

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**PAULO ROBERTO BAIROS DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DA  
SUB-BACIA DO RIO BARIGÜI, REGIÃO METROPOLITANA DE  
CURITIBA - PR**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA**

**2015**

PAULO ROBERTO BAIROS DA SILVA

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DA  
SUB-BACIA DO RIO BARIGÜI, REGIÃO METROPOLITANA DE  
CURITIBA - PR**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de Concentração: Avaliação de Bacias Hidrográficas.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dra. Danielle Caroline Schnitzler

CURITIBA

2015

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

S586a Silva, Paulo Roberto Bairros da  
2015 Avaliação da qualidade das águas e sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi, Região Metropolitana de Curitiba-PR / Paulo Roberto Bairros da Silva.-- 2015.  
84 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2015.  
Bibliografia: f. 77-84.

1. Barigüi, Rio (PR) - Curitiba, Região Metropolitana de (PR) - Estudo de casos. 2. Água - Qualidade. 3. Sedimentos fluviais - Qualidade. 4. Físico-química. 5. Espectroscopia de absorção atômica. 6. Espectroscopia de fluorescência. 7. Espectroscopia de raios X. 8. Espectroscopia molecular. 9. Toxicologia ambiental. 10. Tecnologia ambiental - Dissertações. I. Schnitzler, Danielle Caroline, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. III. Título.

CDD 22 -- 363.7

---

**Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba**

## TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 049/2015

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DA SUB-BACIA  
DO RIO BARIGUI, REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA - PR

por

PAULO ROBERTO BAIROS DA SILVA

Dissertação apresentada às 9:00 horas do dia 2 de MARÇO de 2015, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

### Banca examinadora:

---

Prof. Dra. Danielle Caroline Schnitzler (Orientador)  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

---

Prof. Dra. Erika Pereira Felix  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

---

Prof. Dra. Elizabeth Weinhardt de Oliveira Scheffer  
Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

Visto da Coordenação:

---

Prof. Dr. Fernando Hérmes Passig  
Coordenador do PPGCTA

"A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa"

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço as contribuições prestadas à produção desta pesquisa pelos colegas do PPGCTA Adelson Raimundo Angelo, Thalita Copelli, Vânia Cerutti.

Agradeço aos amigos Felipe Dalzotto Artuzo, Francisco Dalla Nora, Tamires Oliveira de Melo, Maiara Soares de Carvalho, Saul Benhur Schirmer e Antonio Dalmolin pelos conselhos, risadas e principalmente por me ouvir.

Agradeço ao auxílio da Olga Regina Gauza, Rhaisa Dayane e Dayane Braga, sempre quando se fez necessário, com vidrarias e reagentes.

Agradeço a Marilda Munaro do LACTEC pelas medidas de análise térmica dos sedimentos, ao Arci Dirceu Wastowski pelo empréstimo do aparelho de EDXRF e ao Ministério Público do Paraná pela aquisição de equipamentos para o laboratório de Química Analítica da UTFPR utilizados nesta pesquisa.

Agradeço aos meus familiares, João Mariano Barros da Silva, Elci Stomm Bairros, Sandra Bairros da Silva, Ana Carolina da Silva Lima e Sanderson Mariano Barros da Silva pelo apoio e compreensão, principalmente pela minha ausência por períodos mais prolongados do que eu gostaria.

Agradeço a Germana Davila dos Santos pelo companheirismo, amor e principalmente por me manter são em meio aos momentos de loucura.

Agradeço a CAPES pelo auxílio financeiro, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) pela oportunidade de convívio e pela formação que me foi dada, ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) pela infraestrutura que me foi ofertada.

Agradeço a banca de qualificação da dissertação formada pelas Professoras Doutoras Vanessa Egéa dos Anjos e Erika Pereira Félix e a banca de defesa da dissertação formada pelas Professoras Doutoras Erika Pereira Félix e Elizabeth Weinhardt de Oliveira Scheffer pelas correções prestadas.

Sem dúvida este trabalho de pesquisa não seria possível sem o apoio de uma equipe de trabalho dedicada e competente, formada por Cleyton Nascimento Makara e Ana Paulo Munaro, sob orientação da Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler a quem eu agradeço imensamente pelos ensinamentos, pela confiança na minha capacidade profissional e pelo incentivo irrestrito.

I've willed, I've walked, I've read  
I've talked, I know, I know  
I've been here before

**(Selling The Drama - LIVE)**

## RESUMO

SILVA, Paulo Roberto Bairros da Silva. Avaliação da Qualidade das Águas e dos Sedimentos da Sub-bacia do Rio Barigüi, Região Metropolitana de Curitiba - PR. 2015. 84 folhas. Dissertação (Mestrado acadêmico) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

Este estudo avaliou a qualidade das águas e dos sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi, Região Metropolitana de Curitiba, em relação à presença, disponibilidade química e potencial tóxico de espécies químicas (Al, Fe, Ti, K, Ca, P, S, Zr, Mn, Zn, Sr, Cu, Nb, Y, Rb, Ni, Cr, Cd e Pb) majoritárias e traços. Sedimentos de bacias urbanas são matrizes ambientais complexas e multielementares, que se tornaram objeto de estudo de muitas pesquisas devido ao caráter ativo. Este compartimento intercambia espécies químicas com a coluna d' água afetando sua qualidade, influenciando sua toxicidade e interferindo na biota aquática. As quatro campanhas de amostragem foram realizadas em três pontos de modo a cobrir regiões distintas da sub-bacia, sendo estas sujeitas a diversos impactos ambientais devido à urbanização e industrialização. Para a quantificação de espécies químicas nos sedimentos e na coluna d' água fez-se uso das técnicas instrumentais Espectrometria de Absorção Atômica com Atomizador Chama (FAAS) e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), segundo protocolos 3030B (APHA), 3050B (USEPA) e 200.2 (USEPA). Parâmetros acessórios tais como potencial redox, pH, amônia, fósforo total e ortofosfato, alcalinidade total e clorofila-a foram determinados nas amostras de águas. As amostras de água também foram caracterizadas por espectroscopia de absorção molecular e por espectroscopia de fluorescência molecular. Estabeleceu-se o estado de trofia das águas por meio do Índice de Estado Trófico IET e compararam-se os valores determinados com os valores regulamentadores da resolução 357 de 2005 do CONAMA. Os sedimentos passaram por análises térmicas (TGA/DSC), granulométricas, de umidade (%) e determinaram-se seus índices geoquímicos de qualidade. Os resultados permitiram diferenciar as regiões estudadas, e observar que as amostras de águas e sedimentos sofrem influência da urbanização e industrialização como os principais responsáveis pelas cargas poluentes. Nesse sentido, o ponto amostral de Araucária encontra-se mais degradado em relação aos de Almirante Tamandaré e Santa Felicidade sobre a sub-bacia do rio Barigüi-PR, indicando a necessidade de ações de gestão ambiental sobre o sistema hídrico.

## ABSTRACT

SILVA, Paulo Roberto Bairros da Silva. Water and Sediment Quality Assessment on the Barigui River Sub-Basin, Greater Curitiba – PR. 2015. 84 pages. Dissertation (Master's Degree, academic) – Postgraduate Program in Environmental Science and Technology, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2015.

This study evaluated the water and sediment quality of the Barigui River sub-basin, Greater Curitiba, in terms of the presence, chemical availability, and toxic potential of common chemical species as well as trace elements. Urban basin sediments are complex multi-element environmental matrices and have become the subject of many studies because of their active character. These matrices interchange chemical species with the water column, which affects its quality, influences its toxicity, and interferes with aquatic life. Four sampling operations were completed at three different sites, subject to several environmental impacts due to urbanization and industrialization, in order to cover distinct regions of the sub-basin. For the quantification of chemical species in the sediments and water column, flame-atomizer atomic absorption spectroscopy (FAAS) and energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF) techniques were used, according to protocol 3030B (APHA), 3050B (USEPA) and 200.2 (USEPA). Auxiliary parameters such as redox potential, pH, ammonia, total phosphorus and orthophosphate, total alkalinity, and chlorophyll a were determined for the water samples. The water samples were also characterized by molecular absorption spectroscopy and molecular fluorescence spectroscopy. The trophic state of the water was established using the trophic state index (TSI) and the determined values were compared with the regulatory values pertaining to CONAMA (2005) resolution 357. The sediments were subjected to thermal analysis (TGA/DSC), particle size and moisture content (%) estimation, and geochemical quality index determination. The results allowed us to differentiate between the studied regions and to conclude that the water and sediment samples are influenced by urbanization and industrialization, which are the main agents responsible for pollution. In this context, the Araucária sample was more degraded than those in Almirante Tamandaré and Santa Felicidade in the Barigui River sub-basin – PR, indicating the need for environmental management in this water system.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização dos Pontos Amostrais na Sub-bacia do Rio Barigüi.....	16
Figura 2. Pontos de Amostragem na Sub-bacia do Rio Barigüi.....	18
Figura 3. Coleta de Amostras de Água na Sub-bacia do Rio Barigüi.....	19
Figura 4. Coleta de Amostras de Água na Sub-bacia do Rio Barigüi (abordagem mãos-limpas – mãos sujas).....	19
Figura 5. Coleta de Amostras de Sedimentos na Sub-bacia do Rio Barigüi: (A) Detalhe: Lançamento da Draga; (B) Detalhe da Draga.....	20
Figura 6: Fluxograma do Processo de Preparação das Amostras de Sedimentos.....	22
Figura 7. Montagem dos Sistemas de Incubação (Água e Sedimentos).....	39
Figura 8. Concentrações Médias das Espécies Metálicas em Araucária.....	42
Figura 9. Concentrações Médias das Espécies Metálicas em Santa Felicidade.....	43
Figura 10. Tomada de Dados <i>in Situ</i> no ponto Amostral de Araucária.....	47
Figura 11. Classificação Granulométrica dos Sedimentos nos Pontos (A), (SF) e (AT).....	49
Figura 12. Umidade (%) nos Sedimentos dos Pontos Amostrais (A), (SF) e (AT).....	49
Figura 13. Índice de Carga de Poluição das Amostras de Sedimentos.....	53
Figura 14. Gráfico da Tabela Cruzada (Dependência).....	54
Figura 15. Fator de Enriquecimento das Amostras de Sedimentos.....	54
Figura 16. Análise Multivariada em Cluster por Método Hierárquico.....	56
Figura 17. Análise Termogravimétrica das Frações Finas dos Sedimentos.....	58
Figura 18. Análises Térmicas (TGA/DCS) dos Sedimentos de (A).....	60
Figura 19. Análises Térmicas (TGA/DCS) dos Sedimentos de (SF).....	60
Figura 20. Análises Térmicas (TGA/DCS) dos Sedimentos de (AT).....	61
Figura 21. Índice de Estado Trófico (IET).....	64
Figura 22. Espectros de Absorção Molecular das Amostras.....	65
Figura 23. Espectros de Emissão de Fluorescência Molecular das Amostras.....	66
Figura 24. Espectros de Fluorescência Molecular na Modalidade Sincronizado.....	67
Figura 25. Toxicidade Aguda com Substância de Referência.....	68
Figura 26. Toxicidade Aguda <i>Artemia sp.</i> - Avaliações em 24 e 48 Horas.....	69
Figura 27. Evolução dos Sistemas de Incubação e Controle durante 45 dias de Experimento: (A) Potencial Redox; (B) Potencial Hidrogeniônico; (C) Alcalinidade Total; (D) Amônia; (E) Ortofosfato e (F) Fósforo Total.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pontos de Coleta na Sub-Bacia do Rio Barigüi.....	16
Tabela 2. Classificação Granulométrica de Sedimentos.....	24
Tabela 3. Curvas Analíticas Obtidas pelas Técnicas FAAS e EDXRF.....	30
Tabela 4. Figuras de Mérito Analítico Obtidas pelas Técnicas FAAS e EDXRF.....	41
Tabela 5. Concentrações Médias das Espécies Metálicas em (A) e (SF).....	41
Tabela 6. Teste de Normalidade Kolmogorov-Smirnov (FAAS).....	44
Tabela 7. Teste de Normalidade Kolmogorov-Smirnov (FAAS).....	44
Tabela 8. Avaliação das Razões de Variâncias.....	45
Tabela 9. Avaliação dos Métodos pelo Teste T Pareado.....	46
Tabela 10. Teste de Comparações Múltiplas de Dunnett.....	46
Tabela 11. Parâmetros Físicos e Químicos Obtidos <i>in Situ</i> .....	47
Tabela 12. Concentrações de Macroelementos Obtidas pela Técnica EDXRF.....	50
Tabela 13. Fatores de Contaminação dos Sedimentos.....	52
Tabela 14. Índices de Geoacumulação das Amostras de Sedimentos.....	55
Tabela 15. Matriz de Correlação de Pearson das Espécies Químicas.....	56
Tabela 16. Análises das Curvas Termogravimétricas das Amostras de Sedimentos.....	59
Tabela 17. Concentrações Médias das Espécies Metálicas (Protocolo 3030B).....	61
Tabela 18. Concentrações Médias das Espécies Metálicas (Protocolo 200.2).....	62
Tabela 19. Alcalinidade Total, Amônia, Ortofosfato e Fósforo Total na Coluna d'água.....	63
Tabela 20. Razões de Absorbâncias dos Espectros de Absorção Molecular.....	64
Tabela 21. Ensaio Preliminar com o Organismo <i>Daphnia magna</i> .....	65
Tabela 22. Ensaio Definitivo com o Organismo <i>Daphnia magna</i> .....	70
Tabela 23. Parâmetros Físicos e Químicos - Sistemas de Incubação.....	71
Tabela 24. Concentrações Médias das Espécies Químicas Majoritárias nos Sedimentos.....	71
Tabela 25. Parâmetros Monitorados nos Sistemas de Incubação.....	72

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1. Campanhas de Coleta na Sub-bacia do Rio Barigüi.....	17
Quadro 2. Figuras de Mérito Analítico Utilizadas na Avaliação das Técnicas.....	23
Quadro 3. Critérios de Classificação dos Sedimentos pelo Fator de Contaminação.....	32
Quadro 4. Categorias de Classificação dos Sedimentos pelo Fator de Enriquecimento.....	33
Quadro 5. Categorias de Classificação dos Sedimentos pelo Índice Geoquímico.....	33

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

(A)	Ponto Amostral de Araucária
AIHQS	Avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos
(AT)	Ponto Amostral de Almirante Tamandaré
A <sub>T</sub>	Alcalinidade Total
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CIC	Cidade industrial de Curitiba
CE <sub>50</sub>	Concentração que provoca 50 % de mortalidade
CL	Clorofila-a
CV	Coefficiente de variação
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAQBI	Departamento Acadêmicos de Química e Biologia
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDXRF	Espectroscopia de fluorescência de raios-X de energia dispersiva
$E_h$	Potencial redox
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica com atomizador chama
FC	Fator de Contaminação
FE	Fator de Enriquecimento
g.l.	Grau de Liberdade
ICP	Índice de Carga de Poluição
IET	Índice de Estado Trófico
I <sub>GEO</sub>	Índice Geoquímico
pH	Potencial Hidrogeniônico
P <sub>ORT</sub>	Ortofosfato
P <sub>T</sub>	Fósforo Total
Qualised	Projeto interdisciplinar sobre a qualidade de sedimentos
(SF)	Ponto Amostral de Santa Felicidade
TGA	Análise Termogravimétrica
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
VGQS	Valores-guia de qualidade de sedimentos

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>18</b>
3.1 ÁREA DE ESTUDO .....	18
3.2 COLETA E MANUSEIO DAS AMOSTRAS .....	21
3.3 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	23
3.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	23
3.4.1 Avaliação das Técnicas Espectroscópicas EDXRF e FAAS .....	23
3.4.2 Parâmetros Físicos e Químicos <i>in loco</i> .....	27
3.4.3 Caracterização Granulométrica dos Sedimentos.....	27
3.4.4 Determinação da Umidade (%) dos Sedimentos.....	28
3.4.5 Determinação das Espécies Metálicas nos Sedimentos .....	28
3.4.6 Caracterização da Matéria Orgânica nos Sedimentos por TGA/DSC.....	29
3.4.7 Determinação de Espécies Metálicas em Água.....	29
3.4.8 Determinação de Fósforo em Água.....	30
3.4.9 Determinação de Amônia em Água .....	31
3.4.10 Determinação de Alcalinidade Total.....	32
3.4.11 Determinação de Clorofila-a .....	33
3.4.12 Caracterização da Matéria Orgânica na Água por Espectroscopia de Absorção Molecular e por Espectroscopia de Fluorescência Molecular.....	33
3.4.13 Índices Geoquímicos .....	34
3.4.14 Índice de Estado Trófico .....	37
3.4.15 Ensaios Toxicológicos Agudos .....	38
3.4.16 Avaliação Temporal do Fluxo de Espécies Químicas na Interface Coluna d'água/sedimentos em Sistemas Incubados sob Condição Hipóxica.....	39
3.4.17 Testes Estatísticos e Construções Gráficas .....	43
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>43</b>
4.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS FAAS E EDXRF E ESTABELECIMENTO DE FIGURAS DE MÉRITO ANALÍTICO.....	43

4.2 AVALIAÇÕES DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	50
4.3. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA E UMIDADE EM SEDIMENTOS .....	51
4.4 DETERMINAÇÕES DE MACROELEMENTOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS POR EDXRF .....	53
4.5. OBTENÇÃO DOS ÍNDICES GEOQUÍMICOS – FATOR DE CONTAMINAÇÃO (FC); ÍNDICE DE CARGA DE POLUIÇÃO (ICP); FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) E ÍNDICE GEOACUMULAÇÃO (IG <sub>EO</sub> ).....	54
4.6. CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA – (TGA/DSC) DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO RIO BARIGUI .....	61
4.7. DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA FRAÇÃO DISSOLVIDA DA COLUNA D'ÁGUA DO RIO BARIGUI SEGUNDO O PROTOCOLO 3030B (APHA) .	64
4.8. DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA FRAÇÃO TOTAL DA COLUNA D'ÁGUA DO RIO BARIGUI SEGUNDO O PROTOCOLO 200.2 (USEPA) .	65
4.9 DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL, NUTRIENTES E CLOROFILA- A NA COLUNA D'ÁGUA DO RIO BARIGUI.....	66
4.10. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR E ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR .....	68
4.11 ENSAIOS DE TOXICIDADE NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO BARIGUI...	71
4.12 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO SISTEMA DE INTERFACE COLUNA D'ÁGUA/SEDIMENTOS DO RIO BARIGUI SUBMETIDOS À HIPÓXIA INDUZIDA	73
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>77</b>
<b>6. TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>79</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As águas agregam características devido a sua capacidade de dissolução e arraste de compostos, tornam-se distintas por características geológicas e pelo tipo de atividade humana existente na da bacia hidrográfica onde escoam (WANG et al., 2014; SALEM et al., 2014; MELO et al., 2012; PHILIPPI JR, 2005). Os materiais que aportam a um ambiente aquático se associam através de processos de superfície, como adsorção, complexação e reprecipitação, e tendem a decantar passando a formar os sedimentos (ESTEVES; GUARIENTO, 2011; MOZETO; ZAGATTO, 2008).

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

Este compartimento de estrutura porosa é constituído por frações sólidas (orgânicas e inorgânicas), frações líquidas (água intersticial) e gases, apresentando-se como resultado de todas as interações que ocorrem nos ecossistemas aquáticos (MOZETO; ZAGATTO, 2008; ESTEVES; CAMARGO, 2011). Os sedimentos são formados por carbonatos, hidróxidos, silicatos, sulfetos, fosfatos, espécies metálicas e material orgânico em diferentes estágios (POLETO; MARTÍNEZ, 2010; FAGNANI et al., 2011; MARTÍNEZ; POLETO, 2014).

Quando um sistema hídrico encontra condições hipóxicas (baixas concentrações de oxigênio dissolvido), espécies químicas como metais, nutrientes e compostos orgânicos podem migrar dos sedimentos para a coluna d'água criando uma importante fonte de contaminação (TORRES et al., 2014; BANKS et al., 2012). Nesse sentido, o potencial tóxico dessas misturas complexas deve ser avaliado também por ensaios toxicológicos ambientais agudos e crônicos, utilizando espécies representativas da coluna d'água (ARAGÃO; ARAÚJO, 2008; KNIE; LOPES, 2004).

A presença de espécies metálicas em sedimentos aquáticos pode ser de origem natural, devido ao intemperismo das rochas e solos, ou antropogênicas, destacando-se as atividades mineradoras; industriais e agrícolas (SIQUEIRA; APRILE, 2013; SILVA et al., 2012, SANTOS et al., 2012). As espécies metálicas presentes nos sedimentos podem comportar-se como contaminantes (concentrações estranhas ao meio) ou como poluentes

(causando efeitos deletérios ao meio), principalmente por não serem degradáveis, de fácil acumulação ao longo da cadeia trófica e influenciarem a toxicidade da matriz (SANTOS et al., 2012; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; MOZETO et al., 2006).

A quantificação, bem como a compreensão da distribuição, das espécies metálicas em sedimentos tem sido objeto de interesse de muitos pesquisadores principalmente devido aos efeitos deletérios (CHAKRABORTY et al., 2014; TIWARI et al., 2014; GONÇALVES et al., 2013; HORTELANI et al., 2013; SILVA et al., 2012). Em bacias urbanas, as concentrações de espécies metálicas são, geralmente, várias vezes superiores aos níveis geológicos de fundo e podem expressar danos significativos para os ecossistemas (MARTÍNES, POLETO, 2014; ANCIÓN, LEAR, DOPHEIDE, 2013; BRIX et al., 2011).

Dessa forma muitos estudos ambientais sobre o acúmulo de espécies metálicas em sedimentos concentraram-se no uso de bases geoquímicas (*background*) para avaliar a qualidade do corpo hídrico (CHAKRABORTY et al., 2014; TIWARI et al., 2013; GONÇALVES et al., 2013; SIQUEIRA; APRILE, 2013; LIZANO; ALFARO; MATARRITA, 2012). Dados relativos às bases geoquímicas locais são normalmente disponibilizados por agências públicas facilitando o emprego desta ferramenta, é o caso da empresa pública Minerais do Paraná S.A. (MINEROPAR) que disponibiliza o Atlas Geoquímico da Folha de Curitiba - PR referente aos Sedimentos de Fundo (MINEROPAR, 2001).

Outras pesquisas utilizam abordagens ligadas aos Valores Guias da Qualidade dos Sedimentos (VGQS) propostos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), órgão ambiental canadense, como estratégia de avaliação da qualidade dos sedimentos (HORTELLANI et al., 2013; SILVA et al., 2012; SANTOS; SOUZA; SANTOS, 2013). Os VGQS são baseados na avaliação da concentração química de espécies individuais e efeitos biológicos derivados de informações da comunidade bentônica residente ou de testes de toxicidade realizados em laboratório que geram níveis limiares de efeito denominados de TEL, do inglês, “*Threshold Effect Level*” e níveis prováveis de efeito PEL, do inglês, “*Probable Effect Level*” (HORTELLANI et al., 2013; SILVÉRIO et al., 2006; MOZETO et al., 2006).

No entanto, o uso de *backgrounds* e dos VGQS servem como orientadores da qualidade e da toxicidade do sedimento, e não devem ser empregados isoladamente, já que não refletem a real disponibilidade das espécies químicas, o uso e ocupação do solo da bacia hidrográfica local em questão (POLETO, MARTINES, 2010; SILVÉRIO et al., 2006). Neste sentido, o uso destas ferramentas deve estar atrelado a modelos que busquem múltiplas linhas



de evidencia e partam do conhecimento estabelecido da área de estudo (MOZETO et al., 2006).

Originalmente introduzida por Peter Chapman (1986) às avaliações integradas da qualidade dos sedimentos tem bases ligadas à estrutura de comunidades bentônicas, análises químicas e respostas de ensaios ecotoxicológicos, denominada Tríade da Qualidade dos Sedimentos, na qual derivam várias propostas de uso por agências ambientais (ZAMBONI; ABESSA, 2002). No Brasil o *Projeto Qualised*, desenvolvido em cooperação entre o Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (UFSCAR), Laboratório de Química Ambiental (UNICAMP) e a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), permitiu a criação do esquema de Avaliação Hierárquica da Qualidade de Sedimentos (AIHQs) que leva em conta o uso de múltiplas linhas de evidências (física, química, biológica e ecotoxicológica) na avaliação da qualidade dos sedimentos (MOZETO et al.; 2006).

Recentemente um conjunto de pesquisadores alemães apresentou como proposta de avaliação da qualidade dos sedimentos a denominada “*Triad plus X*”, como ferramenta potencial para melhorar a compreensão sobre a qualidade de sedimentos de água doce, atrelando métodos avançados de metagenômica, microbiologia ambiental, ecotoxicologia e análises físicas e químicas (GERBERSDORF et al., 2011).

No Brasil as avaliações da qualidade dos recursos hídricos ainda são centradas em parâmetros físicos, químicos, microbiológicos da coluna de água, estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nas resoluções 357/2005 e 430/2011 (BRASIL, 2012). Assim, a legislação não possibilita uma visão global dos efeitos gerados pelos sedimentos nos sistemas aquáticos, já que inexistem padrões brasileiros que avaliem a qualidades dos sedimentos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a qualidade de amostras de água e sedimentos oriundos da sub-bacia do rio Barigüi-PR, com relação à presença de espécies químicas em concentrações potencialmente tóxicas.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

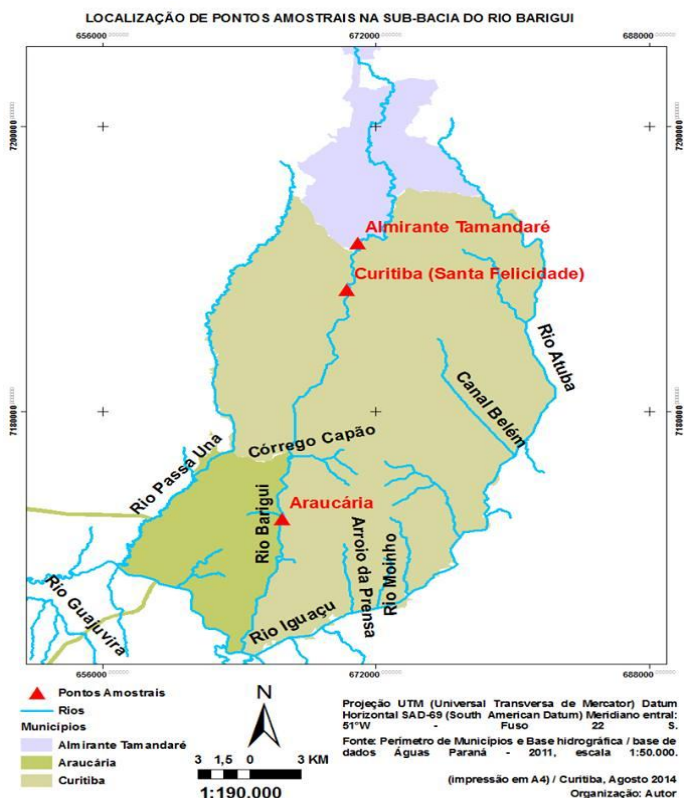
- ✓ Realização de amostragens, preparações amostrais e procedimentos analíticos segundo protocolos de técnicas limpas;
- ✓ Comparação do desempenho de procedimentos e estabelecimento de figuras de mérito analítico das técnicas EDXRF e FAAS na análise de Soluções;
- ✓ Avaliação dos parâmetros físicos e químicos da água *in situ*;
- ✓ Estabelecimento da classificação granulométrica e o teor de umidade (%) nos sedimentos;
- ✓ Determinação das espécies químicas majoritárias em amostras de sedimento por EDXRF;
- ✓ Determinação das espécies químicas (Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, Pb) na ordem de traços em amostras de água e sedimento;
- ✓ Caracterização da matéria orgânica em amostras de sedimento por meio de análise térmica (Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial);
- ✓ Caracterização da matéria orgânica em amostras de água por meio de espectroscopia de absorção molecular e de fluorescência molecular;
- ✓ Quantificação dos nutrientes em amostras de água (fósforo total, ortofosfato e amônia);
- ✓ Determinação da clorofila-a em amostras de água;
- ✓ Avaliação da toxicidade da matriz água por meio de ensaios toxicológicos ambientais agudos;
- ✓ Construção de um sistema de incubação contendo água e sedimento sob condição de hipoxia e monitoramento dos parâmetros físicos e químicos ao longo do tempo.

