhecida e bem definida.

O procedimento utilizado numa análise gravimétrica compreende sucessivas operações que compõem este tipo de análise, ou seja:

- Preparação da amostra;
- Precipitação;
- Digestão;
- Filtragem;
- Lavagem;
- Secagem ou calcinação;

- Pesagem.

3.5.1 Preparo da amostra

Para se iniciar uma análise gravimétrica é necessário que o elemento desejado esteja em solução. Prepara-se então uma solução conveniente de amostra (geralmente um sólido) através de um tratamento químico escolhido de acordo com a natureza da amostra a ser analisada. Este tratamento químico, que pode ser suave ou energética, ácido ou básico, em solução ou por fusão, é chamado de “preparo da amostra” (BACCAN *et al.*, 2001).

3.5.2 Precipitação

O elemento a ser dosado é separado da solução através da formação de um precipitado convenientemente escolhido em cada caso. Deve-se levar em conta vários fatores para escolha do reagente precipitante, tais como a solubilidade, as características físicas e a pureza do precipitado.

Quanto à técnica de precipitação utilizada em laboratório, de modo geral ela é processada em béquer com adição lenta do reagente e sob agitação, ou a partir de uma solução homogênea (BACCAN *et al.*, 2001).

3.5.3 Digestão

Segundo Baccan *et al.*, (2001), digestão é o tempo em que o precipitado, após ter sido formado, permanece em contato com o meio de precipitação (água mãe). A digestão é processada com objetivo de se obter um precipitado constituído de partículas grandes, facilmente filtráveis e o mais puro possível.

Durante o processo de digestão, que é geralmente efetuado em temperatura elevada, acontece um processo de recristalização, no qual as impurezas ocluídas passam para água mãe, obtendo-se assim precipitado mais puro. Assim sendo, quando da formação de um precipitado gelatinoso, como hidróxido de ferro, bastam poucos minutos de fervura para se ter um precipitado quantitativamente formado e de boa filtrabilidade (BACCAN *et al.*, 2001).

3.5.4 Filtração

É o processo de separação do precipitado do meio em que se processou a sua formação. A maneira como é feita a filtração dependerá do tratamento a que o precipitado será submetido na fase seguinte (secagem ou calcinação).

Quando o precipitado deve ser calcinado em temperaturas elevadas, procede-se a filtração através de papel-filtro, desde que o precipitado não seja facilmente suscetível a uma redução pelo carvão proveniente da calcinação do papel. A filtração com auxílio do papel filtro é feita por gravidade, sem sucção. Faz-se a filtração por decantação transferindo-se primeiro o líquido sobrenadante e em seguida o precipitado.

A transferência é feita com auxílio de um bastão de vidro, recolhendo-se o filtrado em um béquer. Não se deve deixar o precipitado secar no filtro durante a filtração, pois se isto acontecer formar-se-ão canaletas na massa de precipitado, o que, posteriormente, provocará uma lavagem deficiente do mesmo. Deve-se manter, durante toda a filtração o nível de solução a três quartos da altura do papel-filtro no funil (BACCAN *et al.*, 2001).

3.5.5 Lavagem

Após a filtração do precipitado, deve-se submetê-lo a um processo de lavagem, através do remove-se parte da água-mãe que ficou nele retida e eliminam-

se as impurezas solúveis e não voláteis na temperatura de secagem ou calcinação a que o precipitado será submetido.

O líquido de lavagem, de modo geral, deverá conter um eletrólito para evitar a peptização do precipitado. Este eletrólito deve ser volátil na temperatura de secagem ou calcinação a que será submetido posteriormente o precipitado, de modo a não deixar resíduo. Para reduzir a solubilidade do precipitado deve-se ter como eletrólito um íon comum e, se possível, o líquido de lavagem deve ser usado a quente.

Sob aspecto analítico, esta operação de lavagem é de significativa relevância, pois é aqui que se removem as impurezas adsorvidas no precipitado de interesse; a mesma importância é caracterizada quando se lava um precipitado de vidro para remover eventuais contaminantes adsorvidos nas paredes (BACCAN *et al.*, 2001).

3.5.6 Secagem ou calcinação

Após a filtração e a lavagem do precipitado, este deve ser seco ou calcinado antes de ser pesado. Assim sendo, por exemplo, a uma temperatura ao redor de 1.000°C o hidróxido de ferro hidratado perde moléculas de água de hidratação e se converte no óxido de ferro. Para que a operação de calcinação seja bem feita, o papel filtro deve ser convenientemente dobrado e colocado em um cadinho de porcelana, previamente aferido nas condições em que irá se proceder á calcinação. A calcinação é feita em mufla elétrica (BACCAN *et al.*, 2001).

3.5.7 Pesagem

É a etapa final da análise gravimétrica. A pesagem é feita em balança analítica (BACCAN *et al.*, 2001).

3.6 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros físico-químicos e níveis de nutrientes da água e sedimentos são determinantes para conhecer o nível de eutrofização de um ambiente, pois estes, em grande quantidade, traduzem um ambiente poluído.

3.6.1 Potencial Hidrogeniônico – pH

O pH é um parâmetro importante em muitos estudos no campo de saneamento ambiental, tanto em medidas de amostras de águas, como solos e sedimentos. Pode influenciar em diversos equilíbrios químicos, precipitando ou solubilizando nutrientes e/ou elementos metálicos (BELÓ, 2008).

Este parâmetro é indicador das características ácidas ou básicas de fontes antrópicas, como por exemplo o lançamento de esgoto. Uma solução é neutra em pH 7. Os processos de oxidação biológica normalmente tendem a reduzir o pH (VON SPERLING, 1996).

Ele representa a atividade dos íons hidrônios livres na água, resultante inicialmente da dissociação da própria molécula da água e, posteriormente, pelo hidrogênio proveniente de outras fontes naturais e/ou antrópicas (REPULA, 2006).

3.6.2 Fósforo Total – P_T

O fósforo presente ou emitido para os sistemas hídricos por fontes naturais ou antrópicas pode ser de origem orgânica ou inorgânica (BAIRD, 2002).

O fósforo é liberado pela decomposição até a forma de fosfato possível de ser aproveitado pelos vegetais. Grande parte do fosfato retirado dos milhões de toneladas de rochas fosfatadas que são processadas é perdida ou arrastada pela água para os sedimentos profundos (DERISIO, 2000).

Nos sistemas aquáticos, os fosfatos dissolvidos são aportados na forma de fertilizantes, detergentes, anticorrosivos, efluentes domésticos, aditivos etc. O fósforo cicla por meio de cadeias alimentares, voltando ao solo como restos mortais ou como excrementos (principalmente de aves marinhas). Por ter a capacidade de formar compostos solúveis, o fósforo é facilmente carregado pela chuva para os lagos e rios, sendo justamente nessa etapa que podem ocorrer sérios danos ao meio ambiente (SILVA *et al.*, 2003). Ele tem função relevante na produtividade aquática e na qualidade de águas interiores, devido ao fenômeno eutrofização o (excesso de nutrientes nos mananciais) (ROCHA *et al.*, 2009).

