

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE - UNICENTRO

ANDREINE ALINE ROOS

**DIAGNÓSTICO DE METAIS EM FRAÇÕES ABIÓTICAS E BIÓTICAS DO
ENTORNO DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA - PR**

GUARAPUAVA

2021

ANDREINE ALINE ROOS

**DIAGNÓSTICO DE METAIS EM FRAÇÕES ABIÓTICAS E BIÓTICAS DO
ENTORNO DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA - PR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ/UNICENTRO, ofertado pela Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito à obtenção do título de Doutora em Química na Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sueli Pércio Quinaia
Coorientador: Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch

GUARAPUAVA

2021

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

R781d Roos, Andreine Aline
 Diagnóstico de metais em frações abióticas e bióticas do entorno do refúgio biológico de Santa Helena – PR / Andreine Aline Roos. – – Guarapuava, 2021.
 xxii, 176 f. : il. ; 28 cm

 Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Química Analítica, 2021.

Orientadora: Sueli Pércio Quinaia
Coorientador: Adelmo Lowe Pletsch

Banca examinadora: Andressa Galli, Maria Lurdes Felsner, Edivaldo Egea Garcia, Ismael Laurindo Costa Junior

Bibliografia

1. Metais. 2. Solos. 3. Sedimentos. 4. Peixes. 5. Refúgio Biológico de Santa Helena. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 543

ANDREINE ALINE ROOS

**DIAGNÓSTICO DE METAIS EM FRAÇÕES ABIÓTICAS E BIÓTICAS DO REFÚGIO
BIOLÓGICO DE SANTA HELENA**

Tese apresentada à Universidade Estadual do
Centro-Oeste, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Química, para a
obtenção do título de Doutor.

Aprovado em 26 de maio de 2021.

Edivaldo Egea Garcia

Prof. Dr. Edivaldo Egea Garcia - UEM

Ismael L. Costa Jr.

Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior – UTFPR/Medianeira

Maria Lurdes Felsner

Prof.^a. Dr.^a. Maria Lurdes Felsner – Unicentro

Andressa Galli

Prof.^a. Dr.^a. Andressa Galli – Unicentro

Adelmo Lowe Pletsch

Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch - Coorientador

Sueli Pécio Quináia

Prof.^a. Dr.^a. Sueli Pécio Quináia - Orientadora

GUARAPUAVA-PR

2021

Aos meus pais, Ademar e Jacinta
Aos meus irmãos, Gabriel e Lucas
DEDICO

AGRADECIMENTOS

À professora Dr^a. Sueli Pércio Quináia pela orientação na pesquisa, pela compreensão, apoio e incentivo nos momentos mais difíceis.

Ao professor Dr. Adelmo Lowe Pletsch pela sugestão do tema da pesquisa, por ter apresentado o PPGQ e a professora Sueli, pela coorientação e por todo o apoio e incentivo.

Aos meus pais, Ademar e Jacinta, e meus irmãos, Gabriel e Lucas por todo o apoio e incentivo durante esse período.

Ao Flávio, pelo auxílio em algumas etapas do desenvolvimento do projeto e na logística do deslocamento para Guarapuava. Agradeço-o por compreender a minha ausência, pelo incentivo, paciência e companheirismo.

À aluna do Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais e Sustentabilidade da UTFPR – Câmpus Santa Helena, Ketty Priscila Maiara Gadelha dos Santos, pela ajuda nas coletas dos sedimentos e análises laboratoriais, pela elaboração da figura da localização do RBSH (Figura 2.1), pelo incentivo e disponibilidade. Ao aluno Alan Biesek e ao prof. Dr. Anderson Sandro da Rocha pela ajuda na coleta de solos, realização do mapeamento e identificação dos solos (Figura 2.2). Ao prof. Dr. Heleno Brandão e demais membros do GEIN pelo auxílio na coleta e identificação dos peixes. À Unioeste – Câmpus Cascavel pelo empréstimo da draga.

Ao grupo de pesquisa Labgati, por todo auxílio prestado nesse período.

À UTFPR – Câmpus Santa Helena, por conceder o afastamento parcial das atividades laborais permitindo a realização do doutorado e por permitir o uso das instalações da instituição para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus colegas de trabalho da UTFPR, pela paciência, compreensão, apoio e incentivo em todos os momentos.

À Unicentro e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pelos ensinamentos e pela luta pela ciência e educação pública de qualidade.

Aos meus amigos(as) e as demais pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente para a realização desta pesquisa.

“Estou entre aqueles que acham que a ciência
tem uma grande beleza”.

Marie Curie

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade,
sem ela tampouco a sociedade muda”.

Paulo Freire

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”.