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

A sub-bacia do rio Barigüi (SEMA, 2013) localiza-se no Primeiro Planalto Paranaense na Região Metropolitana de Curitiba e tem uma área de 279 km<sup>2</sup>, 66 km de extensão, cruzando os limites

dos municípios de Almirante Tamandaré (onde se encontra a nascente), Curitiba e Araucária, (onde se encontra sua foz). Localiza-se junto à margem direita do rio Iguaçu, apresenta cobertura vegetal pouco significativa com pequenas áreas de vegetação densa principalmente ao norte da sub-bacia (MACHADO et al., 2014; IAP, 2009; FROEHNER; MARTINS, 2008). A Figura 1 apresenta a sub-bacia do rio Barigüi - PR e as indicações das estações amostrais de onde se realizaram as coletas de água e sedimentos superficiais.



**Figura 1:** Localização dos Pontos Amostrais na Sub-Bacia do Rio Barigüi.  
**Fonte:** Adelson Raimundo Angelo (Geógrafo, 2014).

Na Tabela 1 apresentam-se a localização e as coordenadas geográficas das estações de coletas amostrais na sub-bacia do rio Barigüi-PR.

**Tabela 1:** Pontos de Coleta na Sub-Bacia do Rio Barigüi.

PONTOS	SIGLA	COORDENADAS	
		(Latitude)	(Longitude)
Almirante Tamandaré	AT	25° 22' 49.5''	49° 18' 03.7''
Santa Felicidade	SF	25° 24' 37.4''	49° 18' 24.7''
Araucária	A	25° 33' 21.4''	49° 20' 33.2''

As águas do Rio Barigüi são classificadas como classe 2 (a montante do Parque Barigüi) e classe 3 (a jusante do Parque Barigüi) conforme a resolução 357 de 2005 do CONAMA (BRASIL, 2012) e recebem a classificação de muito poluído, exceto para a estação Almirante Tamandaré, definida como moderadamente comprometida (SEMA, 2013; IAP, 2009).

A ocupação da região mais a montante da sub-bacia, no município de Almirante Tamandaré (AT), é preponderantemente rural, mas ocorrem núcleos urbanos pequenos e dispersos. A parte média da sub-bacia, no município de Curitiba, localizada no bairro de Santa Felicidade, foi escolhida por ser uma região de densidade de ocupação urbana alta, com vários estabelecimentos comerciais e serviços. A região a jusante tem predomínio do uso industrial e é onde está localizada a Cidade Industrial de Curitiba (CIC), parte da Cidade Industrial de Araucária (CIAR), a Refinaria da Petrobrás (REPAR) e somado a isto, a zonas indústrias atraíram várias ocupações regulares e irregulares, pequenas metalúrgicas e empresas prestadoras de serviço (IAP, 2009; MARTINS, 2008; FROEHNER; MARTINS, 2008).

As campanhas de coleta foram realizadas entre os anos de 2013 e 2014 e são apresentadas no Quadro 1.

**Quadro 1:** Campanhas de Coleta na Sub-Bacia do Rio Barigüi.

<b>DATA</b>	<b>PONTO</b>	<b>MATERIAL</b>
05/06/2013	A, SF	Água e Sedimento
11/10/2013	A, SF	Água e Sedimento
12/05/2014	A, SF, AT	Água e Sedimento
29/08/2014	A	Água e Sedimento

Devido as suas características de uso e ocupação humana, com distinção de regiões (rurais, urbanizadas e industrializadas), a sub-bacia do rio Barigüi-PR tem sido objeto de diversos estudos, a saber: Fill et al. (2005) estudaram o balanço hídrico; Chella et al. (2005) avaliaram o transporte de sedimentos; Gonçalves (2008) avaliou a presença de Cd, Cr, Ni, Zn e Pb em água; Martins (2008) avaliou a presença de biomarcadores fecais nas águas; Froehner e Martins (2008) avaliaram a composição química dos sedimentos na região e Machado et al. (2014) avaliaram a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos da sub-bacia e sua relação com o desenvolvimento socioeconômico da cidade de Curitiba.

A Figura 2 apresenta as estações Almirante Tamandaré (AT), Santa Felicidade (SF) e Araucária (A) de coletas amostrais respectivamente na sub-bacia do rio Barigüi-PR.



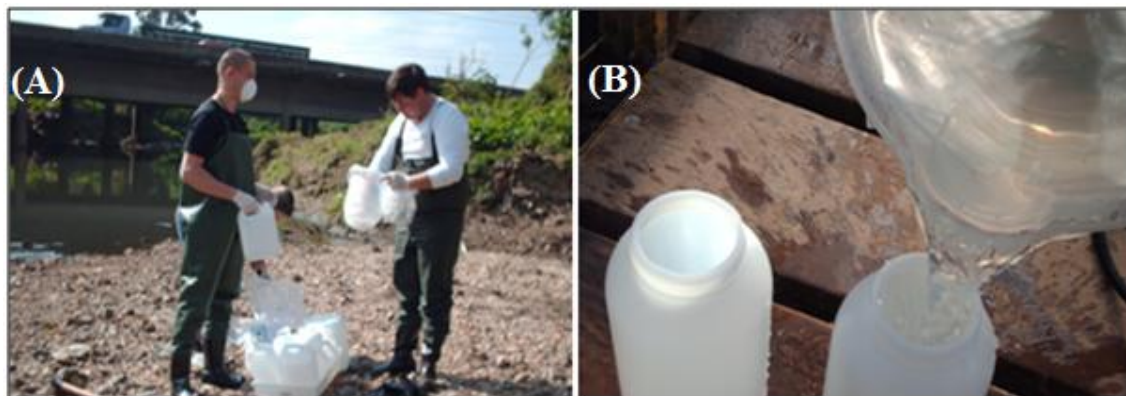
**Figura 2:** Pontos de Amostragem na Sub-Bacia do Rio Barigüi.  
**Fonte:** Autor.

### 3.2 COLETA E MANUSEIO DAS AMOSTRAS

A contaminação de amostras ou perdas do analito da matriz (por absorção, adsorção, transformação, precipitação ou coprecipitação) pode ocorrer durante a fase de amostragem ou na manipulação equivocada das amostras. Neste sentido, a otimização de procedimentos amostrais e o uso de protocolos de manipulação é essencial no trabalho com matrizes ambientais (PRISTA, 2012; SODRÉ, 2005; CAMPOS et al., 2002). Assim, as amostragens de água e de sedimento foram realizadas conforme protocolos de técnicas limpas, que tratam de procedimentos específicos de preparo de materiais, procedimentos de coletas, preparo e análise de amostras (CETESB, 2011; PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011), com o intuito de garantir a integrabilidade das amostras evitando possíveis contaminações que prejudicariam as demais etapas analíticas.

Nessa perspectiva todos os recipientes de coleta e armazenamento de amostras passaram por processos de preparação em sistemas de banhos de detergente (a 10% - 24 horas), três lavagens com água destilada, e banho de ácido nítrico (a 10% - 24 horas), seguido de cinco (05) lavagens com água ultrapura e secagem em escorredor a temperatura ambiente. As amostras de água destinadas para análises de espécies metálicas, nutrientes ou ensaios toxicológicos agudos foram coletadas com balde de polipropileno aclimatado com água do próprio ambiente e armazenadas em frascos boca larga (com tampa) de polipropileno (1 L),

depositadas em sacos de polipropileno (3 L) duplos fechados com atilhos, identificadas com etiquetas internas e externas e armazenados em caixa térmica com gelo até a chegada ao laboratório. A Figura 3 apresenta procedimentos de coleta em uma das campanhas amostrais.



**FIGURA 3:** Coleta de Amostras de Água na Sub-bacia do Rio Barigüi. (A) Detalhe: Preparação de Recipientes e (B) Detalhe: Enchimento dos Frascos.

**FONTE:** Autor.

As amostras de águas destinadas as análises de matéria orgânica foram coletadas com balde de aço inox, também aclimatado com água do local de coleta e o armazenamento foi feito em frascos âmbar com tampa (1 L), a seguir estas foram depositadas em sacos de polipropileno (3 L) duplos fechados com atilhos, identificadas com etiquetas internas e externas e armazenados em caixa térmica com gelo até a chegada ao laboratório.

Os procedimentos de coleta de água sempre foram realizados por duas pessoas (abordagem mãos sujas - mãos limpas), conforme apresentado na Figura 4, onde uma é responsável pelo manuseio dos materiais que entram em contato direto com as amostras e a outra manipula os materiais destinados a receber a amostra (USEPA, 1996).

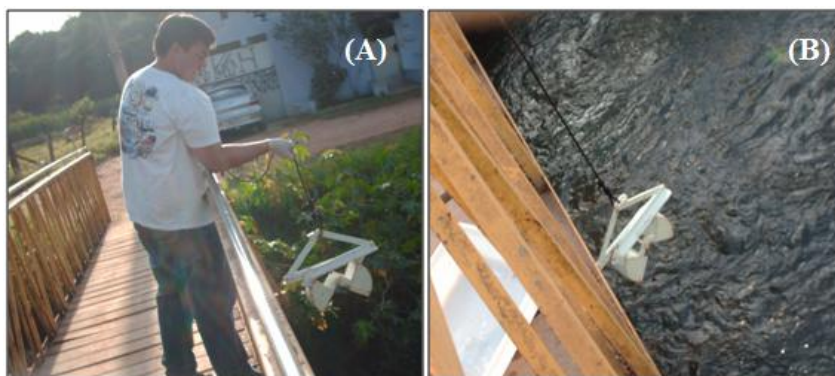


**FIGURA 4:** Coleta de Amostras de Água na Sub-bacia do Rio Barigüi (abordagem mãos-limpas – mãos sujas).

**FONTE:** Autor.



Na coleta de sedimentos superficiais foi empregada a draga Petersen (3 Kg) e as amostras foram armazenadas em sacos duplos de polipropileno (3 L) fechados com atilhos. A preservação das amostras da coleta até o laboratório de análises (transporte) foi feita em caixa térmica com resfriamento por gelo. A Figura 5 apresenta o detalhe de umas das coletas realizadas na sub-bacia do rio Barigüi no ponto amostral de (AT).



**FIGURA 5:** Coleta de Amostras de Sedimentos na Sub-bacia do Rio Barigüi: (A) Detalhe: Lançamento da Draga; (B) Draga Petersen.

**FONTE:** Autor.

### 3.3 REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções foram preparadas com água ultrapura proveniente do aparelho Direct-K 8UV (marca *Milipore*), utilizando vidrarias limpas em sistemas de banhos. Todos os reagentes e soluções padrões utilizados nas análises químicas deste trabalho foram de grau analítico.

O manuseio de amostras foi sobre bancadas de mármore, previamente limpas e cobertas com papel toalha, com espátulas e luvas descartáveis de polietileno sem talco, materiais como membranas de filtração (acetato de celulose e/ou fibra de vidro) foram manipulados com auxílio de pinças plásticas.

### 3.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.4.1 Avaliação das Técnicas Espectroscópicas EDXRF e FAAS

A quantificação de espécies metálicas é um tema de grande interesse na área ambiental (MARGUÍ; ZAWISZA; SITKO, 2014; JARDIM; SODRÉ, 2009) e normalmente os procedimentos analíticos empregados nestas determinações são baseados na espectrometria de absorção atômica com atomizador chama, conhecida pela sigla FAAS (*Flame Atomic*

*Absorption Spectrometry*), na espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICPAES) e na espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado (ICP-MS). No entanto, técnicas como a fluorescência de raios X por energia dispersiva, conhecida pela sigla EDXRF (*Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry*), técnica multielementar, também está em conformidade e tem sido empregadas, principalmente na quantificação de compostos majoritários de forma direta em amostras ambientais sólidas, dispensando processos de abertura amostral (AKBULUT et al., 2013; PYLE et al., 1995).

Avanços recentes na instrumentação EDXRF, como o desenvolvimento de detectores semicondutores Si (Li), a criação de *softwares* específicos e a comercialização de equipamentos de bancada de fácil operação, tem ampliado as aplicações desta técnica no que se refere ao aumento de sensibilidade, precisão e reprodutibilidade instrumental (MARGUÍ; ZAWISZA; SITKO, 2014; SCAPIN, 2003; NASCIMENTO FILHO, 1999). Nesse sentido, vários pesquisadores tem se dedicado a realizar a comparação da EDXRF com técnicas analíticas tradicionais ressaltando a redução de tempo e de custos no seu emprego (IVOSEVIC et al., 2014; PERUCHI et al., 2014; MISKOLCZI et al., 2011; CUSTÓDIO et al., 2011).

No que se refere à quantificação de espécies metálicas, vários autores tem demonstrado a eficiência da EDXRF, quando comparada a outras técnicas instrumentais na análise de metais na fração total no sedimento (AKBULUT et al., 2013; POPESCU et al., 2011; ALMEIDA; NASCIMENTO FILHO; MENEGÁRIO, 2012; RADU; DIAMOND, 2009, PYLE et al., 1995). No entanto, quando se avalia a qualidade de sedimentos normalmente não se está interessado nas frações totais da matriz e sim no que está fracamente ligado e quimicamente disponível (HORTELLANI et al., 2013; FAGNANI et al., 2011, BURTON; JOHNSTON, 2010).

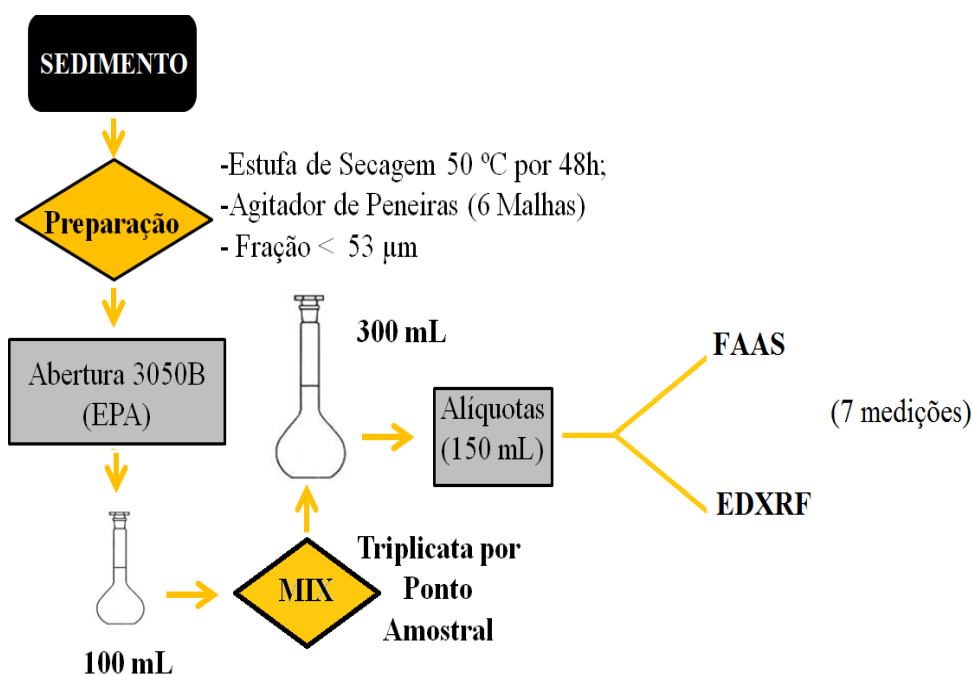
As frações quimicamente disponíveis do sedimento são atingidas por meio de extrações ácidas segundo protocolos padronizados por agências internacionais e posterior quantificação das espécies químicas. Assim, faz-se necessário a realização de processos de extração compatíveis sobre amostra quando, por exemplo, se deseja trabalhar com os Valores Guia da Qualidade dos Sedimentos (VGQS), que são estratégias de proteção e de gestão para ecossistemas de água doce, desenvolvidos pelo órgão ambiental canadense (HORTELLANI et al., 2013; SILVA et al., 2012; Silvério et al., 2006).

Nesse sentido, utilizou-se o protocolo 3050B (USEPA) de digestão ácida, sobre amostras de sedimento oriundas da sub-bacia do rio Barigüi, dos pontos amostrais de



Araucária (A) e Santa Felicidade (SF), a fim de extrair compostos da matriz que seriam disponíveis em condições ambientais, não alterando estruturas de silicato. Este protocolo consiste em processo de digestão com ácido nítrico (65%), peróxido de hidrogênio (30 %) de 1 g de sedimento (frações < 63 µm) em becker de 250 mL, sobre chapa de aquecimento (95 °C por 15 minutos) e coberto com vidro de relógio (HORTELLANI et al., 2013; SILVA et. al., 2012; AKBULUT et al., 2013).

As aberturas amostrais, realizadas em triplicata por ponto amostral, resultaram em 300 mL de solução que foi misturada, agitada, e dividida em duas alíquotas (150 mL), armazenadas em frascos de polipropileno e encaminhadas à análise instrumental. Este procedimento foi empregado no intuito de minimizar eventuais discrepâncias no processo de abertura garantindo que cada um dos aparelhos recebesse amostras iguais para avaliação do desempenho analítico. A Figura 6 apresenta um fluxograma do processo. Assim, este estudo avaliou o grau de proximidade dos resultados obtidos por dois métodos, por meio de análises efetuadas em replicatas, utilizando os métodos instrumentais FAAS e EDXRF em separado, sobre as mesmas amostras (INMETRO, 2011).



**FIGURA 6:** Fluxograma do Processo de Preparação das Amostras de Sedimentos.  
**FONTE:** Autor.

As condições para as análises com a técnica EDXRF foram: equipamento Shimadzu, modelo EDX – 720, irradiação de 200 s, atmosfera de ar, fonte de ródio (Rh) com voltagem aplicada de até 50 keV, detector semiconductor Si (Li) com resolução de 0 até 40 keV,

colimador 10 mm, rotina quantitativa, curva de analítica por matriz de correlação com regressão linear. Para comparação das técnicas, foi adotado, como referência a técnica de FAAS. As condições de análise foram as seguintes: (aparelho marca GBC, modelo Avanta, chama acetileno-combustível e ar-oxidante, temperatura 2100°C, velocidade de 226 cm s<sup>-1</sup>, lâmpadas de cátodo oco).

As Curvas Analíticas (expressão da relação entre um sinal e o valor medido correspondente) foram realizadas com padrões espectroscópicos monoelementares Alphatec (Zn, Fe, Ni, Cu, Pb e Cr), nas concentrações 1, 2, 3, 4 e 5 (mg L<sup>-1</sup>) para FAAS. Para EDXRF, as curvas de intensidade instrumental foram preparadas com as seguintes concentrações 2, 5, 10, 30 e 50 (mg L<sup>-1</sup>).

As técnicas analíticas foram aplicadas em separado sobre cada solução amostral e realizaram-se sete repetições, permitindo assim a geração de um conjunto de dados da matriz sobre cada um dos instrumentos analíticos, possibilitando a realização de uma modelagem estatística. Foram adotadas as figuras de mérito analítico: Exatidão, Precisão e Limite de Determinação do Método, cujas definições técnicas são apresentadas no Quadro 2.

**Quadro 2:** Figuras de Mérito Analítico Utilizadas na Avaliação das Técnicas.

TERMO	DESCRIÇÃO
<b>PRECISÃO</b>	A precisão foi expressa como o desvio padrão relativo, segundo: $(DP/CMD) \times 100$ , onde DP é o desvio padrão e CMD, a concentração média determinada.
<b>EXATIDÃO</b>	Determinada com relação aos valores de referência e pode ser expressa como recuperação analítica: $(VO/VE) \times 100$ , onde VO é o valor observado e VE é o valor esperado.
<b>LIMITE DE DETERMINAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO</b>	Menor concentração de analito numa dada amostra que pode ser quantificado por um método analítico com nível de confiança maior que 95%, dado pela expressão: <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> <math display="block">LDM = 2 \times \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (C_m - \bar{C})^2}{(n - 1)}}</math> </div> <p><math>C_m</math> é a concentração das m replicatas analisadas de um padrão contendo a espécie de interesse em concentração conhecida, <math>\bar{C}</math> é a concentração média e n o número de replicatas.</p>

Fonte: (INMETRO, 2011; ANVISA, 2003; REDÍGOLO, 2011; BONA et al., 2007; ROUSSEAU, 2001).

As figuras de mérito analítico foram estabelecidas a partir dos resultados de sete recuperações de soluções padrões de Cu, Ni, Fe, Cr, Zn e Pb com concentração de 5 (mg L<sup>-1</sup>), aferidas a partir de padrões espectroscópicos monoelementares .

### 3.4.2 Parâmetros Físicos e Químicos *in loco*

Durantes as campanhas amostrais foram quantificados parâmetros físicos e químicos com o auxílio da sonda multiparâmetros HANNA HI 9829, a saber: Oxigênio Dissolvido, Temperatura, Resistividade, Condutividade, Teor de Sólidos Dissolvidos e Potencial Redox. Foram utilizados os eletrodos HI 7609829-2 (DO), HI 7609829-1 (PH/ORP), HI 7609829-4 (EC/Turbidity) marca HANNA, calibrados com soluções padrões recomendadas pelo fabricante.

### 3.4.3 Caracterização Granulométrica dos Sedimentos

A reatividade das espécies químicas inorgânicas nos sedimentos será tanto maior quanto mais fina forem às partículas que o compõe, isto é, quanto maior a área superficial (MELO et al., 2012; ROCHA; MOZETO; ZAGATTO, 2008). Nessa perspectiva as partículas finas (menores que 63 µm) que compõe o sedimento possuem maior potencial deletério como agentes toxicantes (BURTON; JOHNSTON, 2010; MOZETO et al., 2006).

A Resolução 344 de 2004 do CONAMA (BRASIL, 2012) adota a classificação granulométrica de sedimentos proposta por Wentworth (1922), que classifica os sedimentos em Areia, Silte e Argila, e é apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2:** Classificação Granulométrica de Sedimentos.

<b>CLASSIFICAÇÃO</b>	<b>(mm)</b>
AREIA MUITO GROSSA	2 a 1
AREIA GROSSA	1 a 0,5
AREIA MÉDIA	0,5 a 0,25
AREIA FINA	0,25 a 0,125
AREIA MUITO FINA	0,125 a 0,062
SILTE	0,062 a 0,00394
ARGILA	0,00394 a 0,0002

A preparação das amostras de sedimentos para análises granulométricas seguiu o protocolo de secagem em estufa de circulação de ar a 50°C de temperatura, por um período de

48 horas. Após este período, as amostras foram desagregadas com o auxílio de grau e pistilo e fracionadas em sistema de agitação eletromagnético (marca Multitec) com malhas de peneiras de diferentes tamanhos (250, 150, 106, 53, 45, 38  $\mu\text{m}$ ), permitindo a separação granulométrica dos sedimentos. Apenas frações inferiores a 53  $\mu\text{m}$  (frações silte e argila) foram utilizadas nas análises deste trabalho (MOZETO; ZAGATO, 2008).

#### 3.4.4 Determinação da Umidade (%) dos Sedimentos

O teor de umidade dos sedimentos indica a presença de substâncias higroscópicas, sendo que valores elevados estão geralmente associados a sedimentos finos (silte e argila), resultando em uma maior possibilidade de retenção de contaminantes presentes na bacia de drenagem e que potencialmente tenham atingido essa matriz (CETESB, 2014). O teor de umidade associado aos sedimentos foi determinado por técnica gravimétrica. Uma massa de 50 g das amostras de sedimento foi aferida sobre cadinhos em balança analítica (marca Shuimadzu). Após a pesagem foi encaminhado para a etapa de secagem em estufa de circulação (marca SPLabor), a 105°C por 24 horas.

As amostras foram retiradas da estufa e depositadas em dissecador contendo sílica em gel até atingirem a temperatura ambiente, sendo sua massa novamente determinada na balança analítica até massa constante. Todo este procedimento foi realizado em triplicata. Assim o teor de umidade pode ser calculado pela expressão:

$$u(\%) = \left( \frac{m_1 - m_2}{m_2} \right) \times 100$$

Onde  $m_1$  é a massa de sedimento úmida e  $m_2$  a massa do sedimento seco.

#### 3.4.5 Determinação das Espécies Metálicas nos Sedimentos

A EDXRF é amplamente utilizada para traçar o perfil multielementar de diferentes amostras ambientais, como solos e sedimentos (CHAKRABORTY et al., 2014; TIWARI et al., 2013; AKBULUT et al., 2013; LIZANO; ALFARO; MATARRITA, 2012; POPESCU et al., 2011). Trata-se de uma técnica analítica não destrutiva, que destaca-se pela agilidade na tomada de dados multielementares, dispensando processos de abertura amostral na

quantificação de espécies majoritárias na matriz. Nesse estudo, a EDXRF foi empregada sob as amostras de sedimentos depositadas em porta-amostra revestido com filme fino Mylar®, para receber excitação direta em equipamento Shimadzu (modelo EDX – 720, irradiação de 200 s, atmosfera ar, fonte de ródio (Rh) com voltagem aplicada de até 50 keV, detector semiconductor Si (Li), colimador 10 mm). Todo este procedimento foi realizado em heptuplicatas e objetiva traçar um perfil multielementar das espécies químicas majoritárias constituintes das frações finas (< 53 µm) amostras de sedimento.

A técnica Espectrometria de Absorção Atômica com Atomizador Chama (FAAS) foi empregada na quantificação de espécies quimicamente disponíveis de cobre, níquel, Ferro, Cromo, Zinco e chumbo frente ao protocolo 3050B (USEPA), realizada em aparelho marca GBC, modelo Avanta, chama acetileno-combustível e ar-oxidante, temperatura 2100°C, velocidade de 226 cm s<sup>-1</sup>, lâmpadas de catodo oco. Todas as análises foram realizadas em quintuplicatas, as figuras de mérito analítico empregadas foram: Precisão, Exatidão e Limite de Determinação do Método.

#### 3.4.6 Caracterização da Matéria Orgânica nos Sedimentos por TGA/DSC

A análise térmica representa um conjunto de técnicas que envolvem a medição de propriedades físicas de materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura. Suas principais variantes são a Análise Termogravimétrica (TGA), na qual a variação de massa de uma substância é registrada em função da variação da temperatura ou do tempo e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde a energia necessária para estabelecer um zero de diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é registrada em função da temperatura e do tempo (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000). As análises foram realizadas em equipamento simultâneo marca Netzsch (modelo STA 449 F3 Jupiter), com faixa de temperatura de 30 a 1200°C, taxa de aquecimento de 20 K/min e atmosfera de Nitrogênio.

#### 3.4.7 Determinação de Espécies Metálicas em Água

As análises na ordem de traço das espécies metálicas para os elementos Cu, Cr, Cd, Pb, Zn, Fe e Ni foram realizadas em equipamento FAAS GBC (modelo Avanta), via protocolo 3030B (APHA), que permite o acesso às frações dissolvidas. Assim, as amostras de

água foram filtradas em membranas de acetato de celulose 0,45 µm (lavadas com água ultrapura, secas em estufa 50°C por 30 minutos), com o auxílio de um sistema de filtração de membranas de polipropileno (marca Milipore) e bomba de vácuo (marca Tecnal).

Posteriormente, reduziu-se o pH < 2 com auxílio de ácido nítrico grau analítico, armazenou-se as amostras em frascos (250 mL) de polipropileno de tampa com rosca e identificou-se com etiquetas.

A fração total das espécies metálicas em água foi avaliada segundo o protocolo 200.2 (USEPA). Segundo este protocolo, pegou-se uma alíquota de 100 mL da amostra de água em becker de 250 mL, adicionou-se 2 mL de ácido nítrico (60 %) e 1 mL de ácido clorídrico (60 %). Após fez-se aquecimento em chapa (85°C) até redução do volume da mistura para 20 mL.