Um lago ou um rio eutrofizado, em um primeiro momento, apresenta uma elevada proliferação de fitoplâncton, com conseqüente incremento na produção de matéria orgânica. Esse material orgânico proveniente das algas mortas provoca o crescimento de organismos aeróbios, que, ao realizarem a decomposição, consomem todo o oxigênio dissolvido na água. Esse consumo provoca a morte de todos os seres aeróbios, peixes, por exemplo, contribuindo ainda mais para o aumento da quantidade de matéria orgânica a ser decomposta. Como não há mais oxigênio, os organismos decompositores que se desenvolvem são anaeróbios, que lançam uma quantidade muito grande de toxinas alterando totalmente as propriedades químicas do meio aquático, inviabilizando as formas de vida (SILVA *et al.*, 2003).

Os maiores reservatórios de fósforo são as rochas fosfáticas sedimentares formadas em remotas eras geológicas, e a sua decomposição por fenômenos de erosão gradativa libera fosfatos que entram nos ecossistemas e são ciclados (ROCHA *et al.*, 2009).

O elevado uso das rochas sedimentares sugere que a atividade humana, nos últimos séculos, vem acelerando o ciclo global de fósforo. Em muitas bacias hidrográficas, o fluxo de P pelos rios é altamente bem elevado que na pré-história, conseqüência do aumento da poluição, carreamento de fertilizantes e aceleração do processo de erosão. A única etapa do ciclo não acelerada pela ação do homem é a de disponibilização do fósforo nos continentes (ADUAM *et al.*, 2004).

O uso mais comum para o fósforo é como fertilizante. Ele é um dos componentes principais do tipo de fertilizante mais utilizado, o fertilizante à base de NPK (SILVA *et al.*, 2003).

3.6.3 Carbono Orgânico Total – COT

Para Beló (2008), a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais tem merecido atenção de pesquisadores em diversos campos de atividade científica (águas, solos, sedimentos). A importância dessa determinação reside no fato de que a interpretação da ocorrência de matéria orgânica nesses ambientes representa efetiva contribuição sobre origem, natureza e destino final dessa matéria no ambiente considerado. Assim, por exemplo, a matéria orgânica presente em águas subterrâneas pode ser nociva à qualidade dessas águas, enquanto que quando transportada pelos rios ou presente em águas estuarinas é de importância vital para a cadeia alimentar.

A matéria orgânica dissolvida tem um papel fundamental na reciclagem de metais, de nitrogênio e fósforo nesses rios com alta concentração de carbono orgânico dissolvido (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Para os solos esse parâmetro tem importância pedológica no que diz respeito à fertilidade química desses ambientes, enquanto que em sedimentos é indicativa dos processos geoquímicos associados ao ambiente geológico considerado (BELÓ, 2008).

O teor de carbono orgânico total do sedimento (COT) pode ser determinado por métodos que se baseiam nos princípios de combustão a seco e combustão úmida. Ambos apresentam inconvenientes, principalmente o de combustão úmida, que exige grande quantidade de reagentes, gerando, por consequência, alta quantidade de resíduos tóxicos que contêm Cr (RHEINHEIMER, 2008).

De modo geral, considera-se que a matéria orgânica do solo contém cerca de 58 % de carbono, em relação à massa total. Assim, a determinação do COT tem sido utilizada para estimar quantitativamente a fração orgânica do solo e sedimentos, o que auxilia no entendimento de suas várias propriedades químicas, físicas e biológicas. Atualmente, existem vários métodos para se determinar o C em amostras de sedimento. O método da combustão a seco é considerado padrão, devido a sua alta precisão e exatidão nos resultados (BELÓ, 2008).

3.6.3.1 Ciclo do carbono

O Carbono é um elemento presente na grande maioria do material que compõe nosso planeta seja nas suas massas fluidas (atmosfera e oceano), seja nas sólidas (rochas e solos). Também é um elemento base do qual se constituem todas as moléculas orgânicas. Na atmosfera terrestre, o carbono se encontra, sobretudo, em uma de suas formas mais simples, o CO₂ (ADUAM *et al.*, 2004).

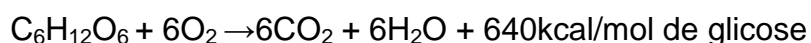
O carbono, na forma de CO₂, é movimentado por processos naturais entre a atmosfera e os continentes e entre a atmosfera e o oceano. Os processos naturais envolvidos são a fotossíntese, realizada por organismos autotróficos como as plantas terrestres e o plâncton oceânico, a respiração realizada por todos os seres vivos e pelo material morto em decomposição e a dissolução oceânica. Essa movimentação pode ser vista como um processo cíclico, sendo geralmente denominada de o ciclo de carbono (ADUAM *et al.*, 2004).

A reação da fotossíntese pode ser expressa como:



A reação é uma simplificação de um conjunto de aproximadamente 80 a 100 reações químicas. Entretanto, é importante observar dois pontos: a fixação do carbono em sua forma orgânica indica que a fotossíntese é a base da vida na terra; e a energia solar é armazenada como energia química nas moléculas orgânicas da glicose (BRAGA *et al.*, 2005).

A energia armazenada nas moléculas orgânicas é liberada no processo inverso da fotossíntese: a respiração. Na respiração ocorre a quebra das moléculas, com consequente liberação de energia para realização das atividades vitais dos organismos. A reação de respiração é dada por:



Por meio da fotossíntese e da respiração o carbono passa de sua fase inorgânica à fase orgânica e volta para fase inorgânica, completando, assim, seu ciclo biogeoquímico. A fotossíntese e respiração são processos de reciclagem do

carbono e do oxigênio em varias formas químicas em todos os ecossistemas (BRAGA *et al.*, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Rio Ocoy está situado no Oeste do Estado do Paraná (25°13'17"S e 54°07'28"W) é um Rio classe 2 de acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA 357/05 e pertence a Bacia do Paraná III, com uma extensão de 27.500 m e com 11 afluentes totalizando 47.200m (CAVALHEIRO, 2010).

A bacia hidrográfica do Rio Paraná III (figura 2), possui uma área de 8.000 km², onde estão localizados 29 municípios com aproximadamente 1 milhão de habitantes. Os principais impactos ambientais observados nesta bacia são os decorrentes das atividades agropecuárias, tais como: erosão e a consequente concentração de sedimentos nas águas dos rios; contaminação dos solos, das águas e das pessoas por agrotóxicos; acúmulo de dejetos da pecuária nas águas dos rios, provocando a eutrofização; desmatamento para abertura de áreas de pasto e lavoura, incluindo as margens de rios; canalizações de esgotos urbanos e industriais para rios, sem o devido tratamento (ITAIPU, 2009).