Simone de Beauvoir

RESUMO GERAL

Os metais são encontrados naturalmente nos solos e sedimentos, oriundos do intemperismo e lixiviação. No entanto, seu perfil no ambiente vem sendo alterado devido às atividades antropogênicas, podendo ocasionar danos aos seres vivos devido sua persistência, toxicidade, bioacumulação e biomagnificação. O Refúgio Biológico de Santa Helena (RBSH) é uma unidade de conservação (UC) banhada pelo reservatório de Itaipu que recebe influência de tais atividades. Dessa forma, o objetivo desse estudo foi realizar um diagnóstico das frações abióticas (solos e sedimentos) e bióticas (peixes) em relação aos teores de metais no entorno do RBSH. Foram determinados os parâmetros físicos e químicos em 16 amostras de solos, contemplando três classes, e 9 amostras de sedimentos em quatro estações climáticas de 2019. Para a quantificação dos metais nos peixes foram utilizados o fígado, as brânquias e o músculo das espécies *Hoplias malabaricus* (HM) e *Schizodon borelli* (SB). A extração dos metais nos solos foi baseada no método USEPA 3050B, nos sedimentos foi pela extração sequencial de Tessier e nos peixes pela solubilização alcalina, e a quantificação foi realizada por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Os solos e sedimentos apresentaram valores similares para os parâmetros físicos e químicos, com exceção para o P disponível, e foram caracterizados como argilosos e levemente ácidos, o que se deve a sua origem basáltica. A análise de componentes principais (ACP) conseguiu separar os solos em quatro grupos, sendo dois caracterizados principalmente pela maior capacidade de troca catiônica (CTC) e acidez potencial e os outros dois pelo teor de matéria orgânica, argila e porcentagem de saturação por bases (V%), logo com maior tendência de reter metais. Em relação aos sedimentos, não houve uma separação das amostras por estações climáticas. Os teores de metais no RBSH foram similares aos valores de referência de qualidade (VRQ) local e de solos de origem basáltica de outras regiões brasileiras, com exceção para o Pb, indicando uma possível contaminação por deposição atmosférica ou oriunda de antes da criação da UC. As classes de solos Latossolo Vermelho (LV) e Nitossolo Vermelho (NV) foram as que apresentaram maiores teores de metais devido à maior acidez, teor de argila e matéria orgânica. Nos solos os metais Pb e Cr se correlacionaram positivamente pela matriz de Pearson, assim como o Cu, Zn e Fe. O somatório dos metais das frações da extração sequencial dos sedimentos do entorno do RBSH indicaram que os teores foram menores do que nos solos e que nenhum metal ultrapassou o valor do PEL (nível de efeitos prováveis), ou seja, apresentam apenas riscos adversos ocasionais à biota. Os metais estão preferencialmente ligados aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn nos sedimentos, devido sua origem basáltica. Os índices estatísticos mostraram que os metais nos sedimentos são de origem natural, com exceção do Cr e Pb que apresentaram uma possível contaminação, porém não representam riscos ecológicos. Nos peixes, os teores de metais foram maiores para o HM do que para o SB, devido seu nível trófico, sendo indicativo de biomagnificação. O músculo que é a parte comestível do peixe apresentou valores de metais seguros para o consumo humano. Contudo, o fígado foi o tecido que apresentou maiores teores de metais, ultrapassando os limites estabelecidos por legislações, principalmente para Pb e Cd, indicando uma possível influência

de atividades antropogênicas no local de estudo. Dessa forma, apesar do incremento de Pb, Cr e Cd, os riscos desses metais associados à biota do entorno do RBSH são baixos, sendo possível utilizar o local de estudo como área de preservação ambiental. Entretanto, é necessário realizar um monitoramento por um período maior para verificar se o padrão na distribuição dos metais entre as estações climáticas irá se repetir e propor ações para a conservação desse importante ecossistema aquático.

Palavras-chave: Metais, Solos, Sedimentos, Peixes, Refúgio Biológico de Santa Helena.

GENERAL ABSTRACT

Metals are found naturally in soils and sediments, from weathering and leaching. However, its profile in the environment has been altered due to anthropogenic activities, which may cause damage to living beings due to its persistence, toxicity, bioaccumulation and biomagnification. The Santa Helena Biological Refuge (RBSH) is a conservation unit (UC) bathed by the Itaipu reservoir that receives influence from such activities. Thus, the objective of this study was to make a diagnosis of the abiotic (soil and sediment) and biotic (fish) fractions in relation to the metal contents around the RBSH. Physical and chemical parameters were determined in 16 soils, covering three classes, and 9 sediments in four climatic seasons of 2019. For the quantification of metals in fish, the liver, gills and muscle of the species *Hoplias malabaricus* (HM) and *Schizodon borelli* (SB) were used. The extraction of metals in soils was based on the USEPA 3050B method, in sediments by the sequential Tessier extraction and in fish by alkaline solubilization, and quantification was performed by flame atomic absorption spectrometry (F AAS). Similar soils and sediments have similar values for physical and chemical parameters, except for the available P, and were characterized as clayey and slightly acidic, which is due to their basaltic origin. The principal component analysis (PCA) was able to separate the soils into four groups, two of which are characterized mainly by the greater cation exchange capacity (CTC) and potential acidity and the other two by the organic matter contents and by clay and by base saturation percentage (V%), therefore with a greater tendency to retain metals. In relation to sediments, there was no separation of standards by recommendation. The levels of non metals in RBSH were similar to the quality reference values (QRV) of local and of soils of basaltic origin from other Brazilian regions, except for Pb, indicating a possible contamination by atmospheric or deposition originating before the creation of the UC. The soil classes of Oxisol (Ox) and Ultisol (Ult) had the highest levels of metals due to the greater acidity, clay and organic matter contents. In soils the metals Pb and Cr were positively correlated by the Pearson matrix, as well as Cu, Zn and Fe. The sum of the metals of the fractions from the sequential extraction of the sediments around the RBSH indicated that the contents were lower than in the soils and that no metal exceeded the PEL value (level of probable effects), that is, they only present occasional risks to the biota. Metals are preferentially bound to Fe and Mn oxides and hydroxides in sediments, due to their basaltic origin. The statistical indices showed that the metals in the sediments are of natural origin, with the exception of Cr and Pb which is a possible contamination, but do not represent ecological risks. In fish, the metal contents were higher for HM than for SB, due to its trophic level, which is indicative of biomagnification. The muscle that is the edible part of the fish has metal values that are safe for human consumption. However, the liver was the tissue with the highest metal content, exceeding the limits defined by legislation, especially for Pb and Cd, indicating a possible influence of anthropogenic activities in the study site. Thus, despite the increase in Pb, Cr and Cd, the risks of these metals associated with the biota surrounding the RBSH are low, making it possible to use the study site as an environmental preservation area. However, it is necessary to carry out monitoring for a longer period to verify whether the pattern in the distribution of

metals between seasons will repeat and proportions for the conservation of this important aquatic ecosystem.