A seguir aferiu-se o volume da mistura em balão volumétrico de 50 mL. Todas as análises foram realizadas em quintuplicatas amostrais e para averiguação da qualidade do processo analítico foram determinadas as figuras de mérito analítico: Limite de Determinação do Método (LDM), Precisão e Exatidão (INMETRO, 2011; ANVISA, 2003; BONA et al., 2007).

#### 3.4.8 Determinação de Fósforo em Água

O fósforo é um nutriente que atua como componente regulador da produtividade primária em ecossistemas aquáticos. Embora o fosfato exista em diversas formas nos sistemas hídricos, o ortofosfato ( $P_{\text{Orto}}$ ) e fósforo total ( $P_{\text{Tot}}$ ) assumem maior relevância, o primeiro por ser a principal forma assimilada pelos vegetais aquáticos, microalgas e bactérias; já o segundo por abranger todas as espécies de fósforo e influenciar processos como a eutrofização (ESTEVEZ; PANOSSO, 2011).

A quantificação das frações  $P_{\text{Orto}}$  foi realizada pelo método do ácido ascórbico, segundo protocolo 4500 PC (APHA). Já a quantificação do  $P_{\text{Tot}}$  seguiu a metodologia de digestão ácida e aquecimento para conversões de todas as formas de fósforo em ortofosfato, segundo protocolo 4500 P (APHA).

A curva analítica foi realizada através da diluição de uma solução padrão de fosfato ( $50 \text{ mgP.L}^{-1}$ ), dissolveu-se 0,02195g de fosfato monobásico de potássio anidro ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a) em aproximadamente 80 ml de água ultrapura, transferindo para um o balão volumétrico 100 ml aferindo-o. Transferiu-se 0,1; 0,3; 0,5; 0,9 e 1,5 mL da solução padrão de fosfato para balões de 25 mL, aferindo-os com água ultrapura.

Transferiu-se 10 mL de cada solução para 3 tubos de ensaio, adicionando-se 2 mL da solução reativa combinada. A solução combinada é preparada (MIX) com o auxílio de pipetas volumétricas e/ou graduadas dos seguintes reagentes, na ordem e proporção de volume: 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,5 mol L<sup>-1</sup>) + 5 mL de tartarato de antimônio e potássio (4,11 mmol L<sup>-1</sup>) + 15 mL de molibdato de amônio (34,37 mmol L<sup>-1</sup>) + 30 mL de ácido ascórbico (99,9 mmol L<sup>-1</sup>). A preparação das amostras foi realizada em triplicata com adição de 10 mL da amostra em tubos de ensaio, com posterior adição do (MIX).

A quantificação foi realizada em um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 50) no comprimento de 890 nm, sendo a absorbância diretamente proporcional à concentração de fósforo. A curva analítica apresentou a seguinte equação  $y = 625,42x - 0,013$  (R<sup>2</sup> = 0,99), preparada nas concentrações 0,1; 0,2, 0,3; 0,5 e 0,9 mg L<sup>-1</sup>; e na quantificação de fósforo total a curva analítica apresentou a seguinte equação de reta:  $y = 605,9x - 0,016$  (R<sup>2</sup> = 0,99), para as concentrações 0,1; 0,2, 0,3; 0,5 e 0,9 mg L<sup>-1</sup>.

#### 3.4.9 Determinação de Amônia em Água

A amônia é o produto final da mineralização aeróbica do nitrogênio orgânico e pode ser gerado pela atividade de organismos heterotróficos por meio de diversas reações bioquímicas conhecidas como amonificação (ESTEVES; AMADO, 2011). Em solução aquosa pode ser encontrada como íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e gás amônia (NH<sub>3</sub>).

Tais espécies químicas se convertem uma na outra e a soma de suas concentrações constitui a amônia total ou nitrogênio amoniacal (SANTOS et al., 2012).

Em condições oxidantes ocorre o processo de nitrificação, com oxidação de grande parte da amônia formada a partir da decomposição da matéria orgânica (SCHINITZLER, 2008), a saber: N<sub>Org</sub> → NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(aq) ⇌ NH<sub>3</sub>(aq) + H<sup>+</sup>(aq). Em condições anóxicas, prevalecem às formas reduzidas de nitrogênio resultantes da decomposição da matéria orgânica e a amônia gerada, nas camadas anaeróbicas do sedimento pode difundir para a camada aeróbia, submetendo-se em parte ao processo de nitrificação para produzir o nitrato, e o restante é liberado para a coluna da água por difusão (ANDREOLI; CARNEIRO, 2005).

Nos ambientes aquáticos, pequenas concentrações são consideradas normais, devido a processos naturais de degradação. Segundo a CONAMA 357/2005 em águas naturais (pH ≤ 7,5), valores inferiores a 3,7 mg L<sup>-1</sup> de amônia são aceitáveis para rios de classe 1 e classe 2

(BRASIL, 2012). No entanto, concentrações acima deste valor podem estar associadas ao aporte de efluentes domésticos e industriais não tratados.

Nessa perspectiva as concentrações de amônia foram estabelecidas segundo o protocolo 4500 N (APHA), foram preparadas curvas analíticas ( $y = -26,59 \ln x - 64,413$ ;  $R^2 = 0,99$ ) a partir de uma solução padrão de amônia (4001-03 HANNA) nas concentrações de 0,10; 0,20; 0,50; 2,00 e 4,00 mg L<sup>-1</sup>. Tomaram-se alíquotas de 25 mL de água das amostras em proveta de 50 mL, com auxílio de uma micropipeta adicionou-se 3 mL de uma solução de hidróxido de sódio (10 mol L<sup>-1</sup>), introduziu-se o eletrodo de modo a evitar a formação de bolhas de ar na membrana do eletrodo. O sistema foi recoberto com papel filme e cuidadosamente agitado com o auxílio de uma barra magnética até a estabilização da leitura de potencial.

#### 3.4.10 Determinação de Alcalinidade Total

Alcalinidade pode ser definida como a capacidade de tamponamento ácido de águas devido à presença de espécies que aceitam prótons, principalmente aos íons carbonatos e bicarbonatos. A concentração de todas as bases que podem aceitar H<sup>+</sup> quando uma titulação é feita com um ácido forte como o HCl, até o segundo ponto de equivalência do ácido carbônico (pH 4,5) é definida como Alcalinidade Total (GUIMARÃES; MANIERO, 2012; PARRON; MUNIS; PEREIRA, 2011).

Simultaneamente a capacidade de tamponamento do par carbonato/bicarbonato atua como um reservatório de carbono inorgânico importante para os processos de fotossíntese e respiração microbológica. Nesse sentido a alcalinidade pode ser vista como uma medida da habilidade do ecossistema manter a vida aquática (CAMPOS, 2010). A alcalinidade total das amostras foi realizada em triplicata, pelo método titulométrico conforme protocolo 2310B (APHA), onde a amostra (100 mL) é titulada com uma solução de ácido clorídrico (0,02 N), determinando-se o valor consumido de ácido numa bureta volumétrica preenchida a partir da mudança de um indicador específico (metilorange e/ou fenolftaleína), estabelecida por meio da equação:  $Alcalinidade\ Total\ (mg\ L^{-1}\ CaCO_3) = Vg \times 10 \times fc$ ; em que Vg é o volume (ml) de ácido clorídrico (0,02 N) empregado na titulação da amostra e f<sub>c</sub> é o fator de correção (razão entre o volume teórico e o real consumido na titulação de uma solução de 10 mL carbonato de cálcio (0,02 N) empregado na titulação).



#### 3.4.11 Determinação de Clorofila-a

A clorofila é um dos pigmentos responsáveis por processos fotossintéticos, é considerada a principal variável indicadora de estado trófico dos ambientes aquáticos, sua avaliação corresponde a uma avaliação da presença e/ou crescimento de algas no meio e deve ser entendido como uma resposta do meio a presença de nutrientes (CETESB, 2014).

A clorofila-a foi determinada por método espectrofotométrico conforme protocolo proposto pela UNESCO no ano de 2006, e atualmente adotado pela CETESB na norma técnica (L 5.306) para avaliação da qualidade das águas (CAMPOS, 2010). A rotina consistiu na filtração (marca Milipore, com auxílio de bomba de vácuo, marca Tecnal) de amostras de água em membrana de fibra de vidro 0,45 µm (250 mL a 1000 mL). As membranas de fibra de vidro foram previamente tratadas por aquecimento a 550 °C em forno de mufla (marca SpLabor) por 2 horas (CAMPOS, 2010).

A seguir as membranas foram dispostas em tubos de centrífuga com o auxílio de pinças e adicionou-se 10 mL de acetona (90 %) em cada um dos tubos de ensaio, agitou-se manualmente e encaminharam-se as amostras ao refrigerador (5 °C) por 20 horas. Após esse período os tubos foram encaminhados a centrifugação por 15 minutos a 3.000 rpm (marca Centribio). A seguir o sobrenadante das amostras foi levado para a determinação por espectroscopia de absorção molecular em aparelho Varian (modelo Cary 50) em cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1 cm.

A determinação da clorofila-a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) foi determinada pela equação:

$$\text{Clorofila} - a = \frac{(11,64A_{663} - 2,16A_{645} + 0,10A_{630}) \times v}{V \times l}$$

Onde v é o volume de acetona usado na extração (mL), V é o volume de amostra filtrada (L), l é o caminho óptico (cm) e  $A_{663}$ ,  $A_{645}$  e  $A_{630}$  as absorbâncias no comprimento de onda especificado (CAMPOS, 2010).

#### 3.4.12 Caracterização da Matéria Orgânica na Água por Espectroscopia de Absorção Molecular e por Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Em águas naturais a disponibilidade química de elementos-traço é influenciada por processos de complexação, redução e imobilização com ligantes da matéria orgânica (SCHEFFER; SODRÉ; GRASSI, 2007; ESTEVES; GUARIENTO, 2011). A matéria orgânica é uma mistura complexa de substâncias orgânicas formada por hidratos de carbono,

proteínas e substâncias húmicas. Não existe uma definição clara a respeito da composição química e estrutural da matéria orgânica presente em águas naturais, pois existem grandes variações com relação a sua composição elementar, massa molar, concentração e tipos de grupos funcionais (SODRÉ, 2005).

Devido à complexidade e natureza heterogênea, tanto estrutural, quanto funcional, não é possível fornecer informações sobre a matéria orgânica dissolvida por uma única técnica analítica (CHEN et al., 2002). Nessa perspectiva, diferentes linhas de investigação espectroscópicas tem sido empregadas na caracterização de compostos na matéria orgânica dissolvida em águas naturais, destacando-se as técnicas espectroscópicas de absorção molecular e fluorescência molecular (CHEN et al., 2002; SODRÉ, 2005; AZEVEDO; NOZAKI, 2008; SCHNITZLER, 2008).

As varreduras na faixa de 200 a 800 nm, após filtração em membrana de fibra de acetato de celulose (0,45  $\mu\text{m}$ ) em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm, geram espectros de absorção molecular em equipamento Varian (modelo Cary 50). As varreduras de fluorescência molecular modalidade emissão foram realizadas de 200 a 800 nm, com comprimento de onda de excitação de 315 nm, fenda de 5 nm e fluorescência molecular modalidade sincronizado foram realizadas de 200 a 800 nm com  $\Delta\lambda = 18$  nm nas amostras de água em equipamento Varian (modelo Cary Eclipse), após filtração em membrana de acetato de celulose (0,45  $\mu\text{m}$ ) em cubeta de vidro com caminho ótico de 1 cm.

#### 3.4.13 Índices Geoquímicos

Inúmeras técnicas de normalização geoquímica têm sido empregadas na tentativa de diferenciar as concentrações naturais de espécies metálicas referentes ao *background* de concentrações potencialmente poluentes em sedimentos (CHAKRABORTY et al., 2014; TIWARI et al., 2013; GONÇALVES et al., 2013; HORTELLANI et al., 2013; LIZANO; ALFARO; MATARRITA, 2012; SILVA et al. 2012).

Nesse sentido este estudo se insere na determinação dos índices geoquímicos, sendo eles: (i) Fator de Contaminação (FC), (ii) Índice de Carga de Poluição (ICP), (iii) Fator de Enriquecimento (FE) e (iv) Índice Geoquímico ( $\text{IG}_{\text{eo}}$ ).

O Fator de Contaminação (FC) é uma ferramenta geoquímica que permite avaliar individualmente a contaminação dos sedimentos para uma dada espécie química (CHAKRABORTY et al., 2014; TIWARI et al., 2013; GONÇALVES et al., 2013). Ele é

expresso como a razão da concentração obtida nas amostras de sedimento para certo analito e a concentração de fundo (*background*) do respectivo analito, a saber:

$$FC = \frac{\text{Concentração da Espécie Química no Sedimento}}{\text{Concentração de Fundo (Background)}}$$

Como *background* utilizou-se como base os dados de sedimentos de fundo do Atlas Geoquímico da Folha de Curitiba da empresa Minerais do Paraná S.A., que quantificou as espécies químicas por meio das técnicas FAAS, EDXRF e ICPAES (MINEROPAR, 2001). Cabe ressaltar, que todas as espécies metálicas estudadas estavam contidas nesta bibliografia. O Quadro 3 apresenta os critérios de classificação estabelecidos pelo FC.

**Quadro 3:** Critérios da Classificação de Sedimentos pelo Fator de Contaminação.

<b>CATEGORIAS</b>	<b>QUALIDADE DOS SEDIMENTOS</b>
FC < 1	Baixa Contaminação
1 ≤ FC ≤ 3	Contaminação Moderada
3 ≤ FC ≤ 6	Contaminação Considerada
FC > 6	Contaminação Intensa

O Índice de Carga de Poluição (ICP) foi utilizado para distinguir a contaminação sobre cada ponto amostral de sedimentos 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*), e fornece uma indicação do nível geral da toxicidade em uma amostra em particular (GONÇALVES et al., 2013; HORTELLANI et al., 2013).

A equação utilizada para calcular aqui o ICP é apresentada abaixo, nela FC é o fator de contaminação, n o número de espécies químicas de interesse.

$$ICP = (FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \times \dots \times FC_n)^{\frac{1}{n}}$$

O Fator de Enriquecimento (FE) foi estabelecido para indicar o possível aporte antropogênico de espécies químicas para o sedimento (GONÇALVES et al., 2013; SIQUEIRA; APRILE, 2013). O cálculo FE é uma ferramenta conveniente para o traçado das

tendências geoquímicas através de grandes áreas geográficas. Ele é definido como a razão entre a concentração de elementos da amostra e a concentração inicial desse mesmo elemento, o fator de referência ou normalizador é usualmente o teor médio de alumínio no ambiente de estudo, bem como na área de referência natural *background* (TIWARI al., 2014; SILVA et al., 2012).

$$FE = \frac{[Elemento\ na\ Amostra]/[Al\ na\ Amostra]}{[Background\ do\ Elemento]/[Al\ Background]}$$

O alumínio é um elemento abundante na crosta terrestre e as proporções relativas à sua concentração na crosta é considerada aproximadamente constante. Cinco categorias de aporte e contaminação são empregadas com base no FE, elas são apresentadas no Quadro 4.

**Quadro 4:** Categorias de Classificação dos Sedimentos pelo Fator de Enriquecimento.

CATEGORIAS	QUALIDADE DOS SEDIMENTOS
FE < 1	Enriquecimento Mineral
1 ≤ FE ≤ 5	Enriquecimento Moderado
5 ≤ FE ≤ 20	Enriquecimento Significativo
20 ≤ FE ≤ 40	Enriquecimento Elevado
FE > 40	Enriquecimento Extremamente Elevado

Como *background* utilizou-se como base os dados de sedimentos de fundo do atlas geoquímico da folha de Curitiba (MINEROPAR, 2001).

O Índice de geoacumulação ( $I_{Geo}$ ) indica o nível de contaminação de fundo para sedimentos. Ele é formado por sete graduações onde os níveis de contaminação podem ser classificados. Este índice é determinado por meio da expressão de Müller:

$$I_{Geo} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1,5 \times B_n} \right)$$

em que  $C_n$  é a medida de concentração e  $B_n$  é o *background* de fundo geoquímico de concentração do metal de "n". O fator de 1,5 é uma constante que ajuda a tomar conta da variabilidade litológica. No Quadro 5 são apresentadas as classificações do  $I_{Geo}$  e as correspondentes qualidades dos sedimentos.

**Quadro 5:** Categorias de Classificação dos Sedimentos pelo Índice Geoquímico.

<b>CATEGORIAS</b>	<b>QUALIDADE DOS SEDIMENTOS</b>
$I_{Geo} < 0$	Não Poluído
$0 \leq I_{Geo} \leq 1$	Não Poluído a Moderadamente
$1 \leq I_{Geo} \leq 2$	Moderadamente Poluído
$2 \leq I_{Geo} \leq 3$	Moderadamente a Fortemente Poluído
$3 \leq I_{Geo} \leq 4$	Fortemente Poluído
$4 \leq I_{Geo} \leq 5$	Fortemente a Muito Fortemente Poluído
$I_{Geo} > 5$	Muito Fortemente Poluído

Como background utilizou-se como base os dados de sedimentos de fundo do atlas geoquímico da folha de Curitiba (MINEROPAR, 2001).

#### 3.4.14 Índice de Estado Trófico

O índice de Estado Trófico (IET) avalia a qualidade da água quanto ao enriquecimento por nutrientes e seu efeito relacionado ao crescimento excessivo das algas ou ao aumento da infestação de macrófitas aquáticas, denominado estado de trofia (CETESB, 2014). O conceito de estado trófico é baseado no fato de que as mudanças nos níveis de nutrientes (medido como fósforo total) causam mudanças na biomassa alga (medida pela concentração de clorofila-a) e que por sua vez, alterações na biomassa de algas interferem na penetração de luz na água (POMPÊO; MOSCHINI-CARLOS, 2012).

As equações a seguir permitem calcular o Índice de Estado Trófico (IET) classificam os ambientes de acordo com seu grau de trofia (CETESB, 2014):

$$IET(CL) = 10x(6 - ((-0,7 - 0,6x(\ln CL)/\ln 2)) - 20)$$

$$IET(PT) = 10x(6 - ((0,42 - 0,36x(\ln PT))/\ln 2)) - 20)$$

IET será a média aritmética simples dos índices relativos ao fósforo total e a clorofila a, segundo a equação:

$$IET = [IET (PT) + IET (CL)]/2$$

Onde PT é a concentração de fósforo total e CL a concentração de clorofila-a, ambos em ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

### 3.4.15 Ensaio Toxicológicos Agudos

Testes de toxicidade são ensaios laboratoriais, realizados sob condições experimentais específicas, que são utilizados para estimar a toxicidade de substâncias. Nesses ensaios, organismos-testes são expostos a diferentes concentrações de amostra e os efeitos tóxicos produzidos sobre eles são observados (COSTA et al, 2008).

Ensaio de toxicidade aguda avalia efeitos severos sobre organismos expostos a soluções (sistema estático) em curto período de tempo (24 e/ou 48 horas). Os critérios de avaliação são a mortalidade e/ou a imobilidade dos organismos-teste. Eles têm como objetivo estimar a dose ou concentração de um agente tóxico que seria capaz de produzir uma resposta específica mensurável (COSTA et al, 2008; ARAGÃO; ARAÚJO, 2008). A utilização de procedimentos padronizados minimiza a variabilidade de resultados e melhora a precisão e reprodutibilidade dos testes (KNIE; LOPES, 2004; ARAGÃO; ARAÚJO, 2008).

Enquanto as análises químicas identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas, os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos; e nesse sentido, tratam-se de ações complementares (COSTA et al, 2008).

Nessa perspectiva desenvolveram-se ensaios de toxicidade aguda nas amostras de água com o microcrustáceo zooplactônico *Artemia sp.* cultivados conforme metodologia 821 R02-12 (USEPA). O teste consiste na exposição de náupilos (fase I e fase II) a diferentes concentrações da amostra, por 24 e/ou 48 horas. Após este período os organismos imóveis em cada réplica de concentração são contados (PIMENTEL et al., 2011; VEIGA; VITAL, 2002).

Apesar do habitat natural deste microcrustáceo ser a água marinha, muitos estudos utilizam este organismo para avaliação da qualidade de águas doces (CANTO; PICH, 2013; PIMENTEL et al, 2011; ANDRIOLLI et al, 2007). No entanto, as respostas devem ser interpretadas com critério, pois ao se realizar o ajuste osmótico nas amostras pode-se alterar a resposta de alguns contaminantes. No entanto, em muitos casos a reprodutibilidade do teste de toxicidade com *Artemia sp.* é comparável com os testes de *Daphnia sp.* (VEIGA; VITAL, 2002; PERSOONE, WELLS, 1987).

O parâmetro estabelecido como ponto final de observação do efeito tóxico é a morte do organismo-teste e o resultado é expresso como a concentração da amostra que causa a imobilidade em 50 % dos organismos teste (CANTO; PICH, 2013; PETROBRAS, 1996).

O experimento foi executado partindo-se da amostra bruta dos pontos de coleta amostral, filtrada em membranas de acetato de celulose 0,45 µm (previamente lavadas com

água ultrapura e secas em estufa de circulação a 50°C por 30 minutos), salinizada com sal marinho artificial (20 g L<sup>-1</sup>) e diluída no meio de cultivo (6, 12, 25, 50 e 100 %). Os experimentos foram realizados em placas estéreis de 12 cavidades, sendo adicionados 10 náupilos (24 horas após eclosão) em cada cavidade.

A placa foi preparada com três réplicas por concentração, sendo o volume final de 3 mL cada. As placas foram incubadas em estufa DBO (marca SPLabor - modelo SP-500) a 25°C e após os períodos de 24 e de 48 horas foi realizada a contagem em lupa de mesa com ampliação de 5x (marca MM) dos organismos mortos em cada réplica. O controle positivo foi realizado em placas de 12 poços (triplicatas) com a substância de referência dodecil sulfato de sódio (SDS), em concentrações 10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup>; diluídas com meio de cultura preparado com sal marinho artificial (marca Tropic Marin®), já o controle negativo (triplicata) foi estabelecido com a exposição dos organismos ao meio de cultura.

Somado a isso, buscou-se avaliar a toxicidade da matriz com a realização de um ensaio de toxicidade agudo com organismo *Daphnia magna* que é um micro crustáceo planctônico de água doce, considerado ideal para o uso em testes de toxicidade de águas, devido a sua sensibilidade a poluentes (DOMINGUES; BERTOLETTI, 2008; KNIE; LOPES, 2004).

O princípio deste método consiste na exposição de indivíduos jovens (2 a 26 horas de vida) da *Daphnia magna*, 20 organismos, por um período de 24 a 48 horas a várias diluições de uma amostra, após o qual é verificado seu efeito sobre a capacidade natatória dos organismos, mobilidade (COSTA et al, 2008).

Como resultado do ensaio, deve ser registrado o número de indivíduos imóveis em cada solução teste e, eventualmente no controle. Os resultados podem ser expressos em CE (50), concentração efetiva inicial que causa efeito em 50 % dos organismos e é determinada através de métodos estatísticos. A sensibilidade dos organismos é testada através da realização periódica de ensaios com substâncias de referência e o uso de carta controle (ARAGÃO; ARAÚJO, 2008).

#### 3.4.16 Avaliação Temporal do Fluxo de Espécies Químicas na Interface Coluna d'água/sedimentos em Sistemas Incubados sob Condição Hipóxica

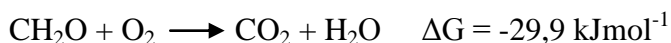
Quando um sistema hídrico se encontra em condições de hipóxia (baixas concentrações de oxigênio dissolvido), as espécies metálicas podem migrar do sedimento para a coluna d'água devido ao potencial redutor do sistema, criando uma importante fonte de contaminação entre a interface sedimento-coluna d'água (TORRES et al., 2014; BANKS et

al., 2012). Em eventos prolongados de hipóxia da coluna de água, os sedimentos podem se tornar anóxicos reduzindo sulfatos a sulfetos, por exemplo, estes possuem um baixo produto de solubilidade (Kps) podendo ligar-se a espécies catiônicas retornando ao sedimento (FAGNANI et al., 2011; BANKS et al.; 2012).

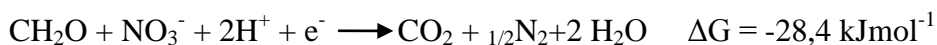
Somado a isto, pode ocorrer a ressuspensão de nutrientes dos sedimentos, tais como, fósforo e amônia, que estimulam a produtividade primária e podem estar associados à disseminação de processos que acarretam na eutrofização que é um processo químico e biológico de difícil previsão causado pelo excesso de nutrientes (JANKE et al., 2011; YAMADA et al., 2012). A eutrofização é ocasionada pela proliferação excessiva de algas que após a morte, levam a um aumento no número de microrganismos que diminuem drasticamente a quantidade de oxigênio dissolvido, deteriorando a qualidade da água (SANTOS et al., 2012).

As condições anóxicas da coluna d'água favorecem o aparecimento de bactérias anaeróbias que, na ausência de oxigênio, irão utilizar outros receptores de elétrons como nitrato, manganês IV, ferro III, sulfato que levam a formação de substâncias como ácidos sulfídrico e amônia que alteram drasticamente o pH da água. A sequência de reações envolvidas no processo pode ser resumida (CAMPOS, 2010; YAMADA et al., 2012; JANKE et al., 2011, BANKS et al., 2012) conforme apresentado abaixo:

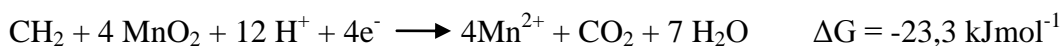
#### **Respiração aeróbia**



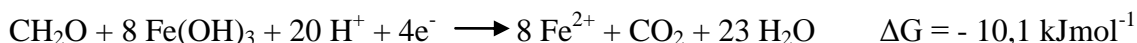
#### **Desnitrificação**



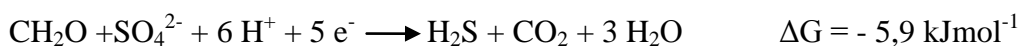
#### **Redução de Mn (VI) para Mn (II)**



#### **Redução do Fe (III) para Fe (II)**

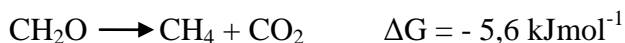


#### **Redução de sulfato a ácido Sulfídrico**

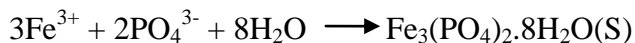
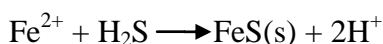




### Formação de metano (mentânogênese)



Na presença de sulfeto, bicarbonato e fosfato, pode haver precipitações de sais de ferro e manganês e demais espécies metálicas associadas. Simultaneamente as condições ácidas aumentam a solubilização de fosfato que, por sua vez, acelera o processo de eutrofização (CAMPOS, 2010; FAGNANI et al., 2011, JANKE et al., 2011; ESTEVES; CAMARGO, 2011).



Assim em condições hipóxicas as trocas de matéria e energia ocorrem continuamente entre a interface da coluna d'água/sedimento, favorecendo a disseminação de nutrientes e espécies metálicas (TORRES et al., 2014; BANKS et al., 2012).