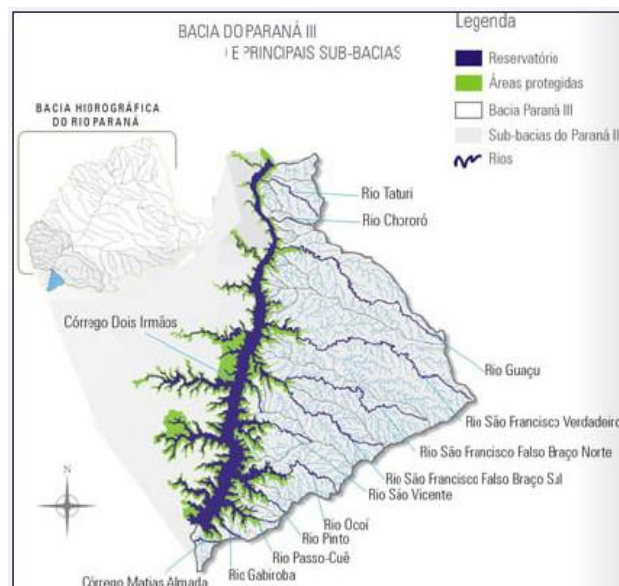


Figura 2: Bacia do Paraná III e suas principais sub-bacias
Fonte: Itaipu Binacional (2009).

O clima é subtropical úmido mesotérmico, verões quentes, com temperatura média de 25°C, com tendência a concentração de chuvas, invernos amenos com temperatura média de 10°C (CAVALHEIRO, 2010).

Os solos que são encontrados na região são classificados como Latossolos Vermelhos. Esta classe é constituída por solos minerais, não hidromórficos, com horizonte B latossólico, formados a partir de rochas eruptivas básicas. (EMBRAPA, 1984).

O Latossolo Vermelho apresenta altos teores de matéria orgânica e elevada proporção da saturação de alumínio. Os teores de fósforo total tendem a ser maiores no Latossolo Vermelho, possuindo adsorção elevada de fosfatos mesmo já existindo uma alta concentração deste mineral no sistema (REZENDE *et al.*, 1988).

4.1.1 Localização da área de estudo

Este estudo foi realizado na foz do rio Ocoy tributário do Lago de Itaipu – São Miguel do Iguçu. As amostras de sedimento foram coletadas, nos meses de outubro de 2010 e fevereiro de 2011, em três pontos (P1, P2 e P3) distribuídos ao longo de 6 km, a montante da Foz do Rio Ocoy, tributário do Lago de Itaipú, no município de São Miguel do Iguçu (S.M.I). Os pontos se distanciam em 2 Km, sendo P1 o mais afastado da Foz, localizado na entrada de um pequeno rio que passa pela cidade de S.M.I. o qual recebe despejo de esgoto doméstico. As amostras foram coletadas nos seguintes pontos, cuja localização pode ser observada na figura 3.

Ponto 1: A montante da Foz do Rio Ocoy
(25°22'699"S 54°20'363"W).

Ponto 2: Na Foz do Rio Ocoy
(25°22'601"S 54°21'968"W).

Ponto 3: A jusante
(25°23'085"S 54°22'389"W).



Figura 3: Imagem dos pontos de coleta no Rio Ocoy – São Miguel do Iguçu, PR
Fonte: Google Earth (2011).

4.2 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

A região Oeste do Paraná é caracterizada economicamente pela intensa atividade agrícola e agropecuária, com pequenas variações de culturas vegetais ou espécies animais que são cultivados e/ou criados. As lavouras mais cultivadas são o milho e soja, podendo-se encontrar também plantio, de trigo; as demais culturas não possuem grandes áreas de cultivo, dentre os animais domésticos encontram-se plantéis de gado, suínos e aves, os demais não apresentam número significativo (BEM, 2006).

Tabela 1 - Características do plantel pecuário do município de São Miguel do Iguçu.

DESCRIÇÃO	VALOR	UNIDADE
Efetivo dos rebanhos – Bovinos	26.182	Cabeças
Efetivo dos rebanhos – Suínos	62.402	Cabeças
Efetivo dos rebanhos – Caprinos	470	Cabeças
Efetivo dos rebanhos – Ovinos	1.834.276	Cabeças
Efetivo dos rebanhos – Galinhas	63.525	Cabeças
Efetivo dos rebanhos – Codornas	2.000	Cabeças
Vacas ordenhadas – quantidade	8.400	Cabeças

(Continuação)

DESCRIÇÃO	VALOR	UNIDADE
Ovinos tosquiados – quantidade	470	Cabeças
Leite de vaca – produção e quantidade	28.110	Litros
Ovos de galinha – produção – quantidade	576	Mil dúzias
Ovos de codorna – produção – quantidade	25	Mil dúzias
Mel de abelha – produção – quantidade	60.000	Kg
Lã – produção – quantidade	1.000	Kg

Fonte: IBGE, 2009.

A produção agrícola de lavouras perenes do município de São Miguel do Iguaçu está descrita na tabela 2.

Tabela 2 - Lavouras perenes do município de São Miguel do Iguaçu

LAVOURA	PRODUÇÃO ANUAL	ÁREA PLANTADA (ha)
Abacate	40 Toneladas	2
Banana	2.320 toneladas	58
Café em grão	1.000 kg/hectare	2
Caqui	10 toneladas	1
Goiaba	27 toneladas	3
Limão	32 toneladas	2
Manga	75 toneladas	3
Pêssego	5.000 Kg/hectare	1
Tangerina	93 toneladas	6

Fonte: IBGE, 2009.

A tabela 3 apresenta a produção agrícola de culturas temporárias do município de São Miguel do Iguaçu.

Tabela 3 - Lavouras temporárias do município de São Miguel do Iguaçu

LAVOURA	PRODUÇÃO (Ton/ANO)	ÁREA PLANTADA (ha)
Alho	7	2
Amendoim	5	5
Arroz	877	135
Batata-doce	460	23

(Continuação)

LAVOURA	PRODUÇÃO (Ton/ ANO)	ÁREA PLANTADA (ha)
Feijão	400	200
Fumo	1430	650
Mandioca	5.000	200
Melância	900	25
Milho	145.173	44.000
Soja	63.747	48.120
Trigo	8100	3.000

Fonte: IBGE, 2009.

Contabilizando os dados do IBGE (2009), o município de São Miguel do Iguauçu conta com um plantel de 1.997.725 cabeças de animais domésticos e uma área plantada de 96.638 hectares de lavoura perene e temporária.

4.3 COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

A coleta das amostras de sedimentos foi realizada em duas etapas. A primeira etapa de coleta foi realizada no mês de outubro de 2010, enquanto que segunda etapa foi realizada no mês de fevereiro de 2011. As amostras de sedimento foram coletadas com draga tipo Petersen, armazenadas em caixas de isopor e encaminhadas imediatamente ao laboratório e acondicionadas em geladeira.

As amostras, para determinação dos compostos inorgânicos, foram retiradas do coletor utilizando colheres e embalagens plásticas. Para a determinação dos compostos orgânicos foram utilizados coletores de metal e a armazenagem foi realizada em recipientes de alumínio de 500 mL.

O preparo das amostras de sedimentos para as análises químicas seguiu as etapas de secagem em temperatura ambiente por um período de 28 dias, desagregação homogênea das partículas, maceração em almofariz, separação das partículas em malha de Teflon de 500 µm e posterior armazenagem em frascos de vidro (amostras orgânicas) e embalagens plásticas (amostras inorgânicas). Todo o material utilizado nas coletas e ensaios laboratoriais foram previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 horas.