Keywords: Metals, Soils, Sediments, Fish, Santa Helena Biological Refuge.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - LOCALIZAÇÃO DO RBSH	52
FIGURA 2.2 - MAPA DE SOLOS DO RBSH COM OS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE SOLOS E SEDIMENTOS	54
FIGURA 2.3 - ESQUEMA DE AMOSTRAGEM COMPOSTA DE SOLOS	55
FIGURA 2.4 - DISTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS POR CLASSE DE SOLOS DO RBSH	64
FIGURA 2.5 - ACP DAS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DOS SOLOS DO RBSH (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	69
FIGURA 2.6 - ACP DAS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	81
FIGURA 3.1 - DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS ENTRE AS CLASSES DE SOLOS DO RBSH.....	99
FIGURA 3.2 - ACP DAS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E METAIS NOS SOLOS DO RBSH (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	102
FIGURA 4.1 - DISTRIBUIÇÃO DE Cr ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019	118
FIGURA 4.2 - DISTRIBUIÇÃO DE Cu ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019	119
FIGURA 4.3 - DISTRIBUIÇÃO DE Fe ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019	120
FIGURA 4.4 - DISTRIBUIÇÃO DE Pb ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019	121

FIGURA 4.5 - DISTRIBUIÇÃO DE Zn ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019	122
FIGURA 4.6 - SOMATÓRIA DOS METAIS DAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO VERÃO DE 2019.....	125
FIGURA 4.7 - SOMATÓRIA DOS METAIS DAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO OUTONO DE 2019	125
FIGURA 4.8 - SOMATÓRIA DOS METAIS DAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO INVERNO DE 2019.....	126
FIGURA 4.9 - SOMATÓRIA DOS METAIS DAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NA PRIMAVERA DE 2019	127
FIGURA 4.10 - FATOR DE CONTAMINAÇÃO (CF) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 UTILIZANDO OS VALORES DE NBN DA EPA.....	133
FIGURA 4.11 - FATOR DE CONTAMINAÇÃO (CF) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 UTILIZANDO OS VALORES DE NBN DA BP3	134
FIGURA 4.12 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO (EF) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019, UTILIZANDO O NBN DA BP3 E O Fe COMO ELEMENTO DE REFERÊNCIA	136
FIGURA 4.13 - ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019, UTILIZANDO O NBN DA BP3	137
FIGURA 4.14 - GRAU DE CONTAMINAÇÃO MODIFICADO (MCD) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019.....	138
FIGURA 4.15 - ÍNDICE DE RISCO ECOLÓGICO POTENCIAL (PERI) PARA METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019.....	140

FIGURA 4.16 - ACP DAS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DOS METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	141
FIGURA 5.1 - PONTOS DE COLETA DOS PEIXES NO ENTORNO DO RBSH	153
FIGURA 5.2 - FOTOS DAS ESPÉCIES DE PEIXES COLETADOS NO ENTORNO DO RBSH (A) <i>Schizodon borelli</i> (B) <i>Hoplias malabaricus</i>	153
FIGURA 5.3 - ACP DAS VARIÁVEIS NOS PEIXES DO ENTORNO DO RBSH (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	168

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - VALORES ORIENTADORES ESTABELECIDOS PELO CONAMA (2009) PARA SUBSTÂNCIAS INORGÂNICAS EM SOLO (mg kg^{-1})	29
TABELA 2.1 - LOCALIZAÇÃO E CLASSES DOS SOLOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM	56
TABELA 2.2 - LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DOS SEDIMENTOS	56
TABELA 2.3 - NÍVEL DE ÁGUA DO RESERVATÓRIO DE ITAIPU E MÉDIA DIÁRIA DE TEMPERATURA E PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 NO MUNICÍPIO DE SANTA HELENA	59
TABELA 2.4 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS (MÉDIA \pm DESVIO PADRÃO) DOS SOLOS DO RBSH.....	62
TABELA 2.5 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AS VARIÁVEIS DO SOLO	70
TABELA 2.6 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DA ÁGUA NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019	72
TABELA 2.7 - PARÂMETROS QUÍMICOS (MÉDIA \pm DESVIO PADRÃO) DOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019	74
TABELA 2.8 - TEXTURA (MÉDIA \pm DESVIO PADRÃO) DOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 (g kg^{-1}) .	79
TABELA 2.9 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AS VARIÁVEIS DOS SEDIMENTOS	82
TABELA 3.1 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS PARA ANÁLISE DE METAIS POR F AAS	92
TABELA 3.2 - RECUPERAÇÃO, LD E LQ DOS METAIS QUANTIFICADOS POR F AAS NOS SOLOS DO RBSH	94
TABELA 3.3 - TEORES DE METAIS (MÉDIA \pm DESVIO PADRÃO, N=3) NOS SOLOS DO RBSH DETERMINADOS POR F AAS (mg kg^{-1}).....	95
TABELA 3.4 - TEOR MÉDIO NATURAL DOS METAIS EM SOLOS EM ESTADOS BRASILEIROS E NA LITERATURA INTERNACIONAL (mg kg^{-1})..	96

TABELA 3.5 - VRQ DE SOLOS DE ESTADOS BRASILEIROS E DA LITERATURA INTERNACIONAL (mg kg^{-1})	98
TABELA 3.6 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS DO SOLO	103
TABELA 4.1 - LD E LQ DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER	117
TABELA 4.2 - TEOR MÉDIO, MÁXIMO E MÍNIMO DOS METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH EM 2019 E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA E LEGISLAÇÕES (mg kg^{-1})	129
TABELA 4.3 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS DOS SEDIMENTOS.....	143
TABELA 5.1 - MÉDIA DAS CARACTERÍSTICAS DOS PEIXES DO ENTORNO DO RBSH	155
TABELA 5.2 - LD, LQ E LIMITES MÁXIMOS DE METAIS PARA CONSUMO HUMANO ESTIPULADOS POR LEGISLAÇÕES NACIONAIS E INTERNACIONAIS ($\mu\text{g g}^{-1}$).	156
TABELA 5.3 – MÉDIA \pm DESVIO PADRÃO, VALOR MÁXIMO E MÍNIMO DE TEORES DE METAIS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM TECIDOS DE PEIXES CAPTURADOS NO ENTORNO DO RBSH	158
TABELA 5.4 - TEOR MÉDIO DE METAIS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM PEIXES EM DIVERSAS REGIÕES DO MUNDO	159
TABELA 5.5 - FATOR DE BIOCONCENTRAÇÃO (FBC), ÍNDICE DE POLUIÇÃO METÁLICA (IPM), ESTIMATIVA DE INGESTÃO SEMANAL E PORCENTAGEM DO PTWI (CONSIDERANDO UM CONSUMO DIÁRIO DE 50 g DE PESCADO POR UMA PESSOA DE 60 kg).....	166
TABELA 1A – TEOR (MÉDIA \pm DESVIO PADRÃO, N=3) DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO VERÃO DE 2019	176
TABELA 2A - TEOR (MÉDIA \pm DESVIO PADRÃO, N=3) DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO OUTONO DE 2019	177