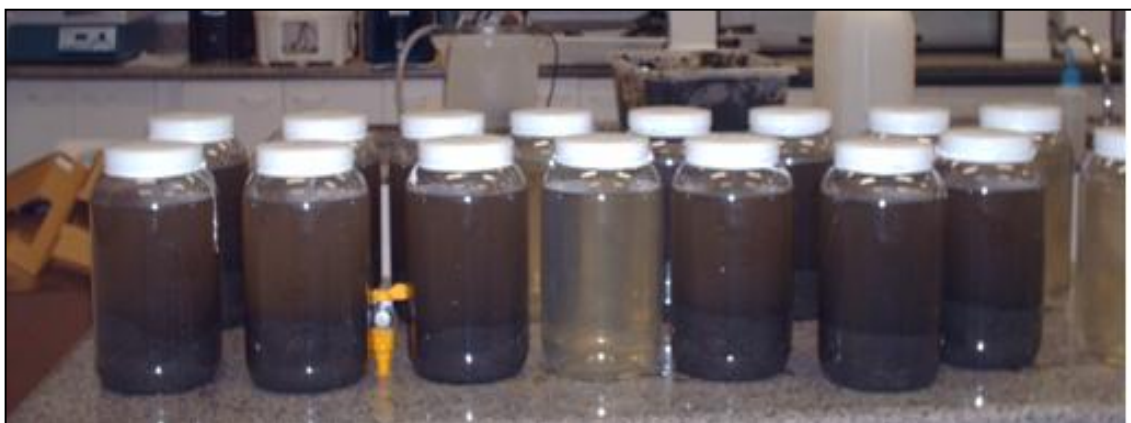
Nas última década, modelos tem sido empregados na avaliação da evolução temporal de sistemas de interface coluna d'água/sedimentos quando submetidos a condições de hipoxia (JANKE et al., 2011; YAMADA et al., 2012; BANKS et al., 2012; TORRES et al., 2014). Estes sistemas buscam reproduzir em pequena escala algumas condições ambientais e mostram-se promissoras no entendimento dos processos de troca entre a coluna d'água e os sedimentos (MOZETO, ZAGATTO, 2008).

A principal crítica desta abordagem é que águas e sedimentos destes sistemas não são reabastecidos, ou sujeitos a efeitos hidrodinâmicos, ou diluição das cargas como seriam normalmente (TORRES et al., 2014). No entanto, estes modelos podem fornecer uma base útil para prever mudanças relativas ao comportamento de metais e sua toxicidade durante os episódios de hipoxia orientando ações de acompanhamento e de gestão ambiental (BANKS et al., 2012).

Nesse sentido, investigou-se as variações temporais de oxigênio dissolvido (OD), pH, potencial redox (*Eh*), ortofosfato ( $P_{\text{ORT}}$ ), fósforo total ( $P_{\text{T}}$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e Alcalinidade Total ( $A_{\text{T}}$ ), de sistemas incubados (água/sedimento), contidos em recipientes de

polipropileno, em estufa DBO à temperatura constante de 18°C, sem iluminação, com avaliações em: 0, 7, 21 e 45 dias.

Os sistemas de Incubação, total de 16, foram construídos em laboratório e são constituídos de recipientes cilíndricos de polipropileno de alta densidade, com tampas de rosca (potes), com 15 cm de diâmetro e 22 cm de altura (JANKE et al., 2011; YAHAMADA et al., 2012). Em 12 (doze) destes recipientes, previamente preparados em sistema de banhos, adicionou-se aproximadamente 1 kg de sedimentos do ponto amostral, homogeneizados com espátulas em bandejas de polipropileno e a seguir 2,5 litros de coluna d'água do ponto amostral foram adicionados com bomba de recalque de baixa vazão de modo a evitar possíveis resuspensões de material. Os demais recipientes receberam apenas os 2,5 litros de água a fim de serem utilizados como sistemas controles. A Figura 7 apresenta a montagem e identificação dos sistemas de incubação e controle.



**Figura 7:** Montagem dos Sistemas de Incubação (Água e Sedimentos).  
**Fonte:** Autor.

Todos os frascos foram identificados com etiquetas, vedados com fitas veda-rosca e fechados com tampas de rosca e cobertos com folhas de papel alumínio para evitar a entrada de luz e armazenados em estufa DBO, sem iluminação e com temperatura controlada de 18°C durante todo o experimento.

O sistema foi mantido em repouso por 48 horas para estabilização e a seguir definiram-se quatro tempos de aberturas, a saber:  $t = 0$  dias (estabilização),  $t = 7$  dias,  $t = 21$  dias e  $t = 45$  dias. A cada período de tempo do ensaio 4 (quatro) recipientes eram abertos, 3 (três) de incubação contendo água e sedimentos e um de controle contendo apenas água, para caracterização de parâmetros, determinação de alcalinidade total, amônia, fósforo (total e ortofosfato) e quantificação das espécies metálicas na coluna d'água.

### 3.4.17 Testes Estatísticos e Construções Gráficas

Todo o tratamento estatístico dos dados deste trabalho iniciou com a realização do teste de Grubbs no sistema QuickCalcs - *Outlier Calculator* (GRAPHPAD SOFTWARE, 2014) para identificação e posterior eliminação de *outliers* (respostas atípicas que apresenta um distanciamento anormal dos demais dados da série). A seguir, os dados foram submetidos a testes estatísticos no sistema livre Action 2.7 (ESTATCAMP, 2014), a saber: (i) Teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, possibilitando, ou não, a realização de estatísticas paramétricas; (ii) Teste F - permite o cálculo do valor F associado às variâncias amostrais; (iii) Teste T Pareado - utilizado na comparação de amostras dois a dois tendo por base as médias das distribuições amostrais e o (iv) Teste de Dunnett - utilizado para testar contrastes entre uma média de um nível qualquer e um nível tomado como testemunha; (v) Teste da Tabela Cruzada (dependência) foi aplicado com o intuito de avaliar a distribuição de dados nos distintos pontos de amostragem; (vi) a Matriz de Correlação de Pearson foi utilizada para avaliar o grau de associação entre variáveis e (vii) a Análise Multivariada em *Cluster* por Método Hierárquico foi empregada para distinguir variáveis que apresentam graus de semelhança no conjunto amostral (SCHMULLER, 2012; ESTATCAMP, 2014). Para criação de gráficos científicos e análises de dados utilizou-se o *software* livre multiplataforma de código aberto SciDAVis (SOURCEFORGE, 2014), somado a isso utilizou-se os programas Word e Excel do pacote Office 2007 da Microsoft.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS FAAS E EDXRF E ESTABELECIMENTO DE FIGURAS DE MÉRITO ANALÍTICO**

Na comparação de desempenho entre as técnicas FAAS e EDXRF foram construídas curvas analíticas e determinadas as figuras de mérito analítico: precisão, exatidão e limite de determinação do método para as espécies metálicas Cu, Cr, Fe, Ni, Zn e Pb por meio de sete (07) recuperações de soluções preparadas a partir de padrões monoelementares espectroscópicos (marca Alphatec) de concentrações conhecidas. Os resultados relativos às curvas analíticas são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Curvas Analíticas Obtidas pelas Técnicas FAAS e EDXRF.

METAIS	FAAS		EDXRF	
	Padrões (mg L <sup>-1</sup> )	Curva Analítica	Padrões (mg L <sup>-1</sup> )	Curva Analítica
<b>Cu</b>	1, 2, 3, 4, 5	$y = 0,06x + 0,0057$ $R^2 = 0,99$	2, 5, 10, 30, 50	$y = 0,029x + 0,051$ $R^2 = 0,99$
<b>Ni</b>	1, 2, 3, 4, 5	$y = 0,03x + 0,0078$ $R^2 = 0,99$	2, 5, 10, 30, 50	$y = 0,017x + 0,057$ $R^2 = 0,99$
<b>Fe</b>	1, 2, 3, 4, 5	$y = 0,03x - 0,025$ $R^2 = 0,98$	2, 5, 10, 30, 50	$y = 0,014x - 0,14$ $R^2 = 0,99$
<b>Cr</b>	1, 2, 3, 4, 5	$y = 0,02x + 0,0012$ $R^2 = 0,99$	2, 5, 10, 30, 50	$y = 0,027x + 0,020$ $R^2 = 0,99$
<b>Zn</b>	1, 2, 3, 4, 5	$y = 0,10x + 0,12$ $R^2 = 0,99$	2, 5, 10, 30, 50	$y = 0,035x + 0,22$ $R^2 = 0,99$
<b>Pb</b>	1, 2, 3, 4, 5	$y = 0,05x - 0,011$ $R^2 = 0,99$	2, 5, 10, 30, 50	$y = 0,057x - 0,041$ $R^2 = 0,99$

Os coeficientes de correlação lineares das curvas analíticas foram acima de 0,98 atestando a relação linear entre o sinal e a concentração. As figuras de mérito analítico são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4:** Figuras de Mérito Analítico Obtidas pelas Técnicas FAAS e EDXRF.

METAIS	FAAS			EDXRF		
	Precisão (%)	Exatidão (%)	LDM (mg L <sup>-1</sup> )	Precisão (%)	Exatidão (%)	LDM (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Cu</b>	0,95	98,77	0,06	3,89	97,04	2,27
<b>Ni</b>	3,27	96,73	0,19	4,02	100,50	2,42
<b>Fe</b>	5,84	90,20	0,32	6,34	95,04	3,63
<b>Cr</b>	1,34	102,00	0,08	11,33	102,25	2,32
<b>Zn</b>	1,11	102,33	0,07	4,82	102,03	2,95
<b>Pb</b>	1,72	98,90	0,10	19,44	91,59	8,90

LDM = Limite de Determinação do Método

As figuras de mérito analítico, LDM e Precisão apresentaram valores mais elevados na técnica EDXRF, quando comparada a FAAS, indicando melhores desempenhos analíticos da segunda técnica sobre a primeira. Segundo Wood (1999) variações da ordem de até 16% são aceitáveis na precisão de resultados obtidos com amostras ambientais e neste sentido, o resultado das análises de FAAS e EDXRF podem ser considerada precisa, excetuando-se o resultado para Pb pela técnica EDXRF.

Para matrizes ambientais, a exatidão de métodos analíticos pode variar entre 90% e 110%. Neste sentido, os resultados de AAS e EDXRF podem ser considerados exatos (BRITO et al., 2003).

A Tabela 5 apresenta as concentrações médias das espécies metálicas obtidas em amostras de sedimento em Araucária e Santa Felicidade. Os resultados apresentados são aqueles, obtidos após a eliminação de *outliers* significativos ( $p < 0.05$ ) pelo Teste de Grubbs.

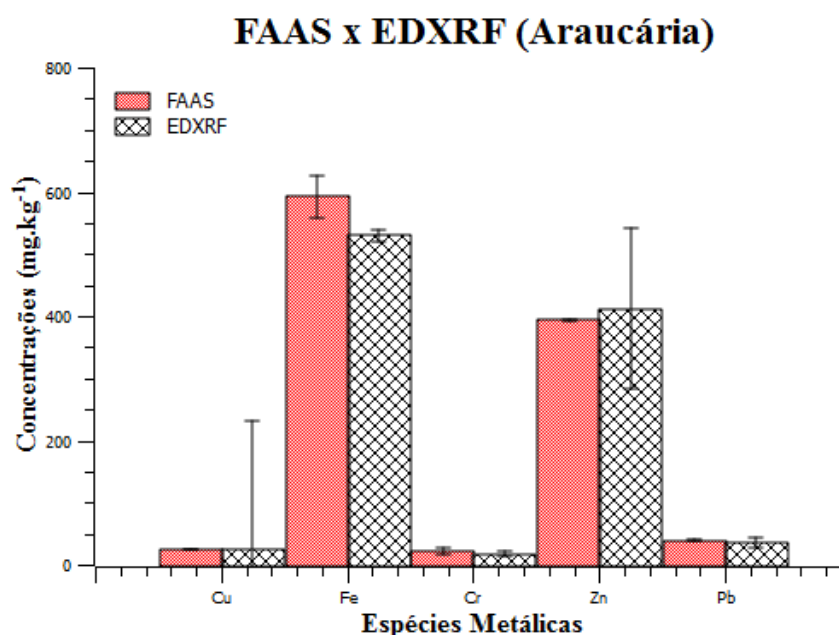
**Tabela 5:** Concentrações Médias das Espécies Metálicas em (A) e (SF).

METAIS (mg kg <sup>-1</sup> )	FAAS		EDXRF	
	(Araucária)	(Santa Felicidade)	(Araucária)	(Santa Felicidade)
<b>Cu</b>	24,70 ± 0,50	19,04 ± 0,40	24,84 ± 205,13	18,80 ± 164,42
<b>Ni</b>	ND*	ND*	ND*	ND*
<b>Fe</b>	591,84 ± 33,49	708,16 ± 7,91	529,26 ± 9,22	716,20 ± 34,32
<b>Cr</b>	22,51 ± 5,14	29,33 ± 5,07	16,86 ± 3,84	17,37 ± 5,44
<b>Zn</b>	394,23 ± 1,65	243,81 ± 2,70	411,77 ± 129,40	118,55 ± 44,24
<b>Pb</b>	38,57 ± 1,22	27,82 ± 11,94	35,07 ± 8,34	38,29 ± 9,73

\* Não Detectado

O elemento químico níquel não foi detectado por nenhuma das técnicas estudadas, em nenhum dos pontos amostrais, e as maiores concentrações obtidas foram para Ferro e Zinco. Em geral, as concentrações médias das espécies metálicas pelas técnicas foram equivalentes, mas percebem-se maiores desvios padrão no uso da EDXRF.

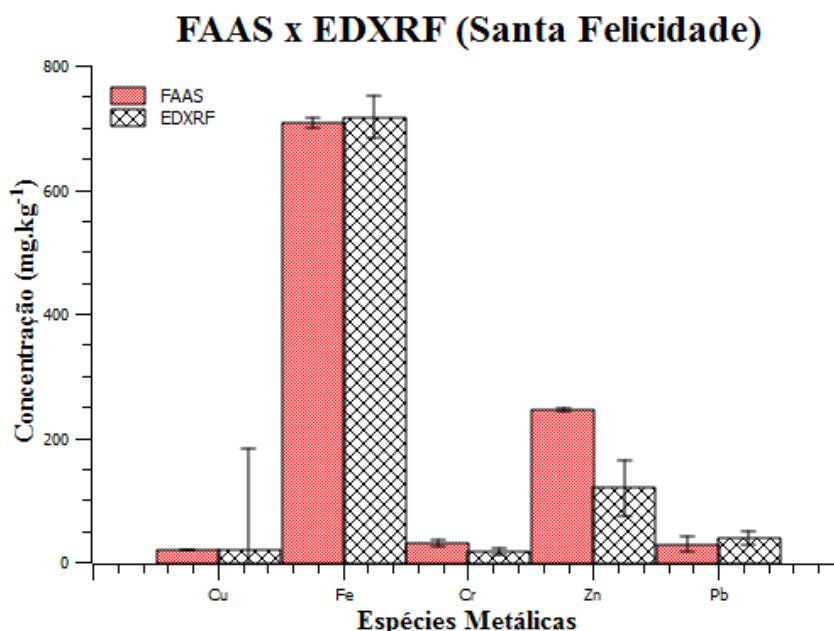
Na Figura 8 tem-se o gráfico comparativo de concentrações das espécies metálicas, determinadas pelas diferentes técnicas analíticas (FAAS e EDXRF) nas amostras de sedimento de Araucária.



**Figura 8:** Concentração Média das Espécies Metálicas em Araucária.

Na Figura 8 percebe-se uma tendência de aproximação das concentrações médias para todas as espécies metálicas e a existência de altos desvios padrão para Cu e Zn no uso da técnica EDXRF. Estas variações elevadas indicam a presença de erros na aquisição de dados, já que este conjunto de dados não foi classificado como *outliers* pelo Teste de Grubbs. Somado a isto, pode-se inferir que as técnicas acompanham as variações médias de concentrações dos distintos elementos de forma similar.

Na Figura 9 tem-se o gráfico comparativo de concentrações das espécies metálicas, determinadas pelas diferentes técnicas analíticas (FAAS e EDXRF), nas amostras de sedimento de Santa Felicidade. Pode ser observado que o zinco foi à espécie que sofreu a maior variação entre as técnicas estudadas ( $125,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).



**Figura 9:** Concentração Média das Espécies Metálicas em Santa Felicidade.

Na Figura 9 observa-se a repetição do comportamento de aquisição de dados pelas técnicas, ou seja, aproximação das médias amostrais, altos desvios relativos a Cu e Zn pela técnica EDXRF.

Em estudo recente Marguí; Zawisza & Stiko (2014) demonstram que a análise direta de soluções por EDXRF podem estar sujeitas a elevadas dispersões de fundo, resultando em relações sinal-ruído pobres, já que normalmente, para realizar a análise por EDXRF, alguns mililitros da amostra de líquido são colocados num copo com um fundo de filme fino, em câmara de amostras sem vácuo, e que devido ao aquecimento formam-se borbulhas liberadas a partir das soluções dando origem a problemas de reprodutibilidade. Nesse sentido sugerem o

emprego de técnicas de pré-concentração, decantação e separação de compostos na análise de traços por EDXRF. Acredita-se que erros dessa ordem possam ter influenciado o processo de tomada de dados para as espécies químicas em nossas análises de EDXRF, proporcionando os altos desvios das concentrações médias, visto que não empregou-se nenhuma espécie de pré-tratamento nas soluções oriundas da abertura de sedimentos pelo protocolo 3050B (USEPA).

O Teste de Normalidade Kolmogorov-Smirnov foi aplicado ao conjunto de dados amostrais gerados pelas duas técnicas. O intuito deste procedimento foi avaliar a existência da distribuição normal, de dados que possibilitaria a modelagem estatística paramétrica.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados do Teste de Normalidade Kolmogorov-Smirnov para as técnicas FAAS e EDXRF respectivamente.

**Tabela 6:** Teste de Normalidade Kolmogorov-Smirnov (FAAS).

	<b>ARAUCÁRIA</b>		<b>SANTA FELICIDADE</b>	
	(Kolmogorov-Smirnov)	(p-valor)	(Kolmogorov-Smirnov)	(p-valor)
<b>Cu</b>	0,225	0,446	0,224	0,355
<b>Fe</b>	0,245	0,232	0,151	0,900
<b>Cr</b>	0,143	0,935	0,169	0,788
<b>Zn</b>	0,139	0,951	0,201	0,533
<b>Pb</b>	0,227	0,339	0,264	0,146

**Tabela 7:** Teste de Normalidade Kolmogorov-Smirnov (EDXRF).

	<b>ARAUCÁRIA</b>		<b>SANTA FELICIDADE</b>	
	(Kolmogorov-Smirnov)	(p-valor)	(Kolmogorov-Smirnov)	(p-valor)
<b>Cu</b>	0,215	0,422	0,179	0,711
<b>Fe</b>	0,178	0,721	0,260	0,163
<b>Cr</b>	0,184	0,669	0,287	0,084
<b>Zn</b>	0,280	0,099	0,265	0,208
<b>Pb</b>	0,260	0,164	0,299	0,100

Tem-se evidências que os dados obtidos nas técnicas FAAS e EDXRF seguem uma distribuição normal (com 95% de confiança,  $p > 0,05$ ). Neste sentido, a distribuição de dados segue uma função de Gaussiana e permite a aplicação de estatísticas paramétricas.

Para avaliar se dois métodos possuem diferenças significativas entre si, pode-se recorrer à aplicação do cálculo do valor F (razão entre as variâncias dos dois métodos), mediante determinação estatística do Teste F. Deve-se comparar o valor F obtido com o valor

tabelado de uma distribuição F (valores críticos para um teste bilateral com  $\alpha = 0,05$ ), se  $F_{calculado} \leq F_{tabelado}$ , os dois métodos não apresentam diferenças significativas entre si (INMETRO, 2011).

Em nosso estudo o resultado é expresso pela razão entre o quadrado do desvio padrão relativo amostral ( $S_{FAAS}$ ) obtido na técnica FAAS, tomada como padrão, pelo valor do quadrado do desvio padrão relativo amostral ( $S_{EDXRF}$ ) da técnica EDXRF, método proposto, para cada espécie química envolvida no estudo individualmente. Os resultados são obtidos pela equação:

$$F = \frac{(S_{FAAS})^2}{(S_{EDXRF})^2}$$

Nesse sentido, a Tabela 8 apresenta valores da análise estatística do Teste F, quando submetido aos dados gerados pelo FAAS e pelo EDXRF. Na Tabela 8 o p-valor corresponde ao nível de significância exigida no teste estatístico (95%), o grau de liberdade (gl) corresponde à dimensão estatística da amostra reduzida do número de parâmetros avaliados na população amostral e os valores F Tabelado tabela de uma distribuição F bilateral (CALLEGARI-JACQUES, 2008).

**Tabela 8:** Avaliação das Razões de Variância.

	ARAUCÁRIA				SANTA FELICIDADE			
	(F Calculado)	(p-valor)	(gl)	(F Tabelado)	(F Calculado)	(p-valor)	(gl)	(F Tabelado)
<b>Cu</b>	$5,9 \times 10^{-6}$	$8,7 \times 10^{-13}$	5 x 6	5,99	$5,9 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-15}$	6 x 6	5,82
<b>Fe</b>	13,2	$6,3 \times 10^{-3}$	6 x 6	5,82	$5,3 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$	6 x 6	5,82
<b>Cr</b>	1,8	$4,9 \times 10^{-1}$	6 x 6	5,82	$8,7 \times 10^{-1}$	$8,7 \times 10^{-2}$	6 x 6	5,82
<b>Zn</b>	$1,6 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-11}$	6 x 6	5,82	$3,7 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-6}$	6 x 5	6,98
<b>Pb</b>	$2,1 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-3}$	6 x 6	5,82	1,5	$6,7 \times 10^{-2}$	6 x 5	6,98

As espécies metálicas neste estudo apresentaram razões de variância F calculados menores que o F tabelado. Percebe-se que as razões de variância apresentam valores pouco expressivos para Cu e Zn, este fato pode estar ligado a maior variância dos dados amostrais obtidos na EDXRF em relação à FAAS na tomada de dados pelas técnicas instrumentais.



O teste T Pareado foi aplicado aos dados amostrais gerados pelas duas técnicas, com intuito de realizar a comparação das médias do conjunto, pois este teste também pode ser utilizado para avaliar se as médias dos resultados de dois métodos podem ser consideradas estatisticamente iguais (INMETRO, 2011). A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos pelo teste.

Para o conjunto amostral submetido ao Teste T Pareado, nota-se que o modelo descreve a compatibilidade entre as técnicas instrumentais AAS e EDXRF para as espécies químicas cobre, cromo, zinco e chumbo em Araucária e cobre, Ferro e chumbo em Santa Felicidade com 95% de significância ( $P > 0,05$ ).

**Tabela 9:** Avaliação dos Métodos pelo Teste T Pareado.

	ARAUCÁRIA		SANTA FELICIDADE	
	(Teste T - Pareado)	(p-valor)	(Teste T - Pareado)	(p-valor)
<b>Cu</b>	-0,002	0,998	0,004	0,997
<b>Fe</b>	4,448	0,004	-0,614	0,561
<b>Cr</b>	2,214	0,069	4,550	0,004
<b>Zn</b>	-0,362	0,729	7,912	0,002
<b>Pb</b>	1,034	0,341	-2,441	0,050

Outra comparação entre as técnicas EDXRF e FAAS foi realizada com o teste de comparações múltiplas de Dunnett, para avaliar os níveis de um conjunto amostral de dados com um nível referência (ou controle) de outro conjunto amostral de dados, permitindo assim a comparação dos dados gerados pelas técnicas EDXRF e FAAS. A Tabela 10 apresenta os resultados do Teste de Dunnett, quando submetido aos conjuntos amostrais das duas técnicas.

**Tabela 10:** Teste de Comparações Múltiplas de Dunnett.

	ARAUCÁRIA				SANTA FELICIDADE			
	(Média)	(LI)	(LS)	(p-valor)	(Média)	(LI)	(LS)	(p-valor)
<b>Cu</b>	0,143	-168,787	169,072	0,999	-0,243	-135,665	135,179	0,997
<b>Fe</b>	-62,580	-91,182	-33,977	0,000	8,040	-20,966	37,046	0,557
<b>Cr</b>	-5,656	-10,939	-0,372	0,038	-11,961	-18,083	-5,840	0,001
<b>Zn</b>	17,543	-88,997	124,083	0,726	-125,164	-158,493	-91,836	0,000
<b>Pb</b>	-3,500	-10,436	3,436	0,293	10,472	-1,781	22,724	0,087

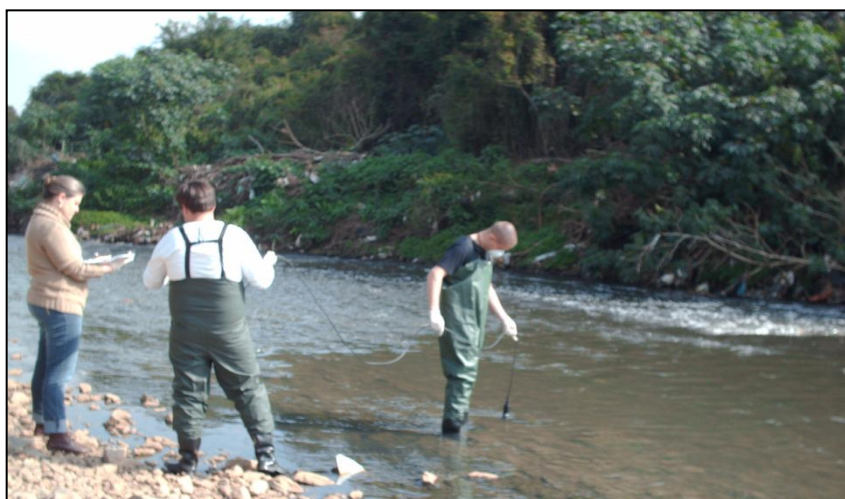
Observa-se que a tabela apresenta limites superiores (LS) e limites inferiores (LI), que servem de intervalos de comparação entre as concentrações médias amostrais obtidas nas técnicas instrumentais FAAS e EDXRF. Os resultados com 95% ( $\alpha = 0,05$ ) de confiança para

os dados amostrais não permite rejeitar a hipótese de igualdade entre os dados gerados pelas duas técnicas ( $p > 0,05$ ), para Zn e Pb em Araucária e para Zn, Pb e em Santa Felicidade.

Os resultados apontam para inviabilidade do uso direto (sem preparações amostrais específicas) na técnica EDXRF na quantificação de espécies metálicas quimicamente disponíveis extraídas pelo protocolo 3050B (USEPA) das amostras de sedimentos.

#### 4.2 AVALIAÇÕES DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

No momento da amostragem foram realizadas as medidas *in situ* através uso de equipamento multiparâmetros HANNA HI 9829. A Figura 10 apresenta o procedimento de tomada de dados em um dos postos amostrais.



**Figura 10:** Tomada de dados *in Situ* no Rio Barigui, no ponto Amostral de Araucária.  
**Fonte:** Autor.

Os parâmetros físicos e químicos obtidos nas campanhas amostrais são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11:** Parâmetros Físicos e Químicos obtidos *in Situ*.

PARÂMETROS	A	SF	AT
OXIGÊNIO DISSOLVIDO (ppm)	< LD*	7,73	4,92
CONDUTIVIDADE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	582	337	363
RESISTIVIDADE ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	0,0017	0,0030	0,0027
SÓLIDOS DISSOLVIDOS (ppm)	294	169	183
SALINIDADE (PSU)	0,3	0,2	0,2
TURBIDEZ (FNU)	52,8	11,7	14,4
TEMPERATURA ( $^{\circ}\text{C}$ )	18,7	16,9	16,6
PRESSÃO (psi)	13,4	13,4	13,3
POTENCIAL REDOX (mV)	-18,8	53	48
pH	7,2	6,4	6,2

\* Limite de Detecção (LD); (A) Araucária; (SF) Santa Felicidade e (AT) Almirante Tamandaré

Na Tabela 11 nota-se que os dados apontam para comportamentos distintos no sistema hídrico para o potencial redox, redutor em (A) e oxidante para os demais locais, o que influencia o comportamento de partição das espécies químicas, já que em ambientes aquáticos oxidantes processos corrosivos são facilitados (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). Percebe-se uma maior influência de sólidos dissolvidos e maiores valores de turbidez em (A), que podem estar associados a um maior aporte de particulados na região, já que a turbidez da água está relacionada com a atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la devido à presença de sólidos em suspensão (GUIMARÃES; MANIERO, 2012).