4.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

4.4.1 Determinação de pH

O pH foi determinado pela estimativa da atividade dos íons H^+ na suspensão do sedimento, utilizando-se $CaCl_2 \ 10^{-2} \ mol.L^{-1}$ para manter o equilíbrio iônico da solução. A leitura foi efetuada utilizando-se um pH-metro *HI 76405* ilustrado na figura 4, precisão $\pm 0,01$, calibrado com as soluções tampão pH 7,0 e 4,0.

O pH das amostras de sedimentos foi determinado utilizando-se aproximadamente 8g da amostra, em duplicata, que foram transferidas para um béquer de 50 mL que continha 20mL de cloreto de Cálcio ($CaCl_2$).

Em seguida utilizou-se o agitador magnético para homogeneizar a solução durante 15 minutos. Enquanto isso calibrava-se o pH-metro. Após os 15 minutos de agitação da solução, as leituras foram determinadas mergulhando o eletrodo de vidro e sensor de temperatura na solução e a leitura realizada.



Figura 4 - pH-metro

4.4.2 Metodologia para determinação do fósforo total (P_T)

O P_T foi determinado utilizando uma solução extratora de Mehlich-1 (H_2SO_4 0,025 mol.L⁻¹; HCl 0,05 mol.L⁻¹) e quantificação em espectrofotômetro UV-Vis – Femto 700 plus (figura 5) no comprimento de onda de 660 nm, através da reação com o molibdato de amônia.



Figura 5 – Espectrofotômetro

Foi adicionado 10 mL da solução de Mehlich-1 em, aproximadamente, 1g de sedimento permanecendo em repouso por 12 horas, após foram adicionados 5 mL de solução de molibdato de amônio 4,85 mmol.L⁻¹, uma pitada de ácido ascórbico em pó e realizada a homogeneização. A leitura em UV-VIS foi realizada após 1 hora de repouso. A curva de calibração foi preparada a partir de uma solução padrão de fósforo de 100 ppm . A concentração de P_T nas amostras de sedimentos foi determinada a partir da curva de calibração. Os gráficos 1 e 2 apresentam as curvas de calibração obtidas na determinação do P_T na coleta de outubro de 2010 e fevereiro de 2011, respectivamente.

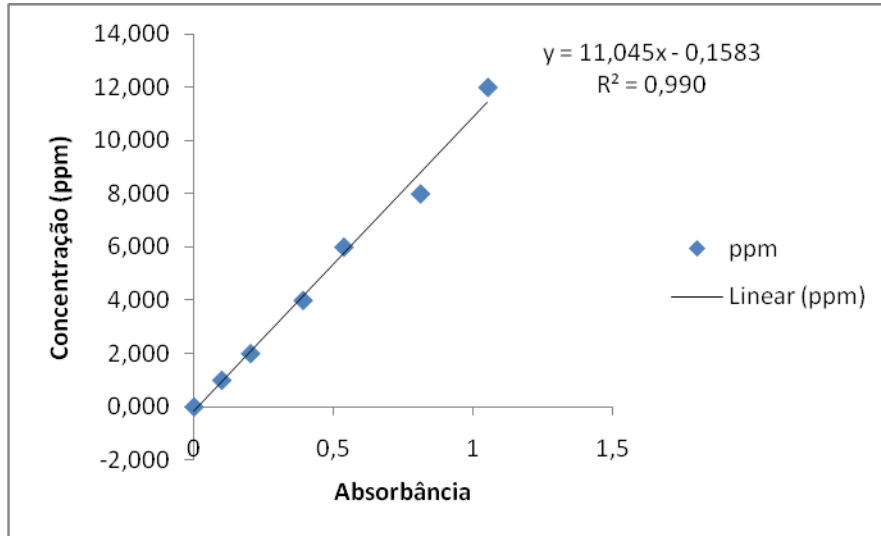


Gráfico 1: Curva de calibração para determinação dos teores de fósforo total em amostras de sedimentos, coleta de outubro de 2010.

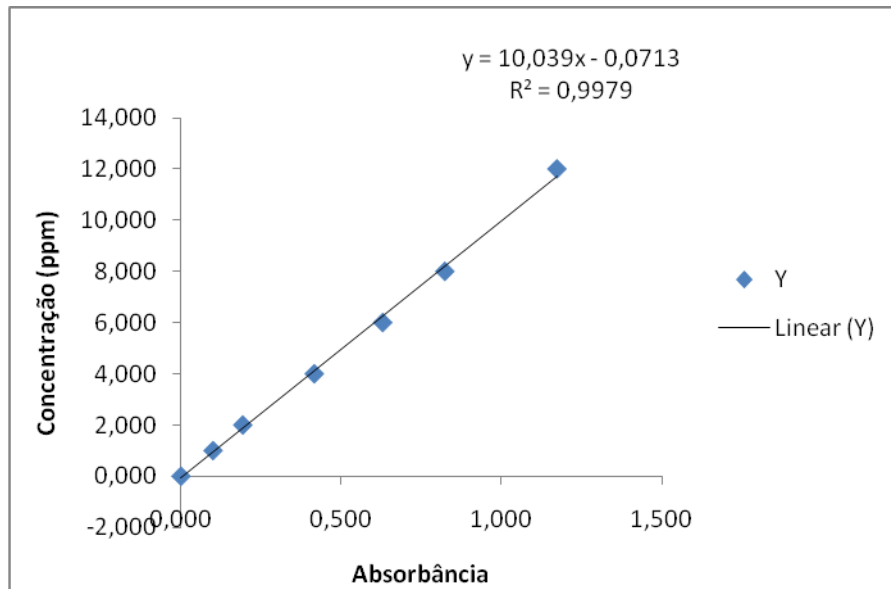


Gráfico 2: Curva de calibração para determinação dos teores de fósforo total em amostras de sedimento, coleta de fevereiro de 2011.

4.4.3 Metodologia para determinação de carbono orgânico total (COT) e matéria orgânica (MO)

O carbono orgânico total foi obtido através dos teores de matéria orgânica, essa determinada pela técnica de gravimetria (KIEHL, 1985). Este método tem sido utilizado para estimar quantitativamente a fração orgânica de solo e sedimentos,

pois se baseia no pressuposto de que a matéria orgânica é constituída por 58% de carbono orgânico total (BELÓ, 2008).

As medidas foram feitas em duplicata, usando, aproximadamente, 1g de sedimento, que foi colocado em cadinhos de porcelana (previamente aferidos) com posterior aquecimento à 500°C na mufla, por um período de 4 horas. Retirados da mufla e encaminhados para o dessecador para atingir a temperatura ambiente durante 30 minutos, os cadinhos foram retirados do dessecador e pesados em balança analítica e posteriormente feito os devidos cálculos. A fração perdida na calcinação refere-se a matéria orgânica, com a divisão pelo fator de Van Bemmelen (1,724), foi obtido o COT.