TABELA 3A - TEOR (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO, N=3) DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO INVERNO DE 2019	178
TABELA 4A - TEOR (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO, N=3) DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NA PRIMAVERA DE 2019	179

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACP	Análise de componentes principais
ANA	Agência Nacional de Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANZECC	Conselho de Meio Ambiente e Conservação da Austrália e Nova Zelândia
ARMCANZ	Conselho de Gestão de Agricultura e Recursos da Austrália e Nova Zelândia
ARIE	Área de Relevante Interesse Ecológico
BCR	Community Bureau of Reference
BP3	Bacia Hidrográfica do Rio Paraná 3
CCME	Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CEUA	Comitê de Ética no Uso de Animais
CF	Fator de contaminação
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca catiônica
E_H	Potencial redox
EF	Fator de enriquecimento
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
F1	Fração 1 da extração sequencial
F2	Fração 2 da extração sequencial
F3	Fração 3 da extração sequencial
F4	Fração 4 da extração sequencial
F AAS	Espectrometria de absorção atômica em chama
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
FBC	Fator de bioconcentração
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite
GX	Gleissolo háplico
HM	<i>Hoplias malabaricus</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente

	acoplado
IGEO	Índice de geoacumulação
IPM	Índice de poluição metálica
JECFA	Comitê de Especialistas da FAO/OMS em Aditivos Alimentares
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
LV	Latosolo vermelho
MAFF	Ministério da Agricultura, Silvicultura e Pesca do Japão
MCD	Grau de contaminação modificado
NBN	Nível de base natural
NV	Nitossolo vermelho
OD	Oxigênio dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
Out	Outono
PEC	Concentração de efeito provável
PEL	Nível de efeitos prováveis
PERI	Indicador de risco ecológico potencial
Prim	Primavera
PTWI	Índice de ingestão semanal tolerável provisória
RBSH	Refúgio Biológico de Santa Helena
SB	<i>Schizodon borelli</i>
SE	Sedimento
SedNeT	Rede Europeia de Pesquisa em Sedimento
Simepar	Sistema Meteorológico do Paraná
SISBIO	Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade
SisGen	Sistema Nacional de Gestão de Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado
SO	Solo
TEC	Concentração de efeito limite
TEL	Valor abaixo dos quais efeitos adversos são raramente esperados
UC	Unidade de Conservação
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UTM	Universal Transversa Mercator
V%	Porcentagem de saturação por bases
Ver	Verão
VI	Valor de Investigação
VP	Valor de Prevenção
VGQS	Valores guia de qualidade de sedimentos
VRQ	Valor de referência de qualidade

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	22
REFERÊNCIAS.....	23
CAPÍTULO 1 - REVISÃO DE LITERATURA	25
1.1 METAIS	25
1.2 SOLOS	27
1.2.1 Indicadores de qualidade dos solos.....	28
1.3 SEDIMENTOS.....	31
1.3.1 Indicadores de qualidade dos sedimentos.....	32
1.4 PEIXES	33
1.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS	34
REFERÊNCIAS.....	37
CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA ÁGUA, SOLOS E SEDIMENTOS DO ENTORNO DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA	49
RESUMO	49
ABSTRACT	49
2.1 INTRODUÇÃO	50
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
2.2.1 Área de estudo	51
2.2.2 Amostragem	53
2.2.2.1 Amostragem dos solos.....	54
2.2.2.2 Amostragem dos sedimentos.....	56
2.2.3 Determinação dos parâmetros físicos e químicos da água, solos e sedimentos	59
2.2.4 Análise Estatística	61
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
2.3.1 Solos.....	61
2.3.1.1 Parâmetros físicos e químicos	61
2.3.1.2 Parâmetros físicos e químicos por classe de solos.....	64
2.3.1.3 Análise estatística	68

2.3.2	Água	71
2.3.2.1	Parâmetros químicos e físicos	71
2.3.3	Sedimentos.....	73
2.3.3.1	Parâmetros químicos e físicos	73
2.3.3.2	Análise estatística	80
2.4	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS.....	83
CAPÍTULO 3 - TEORES DE METAIS NOS SOLOS DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA		
	RESUMO	89
	ABSTRACT	89
3.1	INTRODUÇÃO	90
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	91
3.2.1	Caracterização da área de estudo e amostragem	91
3.2.2	Preparo das amostras	92
3.2.3	Quantificação dos metais.....	92
3.2.4	Análise Estatística	93
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
3.3.1	Metais nos solos do RBSH	93
3.3.2	Metais por classe de solos do RBSH.....	98
3.3.3	Análise estatística.....	100
3.4	CONCLUSÕES	104
	REFERÊNCIAS.....	104
CAPÍTULO 4 - TEORES DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA.....		
	RESUMO	110
	ABSTRACT	110
4.1	INTRODUÇÃO	111
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	112
4.2.1	Caracterização da área de estudo e amostragem	112
4.2.2	Preparo das amostras	113
4.2.3	Quantificação dos metais.....	114
4.2.4	Indicadores de qualidade dos sedimentos.....	114