Ainda em (A) percebe-se que as concentrações de oxigênio dissolvido são inexpressivas (menores que a sensibilidade limite do sensor HI 7609820-OD marca Hanna que é de 0,01 ppm para o oxigênio dissolvido), característico de ambientes redutores, o que caracteriza um ambiente anaeróbico favorável à presença de espécies como sulfetos, nitratos e outras espécies reduzidas, tais como Manganês II, Ferro II (CAMPOS, 2010).

A condutividade elétrica mais intensa em (A) expressa a maior presença de minerais dissolvidos em relação aos demais pontos cujo aporte pode estar ligado a ações antrópicas. O potencial Hidrogeniônico (pH) difere nas três regiões e os valores variam em torno de pH 7 e tendem a influenciar processos reacionais de reduções e oxidações em espécies químicas.

Gonçalves et al. (2008) encontraram valores de pH variando entre 5,8 e 7,5; o oxigênio dissolvido variando de 0,4 a 5,6 mg L<sup>-1</sup>; a condutividade de 285 a 590 mS/cm e a turbidez de 7 a 32 FNU para os mesmos ambientes na sub-bacia do rio Barigüi-PR.

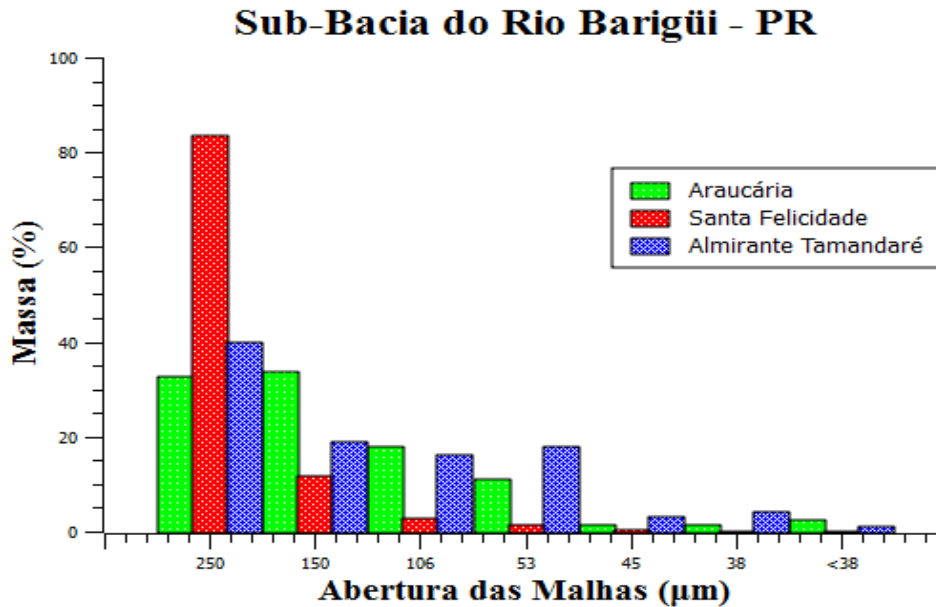
A resolução 357 de 2005 do CONAMA (BRASIL, 2012) apresenta como referências pH variando entre 6 e 9; o oxigênio dissolvido 2 mg L<sup>-1</sup> e sólidos dissolvidos 500 mg L<sup>-1</sup>. Nesse sentido (A) apresenta valores de oxigênio dissolvidos inferiores aos exigidos legalmente.

#### 4.3. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA E UMIDADE EM SEDIMENTOS

A classificação granulométrica dos sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi oriundos dos pontos amostrais de Araucária (A), Santa Felicidade (SF) e Almirante Tamandaré (AT), é apresentada na Figura 11.

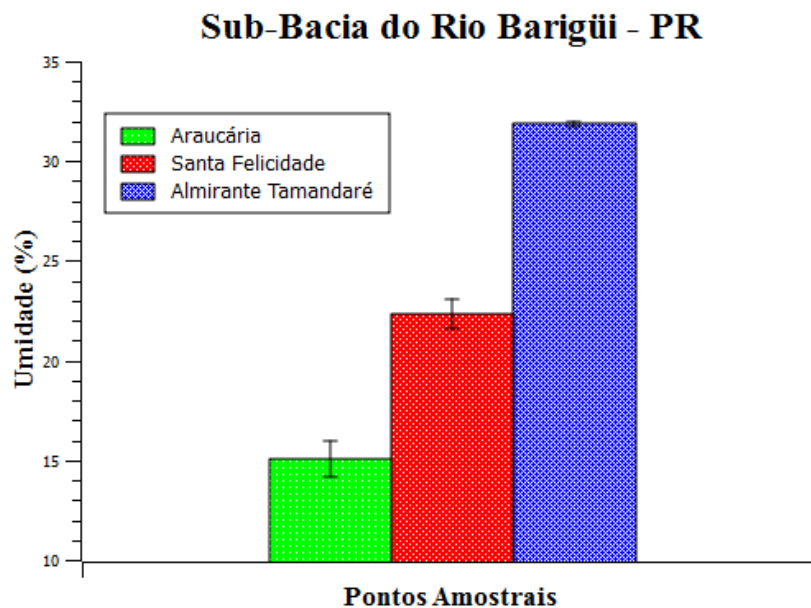
Na Figura 11 pode-se perceber o predomínio da fração areia sob as demais nos distintos pontos amostrais, e somado a isso, pode-se destacar o ponto amostral (SF) as frações granulométricas de maior dimensão em relação à malha 250 µm (Fração Areia). Já para o ponto de coleta (AT) houve uma maior massa (%) ligada a aberturas menores que 53 µm

(Fração Silte e Fração Argila), essa fração é mais adsorvente e reativa. Um dos fatores que controlam a adsorção e retenção de metais traços no sedimento é o tamanho das partículas, sendo reconhecida a ligação à fração coloidal, devido, principalmente, à elevada densidade de carga negativa e área superficial (MELO et al., 2012).



**Figura 11:** Classificação Granulométrica de Sedimentos nos pontos (A), (SF) e (AT).

A classificação de umidade (%) dos sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi oriundos dos pontos amostras de Araucária (A), Santa Felicidade (SF) e Almirante Tamandaré (AT), é apresentada na Figura 12.



**Figura 12:** Umidade (%) nos sedimentos dos pontos amostrais (A), (SF) e (AT).

Nela pode-se destacar o ponto amostral (AT) como o de maior umidade (%), em relação aos demais pontos de coleta. Esse resultado está em consonância com o apresentado na Figura 8, que revela o predomínio das frações silte e argila na classificação granulométrica desse local (CESTESB, 2014).

Em estudo realizado por Froehner e Martins (2008), utilizando-se de quarteador Jones, agitador eletromagnético com conjunto de peneiras e difração a laser, aponta-se para o predomínio nos sedimentos das frações areia a montante do Parque Barigüi e das frações Silte e Argila em regiões de coleta no município de Araucária, semelhante ao encontrado em nossos estudos para sedimentos da região.

#### 4.4 DETERMINAÇÕES DE MACROELEMENTOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS POR EDXRF

As concentrações das espécies químicas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), determinadas pela técnica instrumental multielementar EDXRF, após a eliminação de *outliers* significativos ( $p < 0.05$ ) pelo Teste de Grubbs são apresentadas na Tabela 12.

**Tabela 12:** Concentrações de Macroelementos Obtidas pela Técnica EDXRF.

	ARAUCÁRIA		SANTA FELICIDADE		ALMIRANTE TAMANDARÉ	
	Média ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	CV(%)	Média ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	CV(%)	Média ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	CV(%)
<b>Si</b>	147099,8	2,6	132500,1	1,6	117938,6	1,4
<b>Al</b>	39766,4	5,7	35784,5	4,8	49190,0	5,0
<b>Fe</b>	31605,0	3,8	13369,6	1,1	24514,3	2,1
<b>Ti</b>	12326,6	4,4	5693,4	1,1	5275,7	5,4
<b>K</b>	7980,3	1,9	4575,4	1,1	6337,1	1,4
<b>Ca</b>	4161,6	2,7	3722,1	1,2	8325,7	1,1
<b>P</b>	2147,7	4,5	1933,4	3,4	2361,4	7,9
<b>S</b>	1218,8	14,0	1164,1	3,9	1164,3	3,6
<b>Zr</b>	958,1	10,9	414,7	1,0	420,0	2,4
<b>Mn</b>	538,2	5,3	195,6	2,9	307,1	3,6
<b>Zn</b>	90,9	6,9	91,9	4,0	60,6	1,6
<b>Sr</b>	57,1	3,9	55,2	1,8	30,6	7,0
<b>Cu</b>	55,4	4,7	47,3	5,5	55,7	9,6
<b>Nb</b>	40,9	10,2	18,3	7,4	20,3	11,7
<b>Y</b>	23,2	10,4	13,0	7,4	31,4	12,0
<b>Rb</b>	-	-	22,2	4,8	40,3	8,6

A tabela 12 apresenta as médias amostrais de sete amostras por ponto amostral e os coeficientes de variâncias (%). Também com 95% de confiança ( $p > 0,05$ ) os dados obtidos pela EDXRF seguem uma distribuição normal, quando submetidos ao Teste de Shapiro-Wilk.

As amostras de sedimento da sub-bacia do rio Barigüi-PR apresentaram as maiores concentrações de Si, Al, Fe, Ca e Mn. Nota-se que, ao comparar as médias das amostras dos distintos pontos de amostragem, a influência expressiva das espécies químicas Ti, K e Zr no ambiente de Araucária. Estes elementos podem estar relacionados com o aporte tanto industrial, quanto doméstico na região.

O Titânio (Ti) é um elemento de grande aplicação na indústria devido suas características de resistência à corrosão, resistência mecânica e ductibilidade e seu uso varia desde a manufatura de ligas metálicas, até a produção de pigmentos brancos utilizados em tintas, bloqueadores solares, branqueamento de papel e cremes dentais e aditivos na produção de cimento e plásticos (BAPTISTA, 2012). O potássio (K) é um elemento de grande uso em fertilizantes agrícolas, na indústria química pirotécnica e em produtos de higiene pessoal como cremes de barbear (ESTEVES; FIGUEIREDO-BARROS, PETRUCIO, 2011). O Zircônio (Zr) é um elemento empregado em ligas metálicas e devido sua característica de resistência à corrosão e em materiais refratários na produção de cerâmica e de vidros (MINEROPAR, 2001).

Em Almirante Tamandaré pode-se destacar as maiores concentrações de Cálcio (Ca), abundante nos solos da região, que apresentam atividades industriais ligadas a extração de calcário para uso agrícola (MINEROPAR, 2014). Segundo o Atlas geoquímico da Mineropar, encontra-se como background na região os seguintes resultados 200, 1000, 452 e 1570 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para Ti, K, Zr e Ca; nota-se que os resultados obtidos estão acima destas referências, fator que pode estar associado à existência de aporte destes compostos para o sistema hídrico oriundo de processos de lixiviação de solos ou de descargas de efluentes.

#### 4.5. OBTENÇÃO DOS ÍNDICES GEOQUÍMICOS – FATOR DE CONTAMINAÇÃO (FC); ÍNDICE DE CARGA DE POLUIÇÃO (ICP); FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE) E ÍNDICE GEOACUMULAÇÃO ( $\text{IG}_{\text{EO}}$ )

A partir dos resultados dos macroelementos foi possível determinar alguns índices geoquímicos que auxiliam na interpretação das condições ambientais do Rio Barigüi.

O Fator de Contaminação (FC) foi obtido sobre as concentrações médias amostrais, tendo por base os dados das concentrações médias de sedimentos de fundo (*background*) da

folha geológica de Curitiba (MINEROPAR, 2001). Os resultados do FC são apresentados na Tabela 13 contemplando os distintos pontos amostrais da sub-bacia do Rio Barigüi.

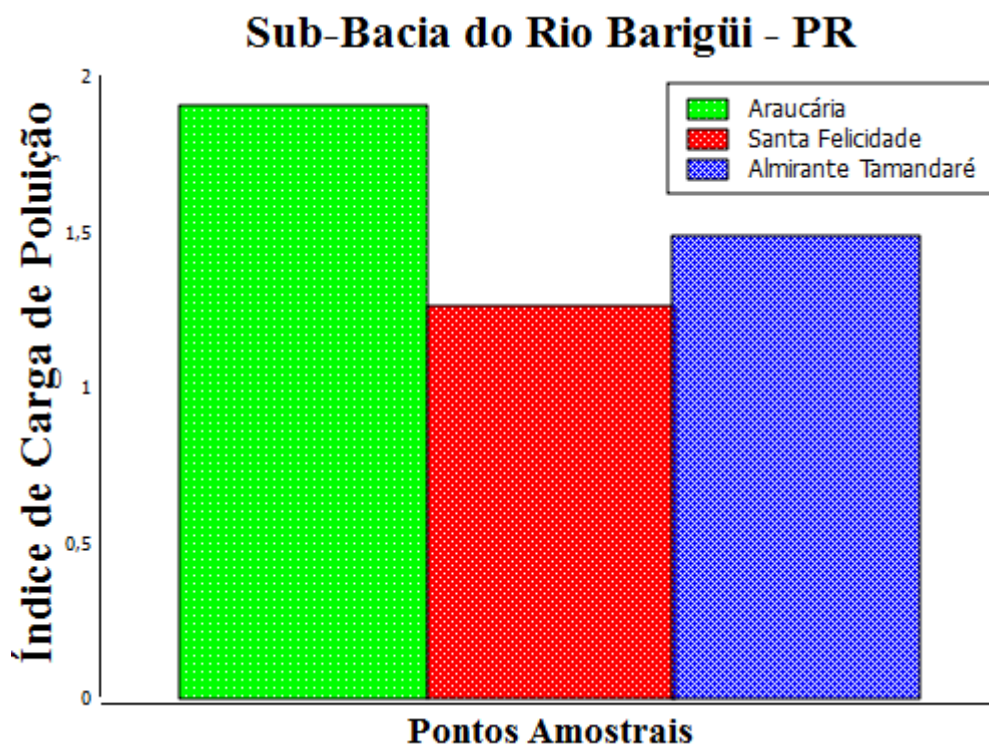
**Tabela 13:** Fatores de Contaminação dos Sedimentos.

	<b>ARAUCÁRIA</b>	<b>SANTA FELICIDADE</b>	<b>ALMIRANTE TAMANDARÉ</b>
<b>Al</b>	2,3	2,1	2,8
<b>Fe</b>	3,5	1,5	2,7
<b>Ti</b>	61,6	28,5	26,4
<b>K</b>	8,0	4,6	6,4
<b>Ca</b>	0,3	0,2	0,5
<b>P</b>	2,4	2,2	2,6
<b>Zr</b>	0,8	0,4	0,4
<b>Mn</b>	1,0	0,4	0,6
<b>Zn</b>	0,6	0,6	0,4
<b>Sr</b>	0,7	0,7	0,4
<b>Cu</b>	1,6	1,4	1,6

Os resultados do FC indicam em todos os pontos de coleta, a contaminação intensa para Ti e K, poluição considerada para Al, Fe e P, e contaminação moderada para Cu. Estes elementos podem estar associados às cargas de efluentes domésticos e industriais que aportam ao rio (GONÇALVES, 2008).

A presença de fósforo pode estar ligada a substâncias tensoativas como sabões, detergentes e esgoto doméstico (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). Já o ferro e titânio podem estar ligados às atividades industriais, pois são rejeitos característicos de metalúrgicas, indústria têxtil e de papel e celulose (GONÇALVES, 2008).

O índice de carga de poluição (ICP) trata-se de uma ferramenta geoquímica que considera a colaboração de todas as espécies quantificadas sobre o ponto de interesse, caracterizando-o e distinguindo-o dos demais locais de amostragem de sedimentos sobre o sistema hídrico (CHAKRABORTY et al., 2014; TIWARI et al., 2013). O ICP foi estabelecido para os pontos amostrais da sub-bacia do rio Barigüi, e os resultados são apresentados na forma de gráfico; na Figura 13 destaca-se a influência expressiva no ponto amostral de Araucária.

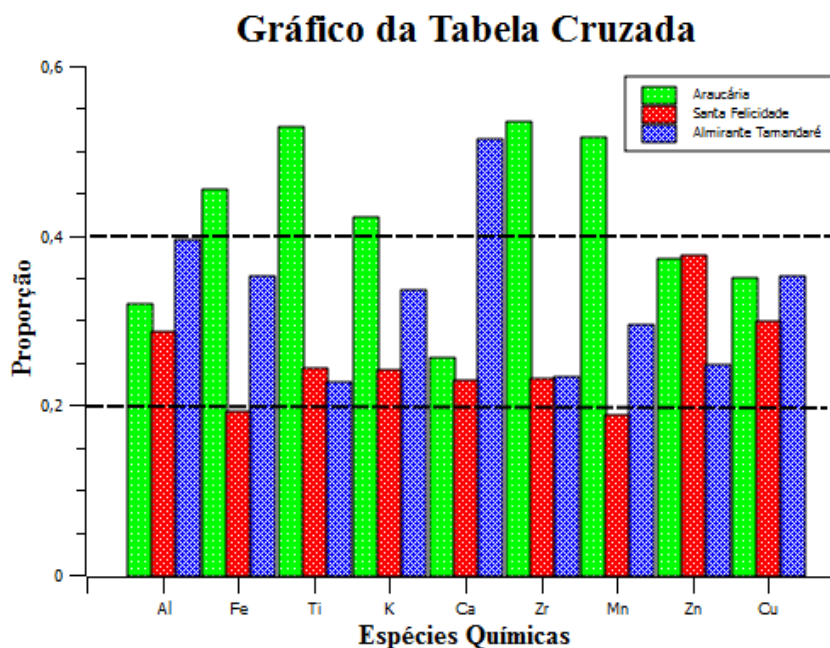


**Figura 13:** Índice de Carga de Poluição das Amostras de Sedimentos.

Um terceiro índice foi trabalhado, esse denominado Fator de Enriquecimento (FE). O FE foi estabelecido para identificar possibilidades de aporte de compostos para o sistema. Segundo os autores Siqueira e Aprile (2013), Fatores de Enriquecimento (FE) acima de 1 (um) podem ser considerados significativos.

Este processo de normalização geoquímica está baseado em correlações entre concentrações de espécies químicas determinadas e as concentrações de um elemento de referência, tal como Al, Fe, Li ou Sc, que são considerados marcadores geoquímicos naturais das fases de ligações metálicas, sofrem pouca influência antropogênica e sua distribuição é aproximadamente constante na crosta terrestre (SILVA et al., 2012; LIZANO; ALFARO MATARRITA, 2012). Embora as concentrações do Al possam não ser estáveis nos sedimentos, optou-se pela sua utilização como elemento normalizador, devido sua grande abundância na matriz e pequena discrepância de concentrações médias entre os pontos amostrais, como pode ser confirmado pelo teste estatístico da Tabela Cruzada (Dependência). O Teste da Tabela Cruzada (dependência) foi aplicado ao conjunto de dados amostrais da EDXRF. O intuito deste procedimento foi avaliar a distribuição de dados por analito nos distintos pontos de amostragem. A Figura 14 apresenta o resultado da Tabela Cruzada (Dependência) quando submetido aos dados amostrais e demonstra que existe homogeneidade na distribuição dos elementos Al, Zn e Cu no conjunto ( $Q^2 = 8816,15$ ,  $p < 0,05$ ).

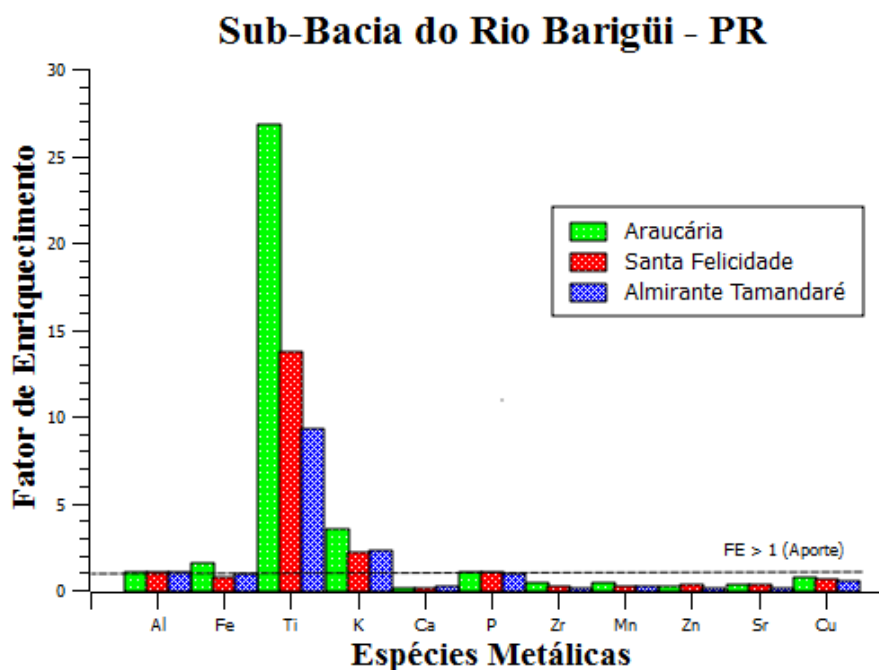




**Figura 14:** Gráfico da Tabela Cruzada (Dependência).

A Figura 14 apresenta a razão de proporção similar do Al nos distintos pontos amostrais e confirma as discrepâncias das concentrações médias das espécies químicas Fe, Ti, Zr e Mn no ponto Amostral de Araucária e destaca a concentração média de Ca em Almirante Tamandaré em relação aos demais pontos de coleta.

O FE é apresentado na Figura 15 e considera como *background* os dados de Sedimentos de Fundo da Folha Geológica da Curitiba (MINEROPAR, 2001).



**Figura 15:** Fator de Enriquecimento das Amostras de Sedimentos

Pelo FE pode-se inferir o aporte de Fe, Ti, K e P no ponto amostral de Araucária, o aporte de Ti, P e K no ponto amostral de Santa Felicidade e finalmente de Ti e P em Almirante Tamandaré. Em geral o FE classificou as amostras variando de enriquecimento moderado a enriquecimento elevado dos sedimentos para as espécies químicas anteriormente citadas.

Outro índice trabalhado foi o Índice de Geoacumulação. ( $IG_{eo}$ ). Este índice foi aplicado para avaliar o grau de contaminação dos sedimentos dos pontos de coleta da sub-bacia do rio Barigüi-PR. A Tabela 14 apresenta os valores de  $IG_{eo}$ .

**Tabela 14:** Índices de Geoacumulação das Amostras de Sedimentos.

	<b>ARAUCÁRIA</b>	<b>SANTA FELICIDADE</b>	<b>ALMIRANTE TAMANDARÉ</b>
<b>Al</b>	0,6	0,5	0,9
<b>Fe</b>	1,2	-0,1	0,8
<b>Ti</b>	5,2	4,3	4,2
<b>K</b>	5,7	1,6	2,1
<b>Ca</b>	-2,6	-2,7	-1,6
<b>P</b>	0,7	0,5	0,8
<b>Zr</b>	-0,8	-2,1	-2,0
<b>Mn</b>	-0,6	-2,1	-1,4
<b>Zn</b>	-1,4	-1,4	-2,0
<b>Sr</b>	-1,2	-1,2	-2,1
<b>Cu</b>	0,1	-0,2	0,1

Pela análise de valores do  $IG_{eo}$  percebe-se que os sedimentos em Araucária estão moderadamente poluídos para Fe e muito fortemente poluídos para Ti e K. Já os sedimentos de Santa Felicidade fortemente poluídos a muito fortemente poluídos para Ti e moderadamente poluídos para K. No ponto amostral de Almirante Tamandaré, fortemente poluídos a muito fortemente poluídos para Ti e moderadamente a fortemente poluídos para K.

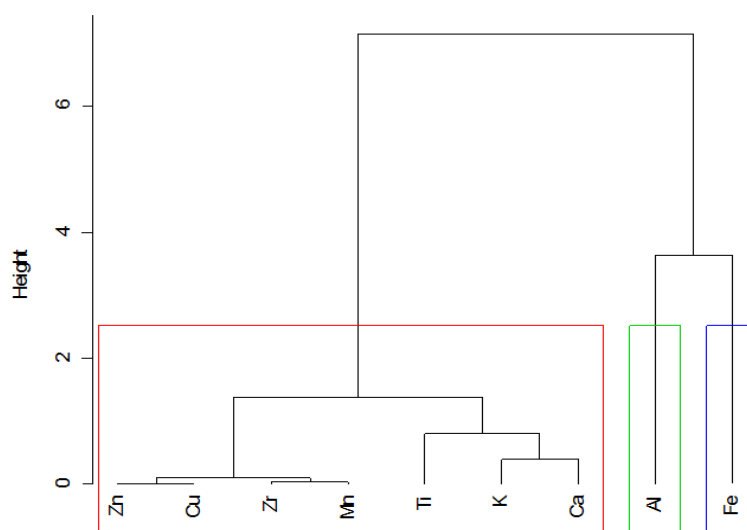
A análise de correlação Pearson foi utilizada para identificar fatores potenciais do controle de distribuição e mobilidade das espécies químicas nos sedimentos. A Matriz de Correlação de Pearson é apresentada na Tabela 15.

**Tabela 15:** Matriz de Correlação de Pearson das Espécies Químicas.

Matriz de Correlação: Pearson									
	Al	Fe	Ti	K	Ca	Zr	Mn	Zn	Cu
Al	1,000								
Fe	0,409	1,000							
Ti	-0,279	0,762	1,000						
K	0,308	0,994	0,827	1,000					
Ca	0,979	0,213	-0,470	0,107	1,000				
Zr	-0,220	0,800	0,998	0,860	-0,416	1,000			
Mn	0,094	0,947	0,930	0,976	-0,112	0,950	1,000		
Zn	-0,965	-0,155	0,522	-0,048	-0,998	0,468	0,170	1,000	
Cu	0,752	0,909	0,423	0,859	0,600	0,478	0,727	-0,552	1,000

Pela matriz de correlação nota-se correlações fortes entre as espécies químicas Fe e K ( $r = 0,994$ ), Ti e K ( $0,827$ ), Ca e Al ( $r = 0,976$ ), Zr e Fe ( $r = 0,800$ ), Zr e Ti ( $r = 0,998$ ), Zr e K ( $r = 0,860$ ); Mn e Fe ( $0,947$ ), Mn e Ti ( $0,930$ ), Mn e K ( $0,976$ ), Mn e Zr ( $0,950$ ), Cu e Fe ( $r=0,909$ ), Cu e K ( $r=0,859$ ) com confiança de 95% ( $p > 0,05$ ). As fortes correlações entre Fe, Mn e Ti, entre si e com outros metais pode estar ligada ao controle da distribuição das espécies químicas nesses sedimentos.

A análise multivariada em cluster por método hierárquico foi empregada para identificar grupos de amostras de acordo com as suas semelhanças e/ou diferenças e pode ser empregada a sedimentos para caracterização de grupos de acordo com a composição geoquímica (SIQUEIRA, APRILE, 2013; HORTELLANI et al., 2013; SILVA et al., 2012). Abaixo é apresentada a Figura 16 que representa o dendograma dos *clusters*.



**Figura 16:** Análise Multivariada em *Cluster* por Método Hierárquico.

As amostras de sedimento dos três locais distintos da sub-bacia do Rio Barigüi foram agrupadas hierarquicamente em função de suas concentrações de espécies químicas. Os aglomerados foram gerados pelo método de Complete com distâncias Euclidianas e geram dois grupos distintos por similaridade e sugerem que as espécies químicas dentro de cada grupamento possuam características geoquímicas semelhantes. Estes resultados estão de acordo com a correlação de Pearson para Mn e Zr, Ti e K, Zr e Ti, Zr e K, Mn e Ti, Mn e K, Mn e Zr, Cu e K.