4.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS

Para a determinação do teor de metais nas amostras de sedimentos foi necessário que os íons metálicos estivessem em solução, para isso foi utilizada uma extração pseudo-total via úmida através da introdução de ácidos. Todas as medidas dos metais foram efetuadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama – FAAS (*Perkin Elmer*, AAS-200), exceto o ferro que foi determinado por gravimetria. As medidas de absorbância foram realizadas no modo integração de área através do método da curva de calibração com os padrões dos metais avaliados. Para verificar a porcentagem de metais extraída foi utilizado o material de referência certificado MRC – PACs 2.

Foram estudados, no processo de extração da fração pseudo-total os metais Cu, Mn e Zn, em duplicata, a partir da extração ácida das amostras com HNO₃ (ácido nítrico). O Fe foi determinado através do método gravimétrico.

Foi pesado, aproximadamente, 1g de sedimento seco em béqueres de 250 mL e adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado. A solução permaneceu em repouso durante 12 horas. Após, as soluções foram aquecidas até 60°C por 2 horas, resfriadas à temperatura ambiente, adicionados 5 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) e aquecidas a 60°C por 30 min. O produto da extração foi filtrado e sofreu lavagens sucessivas com água deionizada. O mesmo procedimento foi feito para o MRC-PAC₃2 (material de referência certificada).

O filtrado foi avolumado a 100 ml e armazenado a 4°C para a determinação da concentração dos metais. As medidas de absorvância foram realizadas pelo método da curva de calibração com os padrões dos metais avaliados.

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada e pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica. Neste estudo o limite de detecção (L.D) dos metais (em concentração) foi considerado igual a três vezes o desvio estimado da curva analítica de calibração.

Os coeficientes de correlação de cada metal se encontram na tabela 4.

Tabela 4 - Os parâmetros experimentais utilizados pelo FAAS.

Metais	λ (nm)	i lâmpada (mA)	Fenda (nm)	Chama	R	L.D mg.L ⁻¹
Cu	324,7	4	0,5	Ar/C ₂ H ₂	0,9993	0,378
Mn	279,5	5	0,2	Ar/C ₂ H ₂	0,9994	0,134
Zn	213,9	5	1,0	Ar/C ₂ H ₂	0,9971	0,234

Nota: LD = Limite de detecção.

As soluções padrão foram preparadas com padrões certificados de metais de pureza elevada, em concentração de 1.000 mg . L⁻¹. Para avaliar a eficiência da extração dos metais pseudo-totais, aplicou-se o procedimento em material de referência certificado PACs 2. No gráfico 3, é apresentado a curva de calibração do elemento cobre.

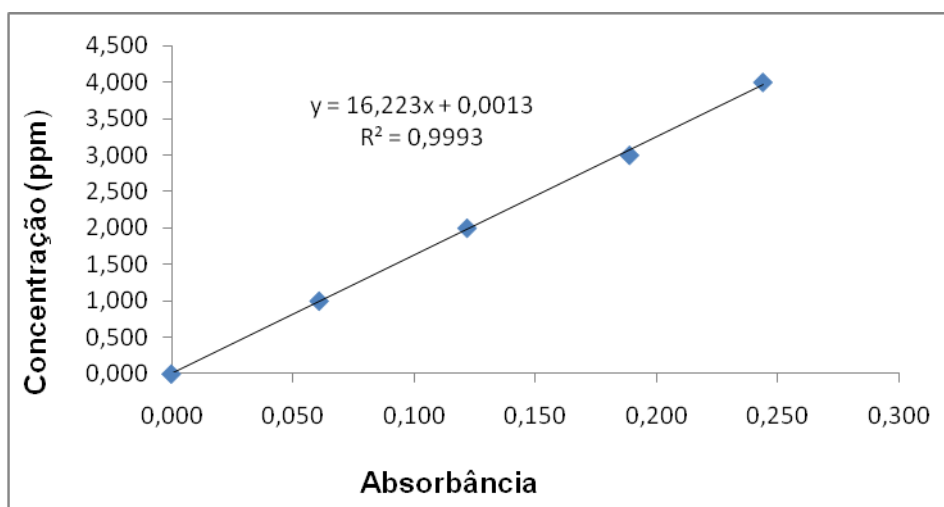


Gráfico 3 - Curva de calibração para determinação do íon cobre.

Para avaliar a qualidade dos sedimentos coletados na foz do rio Ocoy, utilizaram-se os critérios da NOAA (2010) apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Valores-guias de qualidade de sedimento de metais-traço em sedimentos de água doce adotados pela NOAA* (mg.Kg-1, base seca).

Indicador	Cu	Fe	Mn	Zn
TEL	18,7	--	--	124,0
PEL	108,2	--	--	271,0
AET	390,0	2,2x10 ⁵	260,0	410,0

Diretrizes de qualidade para priorização de áreas a serem estudadas detalhadamente e priorização de contaminantes químicos.

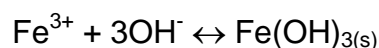
TEL - Valor abaixo do quais efeitos adversos são raramente esperados;

PEL - Nível de efeitos prováveis;

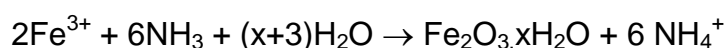
AET - Limite de efeitos aparentes, onde impactos biológicos são sempre esperados.

4.5.1 Extração e determinação de ferro por gravimetria

Segundo Bacchan *et al.*, (2001), o método baseia-se na precipitação dos íons de ferro (III) com hidróxido de amônio:



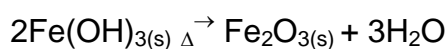
ou



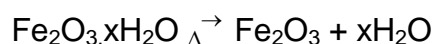
Onde

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 \cong 10^{-36}$$

O hidróxido de ferro obtido é calcinado ao seu respectivo óxido:



ou



Pesando-se o óxido férrico pode-se calcular a concentração de ferro na amostra.

A metodologia utilizada segundo Bacchan (2001) com algumas modificações está descrita logo abaixo passo a passo:

- Pesando de 1,0 a 1,5g de amostra a ser analisada e transferir com jatos de água para um Béquer de 250 ml (aproximadamente 10 ml).
- Superpor 20 ml de HCL, cobrir com vidro de relógio e aquecer (na capela) até

secura, retirar da chapa de aquecimento, esfriar e repetir a operação com mais 10 ml de HCL;

- Esfriar e superpor mais 5 ml de HCl e 100 ml de água;
- Aquecer em bico de bunsen (fora da capela) por mais ou menos 10 minutos, agitando constantemente com bastão de vidro;
- Filtrar por decantação em papel filtro faixa azul, recebendo o filtrado em um balão volumétrico de 250 ml;
- Lavar o resíduo com aproximadamente 50 ml de água clorídrica a 1% (2,27ml de HCL para 100 ml de água), completar o volume e transferir a solução para um frasco de vidro rotulando-o.
- Pipetar 50 ml da solução (extrato do solo), e transferir para um béquer de 250 ml;
- Diluir a mais ou menos 100 ml e acidular com 3 ml de água régia (3 ml de HCL + 1ml de HNO₃);
- Levar a ebulição retirar da chama e adicionar NH₄OH 1:1 até que seja exalado odor levemente amoniacal;
- Deixar 15 minutos em repouso, filtrar por decantação usando papel filtro de faixa preta e lavar o precipitado com solução de KNO₃ 1% (3x25ml);
- Transferir para o cadinho de porcelana, previamente preparado, dessecar e carbonizar em bico de bunsen;
- Calcinar a 950°C durante 2 horas;
- Esfriar, pesar e calcular a % de Fe na amostra de solo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados são de duas coletas, sendo uma realizada no mês de outubro de 2010 e outra no mês de fevereiro de 2011, em três pontos compreendidos na bacia do rio Ocoy, para determinação de parâmetros físico-químicos como, pH, fosfato total (P_T) e carbono orgânico (CO).