4.2.5	Indicadores de riscos ecológicos	116
4.2.6	Análise estatística	116
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	116
4.3.1	Especiação química dos metais	116
4.3.2	Indicadores de qualidade dos sedimentos	132
4.3.3	Indicadores de riscos ecológicos	139
4.3.4	Análise estatística	140
4.4	CONCLUSÕES	144
	REFERÊNCIAS	144
CAPÍTULO 5 - TEORES DE METAIS EM PEIXES DO ENTORNO DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA		150
	RESUMO	150
	ABSTRACT	150
5.1	INTRODUÇÃO	150
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	152
5.2.1	Caracterização da área de estudo	152
5.2.2	Amostragem	152
5.2.3	Preparo das amostras	153
5.2.4	Quantificação dos metais	154
5.2.5	Índices de contaminação	154
5.2.6	Análise estatística	155
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	155
5.3.1	Metais nos peixes	155
5.3.2	Metais em diferentes tecidos dos peixes	164
5.3.3	Análise estatística	167
5.4	CONCLUSÕES	169
	REFERÊNCIAS	169
CONSIDERAÇÕES FINAIS		175
APÊNDICE A – TABELAS COM AS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER		176

INTRODUÇÃO

Após a Revolução Industrial, houve uma intensa urbanização e industrialização devido aos avanços tecnocientíficos, que proporcionaram o surgimento de novos produtos contribuindo para um aumento na qualidade e expectativa de vida da população. Entretanto, trouxeram como consequências um aumento no consumo dos recursos naturais e uma maior quantidade e variedade de substâncias contaminantes que vem alterando o meio ambiente (SARAIVA et al., 2009).

Os metais são substâncias inorgânicas encontradas naturalmente nos solos e sedimentos, oriundos de processos de intemperismo e lixiviação, porém seu perfil vem sendo alterado nos últimos anos devido às atividades antropogênicas (GUNAWARDANA et al., 2012; JIA et al., 2016; MARTÍN et al., 2013; SILVA et al., 2016). Os metais como espécies contaminantes representam riscos aos ecossistemas devido sua toxicidade, persistência, bioacumulação e biomagnificação (LI et al., 2017; NAMNGAM et al., 2021; POBI et al., 2019).

Entre os corpos hídricos que sofrem com impacto eutrófico na região oeste do Paraná, destaca-se o reservatório de Itaipu, formado pela construção da Usina Hidrelétrica Binacional de Itaipu na fronteira entre o Brasil e o Paraguai no rio Paraná (ITAIPU, 2019). Na região ao longo do reservatório há uma intensa atividade agropecuária, com a produção de grãos, suínos, aves e peixes, e, também, uma intensa atividade agroindustrial. Tais atividades, contribuem para a contaminação dos corpos hídricos com metais por meio da utilização de fertilizantes (Cd, Cr, Pb, Zn), pesticidas (Cu, Pb, Mn, Zn), dejetos de animais (Cu, Mn e Zn), efluentes industriais e domésticos (ALLOWAY, 1995; SANTOS et al., 2002). O Refúgio Biológico de Santa Helena (RBSH) é banhado por esse reservatório e sofre influência de tais atividades.

O RBSH é uma unidade de conservação (UC) com importância ambiental e econômica para o município de Santa Helena e região oeste do Paraná. Foi criado com o intuito de minimizar os impactos ambientais na fauna e flora da área inundada e produzir mudas de árvores para o reflorestamento do entorno do reservatório de Itaipu e do próprio RBSH. Logo, essa UC não é formada por vegetação nativa em sua totalidade, uma vez que foi uma área

utilizada para moradia e lavoura antes da construção da usina hidrelétrica de Itaipu (ITAIPU, 2019; KLIVER et al., 2010).

Dessa forma, o objetivo desse estudo foi realizar um diagnóstico dos metais nas frações abióticas (solos e sedimentos) e bióticas (peixes) do entorno do RBSH, contribuindo com informações para embasar o desenvolvimento de políticas públicas com o intuito de ampliar a área de proteção ambiental, devido sua relevante importância para os organismos aquáticos da região.

A estrutura da tese foi dividida em cinco capítulos: Capítulo 1 – aborda uma revisão da literatura, Capítulo 2 – descreve a área de estudo, o procedimento de amostragem e a caracterização física e química dos solos, sedimentos e água; Capítulo 3 – apresenta os teores de metais nos solos do RBSH; Capítulo 4 – apresenta a especiação química dos metais nos sedimentos em quatro estações climáticas e Capítulo 5 – apresenta os teores de metais nos tecidos de duas espécies de peixes.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J. **The origins of heavy metals in soils**. 2° ed. New York: Blackie Academic and Professional Pub, 1995.

GUNAWARDANA, C.; GOONETILLEKE, A.; EGODAWATTA, P.; DAWES, L.; KOKOT, S. Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition. **Chemosphere**, v. 87, n. 2, p. 163–170, 2012.

ITAIPU. Disponível em: <<https://www.itaipu.gov.br/>>. Acesso em: 2 jun. 2019.

JIA, Y.; KONG, Q.; YANG, Z.; WANG, L. Accumulation behavior and risk assessment of heavy metals and arsenic in tissues of white bream (*Parabramis pekinensis*) from the Xiang River, southern China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 24, p. 25056–25064, 2016.

KLIVER, S. M.; PAVAN, J. J.; GONÇALVES, M.; LONGO, E. S.; DEMENIGHI, E.; SEM, S.; GONÇALES, B. da S. **Plano de Manejo – Área de Relevante Interesse Ecológico – Santa Helena. Revisão 2010**. Disponível em: <<http://santahelena.pr.gov.br/paginasmenuadir.php?id=104&setor=4>>. Acesso em: 25 mai. 2019.

LI, H.; YE, S.; YE, J.; FAN, J.; GAO, M.; GUO, H. Baseline survey of sediments and marine organisms in Liaohe Estuary: Heavy metals, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 555–563, 2017.

MARTÍN, J. A. R.; RAMOS-MIRA, J. J.; BOLUDA, R.; GIL, C. Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). **Geoderma**, v. 200–201, p. 180–188, 2013.