A presença destas espécies no Rio Barigüi pode ser explicada devido a origem e uso. Por exemplo, o cobre (Cu) e zinco (Zn) são metais essenciais (micronutriente para plantas e animais); tanto Cu quanto Zn possuem afinidade pela matéria orgânica o que pode influenciar a presença destes compostos nos sedimentos (BURATINI; BRANDELLI, 2008; MINEROPAR, 2001). O zircônio (Zr) é um elemento metálico não essencial e encontra-se abundante nos sedimentos de fundo da folha de Curitiba a uma concentração média de 452 mg kg<sup>-1</sup> (MINEROPAR, 2001). Já o manganês (Mn) é um micronutriente essencial metálico, normalmente se apresenta em concentrações elevadas junto a rochas carbonáticas, são de dissolução relativamente lenta em ambientes oxidantes, mas de rápida em ambientes redutores (MINEROPAR, 2014; ESTEVES; PETRUCIO; FIGUEREDO-BARROS, 2011).

O titânio é metal presente na maioria das rochas e nos sedimentos delas derivados, tem grande emprego industrial na forma de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), utilizado como pigmento branqueador em tintas e papeis; em bloqueadores solares e cosméticos em geral (MINEROPAR, 2001; BURATINI; BRANDELLI, 2008).

O potássio (K) é um macronutriente essencial, extremamente reativo, eletropositivo é um dos metais menos densos e tem amplo uso na produção de fertilizantes agrícolas (MINEROPAR, 2001, CAMPOS, 2010). O cálcio (Ca) é um nutriente metálico essencial de grande importância em sistemas hídricos, pois sua presença influencia a ciclagem de elementos como os fosfatos, normalmente encontram-se sobre duas formas principais: bicarbonato e carbonato de cálcio (ESTEVES; PETRUCIO; FIGUEREDO-BARROS, 2011).

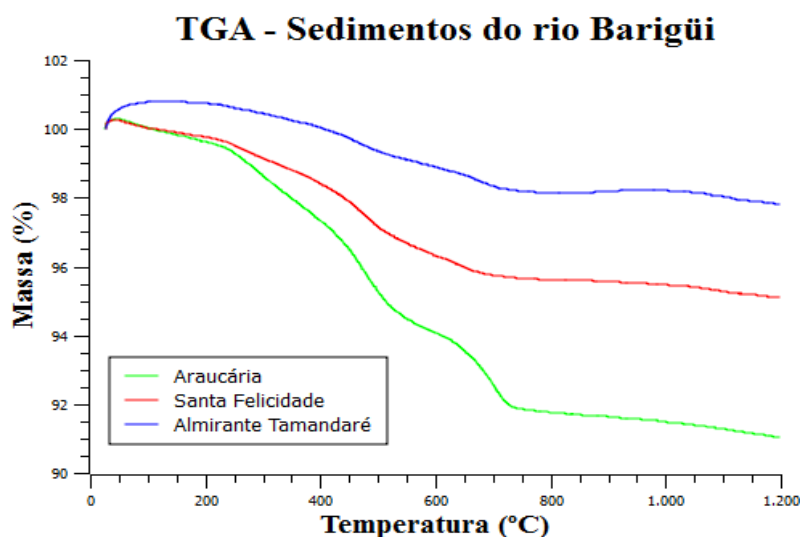
O Alumínio (Al) é um elemento metálico mais abundante em sedimentos de fundo, apresenta as características de condutividade, resistência à corrosão e baixa densidade sendo assim de grande emprego industrial (MINEROPAR, 2001). O ferro (Fe), junto ao (Mn) e (Al), influencia a ciclagem de nutrientes em sistemas hídricos, mas seu comportamento de dispersão é controlado por condições redox do ambiente (ESTEVES; PETRUCIO; FIGUEREDO-BARROS, 2011).

Portanto, com o auxílio dos índices: Fator de Contaminação, Índice de Carga de Poluição, Fator de Enriquecimento e Índice de geoacumulação foi possível inferir o aporte de espécies químicas para a sub-bacia nas diferentes regiões amostrais. Foi possível também estabelecer que a contaminação de sedimentos varia de moderada em (AT) a intensa em (A) e que o Rio Barigui, no ponto amostral de Araucária sofre maior influência da urbanização e industrialização do que as demais regiões de estudo.

#### 4.6. CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TÉRMICA – (TGA/DSC) DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO RIO BARIGUI

A análise térmica tem sido empregada em sedimentos (SCHNITZLER, 2008; CAPEL et al., 2006) na distinção da matéria orgânica lábil (estruturas alifáticas e hidratos de carbono, entre 300 e 350°C), da matéria orgânica recalcitrante (estruturas do tipo aromáticas como ligninas e carbonos recalcitrantes, entre 400 e 530°C) e estruturas policondensadas (lipídios e aromáticos, entre 700 e 900°C).

A caracterização por análise térmica fornece maiores informações sobre o comportamento da matéria orgânica presente nas frações finas (< 63 µm) dos sedimentos. Na Figura 17, tem-se os perfis de análise termogravimétrica para as amostras de sedimento do Rio Barigui. A análise termogravimétrica (TGA) registra a perda ou o ganho de massa no tempo, com o aumento de temperatura programada.



**Figura 17:** Análise Termogravimétrica das frações finas das amostras de sedimento.

Para melhor compreensão do gráfico da Figura 17, foi feita uma avaliação de cada evento térmico nas amostras de sedimento do Rio Barigui. Os resultados de perda de massa para cada um dos eventos estão registrados na Tabela 16. Nota-se que os ambientes de Santa

Felicidade e Almirante Tamandaré apresentaram o mesmo número de eventos de perda de massa. Já Araucária apresentou seis eventos. Apesar de Araucária apresentar um menor número de eventos, foi o ambiente que apresentou a maior perda de massa, 44,04 % principalmente em regiões características da presença de matéria orgânica lábil que pode estar associada à presença de efluentes.

A redução de massa acima de temperaturas de 100°C corresponde à perda de água dos sedimentos e desidratação de compostos orgânicos. Nas temperaturas superiores, entre as faixas de 200°C e 400°C ocorrem os maiores eventos de perda de massa, que correspondem à decomposição da matéria orgânica (SCHNITZLER, 2008; CAPEL et al., 2006; PLANTE; PERMES; CHEMU, 2005). Nota-se em (A) uma distinção do comportamento em relação à (SF) e (AT), isso se evidencia entre as temperaturas de 222,2 a 440,5°C, referente à queima de matéria orgânica jovem, que pode estar associada ao aporte de efluentes.

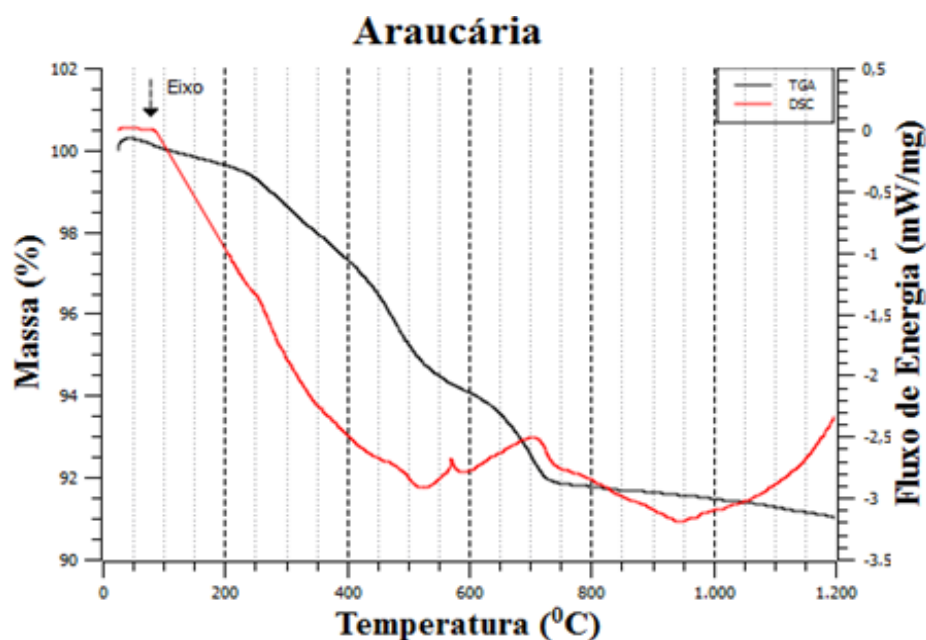
**Tabela16:** Análises das Curvas Termogravimétricas das Amostras de Sedimentos.

<b>Ponto</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (mg)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
<b>(A)</b>	37,9 – 222,2	0,83	4,16
	222,2 – 440,5	2,83	14,18
	440,5 – 517,6	1,84	9,22
	517,6 – 645,8	1,20	6,01
	645,8 – 738,6	1,75	8,77
	738,6 – 993,3	0,34	1,70
<b>TOTAL</b>	<b>6 eventos</b>	<b>8,79</b>	<b>44,04</b>
<b>(SF)</b>	39,4 – 103,8	0,30	1,30
	103,8 – 230,9	0,33	1,43
	230,9 – 364,1	0,94	4,08
	364,1 – 457,4	0,88	2,43
	457,4 – 512,6	0,83	3,60
	512,6 – 612,5	0,75	3,26
	612,5 – 662,4	0,37	1,61
	662,4 – 998,9	0,40	1,74
<b>TOTAL</b>	<b>8 eventos</b>	<b>4,80</b>	<b>19,45</b>
<b>(AT)</b>	61,15 – 212,7	0,30	1,70
	212,7 – 379,5	0,61	3,41
	379,5 – 526,1	0,89	5,06
	526,1 – 642,2	0,50	2,84
	642,2 – 718,5	0,46	2,61
	718,5 – 807,6	0,14	0,79
	807,6 – 987,3	-0,13	-0,74
	987,3 – 1089,0	0,16	0,91
	<b>TOTAL</b>	<b>8 eventos</b>	<b>2,93</b>

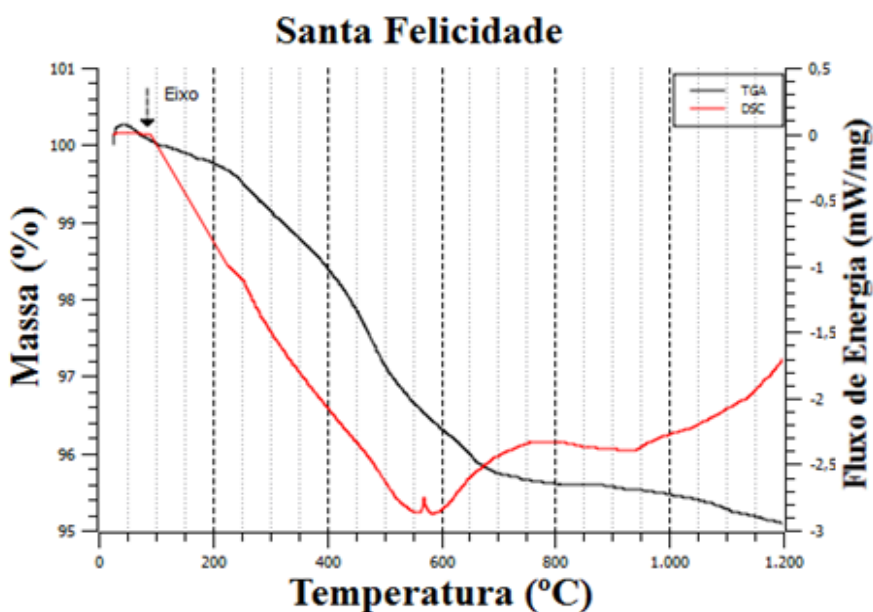
Os gráficos de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) estão registrados nas Figuras 18, 19 e 20. A análise térmica (DSC) apresenta resultados relativos aos processos de fluxo de energia sobre a matriz, pode-se

observar processos endotérmicos que iniciam em torno de 50°C e vão até 675°C) e estão relacionados com o decréscimo de massa de sedimentos.

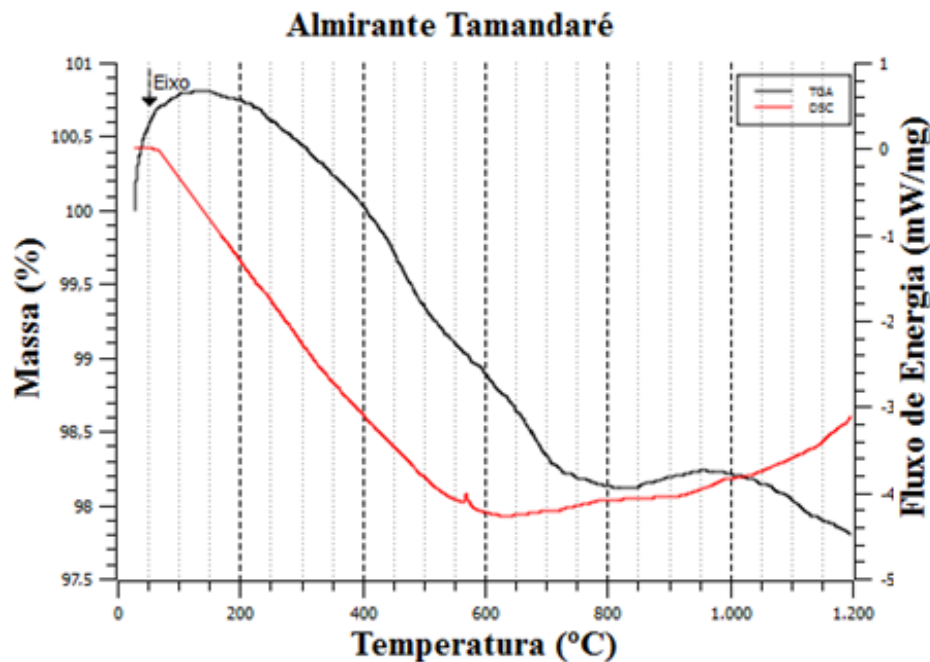
A absorção de energia neste sistema está relacionada com a decomposição da matéria orgânica e com a quebra de ligações do carbono, tanto ligado às frações lábeis, quanto as frações recalcitrantes. Já os processos exotérmicos (iniciam entre 675°C e 700°C) estão de alguma forma, relacionados à combustão de compostos aromáticos e ao rompimento de ligações entre carbonos presentes nas amostras de sedimentos.



**Figura 18:** Análises Térmicas (TGA/DSC) dos Sedimentos de (A).



**Figura 19:** Análises Térmicas (TGA/DSC) dos Sedimentos de (SF).



**Figura 20:** Análises Térmicas (TGA/DSC) dos Sedimentos de (AT).

#### 4.7. DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA FRAÇÃO DISSOLVIDA DA COLUNA D'ÁGUA DO RIO BARIGUI SEGUNDO O PROTOCOLO 3030B (APHA)

As amostras da coluna d'água oriundas da sub-bacia do rio Barigüi-PR, pontos amostrais de Araucária e Santa Felicidade, foram preparadas de acordo com o protocolo 3030B (APHA). Para quantificação dos analitos Cu, Ni, Fe, Cr, Zn e Pb na fração dissolvida da matriz, foram construídas curvas analíticas com padrões monoelementares espectroscópicos nas concentrações 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg L<sup>-1</sup> e as correlações lineares das curvas variaram entre 0,97 até 0,99. A Tabela 17 apresenta as concentrações médias das espécies metálicas da fração dissolvida, bem como, as figuras de mérito analítico.

**Tabela 17:** Concentrações Médias de Espécies Metálicas (Protocolo 3030B).

	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>
<b>LDM (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,03	0,05	0,1	0,2	0,04	0,1
<b>Precisão (%)</b>	0,6	1,0	2,3	5,3	0,7	2,0
<b>Exatidão (%)</b>	104,2	98,5	92,2	90,9	114,0	103,1
<b>A (mg L<sup>-1</sup>)</b>	ND <sup>1</sup>	ND <sup>1</sup>	0,75 ± 0,035	0,98 ± 0,032	ND <sup>1</sup>	0,42 ± 0,068
<b>SF (mg L<sup>-1</sup>)</b>	ND <sup>1</sup>	ND <sup>1</sup>	0,40 ± 0,021	0,72 ± 0,029	ND <sup>1</sup>	0,45 ± 0,046
<b>357/CONAMA (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,013	NAVD <sup>2</sup>	5,0	NAVD <sup>2</sup>	NAVD <sup>2</sup>	NAVD <sup>2</sup>

ND<sup>1</sup> = Não Detectado

NAVD<sup>2</sup> = Não Apresenta Valores Dissolvidos



Nenhuma das concentrações detectadas apresentou valores superiores aos estabelecidos pela resolução 357 de 2005 do CONAMA (BRASIL, 2012). Os valores pouco expressivos de metais podem refletir a pequena disponibilidade química das espécies metálicas na matriz, já que a disponibilidade de elementos-traço é fortemente influenciada pelas concentrações da matéria orgânica dissolvida formando complexos que se precipitam junto ao sedimento (ESTEVEZ; GUARIENTO, 2011).

Alguns estudos apontam que alterações de pH,  $E_h$ , alcalinidade total, dureza, bem como a elevada presença de matéria orgânica dissolvida devido ao aporte de efluentes podem influenciar a retenção de espécies químicas junto aos sedimentos, a saber: Siqueira e Aprile (2013) relatam essa influência no rio Aurá em Belém do Pará; Matínez e Poletto (2014) e relatam a alteração em parâmetros em bacias urbanas de Porto Alegre - RS, influenciando a disponibilidade química de elementos e Froehner e Martins (2008) relatam comportamento semelhante em estudos na sub-bacia do rio Barigüi-PR.

#### 4.8. DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA FRAÇÃO TOTAL DA COLUNA D'ÁGUA DO RIO BARIGUI SEGUNDO PROTOCOLO 200.2 (USEPA)

A quantificação das espécies metálicas Cu, Ni, Fe, Cr, Zn e Pb na fração total nas amostras de água dos pontos amostrais de Araucária e Santa Felicidade, foi realizada segundo o protocolo 200.2 (USEPA). Foram construídas curvas analíticas com padrões monoelementares espectroscópicos nas concentrações 1, 2, 3, 4 e 5 mg L<sup>-1</sup> e as correlações lineares das curvas variaram entre 0,98 até 0,99. A Tabela 18 apresenta as concentrações médias das espécies metálicas na fração total obtidas por FAAS, bem as figuras de mérito analítico.

**Tabela 18:** Concentrações Médias de Espécies Metálicas (Protocolo 200.2).

	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>
<b>LDM (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,031	0,038	0,074	0,20	0,12	0,091
<b>Precisão (%)</b>	0,6	0,8	1,8	3,5	2,2	1,7
<b>Exatidão (%)</b>	101,0	96,4	83,5	113,2	104,4	109,7
<b>A (mg L<sup>-1</sup>)</b>	ND <sup>1</sup>	ND <sup>1</sup>	5,6 ± 0,49	ND <sup>1</sup>	ND <sup>1</sup>	1,4 ± 0,16
<b>SF (mg L<sup>-1</sup>)</b>	ND <sup>1</sup>	ND <sup>1</sup>	9,5 ± 1,00	ND <sup>1</sup>	ND <sup>1</sup>	1,1 ± 0,10
<b>357/CONAMA (mg L<sup>-1</sup>)</b>	NAVT	0,025	NAVT	0,05	5,0	0,033

ND<sup>1</sup> = Não Detectado

NAVT<sup>2</sup> = Não Apresenta Valores Totais

As concentrações médias de chumbo nos pontos amostrais são superiores ao limite definido pela resolução 357 de 2005 do CONAMA (BRASIL, 2012), Estes valores podem estar associados ao aporte de espécies, pois nestas regiões existem atividades industriais com a presença de fundição de materiais, produção de fertilizantes e pesticidas e representam um importante impacto no meio.

#### 4.9 DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL, NUTRIENTES E CLOROFILA-A NA COLUNA D'ÁGUA DO RIO BARIGUI

As determinações de alcalinidade total, amônia, ortofosfato, fósforo total e de clorofila-a na coluna d'água foram realizadas em triplicatas amostrais e os resultados das médias amostrais e dos coeficientes de variação C.V. (%) são apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19:** Alcalinidade Total, Amônia, Ortofosfato e Fósforo Total na Coluna d'Água.

	<b>A</b>		<b>SF</b>		<b>AT</b>	
	Média	C.V. (%)	Média	C.V. (%)	Média	C.V. (%)
Alcalinidade Total (mg L <sup>-1</sup> )	107,8	0,9	76,2	0,8	82	1,1
Amônia (mg L <sup>-1</sup> )	8,3	17,4	0,05	16,5	0,02	14,1
Ortofosfato (mg L <sup>-1</sup> )	0,05	2,9	0,09	2,4	0,08	1,1
Fósforo Total (mg L <sup>-1</sup> )	0,6	2,7	0,2	3,1	0,1	2,7
Clorofila-a (µg L <sup>-1</sup> )	3,5	13,6	0,59	9,8	3,6	14,4

Nota-se a maior capacidade de tamponamento ácido nos sistema de Araucária (A) evidenciado pela presença mais significativa de carbonatos quantificados pela alcalinidade total. Esse valor pode estar associado a processos de decomposição de matéria orgânica, a menor taxa de respiração de microrganismos com liberação e dissolução de CO<sub>2</sub> na água (CAMPOS, 2010). A concentração média de amônia no ponto amostral (A) apresenta-se com valores superiores aos estabelecidos pela resolução 357 de 2005 (5,1 mg L<sup>-1</sup>) do CONAMA (BRASIL, 2012). Pode-se destacar o valor menos expressivo em (SF) e (AT). Este resultado pode representar aporte de matéria orgânica devido a descartes de efluentes em (A).

Carvalho et. al. (2013) apresentam valores de alcalinidade total variando de 156,8 a 212,8 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>; em estudo de Scheffer, Sodré & Grassi (2007) encontrou-se 133 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> na sub-bacia do rio Barigüi. Cabe ressaltar que Fritzsons et. al. (2009) afirmam que a alcalinidade na maioria dos rios brasileiros encontra-se entre 30 e 500 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>.

Schnitzler (2008) encontrou 10 mg L<sup>-1</sup> de amônia e Carvalho et. al. (2013) concentra es de e de ortofosfato variando entre 0,052 e 0,074 mg L<sup>-1</sup> em amostras de águas oriundas das sub-bacias do rio Barigüi-PR.

Em condições alcalinas ocorre o predomínio de amônia em formas livres que são mais deletérias aos organismos aquáticos, somado a isso o íon amônio em condições hipóxicas podem ser vistas como um indicador do aporte de efluentes ao sistema hídrico (ESTEVES; AMADO, 2011; FAGNANI et al., 2011). A concentração média de ortofosfato é distinta nos pontos amostrais, destacando-se os resultados mais expressivos em (SF) e (AT), no entanto, quando se avaliam as concentrações de fósforo total, nota-se uma inversão da condição, ou seja, as concentrações médias são mais expressivas em (A).

As concentrações médias de fósforo total para os pontos amostrais (A) e (SF) apresentam-se superiores a  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ , valor estabelecido na resolução 357 de 2005 do CONAMA para rios de classe III em ambientes lóticos (BRASIL, 2012). Esse resultado indica que a presença de fósforo em sua maioria, está ligada a frações orgânicas e pode ser atribuída a presença de efluentes domésticos e industriais.

Os resultados das concentrações de clorofila indicam um predomínio do crescimento de algas nas regiões (A) e (AT). Porém, de maneira geral são bem inferiores ao limite  $60 \mu \text{ L}^{-1}$  estabelecido pela resolução 357 de 2005 do CONAMA para rios de classe III (BRASIL, 2012). Com os resultados das concentrações de clorofila-a e fósforo total foi possível estabelecer o Índice de Estado Trófico; os resultados obtidos para o IET são apresentados na Figura 21 e permitem a classificação dos ambientes quanto seus estados de trofia em mesotrófico em (SF), eutrófico em (AT) e Supertrófico em (A), demonstrando o enriquecimento de nutrientes relacionados a aportes não naturais.

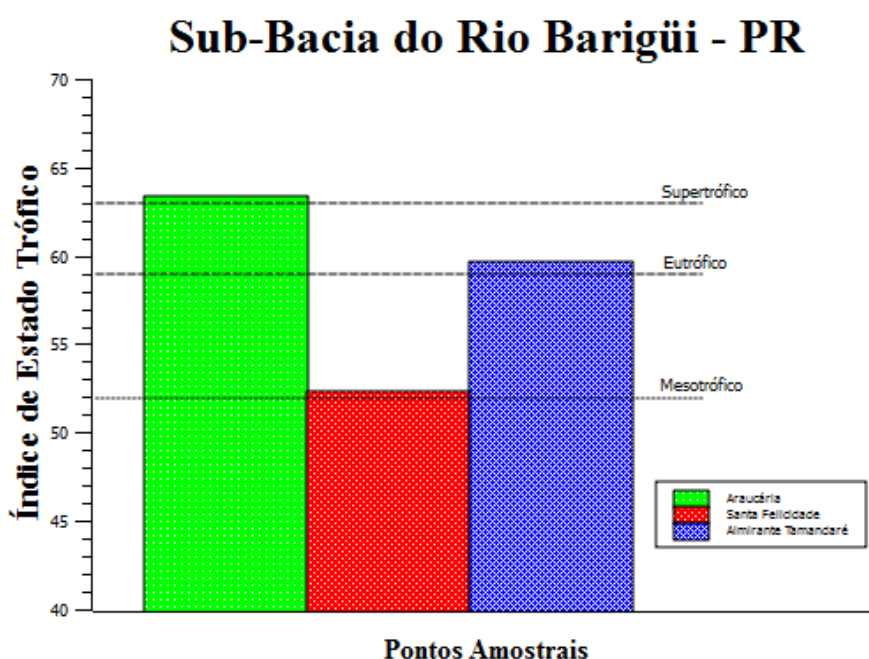
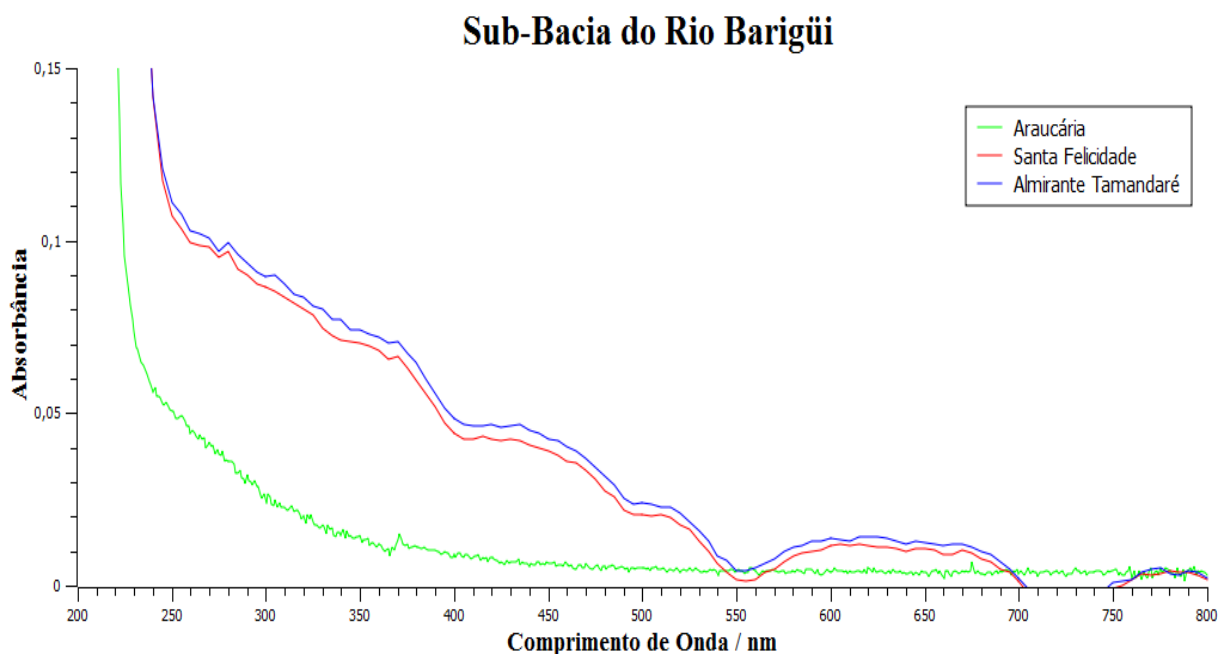


Figura 21: Índice de Estado Trófico (IET).