Na segunda coleta não foi possível coletar amostras no P1, em virtude da inviabilidade de acesso. A concentração dos metais foi determinada somente nas amostras referente à primeira coleta.

Na primeira coleta foram realizadas análises *in loco* tais como transparência, sendo para P1 (1,38 m); P2 (1,57m); P3 (1,67m), o nível de transparência está relacionado diretamente com a fotossíntese, pois quanto menor a transparência presente na água menor será a taxa de penetração da luz prejudicando a fotossíntese. Segundo Von Sperling (1996), a turbidez tem sua origem natural nas partículas de rocha, silte e argila, algas e outros microorganismos. Podem ter origem antrópica proveniente de despejos domésticos, industriais, microorganismos e erosão.

Na segunda coleta, foram realizadas análises *in loco* tais como oxigênio dissolvido sendo P2 (1,09 ppm), P3 (5,87 ppm), nível de transparência P2 (1,57m), P3 (2,50 m) e temperatura da água P2 (29,6°C), P3 (30,3°C) e do ar P2 (38,5°C), P3 (34,0°C).

Os níveis de transparência encontrados, provavelmente, estão associados a vasta proliferação de macrófitas que impossibilita a penetração da luz no corpo de água. Essa proliferação teve um aumento da primeira para a segunda coleta, onde não foi possível alcançar o P1 devido a cobertura total do rio nesta região, observado na figura 6.



Figura 6 – Proliferação de macrófitas
Fonte: Prof. Dr. Fernando Periotto

O nível de oxigênio dissolvido em P2 está muito abaixo do ideal para água dos rios que deve estar acima de 5,00 ppm para rios de classe 2, de acordo com a Resolução do CONAMA 357 de 2005. Essa condição também deve estar associada com a proliferação das macrófitas que impossibilitam a penetração de luz fazendo com que a fotossíntese seja prejudicada e diminuindo a solubilidade dos gases.

5.1 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO - pH

Os valores de pH, são relativamente que homogêneos, a maior diferença ocorreu entre os pontos 1 e 3 da coleta de outubro/2010 (0,45 unidades de pH). O pH, apresentado na tabela 6, mostra um sedimento levemente ácido.

Tabela 6: Resultados do pH das amostras coletadas nos três pontos.

PONTOS	pH	
	Coleta (Outubro/2010)	Coleta (Fevereiro/2011)
P ₁	4,15	--
P ₂	4,17	4,84
P ₃	4,60	5,81

O pH altera a solubilidade de determinados compostos em água e interfere sobre a disponibilidade de muitas substâncias, o que pode afetar a toxicidade de substâncias como ferro, chumbo, cromo, amoníaco, mercúrio e outros elementos (MIEB, 2007).

As maiores alterações do ponto de vista desse indicador no ambiente aquático são provocadas por despejos de origem industrial (DERISIO, 2000).

Os principais processos afetados pelo pH são a fotossíntese, respiração e assimilação do nitrogênio (LAMPERT; SOMMER, 1997 apud DEDUCH, 2009).

5.2 FOSFATO TOTAL (P_T)

Através da equação obtida na curva de calibração, foi possível determinar os valores da concentração de fosfato para cada ponto de amostragem. Os valores das concentrações foram convertidos de mg.L^{-1} para mg.Kg^{-1} (massa seca) em função da massa pesada de cada amostra.

Os teores de P_T encontrados (Tabela 7) em comparação com dados disponíveis no trabalho de Beló (2010), para o lago de Itaipu, em pontos próximos as praias artificiais, apontam que tais concentrações estão superiores, no entanto, os teores estão abaixo dos níveis considerados críticos de $2000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, segundo legislação CONAMA 344, de 25 de março de 2004.

Tabela 7: Concentrações de fosfato total (mg Kg^{-1}) encontradas nas amostras de sedimentos coletadas em Outubro de 2010 (1ª coleta) e Fevereiro de 2011 (2ª coleta).

PONTOS	Concentração de fosfato		
	P_1	P_2	P_3
1ª coleta P_T	175	269	304
2ª coleta P_T	-	190	172

Segundo Esteves (1988) a concentração de oxigênio da água de contato (água sobre sedimento) influencia diretamente o ciclo do fósforo no sedimento. Desta forma, no hipolimínio (zona mais fria na região mais profunda do lago)

ambiente anaeróbio, o fosfato seria precipitado, enquanto que em epolímnio aeróbio este seria liberado para a coluna d' água.

O fosfato liberado pelo sedimento estaria então disponível para assimilação das plantas aquáticas e comunidades fitoplanctônicas, interferindo e/ou alterando o estado trófico da água.

5.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL E MATÉRIA ORGÂNICA

O COT foi obtido a partir do teor de matéria orgânica pelo método de *Kiehl*, dividindo-se os teores de matéria orgânica pelo fator de *Van Bemmelen* (1,724), estimando-se o COT. Na tabela 8 apresenta-se as concentrações de COT (%) e MO (%) nas amostras de sedimentos.

Tabela 8 – Concentração de COT (%) e MO (%)

PONTOS	CO (%)		MO%	
	Coleta (Outubro/2010)	Coleta (Fevereiro/2011)	Coleta (Outubro/2010)	Coleta (Fevereiro/2011)
P1	15,4	--	26,6	--
P2	10,2	10,3	17,6	17,7
P3	13,5	11,5	23,3	19,8

Em todas as amostras as concentrações de COT (%) excederam o valor estabelecido pela Resolução do CONAMA 344, de 25 de março de 2004, o qual é de 10% de carbono orgânico total (COT).

Os elevados teores de matéria orgânica, bem como as concentrações de metais pesados no sedimento, podem estar relacionados com o uso e ocupação do solo, como a intensa atividade agropecuária e a urbanização (BONAI *et al.*, 2009).

Segundo Ungemach (1960) *apud* Esteves (1998), os sedimentos com mais de 10% de matéria orgânica em peso seco podem ser classificados como orgânicos, em contraposição aos sedimentos ditos minerais, com menos de 10% de matéria orgânica em peso seco, que são comuns em ambientes oligotróficos de regiões temperadas. Neste trabalho, todos os pontos apresentaram um teor de MO acima de 10%, portanto, podem ser classificados como orgânicos.