NAMNGAM, N.; XUE, W.; LIU, X.; KOOTATTEP, T.; SHRESTHA, R. P.; WATTAYAKORN, G.; TABUCANON, A. S.; YU, S. Sedimentary metals in developing tropical watersheds in relation to their urbanization intensities. **Journal of Environmental Management**, v. 278, 2021.

POBI, K. K.; SATPATI, S.; DUTTA, S.; NAYEK, S.; SAHA, R. N.; GUPTA, S. Sources evaluation and ecological risk assessment of heavy metals accumulated within a natural stream of Durgapur industrial zone, India, by using multivariate analysis and pollution indices. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 1–16, 2019.

SANTOS, A.; ALONSO, E.; CALLEJÓN, M.; JIMÉNEZ, J. C. Distribution of Zn , Cd , Pb and Cu metals in groundwater of the Guadiamar River Basin. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 134, p. 275–286, 2002.

SARAIVA, V. K., NASCIMENTO, M. R. L. do; PALMIERI, H. E. L.; JACOMINO, V. M. F. Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1995–2002, 2009.

SILVA, F. B. V. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, L. H. V. da; SILVA, R. F. da. Assessing heavy metal sources in sugarcane Brazilian soils: an approach using multivariate analysis. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 8, 2016.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO DE LITERATURA

1.1 METAIS

A Tabela Periódica é constituída por 118 elementos químicos, dos quais 91 são considerados metais. Possuem como principais características boa condução de calor e eletricidade, maleabilidade, brilho metálico e solidez (exceto o Hg) (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018).

Alguns metais são considerados essenciais aos seres vivos do ponto de vista biológico, enquanto outros são tóxicos (não essenciais), e ainda há aqueles que podem ser essenciais e tóxicos dependendo da concentração em que estiverem presentes (SEILER; SIGEL, 1988; VAREDA; VALENTE; DURÃES, 2019). Além da toxicidade, a presença ou teores de metais acima dos naturais nos compartimentos ambientais gera preocupação, pois são persistentes, não degradáveis, e podem se bioacumular e biomagnificar (LI et al., 2017; NAMNGAM et al., 2021; POBI et al., 2019).

Na literatura, são frequentemente utilizados os termos metais pesados ou elementos traços em referência aos metais, contudo algumas vezes são equivocadamente relacionados aos metais tóxicos. O termo metal pesado refere-se a todo metal com número atômico maior que 20 e com densidade superior a 5 g cm^{-3} , e elemento traço refere-se a elementos presentes nas amostras em concentrações abaixo de 100 mg kg^{-1} , podendo ser incluídos em ambas as definições os metais essenciais e não essenciais (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; VANDECASTEELE; BLOCK, 1993). Como nenhum órgão ligado à área da química oficializou uma padronização de nomenclatura cada autor utiliza o termo de sua preferência. Dessa forma, neste trabalho vamos utilizar apenas o termo metais independente de sua concentração no ambiente e toxicidade.

Do ponto de vista biológico, os metais quantificados nas frações bióticas e abióticas do entorno do RBSH apresentam os seguintes efeitos aos organismos:

- **Cádmio (Cd):** não possui função biológica essencial, sendo tóxico para os organismos mesmo em baixas concentrações. É pouco absorvido por meio do trato gastrointestinal, e após esse processo é transportado pelo sangue,

onde tem um tempo de meio-vida de 10 a 30 anos. O Cd se distribui primeiramente no fígado e depois se redistribui nos rins, na forma de um complexo cádmio-metalotioneína. Uma exposição prolongada ao metal pode causar danos no sistema gastrointestinal, cardíaco, respiratório e renal, além de possuir potencial carcinogênico (IYENGAR; SUBRAMANIAN; WOITTIEZ, 1998; MACEDO, 2002; POPESCU et al., 2013).

- **Cromo (Cr):** a toxicidade do Cr está relacionada com o estado de oxidação. O Cr^{3+} é um nutriente essencial para o metabolismo da glicose, proteínas e gordura em mamíferos. Nos seres humanos, sua deficiência pode causar perda de peso e diminuição da tolerância à glicose. Já o Cr^{6+} é tóxico, sendo considerado carcinogênico (BRYAN; LANGSTON, 1992).

- **Cobre (Cu):** é essencial aos seres vivos, pois faz parte de vários sistemas de enzimas. Nos seres humanos, contribui com a formação dos glóbulos vermelhos e na manutenção dos vasos sanguíneos, nervos, sistema imunológico e ossos. Sua deficiência causa anemia, enquanto o seu excesso pode provocar vômitos, hipotensão, icterícia, coma, cirrose hepática e danos renais e cerebrais, podendo progredir para necrose hepática, colapso vascular e morte se a intoxicação for aguda (ALLOWAY; AYRES, 1994).

- **Ferro (Fe):** é essencial aos seres vivos. No homem é o componente central da hemoglobina, e sua deficiência pode causar anemia e reduzir a resistência a infecções, enquanto o excesso facilita a formação de placas nas artérias podendo ocasionar problemas cardíacos (GURZAU; NEAGU; GURZAU, 2003).

- **Mangânês (Mn):** é essencial aos seres vivos, no entanto uma exposição a níveis elevados pode causar distúrbios mentais, além de movimentos mais lentos e desordenados do corpo (ALLOWAY; AYRES, 1994).

- **Chumbo (Pb):** é tóxico para os organismos vivos. No homem quando ingerido passa para a corrente sanguínea e liga-se aos eritrócitos causando fragilidade e redução no tempo de vida das células (SANTOS, 1999). Sua degradação leva um tempo muito longo podendo provocar efeitos diversos nos organismos: distúrbios no sistema nervoso, anemia e síntese da hemoglobina diminuída, doença cardiovascular, distúrbios no metabolismo ósseo, na função renal e na reprodução (BERNARD et al., 1995). É classificado como espécie

química de alto risco devido seu potencial carcinogênico pelo Parlamento Europeu e Conselho de Regulação (POPESCU et al., 2013).