#### 4.10. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR E ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

A técnica de espectroscopia de absorção molecular foi utilizada para a caracterização da matéria orgânica dissolvida na faixa de comprimento de onda 200 a 800 nm. Essa região é interessante, pois a matéria orgânica, presente em águas naturais apresenta forte absorção devido à presença de cromóforos aromáticos (CHEN et al.,2002; SODRÉ, 2005). Na Figura 22 tem-se os espectros de absorção molecular para as amostras de água coletadas nos distintos pontos amostrais da sub-bacia do rio Barigüi-PR.



**Figura 22:** Espectros de Absorção Molecular das Amostras de Água da Sub-bacia do rio Barigüi.

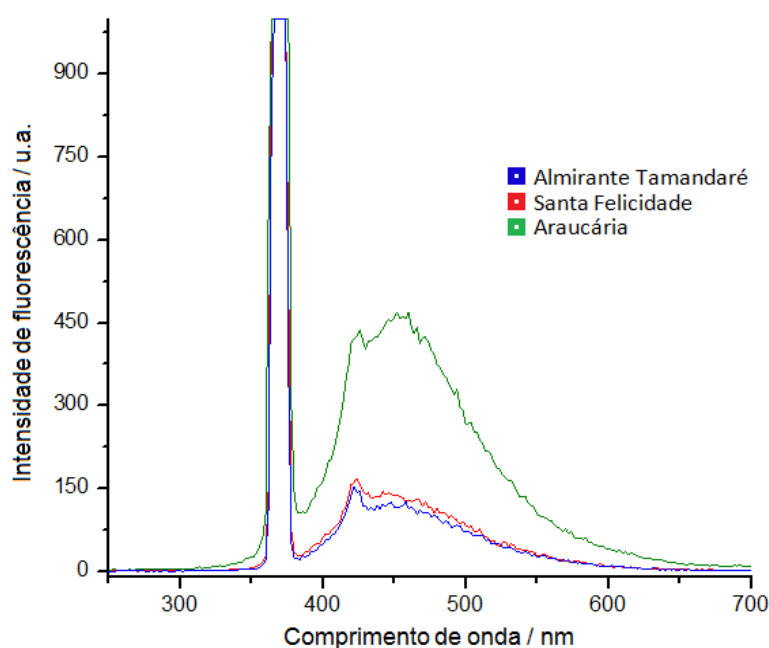
Na Figura 22 os espectros mostram bandas distintas nas regiões de estudo, percebe-se redução da absorvidade com o aumento do comprimento de onda. As relações entre as absorvâncias em diferentes comprimentos de ondas foram empregadas na caracterização da matéria orgânica e são apresentadas na Tabela 20. A razão E250/E365 (250/365 nm) é inversamente proporcional ao tamanho molecular, já a razão E300/E400 (300/400 nm) tem sido usada para indicar o grau de humificação dos compostos, a relação E465/E665 (465/665 nm) que é considerada independente da concentração das substâncias húmicas, mas é característica de diferentes frações da matéria orgânica ou de substâncias húmicas obtidas a partir de diferentes fontes (CHEN et al., 2002; SODRÉ, 2005; AZEVEDO; NOZAKI, 2008).

**Tabela 20:** Razões de Absorbância dos Espectros de Absorção Molecular.

	A	SF	AT
$E_{250}/E_{365}$	3,9	1,6	1,6
$E_{300}/E_{400}$	3,9	2,0	1,9
$E_{465}/E_{665}$	0,3	4,0	3,2

Pelas razões das absorbâncias pode-se inferir que compostos orgânicos em Araucária (A) podem estar relacionados a cadeias de formação mais curtas ( $E_{250}/E_{365}$ ), podem ser associados ao predomínio de substâncias húmicas fúlvicas ( $E_{300}/E_{400}$ ) que tem maior facilidade para complexão de metais e que estas podem ser diferenciadas ( $E_{465}/E_{665}$ ) das presentes em Santa Felicidade (SF) e Almirante Tamandaré (AT).

A técnica de fluorescência molecular (modalidade emissão) foi empregada na caracterização da matéria orgânica dissolvida nas amostras de águas do rio Barigüi-PR. A varredura de espectro foi executada na faixa entre 200 e 700 nm com comprimento de onda fixo em 330 nm, ponto considerado de maior absorção (SODRÉ, 2005; SCHNITZLER, 2008). Os resultados da análise são apresentados na Figura 23 relativo à intensidade de fluorescência pelo comprimento de onda.

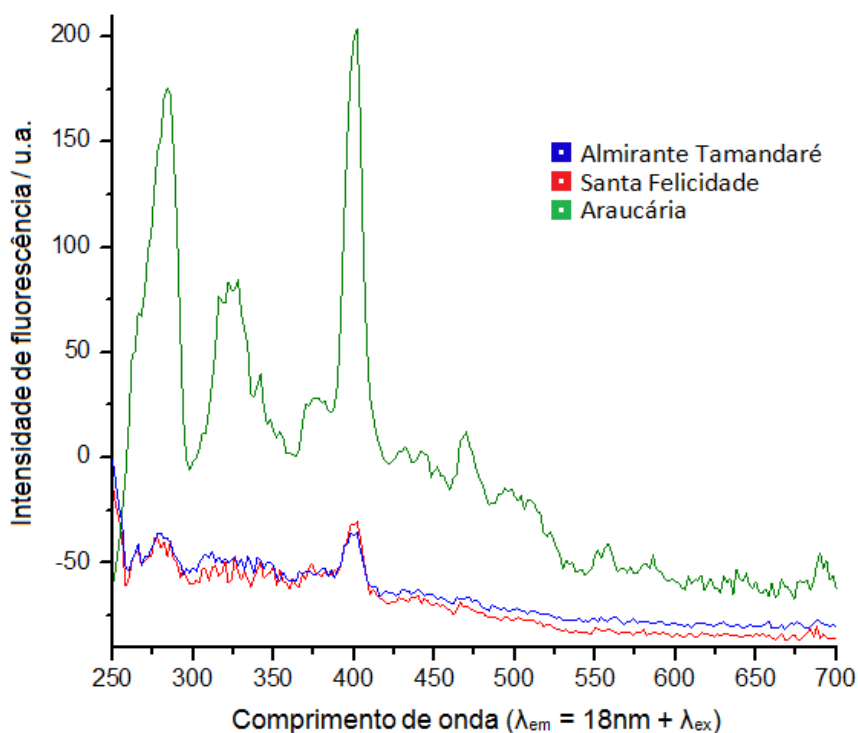


**Figura 23:** Espectro de Emissão de Fluorescência Molecular das Amostras.

Nota-se que os espectros de emissão foram bastante semelhantes, indicando a similaridade da matéria orgânica nas regiões de estudo. A elevada intensidade de

fluorescência em 375 nm é decorrente do efeito de ressonância resultante da radiação incidente, observam-se diferenças quanto às intensidades máximas na região de 425 nm para (SF) e (AT); para (A), embora exista um pico em 425 nm, a intensidade máxima de fluorescência ocorre a 475 nm.

A técnica de fluorescência molecular (modalidade sincronizada) foi aplicada na caracterização da matéria orgânica dissolvida em água. Os comprimentos de onda de excitação e de emissão são simultaneamente monitorados com um intervalo constante entre eles, onde  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{emissão}} - \lambda_{\text{excitação}}$ . Assim a varredura ocorreu entre 250 e 700 nm com  $\Delta\lambda = 18$  nm. Na Figura 24, podem ser observados os espectros de fluorescência molecular na modalidade sincronizado, estes são similares para as amostras, às bandas 275 nm, 325 nm e 400 nm foram as mais pronunciadas.

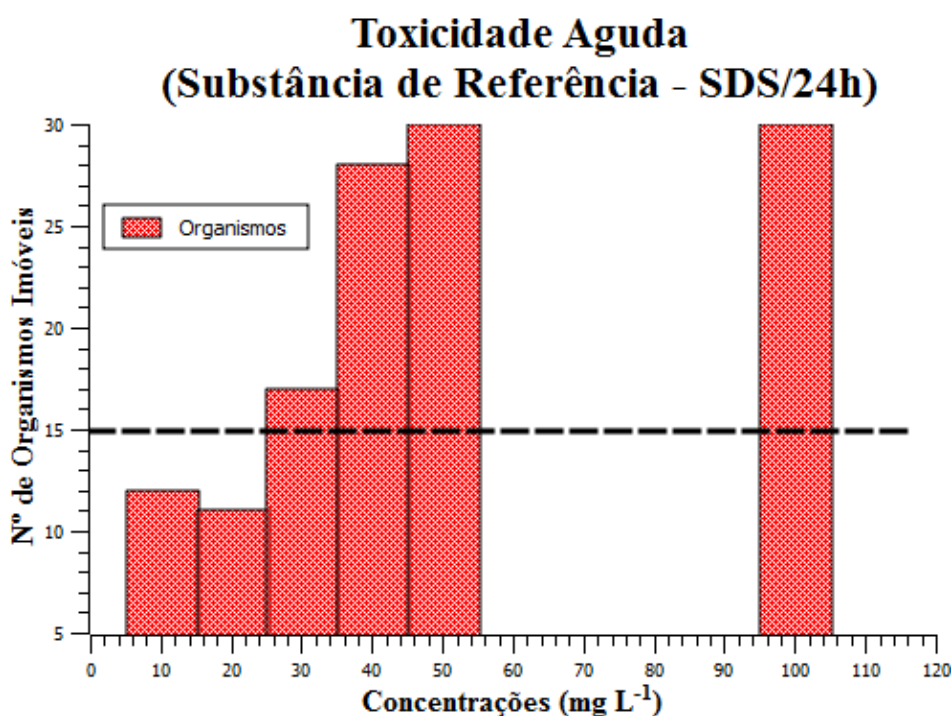


**Figura 24:** Espectros de Fluorescência Molecular na Modalidade Sincronizada.

As intensidades de fluorescência na modalidade sincronizado em 275 nm podem estar associadas à presença de aminoácidos aromáticos e ácidos voláteis que apresentam uma estrutura alifática altamente conjugada, a intensidade em 330 nm pode estar relacionada à presença de compostos como o naftaleno e derivados, já a intensidade em 400 nm é associada a presença de estruturas policíclicas aromáticas formadas por cerca de cinco anéis conjugados (SODRÉ, 2005; SCHNITZLER, 2008).

#### 4.11 ENSAIOS DE TOXICIDADE NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO BARIGUI

Nos ensaios de toxicidade aguda com o organismo *Artemia sp.*, o controle negativo (em água marinha artificial com 10 organismos, executado em triplicata) apresentou sobrevivência de 100% dos organismos. O controle positivo (realizado com a substância de referência SDS em diferentes concentrações com 10 organismos por concentração em triplicata) é apresentado na Figura 25.



**Figura 25:** Toxicidade Aguda com Substância de Referência

Conforme os critérios de validade da norma N-2588 (PETROBRAS, 1996), o resultado do teste foi aceito por não ter sido evidenciado percentual de mortalidade acima de 10% no controle negativo dos organismos teste e o valor da CL<sub>50</sub> da substância tóxica de referência (SDS) dos testes de sensibilidade nas primeiras 24 horas estiveram na faixa de concentração entre 13,9 e 30,9 mg L<sup>-1</sup>. A Figura 26 apresenta os resultados dos ensaios de toxicidade aguda com o organismo teste *Artemia sp.* leitura em 24 horas, e leituras em 48 horas, quando submetido as amostras de água da sub-bacia do rio Barigüi-PR.

Os ensaios de toxicidade aguda com microcrustáceo *Artemia sp.* para as amostras de água da sub-bacia do rio Barigüi-PR, resultaram em baixas taxas de imobilidade dos organismos, em todas as concentrações investigadas, não permitindo o estabelecimento da CL<sub>50</sub> tanto em 24 como em 48 horas. Estes resultados sugerem a ausência de efeito tóxico

sobre organismo *Artemia sp.*, quando expostos as amostras de água da sub-bacia do rio Barigüi no período de 24 e 48 horas.

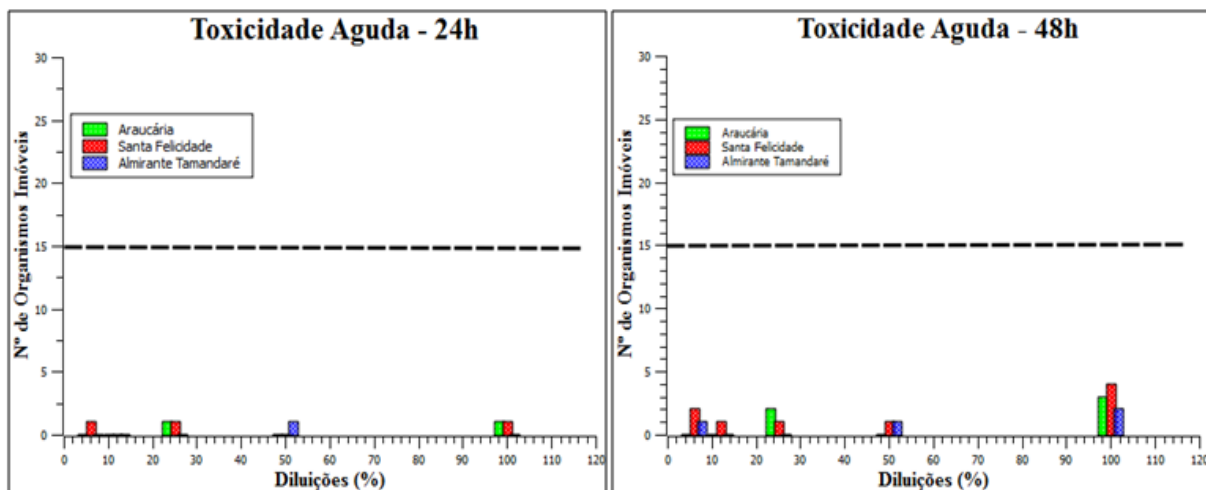


Figura 26: Toxicidade Aguda *Artemia sp.* - Avaliações em 24 e 48 horas.

Para a realização dos ensaios de toxicidade aguda com o organismo *Daphnia magna*, encaminhou-se alíquotas de 500 mL de amostras de águas coletadas nos pontos amostrais de (A) e (SF) na sub-bacia do rio Barigüi-PR, filtradas em membrana de acetato de celulose 0.45 µm, para o laboratório de limnologia da UTFPR. Os ensaios foram processados tendo como critério a inibição da capacidade natatória dos organismos, em sistemas estáticos, com controle de temperatura e luminosidade em estufa DBO conforme metodologias propostas por Knie e Lopes (2004).

Inicialmente desenvolveram-se ensaios preliminares, com 10 organismos e contagem após 48 horas de ensaio, para avaliação da faixa das respostas dos organismos em relação aos critérios de diluição das amostras, as respostas são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21: Ensaio preliminar com o Organismo *Daphnia magna*

AMOSTRA DE SANTA FELICIDADE					AMOSTRA DE ARAUCÁRIA				
Teste preliminar - 10 organismos/48H					Teste preliminar - 10 organismos/48H				
Diluição	Nº de Organismos Imobilizados			Média	Diluição	Nº de Organismos Imobilizados			Média
1	0	0	0	0,0	1	0	0	0	0,0
2	3	2	4	3,0	2	0	0	0	0,0
4	0	1	0	0,3	4	0	0	0	0,0
8	0	0	0	0,0	8	0	0	0	0,0
Controle	0	0			Controle	0	0		



Para amostras de potencial tóxico desconhecido, como amostras de águas naturais, se recomenda este procedimento, para estabelecer a faixa que causa a maior diluição que causa imobilidade em 100% dos organismos e a diluição na qual se observa efeito menor que 10% (KNIE; LOPES, 2004). A partir do resultado apresentado na Tabela 22 dos ensaios preliminares, definiu-se como diluições das amostras (alíquotas de 50 mL) para o ensaio definitivo nas concentrações a 100, 75, 50, 25 e 10 %.

**Tabela 22:** Ensaio Definitivo com o Organismo *Daphnia magna*

Amostra de Santa Felicidade					Amostra de Araucária				
Teste Definitivo - 20 organismos/48H					Teste Definitivo - 20 organismos/48H				
Diluição	Nº de Organismos			Média	Diluição	Nº de Organismos			Médi
<b>100%</b>	2	1	0	1	<b>100%</b>	0	0	0	0
<b>75%</b>	0	0	0	0	<b>75%</b>	0	0	0	0
<b>50%</b>	0	0	0	0	<b>50%</b>	0	0	0	0
<b>25%</b>	0	0	0	0	<b>25%</b>	0	0	0	0
<b>10%</b>	0	0	0	0	<b>10%</b>	0	0	0	0
<b>Controle</b>	0	0	0		<b>Controle</b>	0	0	0	

Os resultados apontam para inexistência de  $CL_{50}$  nos ensaios preliminar e definitivo, logo a amostra não apresentou toxicidade frente o organismo teste *Daphnia magna* em ensaio toxicológico ambiental agudo segundo o período de 48 horas. Esses resultados são semelhantes aos estabelecidos nos ensaios toxicológicos ambientais agudos realizados com o organismo *Artemia sp.*, e reforçam a necessidade da realização de estudos mais aprofundados com a utilização de outros organismos-teste, de diferentes níveis tróficos para o monitoramento da toxicidade nos pontos amostrais.

#### 4.12 EVOLUÇÃO TEMPORAL DO SISTEMA DE INTERFACE COLUNA D'ÁGUA/SEDIMENTOS DO RIO BARIGUI SUBMETIDOS À HIPÓXIA INDUZIDA

Os resultados dos parâmetros obtidos *in situ*, durante a amostragem de 40 kg de sedimentos e 50 L de água do ponto amostral de Araucária, com a sonda multiparâmetros HI 9829 (Hanna) estão apresentados na Tabela 23. Estes dados são referentes à campanha amostral realizada para a construção dos sistemas de incubação destinados ao controle da evolução temporal de parâmetros físicos e químicos ao longo de 45 dias de experimento sob a condição de hipóxia.

**Tabela 23:** Parâmetros Físicos e Químicos - Sistemas de Incubação.

PARÂMETROS	ARAUCÁRIA
OXIGÊNIO DISSOLVIDO (ppm)	<LD
TEMPERATURA (°C)	17,85
PRESSÃO (psi)	13,37
POTÊNCIAL REDOX (mV)	-26,5
pH	7,17

Nota-se que o potencial redox foi de  $-26,5$  mV, indicando um ambiente redutor, o que influencia no comportamento de partição das espécies químicas. Além disso, as concentrações de oxigênio dissolvido são muito baixas, ficando abaixo do limite de detecção da sonda. Estas condições são características de ambientes redutores, o que caracteriza um ambiente anaeróbio favorável à formação de espécies, tais como o ácido sulfídrico, favorecendo a disponibilização de compostos, como a amônia, nutrientes e espécies metálicas, desta forma, reduzindo a capacidade de autodepuração do sistema hídrico.

As concentrações médias obtidas na avaliação das espécies majoritárias dos sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi-PR, em Araucária, pela técnica espectrométrica EDXRF, estão apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24:** Concentrações Médias das Espécies Químicas Majoritárias nos Sedimentos.

SUB-BACIA DO RIO BARIGÜI – PR		
Analito	Média (mg kg <sup>-1</sup> )	C.V. (%)
Si	138517,3	0,2
Al	37443,5	7,1
Fe	17606,1	1,5
K	7887,5	0,5
Ca	4687,3	0,4
Ti	2891,9	7,2
P	2534,8	8,2
Zn	418,9	1,0
Zr	244,6	1,0
Mn	221,1	1,1
Cu	191,7	1,6

Na Tabela 24 nota-se a presença abundante dos elementos cálcio, ferro, manganês, entre outros, que na forma iônica podem interagir com os fosfatos solúveis em água, precipitando-se nos sedimentos. Todos os parâmetros foram acompanhados, após 48 horas de estabilização do sistema, durante os dias  $t=0$ ;  $t=7$ ;  $t=21$  e  $t=45$  dias. Assim, os resultados estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Parâmetros Monitorados nos Sistemas de Incubação.

Parâmetros	t = 0 dias	t = 7 dias	t= 21 dias	t = 45 dias
$E_h$ (mV)	$-21,8 \pm 6,86$	$-15,3 \pm 3,10$	$-34,8 \pm 6,11$	$134,3 \pm 3,76$
$NH_3$ (mg L <sup>-1</sup> )	<LD	3,96	8,28	2,45
OD (mg L <sup>-1</sup> )	<LD	<LD	<LD	<LD
pH	$7,04 \pm 0,09$	$7,03 \pm 0,15$	$7,13 \pm 0,04$	$7,31 \pm 0,01$
$P_{ORT}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$0,41 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
$P_{TOT}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$1,06 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$
AT (mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	$158,0 \pm 1,9$	$180,8 \pm 7,3$	$238,3 \pm 6,7$	$240,8 \pm 6,9$

LD = Limite de Detecção

Na Figura 24 têm-se os gráficos de evolução dos sistemas de incubação e controle durante os 45 dias de experimento.

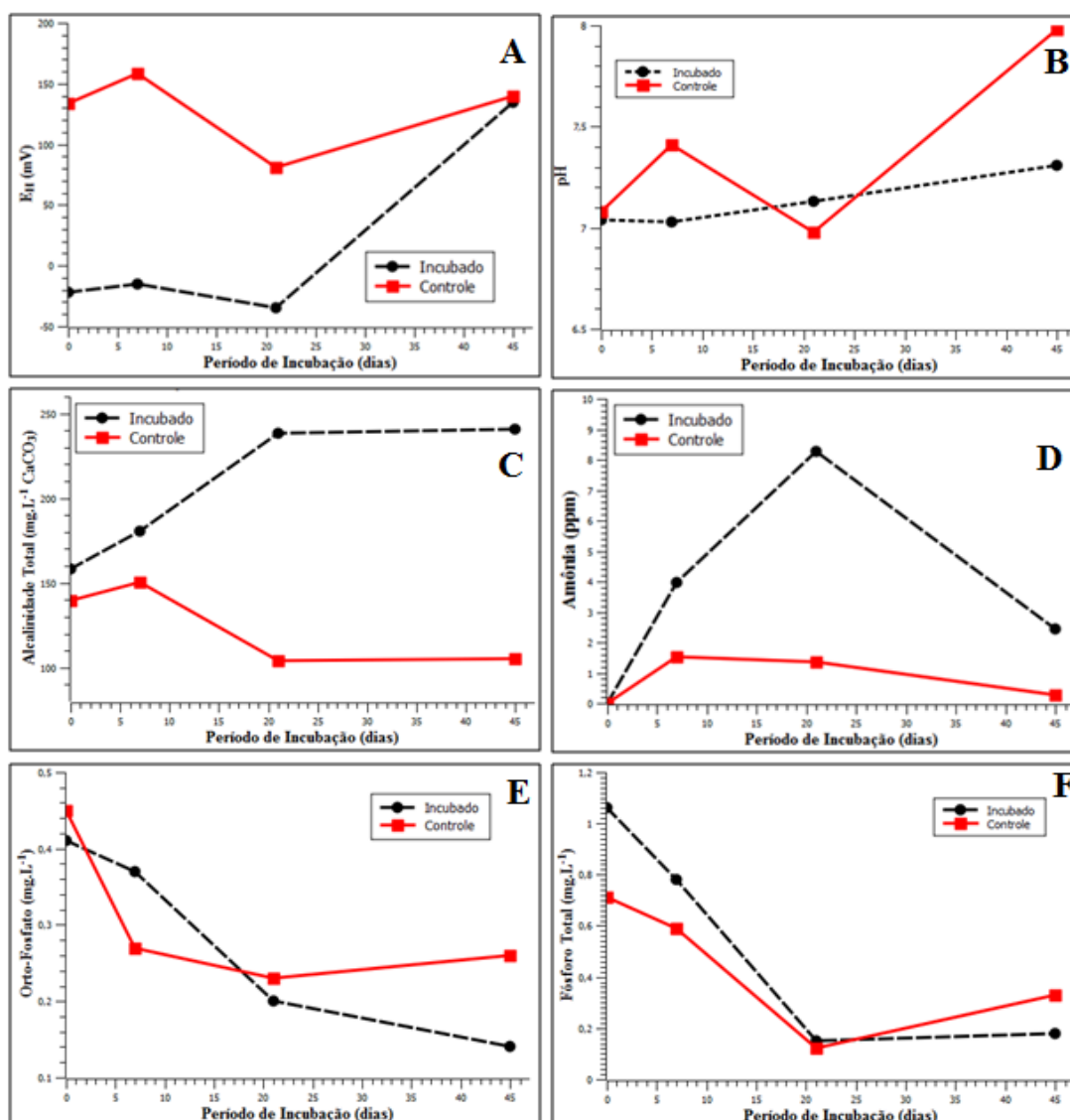


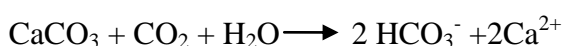
Figura 27: Evolução dos Sistemas de Incubação e Controle durante 45 dias de Experimento. (A) Potencial Redox; (B) Potencial Hidrogeniônico; (C) Alcalinidade Total; (D) Amônia; (E) Ortofosfato e (F) Fósforo Total.

Na Figura (27A) percebe-se a estabilização do  $E_H$  até  $t = 21$  dias, a partir daí o sistema evolui tornando-se oxidante em  $t = 45$  dias, já o controle manteve-se com pequenas oscilações chegando a condição oxidante ao longo de todo o período de ensaio, esses resultados da evolução do potencial redox dos sistemas é semelhante ao encontrado em Yamada et al (2012), indicando a condição de equilíbrio químico das reações.

Nota-se na Figura (27B) que o pH permaneceu praticamente neutro, com um pequeno aumento da basicidade, devido a presença de carbonatos neutralizando a formação de ácidos, resultado encontrado por Janke et al (2011).

Na Figura (27C) observa-se um aumento da Alcalinidade Total no sistema de Incubação até o vigésimo primeiro dia, seguido de posterior estabilização do sistema até o quadragésimo quinto dia. O sistema controle apresenta um aumento até  $t = 7$  dias, seguido de uma redução de valores em  $t = 21$  dias e posterior estabilização até  $t = 45$  dias.

O carbonato de cálcio é encontrado na maioria dos sedimentos aquáticos e tem a sua solubilidade alterada em função da mineralização da matéria orgânica, ocasionando um aumento na alcalinidade, Figura (27D), das águas que explica o aumento da alcalinidade no sistema incubado até  $t = 21$  dias, este fato pode estar ligado à precipitação de carbonatos com as espécies Fe (II) e Mn (II) para a coluna de água. A reação do carbonato de cálcio com o dióxido de carbono em meio aquoso é apresentada a seguir:



Nas Figuras (27E e 27F) nota-se um decaimento nas concentrações de  $P_{\text{ORT}}$  e  $P_{\text{TOT}}$  e aumento nas concentrações de  $\text{NH}_3$  até  $t = 21$  dias. A presença de nitrato de cálcio na matriz pode reduzir a liberação de fósforo para a coluna de água e levar a um aumento nas concentrações de  $\text{NH}_3$ , produzida a partir das formas de nitrato e nitrito.

Com esta avaliação foi possível evidenciar que em condições hipóxicas prolongadas as alterações sobre a interface coluna d'água/sedimentos, oriundos da sub-bacia do rio Barigüi-PR, são influenciadas pela presença de cálcio (na forma de carbonatos e nitratos) na matriz que atuam no tamponamento do sistema hídrico de forma a estabilizar o pH, inibir a liberação de fósforo do sedimento para a coluna de água, promover o aumento das concentrações da amônia em água e da alcalinidade total da água.