Segundo BRADY *et al.*, apud LEMES (2001), a matéria orgânica está intimamente ligada aos elementos Cu, Zn e Fe nos sedimentos de lagos e ao Cu nos sedimentos de rios. A matéria orgânica tem uma boa capacidade de adsorção para metais pesados. Esta afinidade pode tanto concentrar metais no ambiente, impactando-o, quanto pode ser empregada na remoção de metais em ambientes impactados. Uma importante propriedade física da matéria orgânica está associada a textura fina dos sedimentos, contendo geralmente uma porcentagem natural de material húmico derivado de transformações biológicas de plantas e detritos de animais. O material húmico aumenta a afinidade do sedimento com os metais.

5.4 CONCENTRAÇÃO DE METAIS

5.4.1 Validação da metodologia

Foi utilizado o MRC – PACs 2 com o intuito de conhecer a concentração recuperada de cada metal estudado no processo de extração da fração pseudo-total. Os dados das concentrações do MRC e a concentração recuperada, em mg.Kg^{-1} , estão descritos na Tabela 9.

A resposta gerada pelo aparelho FAAS para os extratos de sedimentos na unidade mg.L^{-1} , foi convertida para mg.Kg^{-1} , levando em consideração o volume do balão volumétrico onde o mesmo foi avolumado e a massa da amostra pesada. As determinações foram realizadas em duplicatas e os valores e seus respectivos desvios se encontram na Tabela 10.

A metodologia do processo de pseudo-extração ácida foi validada com MRC – PACs 2, onde as recuperações variaram de 38% para Cu à 65% para o Zn e 123% para o Fe. Essa elevada recuperação do Fe pode ter uma contaminação proveniente dos resíduos do “papel filtro” após a combustão em mufla.

Tabela 9 - Concentração do MRC – PACs 2 (pseudo-total) e concentração extraída (em mg.Kg⁻¹) dos metais Cu, Mn e Zn, Fe em porcentagem.

Metal analisado	Concentração MRC	Concentração extraída	% extraída
Cu	310 ± 12	118 ± 16	38
Fe*	*4,09 ± 0,06	5,03 ± 0,7	123
Mn	440 ± 19	251 ± 8	57
Zn	364 ± 23	237 ± 13	65

* O ferro foi determinado em porcentagem.

As concentrações dos metais estudados (tabela 10) demonstram uma variação espacial pequena. Os teores destes metais conforme os critérios internacionais de qualidade de sedimento adotados pela NOAA, (2010) USA, alcançaram valores superiores aos do PEL – níveis de efeitos prováveis.

Tabela 10 - Concentrações dos metais Cu, Fe, Mn, Zn (mg Kg⁻¹) encontrados nas amostras de sedimento.

PARÂMETRO	COLETA (Outubro/2010)		
	P1	P2	P3
Cu (10 ²)*	4,74	4,22	4,25
Fe (10 ⁵)**	1,73	2,38	2,62
Mn (10 ²)*	130	86,7	111
Zn (10 ²)*	9,30	10,4	16,5

*As concentrações dos elementos são multiplicadas pelo fator entre parênteses.

** Os resultados do ferro não foram corrigidos com base na recuperação do MRC.

Como a legislação ambiental brasileira ainda não dispõe de critérios de qualidade para sedimento e também não existem dados de NBN (níveis de base natural) para os parâmetros determinados nos sedimentos das regiões em estudo, para efeito de comparação e para uma aproximação sobre as consequências dos teores de metais nos sedimentos na área, optou-se por utilizar os critérios estabelecidos na literatura, representadas por agências ambientais internacionais, como a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA).

O Fe é um elemento com baixo potencial tóxico para a biota, além de ser um metal essencial. As fontes antropogênicas podem ser de origem industrial, de origem urbana (esgoto e escoamento superficial) e devido ao uso de fertilizantes. O processo siderúrgico é importante gerador de poluentes e possuidor de alto potencial de risco ambiental. Essas indústrias geralmente, pelas suas necessidades de água e mão-de-obra qualificada, geralmente estão instaladas em locais

ambientalmente sensíveis. A concentração considerada crítica, obtida a partir de estudos com bioensaios é elevada, da ordem de 22 % para esse metal (PLESTCH, 2006).

Os valores encontrados nas determinações realizadas, quando comparados aos teores internacionais da NOAA, revelam que os teores de Fe (246.000 a 259.000 mg.Kg⁻¹), no sedimento, são superiores ao limite de efeitos aparentes (AET = 220.000 mg.Kg⁻¹), onde impactos biológicos são sempre esperados. No entanto, quando esses valores são corrigidos de acordo com a recuperação do MRC, os resultados (P1= 205.000; P2= 184.000; P3=210.000 mg.Kg⁻¹) estão abaixo dos AET. Ressaltando que a acumulação destes elementos nos sedimentos aquáticos seja de origem natural ou antrópica, esses processos são controlados por fenômenos geológicos, mineralógicos, hidrológicos e biológicos, influenciados por fatores internos e externos ao sistema. Para o ambiente em estudo, pode-se apontar incrementos de fontes antropogênicas como metalurgia, pois existem diversas empresas de pequeno porte ao longo do rio que utilizam o ferro na confecção de grades e na construção civil.

As fontes de Cu para o meio ambiente incluem efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial, contaminação da água subterrânea a partir de usos agrícolas como fungicidas e pesticidas no tratamento de solos e efluentes, e precipitação atmosférica de fontes industriais (CETESB, 2002).

O Mn está amplamente distribuído na crosta terrestre; é utilizado para a fabricação de ligas ferromangânês e ferrosiliciomangânês, e também na produção de esmalte porcelanizado, fósforos de segurança, pilhas, cerâmicas, fertilizantes, fungicidas, eletrodos para soldas, magnetos, produtos desinfetantes e medicamentos. É um elemento químico essencial para todas as formas de vida, nas quais tem funções tanto estruturais quanto enzimáticas. A química biológica do manganês está intimamente associada à química do oxigênio, em seus vários estados de oxidação (LEE, 1996).

Os dados obtidos a partir das investigações de Cu, Mn e Zn (valores corrigidos de acordo com a recuperação do MRC), para a primeira coleta, mostram pequena variação espacial, com destaque para o ponto P3 com maior concentração do Zn; o ponto 1 apresentou maior concentração para Cu e Mn.

Percebe-se que todos os pontos estudados, apresentaram concentrações dos metais com valores superiores ao PEL, onde são esperados efeitos prováveis, indicando introdução antrópica desses elementos e tendo como fonte provável os esgotos domésticos e agropecuária. Esta última fonte é significativa para a região em estudo, devido ao elevado uso de adubação química em áreas agricultáveis que, descarregam água de lixiviação deste solo no Rio Ocoy. O adubo químico é constituído de macro e micronutrientes, sendo essa última fração, composta por íons metálicos, provável fonte para esse ambiente.

6 CONCLUSÕES

A determinação analítica para os íons metálicos Cu, Mn e Zn foi avaliada com Material de Referência Certificado e alcançou recuperações intermediárias, no entanto, para o Fe a recuperação foi elevada.

Os sedimentos do Rio Ocoy alcançaram níveis de concentração para os íons metálicos que podem afetar o equilíbrio do ecossistema. Em todos os pontos os teores estão acima do PEL- níveis de efeitos prováveis - do NOAA (USA). Essas elevadas concentrações apontam à colaboração de fontes antropogênicas como agropecuária, mineração e esgoto sanitário.

As concentrações de fósforo total foram superiores aos apresentados em outros estudos da região, mas não representam concentrações que podem ser apontadas como de risco para o ambiente, segundo classificação do CONAMA 344.

O pH e o carbono orgânico mostraram pequena variação espacial para os pontos estudados nas duas coletas, indicando um ambiente levemente ácido e orgânico.

7 REFERÊNCIAS

ADUAM, R.E.; VILELA, M. F.; JUNIOR, F.B. **Os grandes ciclos biogeoquímicos do planeta**. Planaltina, DF; Embrapa Cerrados, 2004.

BACCAN, Nivaldo *et al.* **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. rev. e ampl. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 2001. xiv, 308 p.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre, Bookman, 2002, 622p.

BEM, C. C. **A dinâmica do fósforo nas águas da bacia do Rio Ocoí e sua contribuição para a carga de nutrientes do reservatório de Itaipu**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2006.

BELÓ, A. **Diagnóstico da Concentração de Metais em Sedimentos**. Trabalho de Conclusão de Curso. Unicentro. Guarapuava – PR. p. 25. 2008.

BELÓ, A. QUINÁIA, S. P. PLETSCH, A. L. **Caracterização de sedimento superficial do Rio Jordão na Região Centro-Sul do Estado do Paraná, Brasil**. *Ambi-Agua*, Taubaté, v. 5, n. 1, p. xx-xx, 2010.

BONAI N.C; SOUZA - FRANCO, G. M; FOGOLARI, O; MOCELIN, D. J. C; DAL MAGRO, J; **Distribution of metals in the sediment of the Itá Reservoir, Brazil**. *Acta Limnol. Bras.* vol. 21, no. 2, p. 245-250. 2009.

BRAGA, Benedito *et al.* **Introdução à engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo, SP: Pearson Prentice Hall, 2005.

CAVALHEIRO, D. B. **Microalgas como Bioindicadores na foz do Rio Ocoy – Tributário do Lago de Itaipu – PR**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2010.

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Qualidade dos Rios e Reservatórios**. São Paulo-SP. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 07 Jun. 2011.

CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 344 DE 25 DE MARÇO DE 2004**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>> .Acesso em 21 de maio de 2011.

CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 357 DE 17 DE MARÇO DE 2005**. Disponível em <www.mma.gov.br> Acesso em 21 de maio de 2011.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 2 ed. São Paulo: Signus, 2000.

DEDUCH, E. M. **Estudo dos parâmetros físico químicos e concentrações de metais na represa de capivara e seus tributários**. 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado Química dos Recursos Naturais) – Universidade de Londrina, Londrina, 2009.

EMBRAPA. **Levantamento e reconhecimento dos solos do estado do Paraná**. Londrina, 1984.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1988. 575 p.

GUERRA, A. J. T. SILVA, A. S. BOTELHO, R. G. M. **Erosão e conservação dos solos: conceitos, temas e aplicações**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1999. 339 p.

IBGE. Produção da atividade agrícola e pecuária municipal de São Miguel do Iguçu. 2009. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 30 maio de 2011.

ITAIPU BINACIONAL. **Informativo cultivando água boa**. Edição 2009.

ITAIPU BINACIONAL. **Projeto Cultivando Água boa**. Disponível em <<http://www2.itaipu.gov.br/cultivandoaguaboa/notic.htm>>. Acesso em 01 de outubro de 2010.

JESUS, H. C. COSTA, E. A. MENDONÇA, A. S. F. ZANDONADE, E. Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória – ES. **Química Nova**, vol. 27, nº 3, p. 378-386. 2004.

LEE, J.D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. Tradução da 4ª edição inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1996.

LEMES, M. J. L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios mogi-guaçu e pardo, São Paulo**. Tese de Mestrado - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LIMA, M. C. GIACOMELLI, M. B. O. STÜPP. V. **Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão pelo Método Tessier**. UFSC. Tubarão- SC. Química Nova, vol. 24. n° 6. p. 734-740. 2001.

MELO, I; AZEVEDO, I. S. **Microbiologia Ambiental**. 2ª edição; Jaguariúna, Embrapa meio ambiente 2008, 647p.

MIEB, Laboratórios de tecnologias ambientais. **Análises físico-químicas cor, turbidez, ph, temperatura, alcalinidade e dureza**. 2007. 16 f. Disponível em <<http://www.biologica.eng.uminho.pt/TAEL/downloads/analises/cor%20turbidez%20ph%20t%20alcalinidade%20e%20dureza.pdf>>. Acesso em: 31 de Jan. 2011.

NOAA. **Valores-guias de qualidade de sedimento de metais-traço em sedimentos de água doce adotados pela NOAA (mg.Kg-1, base seca)**. Disponível em http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/122_new-squirts.pdf. Acesso em 05 março de 2011.

OLIVEIRA, J. A. *et al.* **Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia**. *Rev. Bras. Fisiol. Veg.* . 2001, vol.13, n.3, p. 329-341.

PEREIRA, C. D. QUINÁIA, S. P. Estudo do coeficiente de distribuição do Cr em águas naturais. **Ambiência**, Guarapuava, v. 3, n. 1, p. 27-37, 2007.

PLETSCH, A. L. **Distribuição Espacial de Compostos Orgânicos de Estanho em Sedimentos Costeiros e em *Phallusia Nigra* da Baía de Todos os Santos e Litoral Norte da Bahia – Brasil**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Bahia – BA, 2006

POLETO, C. **Ambiente e sedimentos**. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2008. 404 p.

RESENDE, M. CURI, M. SANTANA, P.D. **Pedologia e fertilidade do solo nos trópicos brasileiros**. Brasília, DF, 1988.

REPULA, C. M. M. **Avaliação da qualidade das águas do córrego viaduto através de análises físico-químicas**. Monografia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava – PR, 2006.

RHEINHEIMER, D. S., BEN-HUR, C. C. GIACOMINI, S. J. CONCEIÇÃO, P. C. BORTOLUZZI, E. C. **Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total no solo**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 32, n. 1, 2008.

ROCHA, J. C. ROSA, A. H. CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.

SILVA, M. R. C. **Estudo de Sedimentos da Bacia Hidrográfica do Mogi-Guaçu, com Ênfase na Determinação de Metais**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – São Paulo 2002. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

SILVA, R. MESSIAS, A. R. AMBROZINI, B. **Importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos para o desenvolvimento sustentável**. Monografia Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SILVERIO, P. F. **Bases técnico-científicas para derivação de valores guias de qualidade de sedimentos para: experimentos de campo e laboratório**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. Oficina de Textos. São Paulo – SP. 558p. 2000.

TUNDISI, J. G. TUNDISI, T. M. **Limnologia**. São Paulo, SP: Oficina de Textos, 2008. 631 p.

VOGEL, Arthur Israel. **Análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara; Guanabara Dois, 1981 690 p.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed., rev. Belo Horizonte: UFMG, 1996. 243 p.