## 5. CONCLUSÕES

Na comparação de desempenho entre as técnicas FAAS e EDXRF na determinação das espécies metálicas Cu, Ni, Fe, Cr, Zn e Pb dos sedimentos frente ao protocolo 3050B (USEPA), pode-se verificar que ambas as técnicas foram capazes de identificar os compostos de interesse. Somado a isto, foi perceptível no uso das técnicas instrumentais que as concentrações médias amostrais para as espécies metálicas apresentaram semelhanças. No entanto, os desvios padrões amostrais obtidos pela técnica EDXRF para Cu e Zn mostraram-se inaceitáveis e podem ter influenciado o comportamento dos ensaios estatísticos. Este fato deve estar associado a dificuldades na reprodutibilidade nas análises de amostras líquidas diretas pela EDXRF fato descrito por Marguá; Zawisza e Stiko (2014).

Assim, existem diferenças estatísticas significativas, para parte das espécies de interesse na matriz, nos dados extraídos pelas técnicas instrumentais. Os resultados obtidos pelo critério das razões de variância, pelo Teste T Pareado e pelo Teste de Dunnett não rejeitam a hipótese de igualdade entre níveis para as espécies Zn e Pb (A); Fe e Pb (SF). Essas diferenças estatísticas comprovam a complexidade de matriz ambiental frente aos processos de detecção instrumental. Além disso, mostram a necessidade do uso de protocolos que envolvam técnicas específicas para a determinação de traços por EDXRF quando deseja-se trabalhar com frações quimicamente disponíveis em sedimentos.

A classificação granulométrica dos sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi destacou a fração areia como majoritária na matriz e indicou a presença, em menor proporção, das frações silte e argila. Há predomínio de teor de umidade (%) sob o ponto amostral de Almirante Tamandaré, o qual apresentava também as maiores frações de silte-argila, que adsorvem líquidos em maior proporção.

As concentrações médias das espécies químicas determinadas pela EDXRF são distintas nos diferentes locais de amostragem, destacando-se o ponto de coleta de Araucária com elevados valores para Fe, Ti, K, Zr e Mn, resultado que é confirmado pelo teste da tabela cruzada (teste de dependência).

Os resultados do FC dos sedimentos indicam a contaminação intensa para Ti e K, poluição considerável para Al, Fe e P, e contaminação moderada para Cu, o ICP indica que a contribuição total da carga de poluentes é mais expressiva no ponto amostral de Araucária. Nesse sentido há o indicativo de possíveis ligações a aportes de espécies químicas para o sistema hídrico que veio a ser confirmado pelo FE para as espécies químicas Fe, Ti, K e P no

ponto amostral de Araucária, Ti, P e K no ponto amostral de Santa Felicidade e Ti e P em (AT).

O  $IG_{eo}$  classificou os sedimentos de (A) como moderadamente poluídos para Fe e muito fortemente poluídos para Ti e K, os de (SF) fortemente poluídos a muito fortemente poluídos para Ti e moderadamente poluídos para K e no ponto amostral de (AT), classificou-se os sedimentos como fortemente poluídos a muito fortemente poluídos para Ti e moderadamente a fortemente poluídos para K.

A matriz de correlação de Pearson demonstrou fortes correlações entre Fe, Mn e Ti e desses metais com outras espécies químicas. A análise multivariada em cluster por método hierárquico reforçou os resultados apresentados pela matriz de correlação e identificou o Mn como elemento mais influente dos sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi – PR. Estes resultados corroboram com os trabalho de Hortellani et al. (2013) e Silva et al.(2012) que obtiveram resultados semelhantes trabalhando em outros sistemas hídricos.

A análise térmica dos sedimentos por TGA demonstrou uma distinção na perda de massa (%) das amostras das distintas regiões de coleta, a maior perda se deu no ponto amostral de (A) indicando a presença de frações orgânicas lábeis em maior proporção. A DSC demonstrou o comportamento endotérmico semelhante das amostras de sedimentos referente ao fluxo de energia na forma de calor, com transição para o comportamento exotérmico dos materiais relativos à sua combustão entre 650 e 700 °C.

A natureza distinta das regiões de estudo da sub-bacia do rio Barigüi-PR permitem classificar (A) como um ambiente redutor, com maior aporte de sólidos dissolvidos, com concentrações inexpressivas de oxigênio dissolvido que provavelmente esteja sendo consumido na degradação da matéria orgânica excessiva na região. Estes resultados estão associados a taxas expressivas de Alcalinidade Total, concentração de Amônia e Fósforo Total que estão ligados aos processos de produtividade primária, de decomposição de matéria orgânica, taxa de respiração de microrganismos, liberação e dissolução de  $CO_2$  na água.

Concentrações elevadas de fósforo foram observadas no ponto amostral (A), além disso, percebeu-se condições de  $EH$  negativo, pH alcalino e a formação de amônia foi favorecida nesse ambiente. A matéria orgânica dissolvida pode ser caracterizada por Espectroscopia de Fluorescência Molecular e Espectroscopia de Absorção Molecular, e permitiu observar diferenças entre as amostras de água dos pontos amostrais. De maneira geral, a matriz sedimento, em todas as amostras, é formada por pelos elementos majoritários: silício, alumínio, ferro, cálcio, potássio, sódio, titânio e fósforo.

Através da análise térmica foi possível inferir sobre a matéria orgânica no sedimento para os pontos amostrais; os eventos de perda de massa apresentados na análise correspondem à decomposição da matéria orgânica lábil e foram mais expressivos em (A), sugerindo aporte de efluentes (matéria orgânica jovem) para o sistema hídrico.

Embora, as caracterizações dos ambientes do Rio Barigüi apontem para a degradação, principalmente em (A), não foi possível evidenciar o efeito da toxicidade por ensaios de toxicidade aguda com os organismos *Artemia sp* e *Daphnia magna*.

Assim os resultados permitem diferenciar as regiões estudadas da sub-bacia do rio Barigüi, bem como perceber que a urbanização da bacia somada ao aporte de efluentes são os principais responsáveis pela degradação no ambiente.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Devido à necessidade de manutenção do FAAS Marca GBC (modelo Avanta), e das dificuldades de instalação do ICPOES PerkinElmer (modelo Optima 800) nos laboratórios multiusuários do DAQBI, algumas etapas são previstas para trabalhos futuros, são elas:

- ✓ Quantificação das espécies metálicas Cu, Ni, Fe, Zn, Cr e Pb nos sedimentos de (A), (SF) e (AT) pelo protocolo 3050B (USEPA) em quintuplicatas.
- ✓ Quantificação das espécies metálicas Cu, Ni, Fe, Zn, Cr e Pb nas águas de (AT) pelos protocolos 3030B (APHA) para frações dissolvidas e para frações totais 200.2(USEPA).
- ✓ Quantificação das espécies metálicas Cu, Ni, Fe, Zn, Cr e Pb nas águas dos sistemas de incubação. A preparação pelos protocolos 3030B (APHA) para frações dissolvidas e para frações totais 200.2 (USEPA).
- ✓ Comparação dos resultados com os VGQS estabelecidos pelo órgão ambiental canadense, bem como comparar com os valores de referência da resolução 357 de 2005 estabelecida pelo CONAMA.
- ✓ Construção de modelos estatísticos de análises dos componentes principais (PCA) e análise de variância (ANOVA) que possam trazer melhores compreensões sobre a atuação de possíveis estressores metálicos nas águas e nos sedimentos da sub-bacia do rio Barigüi-PR.

## 7. REFERÊNCIAS

- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 2005.
- AKBULUT, Songul et al. Precision and accuracy of ST-EDXRF performance for As determination comparing with ICP-MS and evaluation of As deviation in the soil media. **Chemosphere**. Turkey, v. 96, n.6, p.16-22, fev. 2013.
- ALMEIDA, Eduardo de; NASCIMENTO FILHO, Virgílio Franco.; MENEGÁRIO, Amauri Antonio. Paper-based diffusive gradients in thin films technique coupled to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in river water Paper-based diffusive gradients in thin films technique coupled to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in river water. **Spectrochimica Acta Part B**. São Paulo, v.71, n.72, p.70-74, may 2012.
- ANCION, Pierre-Yves et al. Metal concentrations in stream biofilm and sediments and their potential to explain biofilm microbial community structure. **Environmental Pollution**. New Zealand, v. 173, p. 117-124, fev. 2013.
- ANDRIOLLI, Alexandre et al. Avaliação do potencial citotóxico de 2-piridiniformamida tiossemicarbazonas e de seus complexos de Fe (III) utilizando *Artemia salina*. **Health and Environment Journal**. Duque de Caxias, v. 8, n. 2, p. 19-23, dez. 2007.
- ANDREOLLI, Cleverson V., CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados**. Curitiba: ABES, 2005.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RE 899**: Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos. Brasília, 2003.
- ARAGÃO, M. A.; ARAÚJO, P. A. Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. **Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2008.
- ARAÚJO, P. A.; SHIMIZU, G. Y.; BOHRER, M. B. C; JARDIM, W. Avaliação da Qualidade de Sedimentos. **Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2008.
- AZEVEDO, Julio Cezar Rodrigues de; NOZAKI, Jorge. Análise de Fluorescência de Substâncias Húmicas Extraídas da Água, Solo e Sedimento da Lagoa dos Patos - MS. **Química Nova**. Curitiba, v. 31, n. 6, p. 1324-1329, julho 2008.
- BANKS, Joanne. L. et al. Measuring hypoxia induced metal release from highly contaminated estuarine sediments during a 40 day laboratory incubation experiment. **Science of the Total Environment**, v.420, p. 229-237, março 2012.
- BAPTISTA, Diogo Fernandes. **Fabricação e Caracterização de Estruturas Periódicas de TiO<sub>2</sub>**. 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) – Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012.
- BONA, Irene Akemy Tamioshy et al. Análise Arquiométrica de Cerâmica Tupiguarani da Região Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF). **Química Nova**. São Paulo, v.30, n.4, p.784-790, maio 2007.



- BRITO, Natiele Mesquita et al. Validação de Métodos Analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revistas de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v.13, p. 129-146, janeiro 2003.
- BURATINI, S.V.; BRANDELLI, A. Bioacumulação. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Rima, 2008.
- BURTON, G. Allen; JOHNSTON, Emma L.. Assessing Contaminated Sediments in the Context of Multiple Stressors. **Environmental Toxicology and Chemistry**. Michigan, v. 29, n. 12, p. 2625-2643, July 2010.
- BURTON, G. Allen. Sediment Quality Criteria in use Around the World. **Limnology**. Dayton, v. 3, n. 65, p. 65-75, 2002.
- BRASIL. Resoluções do CONAMA: resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Brasília, 2012.
- BRIX, K.V.; DEFOREST, D.K.; ADAMS, W.J. The Sensitivity of Aquatic Insects to Divalent Metals: a comparative analysis of laboratory and field data. **Science of the Total Environment**. Washington, v.409, n. 20, p. 4187-4197, September 2011.
- CAMPOS, Maria Lucia A. Moura. **Introdução a Biogeoquímica de Ambientes Aquáticos**. Campinas: Átomo, 2010.
- CAMPOS, Maria Lucia. A. Moura; BENDO, Anderson; VIEL, Fabíola C. Métodos de Baixo Custo para a Purificação de Reagentes e Controle da Contaminação para a Determinação de Metais Traços em Águas Naturais. **Química Nova**. Santa Catarina, v. 25, n. 5, p. 808-813, janeiro 2002.
- CANTO, Thiago do; PICH, Claus. Troger. Bioensaios de Toxicidade em Percolados no Aterro Sanitário do Município de Araranguá (Santa Catarina, Brasil). **Biociências**. São Paulo, v.19, n. 2, 2013.
- CAPEL, Elisa Lopes et al. Elucidation of Different Forms of Organic Carbon in Marine Sediments from the Atlantic Coast of Spain Using Thermal Analysis Coupled to Isotope Ratio and Quadrupole Mass Spectrometry. **Geochemica**. Seville, v.37, n.12, p. 1983-1994, December 2006.
- CARVALHO. Maiara. Soares de. Análise Nictimeral de Rios Urbanos: Estudo de Caso no Rio Barigüi - Curitiba - PR. **Anais do XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2013.
- CHAKRABORTY, Parthasarathi et al. Changes in Metal Contamination Levels in Estuarine Sediments Around India – An assessment. **Marine Pollution Bulletin**. Índia, v. 78, p. 15-25, January 2014.
- CHAPMAN, Peter. M. Sediment Quality Criteria from de Sediment Quality – an example. **Environment Toxicology Chemistry**. Michigan, v.5, n. 11, p. 957-964, June 1986.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Sedimentos: Variáveis Físicas**. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>, acessado em 05/09/2014.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Clorofila-a: Variáveis Hidrobiológicas**. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>, acessado em 05/09/2014.

- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **IET – ÍNDICE DE ESTADO TRÓFICO**. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/documentos/indices/04.pdf>>, acessado em 03/02/2014.
- CETESB. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2011.
- CHELLA, Márcia Regina et al. Avaliação do Transporte de Sedimentos no Rio Barigüi. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Bento Gonçalves, v.10, n. 5, p.105-111, julho 2005.
- CHEN, Jie et al. Spectroscopic Characterization of the Structural and Functional Properties of Natural Organic Matter Fractions. **Chemosphere**. v. 48, p. 59-68, 2002.
- CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo. Análise Térmica. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- COSTA, Carla Regina et al. A Toxicidade em Ambientes Aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**. São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, setembro 2008.
- CUSTÓDIO, Pedro. Jorge et al. Comparative Study of Elemental Content in Farmed and Wild Life Sea Bass and Gilthead Bream from Four Different sites by FAAS and EDXRF. **Food Chemistry**. v.124, n.1. p. 367-372, January 2011.
- DOMINGUES, D. F.; BERTOLETTI, E. Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos. **Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2008.
- ESTATCAMP. **Software Action 2.6**. Disponível em < <http://www.portalaction.com.br>>, acessado em 02/02/ 2014.
- ESTEVES, Francisco de Assis; AMADO, André Megali. Nitrogênio. **Fundamentos de Limnologia**. Rio e Janeiro: Interciência, 2011.
- ESTEVES, Francisco de Assis; CAMARGO, Antonio Fernando Monteiro. Sedimento Límnicos. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.
- ESTEVES, Francisco de Assis; FIGUEIREDO-BARROS, Marcos Paulo; PETRUCIO, Mauricio Mello. Principais Cátions e Ânions. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.
- ESTEVES, Francisco de Assis; GUARIENTO, Rafael Dettogni. Elementos-Traço. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.
- ESTEVES, Francisco de Assis; PANOSSO, Renata. Fósforo. **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’. In: **Química Nova**, 2011.
- FILL, Heins Deiter et al. Balanço Hídrico da Bacia do Rio Barigüi, PR. **Ra´e Ga: O Espaço Geográfico em Análise**. Curitiba n.9, p.59-67, 2005.
- FRITZSONS, Elenice et al. A Influência das Atividades Mineradoras na Alteração do pH e da Alcalinidade em Águas Fluviais: o exemplo do rio Capivari, região do carste paranaense. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, v.14, n.13, p. 381-390, setembro 2009.

- FROEHNER, Sandro; MARTINS, Raquel Fernandes. Avaliação da Composição Química de Sedimentos do Rio Barigüi na Região Metropolitana de Curitiba. **Química Nova**. São Paulo, v.31, n.8, p. 2020-2026, novembro de 2008.
- GERBERSDORF, Sabine .Ulrike et al. Anthropogenic Pollutants Affect Ecosystem Services of Freshwater Sediments: the need for a“triad plus x” approach. **Journal Soils and Sediments**. v. 11, n. 4, p. 1099-1114, may 2011.
- GONÇALVES, Cristina et al. Reconstruction of Historical Trends in Potentially Toxic Elements From Sediment Cores Collected in Bertioiga Chanell, Southeastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**. São Paulo, v.61, n.2, p. 149-160, 2013.
- GONÇALVES, Mariane. Furtado. **Variação Temporal e Espacial da Presença dos Metais Pesados Cd, Cr, Ni, Zn e Pb na Bacia do Rio Barigüi e Identificação de sua Fontes Potenciais**. 2008. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- GRAPHPAD SOFTWARE. **QuickCalcs - Outlier Calculator**. Disponível em <<http://graphpad.com/quickcalcs/Grubbs1.cfm>>, acessado em 03/02/2014.
- GUIMARÃES, José .Roberto; MANIERO, Milena Guedes. Tratamento de Água e Efluentes Líquidos. **Meio Ambiente & Sustentabilidade**. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- HOLLER, James; SKOOG; Douglas; CROUCH; Stanley. Métodos Térmicos. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- HORTELLANI, Marcos A. et al. Assessment of Metal Concentration in the Billings Reservoir Sediments, São Paulo State, Southeastern Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 2013.
- IAP - Instituto Ambiental do Paraná. **Monitoramento da Qualidade das Águas dos Rios da Bacia do Alto Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba no período de 2005**. Secretária do Meio Ambiente do Estado do Paraná, 2009.
- IVOSEVIC, Tatjana et al. Comparison Between XRF and IBA Techniques in Analysis of Fine Aerosols Collected in Rijeka, Croatia. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v.337, p. 83-89, August 2014.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**. Coordenação Geral de Acreditação, 2011.
- JANKE, Helena et al. Assessment of the Acute Toxicity of Eutrophic Sediments After the Addition of Calcium Nitrate (Ibirité reservoir, Minas Gerais-SE Brazil: initial laboratory experiments. **Brazilian Journal of Biology**. São Carlos, v.71, n. 4, p. 903-914, november 2011.
- JARDIM, Wilson F.; SODRÉ, Fernando. Desempenho Analítico de Laboratórios Prestadores de Serviço na Determinação de Metais em Águas. **Química Nova**. São Paulo, v.32, n.4, p. 1083 – 1088; Janeiro 2009.
- KNIE, Joachim .L.W.; LOPES, Ester .W.B. **Testes Ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA, 2004.
- LIZANO, Omar G.; ALFARO, Eric J.; MATARRITA, Alfonso S. Un Método para Evaluar el Enriquecimiento de Metales en Sedimentos en Costa Rica. **Biología Tropical**. San José, v.60, n.2, p.197-211, fev. 2012.

- MACHADO, Karina. S. Sedimentary Record of PAHs in the Barigui River and its Relation to the Socioeconomic Development of Curitiba, Brazil. *Science of the Total Environment*. v.482, n. 483, p. 42-52, june 2014.
- MARGUÍ, E.; ZAWISZA, B.; SITKO, R. Trace and Ultratrace Analysis of Liquid Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*. v.53, p.73-83, 2014.
- MARTÍNES; Leidy Luz Garcia.; POLETO; Cristiano. Assessment of Diffuse Pollution Associated with Metals in Urban Sediments Using the Geoaccumulation Index (Igeo). *Journal Soils Sediments*. v. 14, p. 1251-1257, fev. 2014.
- MARTINS, Raquel Fernandes. **Avaliação da Presença de Metais e de Biomarcadores Fecais em Sedimentos do rio Barigüi na Região Metropolitana de Curitiba-PR**. 2008. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica, Universidade Federal do Paraná, 2008.
- MELO, Vander Freitas. Chumbo e Zinco em Águas e Sedimentos de Área de Mineração e Metalurgia de Metais. *Química Nova*. São Paulo, v.35, n.1, p. 22-29, setembro 2012.
- MINEROPAR – Minerais do Paraná S. A. *Atlas Geoquímico da Folha de Curitiba*. Curitiba: Governo do Estado do Paraná, 2001.
- MINEROPAR – Minerais do Paraná S. A. Rochas Carbonáticas - Calcários. Disponível em <http://www.mineropar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=31>, Acessado em 27 de outubro 2014.
- MISKOLCZI, N. et al. A Comparison of Different Analytical Techniques (Energy Dispersive X-ray Fluorescent Spectrometry, Bomb Calorimetry Combined with ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry) for the determination of the bromine and antimony content of samples. *Microchemical Journal*. v.99, p. 60 – 66, September 2011.
- MOZETO, A.A.; ZAGATTO, P.A. Introdução de Agentes Químicos no Ambiente. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Rima, 2008.
- MOZETO, Antonio Aparecido et al. Esquema de Avaliação Integrada e Hierárquica da Qualidade de Sedimentos. **Métodos de Coleta, Análises Físico-Químicas e Ensaios Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce**. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006.
- NASCIMENTO FILHO, Virgílio Freitas. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade Estadual de São Paulo, 1999.
- PARRON, Lucila Maria; MUNIS, Daphine Heloisa Freitas; PEREIRA, Claudia Mara. **Manual de Procedimentos de Amostragem e Análise Físico-Química de Água**. Colombo: Embrapa Florestas. 2011.
- PERUCHI, Lidiane Cristina et al. Determination of Inorganic Nutrients in Wheat Flour by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Energy Dispersive X-ray Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*. v.100, 129-136, july 2014.
- PETROBRAS. **N2588**: Determinação da Toxicidade Aguda de Agentes Tóxicos em relação à *Artemia sp*, 1996.

- PERSOONE; G.; WELLS, P. G. Artemia in Aquatic Toxicology: a review. *Artemia Research and its Applications*. v.1, p. 259- 275, 1987.
- PHILIPPI JR, A.; SILVEIRA, V. F. Controle da Qualidade das Águas. **Saneamento, Saúde e Ambiente**. São Paulo: Edusp, 2005.
- PIMENTEL, M. F.; SILVA JUNIOR, F. C. G.; SANTAELLA, S. T.; LOTUFO, L. V. C. O Uso de *Artemia* sp. como Organismo-Teste para Avaliação da Toxicidade das Águas Residuárias do Beneficiamento da Castanha de Caju Antes e Após Tratamento em Reator Biológico Experimental. *Journal Brazilian Society Ecotoxicology*. Itajaí, v.6, n.1, p.15-22, março 2011.
- PLANTE, A. F.; PERNES, M.; CHEMU, C. 'Changes in Clay-Associated Organic Matter Quality in a C Depletion Sequence as Measured by Differential Thermal Analyses'. *Geoderma*. V. 129, p. 186-199, december 2005.
- POLETO, Cristiano.; MARTÍNEZ, Leide. Introdução aos Estudos de Sedimentos. **Introdução ao Gerenciamento Ambiental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- POMPÊO, Marcelo Luiz Martins; MOSCHINI-CARLOS, Viviane. O Abastecimento de Água e o Esgotamento Sanitário: propostas para minimizar os problemas no Brasil. **Meio Ambiente & Sustentabilidade**, 2012.
- POPESCU, Ivon. V. et al. I. Atomic and Nuclear Methods Applied in the Study of Heavy Polluting Elements. **Romanian Reports in Physics**. v.61, p. 1205-1214, July 2011.
- PRISTA, G. Águas Marinhas e Estuarinas: métodos de amostragem e armazenamento para metais pesados. *Revista Ecologi@*, v.4, p.64-68, 2012.
- PYLE, Steven. M. et al. Comparison of AAS, ICP-AES, PSA and XRF in Determining Lead and Cadmium in Soil. **Enviromental - Science & Tecnology**. Texas, v.30, n.1, p. 204-213, December 1995.
- RADU, Tanja.; DIAMOND, Dermot. Comparison of Soil Pollution Concentrations Determined using FAAS and Portable XRF Techniques. *Journal of Hazardous Materials*. v.171, p. 1168-1171, June 2009.
- REDÍGOLO, Marcelo Miyada. **Determinação de Elementos Químicos Inorgânicos em Amostras de Sangue Total Humano e de Animais de Experimentação (Hamster Dourado e Cavalo da Raça Crioula) pela técnica de Fluorescência de Raios X (EDXRF)**. 2011. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2011.
- ROCHA, Julio Cezar; ROSA, André Henrique; CARDOSO, Arnaldo Alves. Recursos Hídricos. **Introdução a Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- ROUSSEAU, R. M. Detection Limit and Estimate of Uncertainty of Analitical XRF RESULTS. **The Rigaku Journal**. Ontario, v.18, n.2, p. 33-47, 2001.
- SALEM; Zohra Ben et al. 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, August 2014.
- SANTOS, Sonia dos et al. Poluição Aquática. **Meio Ambiente & Sustentabilidade**. Porto Alegre: Bookman, 2012.

- SANTOS, José Soares dos; SOUZA, Flávio Mendes de; SANTOS, Maria Lúcia Pires. 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**. São Paulo, v.36, n.2, p.230-236, Janeiro 2013.
- SCAPIN, Marcos Antonio. **Aplicação da Difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaio em Argilominerais**. 2003. 128f. Dissertação (Mestrado Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade Estadual de São Paulo, 2003.
- SCHEFFER, Elizabeth. W.; SODRÉ, Fernando; GRASSI, Marco Tadeu. Fatores que Governam a Especiação de Cobre em Ambientes Aquáticos Urbanos: Evidências da Contribuição de Sulfetos Solúveis. **Química Nova**. São Paulo, v.30, n.2, p.332-338, Janeiro 2007.
- SCHMULLER, Joseph. **Análise Estatística com Excel para Leigos**. Rio de Janeiro: Alta Books, 2012.
- SCHNITZLER, D.C. **Avaliação da Qualidade de Sedimentos de Rios da Região Metropolitana de Curitiba com ênfase em Espécies Metálicas**. 2008. 158 f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2008.
- SEMA – Secretária do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Bacias Hidrográficas do Paraná: série histórica**. Governo do Estado do Paraná, 2013.
- SILVA, Aldair F. et al. Evaluation of Trace Metal Levels in Surface Sediments of the Sergipe River Hydrographic Basin, Northeast Brazil. **Journal of Chemical Society**. São Paulo, v.23, n.9, 2012.
- SILVÉRIO, Patrícia Ferreira et al. Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais e Valores de Referência de Metais e Metalóides em sedimentos. **Métodos de Coleta, Análises Físico-Químicas e Ensaio Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce**. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006.
- 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.
- SODRÉ, Fernando Fabríz. **Especiação de Cobre em Águas Naturais: influência de fatores associados à urbanização**. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- SOURCEFORGE. **Software SciDAVis**. Disponível em <<http://scidavis.sourceforge.net/>>, acessado em 24/10/2014.
- TIWARI, M.; SAHU, S.K.; BRANGARE, R.C.; AJMAL, P.Y.; PANDIT, G.G. Depth Profile of Major and Trace Elements in Estuarine Core Sediment Using the EDXRF Technique. **Applied Radiation and Isotopes**. v.80, p. 78-83, June 2013.
- TORRES; E.; AYORA, C.; JIMÉNEZ-ARIAS, J.L.; GARCÍA-ROBLEDO, E.; PAPASPYROU, S.; CORZO, A. Benthic Metal Fluxes and Sediment Diagenesis in a Water Reservoir Affected by Acid Mine Drainage: a laboratory experiment and reactive transport modeling. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 139, p. 344-361, May 2014.

- WOOD, Roger. How to Validate Analytical Methods. **Trends in Analytical Chemistry**, 1999.
- WANG, Zhixiu; YAO, Lu; LIU, Guihua; LIU, Wenzhi. 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.
- USEPA, **Method 1669**. Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels. Washington DC, 1996.
- USEPA, **Method 3050B**. Acid Digestion of Sediments, Sledges and soils, Washington, DC.
- USEPA, **821 R-02-012**. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving Waters to freshwater and marine organisms, Washington, DC.
- USEPA, **Method 200.2**. Sample Preparation Procedure for Spectrochemical Determination of Total Recoverable Elements, Washington, DC.
- VEIGA, L.F.; VITAL, N. Testes de Toxicidade Aguda com o Microcrustáceo Artemia sp. **Métodos em Ecotoxicologia Marinha**. São Paulo: Artes Gráficas, 2002.
- YAMADA, Thaís Mariana et al. Calcium Nitrate Addition to Control the Internal Load of Phosphorus from Sediments of a Tropical Eutrophic Reservoir: microcosm experiments. **Water Research**. v.46, p. 6463-6475, march 2012.
- ZAMBONI, A.J.; ABESSA, D. M. S. Tríade da Qualidade de Sedimentos. **Métodos em Ecotoxicologia Marinha**. São Paulo: Artes Gráficas, 2002.