- **Zinco (Zn):** é essencial aos seres vivos desenvolvendo papel enzimático, estrutural e regulador. Nos seres humanos, intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, atua no funcionamento do sistema imunológico, na cicatrização de ferimentos, nas percepções do sabor e olfato e na síntese do DNA. Sua deficiência pode acarretar em retardo no crescimento, anorexia, dermatite, depressão e sintomas neuropsiquiátricos, no entanto seu excesso pode causar distúrbio gastrointestinal, diarreia, dano pancreático e anemia (AGGETT; COMERFORD, 1995).

1.2 SOLOS

O solo é definido como a camada superficial da crosta terrestre. Desempenha funções ambientais, econômicas, sociais e culturais, essenciais para a vida como produção alimentar, armazenagem, filtragem e transformação, habitat e banco de genes, ambiente físico para a humanidade e fonte de matéria-prima (PAVANELLI, 2007).

É um material heterogêneo com composição trifásica: sólida (minerais e matéria orgânica), líquida e gasosa, resultante de alterações físicas e químicas na rocha matriz (ou mãe) e pelo transporte de material alterado ao longo do tempo. Possui uma composição dinâmica que depende da ação conjunta do clima e da biosfera sobre a rocha matriz, sendo assim solos de regiões distintas serão tão similares quanto mais similares forem às rochas matriz e o clima dessas regiões (CARVALHO, 1995; OLIVEIRA; MARINS, 2011; POLETO; MERTEN, 2013).

Os metais ocorrem naturalmente nos solos, pois fazem parte da estrutura química das rochas matriz, que podem ser agrupadas quanto ao modo de formação em: ígneas, metamórficas e sedimentares. As rochas ígneas ou magmáticas resultam da cristalização de magmas provenientes do interior da Terra; as rochas metamórficas são produtos da transformação de qualquer rocha exposta a um ambiente, cujas condições químicas e físicas são diferentes daquelas onde a mesma se formou; e as rochas sedimentares são formadas por compactação e/ou cimentação de sedimentos na superfície

terrestre (MADUREIRA; ATENCIO; MCREATH, 2000). Conforme ocorre o intemperismo os constituintes da rocha matriz são liberados, levando ao desenvolvimento dos solos (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

O teor natural de metais nos solos depende do tipo de material de origem, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes da fase sólida do solo. Quando o solo é formado diretamente sobre a rocha matriz, é possível encontrar correlações expressivas entre os metais presentes nas rochas com os teores no solo, sendo que as rochas que apresentam os maiores teores de metais são as ígneas ultrabásicas (perioditas e serpentinitas), seguidas das básicas (gabos e basaltos). Contudo, tal correlação é menos expressiva quando o solo é formado sobre sedimentos, como é o caso das rochas ígneas ácidas (como granito) e sedimentares (arenitos e calcários) (FADIGAS et al., 2006).

1.2.1 Indicadores de qualidade dos solos

Os teores naturais de metais nos solos vêm sendo alterados nas últimas décadas devido à influência de atividades antropogênicas (uso de fertilizantes e pesticidas em lavouras, dejetos de animais, mineração, efluentes domésticos e industriais, queima de combustíveis fósseis, deposição atmosférica) (GUNAWARDANA et al., 2012; MARTÍN et al., 2013; SILVA et al., 2016) e com isso há a possibilidade dos metais serem transferidos para os corpos hídricos, representando riscos para os ecossistemas aquáticos e a saúde pública (ASH et al., 2014; CAPRA et al., 2014; CRUZ et al., 2014; GÜVEN; AKINCI, 2011; MELO et al., 2017; MILEUSNIĆ et al., 2014).

Em vista disso, é necessário definir os teores naturais de metais em áreas sem ou com pouca influência humana, para avaliar e/ou monitorar a qualidade dos solos e subsidiar intervenções adequadas à realidade local da área em estudo (BIONDI et al., 2011; DESAULES, 2012; ZHAO; COLES; WU, 2015).

A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, considerando a multifuncionalidade do solo (CETESB, 2001). Após a Holanda,

vários países formularam legislações próprias como Canadá (CCME, 1997), Estados Unidos (USEPA, 1996a) e Austrália (DEC, 2010).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA por meio da Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009 definiu os valores de qualidade dos solos com base nos teores de substâncias orgânicas e inorgânicas fornecidos pelos relatórios da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 2005). Esses valores foram denominados de Valores Orientadores, definidos como concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea pela legislação mencionada (Tabela 1.1) (CONAMA, 2009).

TABELA 1.1 - VALORES ORIENTADORES ESTABELECIDOS PELO CONAMA (2009) PARA SUBSTÂNCIAS INORGÂNICAS EM SOLO (mg kg⁻¹)

Metal	VRQ	VP	VI		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Alumínio	E	-	-	-	-
Antimônio	E	2	5	10	25
Arsênio	E	15	35	55	150
Bário	E	150	300	500	750
Boro	E	-	-	-	-
Cádmio	E	1,3	3	8	20
Chumbo	E	72	180	300	900
Cobalto	E	25	35	65	90
Cobre	E	60	200	400	600
Cromo	E	75	150	300	400
Ferro	E	-	-	-	-
Manganês	E	-	-	-	-
Mercúrio	E	0,5	12	36	70
Molibdênio	E	30	50	100	120
Níquel	E	30	70	100	130
Nitrato (como N)	E	-	-	-	-
Prata	E	2	25	50	100
Selênio	E	5	-	-	-
Vanádio	E	-	-	-	1000
Zinco	E	300	450	1000	2000

VRQ – Valor de Referência de Qualidade, VP – Valor de Prevenção, VI – Valor de Investigação e E – a ser definido pelos estados

FONTE: CONAMA (2009)

Os valores orientadores podem ser: Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) ou Valor de Investigação (VI). O VP é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais: servir como meio básico

para a sustentação da vida e de habitat para organismos vivos; manter o ciclo da água e dos nutrientes; servir como meio para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo; agir como filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos; proteger as águas superficiais e subterrâneas; servir como fonte de informação quanto ao patrimônio natural, histórico e cultural; constituir fonte de recursos minerais; e servir como meio básico para a ocupação territorial, práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos.

O VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (CONAMA, 2009).

O VRQ é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físicas e químicas de amostras de diversos tipos de solos. O CONAMA (2009) definiu que os VRQs dos metais nos solos devem ser estabelecidos por estado e/ou região, no prazo de quatro anos, com base nos critérios metodológicos definidos pela mesma para uma possível comparação entre os estados, devido suas peculiaridades. A redação da Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, foi alterada pela Resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013 estendendo o prazo para a definição dos VRQs pelos estados para dezembro de 2014 (CONAMA, 2013).

Após a publicação da Resolução nº 460 do CONAMA, não houve nenhuma atualização da legislação nacional. Contudo, alguns estados publicaram legislações com seus VRQs próprios, como Minas Gerais (COPAM/CERH, 2010), Paraíba (COPAM, 2014), Pernambuco (CPRH, 2014), Rio Grande do Sul (FEPAM, 2014) e São Paulo fez uma atualização (CETESB, 2016).

Apesar de poucos estados brasileiros cumprirem a legislação, alguns estudos foram realizados em outros membros federados como Minas Gerais (SOUZA et al., 2015), Mato Grosso (PIERANGELI et al., 2015), Espírito Santo (PAYE et al., 2010), Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014), Pernambuco (BIONDI et al., 2011), Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016),

Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018) e Paraná (BOCARDI et al., 2020; MELO et al., 2017).

No Paraná, alguns esforços têm sido realizados por pesquisadores para determinar os VRQs dos solos com o intuito de atender as exigências da Resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013 (CONAMA, 2013). O estado pode ser dividido em regiões devido sua dimensão, e diversidade geológica e pedológica em: Planície Litorânea, Serra do Mar, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto (BOCARDI, 2019). No entanto, foram determinados apenas os VRQs das regiões da Planície Litorânea e da Bacia Hidrográfica do Rio Paraná 3 (BP3) situada no Terceiro Planalto, por Melo et al. (2017) e Bocardi et al.(2020), respectivamente.

1.3 SEDIMENTOS

Os sedimentos são definidos pela SedNet (Rede Européia de Pesquisa em Sedimento) como um material constituído por partículas sólidas com diferentes tamanhos, formas e composição química, que compreendem partículas minerais, compostos orgânicos em diferentes estágios de decomposição, fragmentos de rochas, carbonatos e compostos precipitados de ferro, manganês e alumínio, metais e outros elementos associados que são carregados por agentes geológicos atuando como componente principal de uma matriz suscetível ao transporte através da água e do ar (GARCIA et al., 2009; SEDNET, 2001).

Nos corpos hídricos, os sedimentos encontram-se em contato com a parte inferior da coluna de água (BAIRD, 2002). São formados pela ação da gravidade, no qual as partículas em suspensão presentes na coluna da água se depositam frequentemente em velocidade proporcional ao seu tamanho. Dessa forma, as partículas maiores se depositam mais rapidamente e tem uma menor mobilidade horizontal ao longo do curso do corpo hídrico, não sendo carregadas por longas distâncias quando comparadas com as partículas menores (GARGIONI, 1991).

Os sedimentos são importantes para os ecossistemas aquáticos, pois fornecem habitat, alimentação, local de desova e crescimento para os organismos aquáticos. São também utilizados para avaliar a contaminação

ambiental dos corpos hídricos, devido sua capacidade de acumular e transportar poluentes, além de atuar como fonte de contaminação, uma vez que podem liberar as espécies contaminantes para a coluna de água ao ocorrer alterações em suas propriedades físicas e químicas (AGHALARI et al., 2020; LIU et al., 2019). Portanto, é possível quantificar o grau de contaminação que a água e a biota estão sujeitos através dos sedimentos (DÍAZ-DE ALBA et al., 2011).

A habilidade dos sedimentos de atuar como reservatório de contaminantes é devido às altas capacidades de sorção e acumulação, que faz com as concentrações sejam em várias ordens de grandeza maiores nos sedimentos do que na coluna da água (FÖRSTNER; WITTMANN, 1981). Dessa forma, podem ser utilizados para avaliar contaminações recentes, por meio do sedimento superficial, ou para traçar um perfil histórico de contaminação de um determinado corpo hídrico por meio da análise dos estratos dos sedimentos (CHRISTOPHORIDIS et al., 2020; GODOY et al., 1998; LÉCRIVAIN; FROSSARD; CLÉMENT, 2019; REIS OLIVEIRA et al., 2020; SILVA et al., 2020).

Os metais são encontrados naturalmente nos sedimentos devido à ação dos processos de intemperismo e a lixiviação. No entanto, as atividades antropogênicas, como o lançamento de efluentes e dejetos de animais, deposição atmosférica, mineração, agrotóxicos e fertilizantes vêm provocando alterações nos teores naturais dessas espécies contaminantes, representando riscos para os organismos aquáticos e terrestres (JIA et al., 2016; RODRÍGUEZ-BLANCO et al., 2018; ZHANG et al., 2020).

1.3.1 Indicadores de qualidade dos sedimentos

Os valores guias de qualidade de sedimentos (VGQS) foram desenvolvidos com o intuito de classificar o grau de contaminação dos sedimentos a partir de dados toxicológicos publicados para metais em diferentes organismos modelo (MACDONALD et al., 1996).

Na Canadá, os VGQS são estabelecidos pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME) e representados por dois valores: o TEL (nível de efeito limiar) e o PEL (nível de efeito provável). O TEL indica o menor

limite, ou seja, as concentrações que estão abaixo desse valor raramente ocasionarão efeitos adversos aos organismos expostos. O PEL refere-se ao maior limite, ou seja, é a concentração acima da qual provavelmente ocorrerão efeitos adversos aos organismos expostos. Entre os valores do TEL e PEL, há uma zona de transição onde os efeitos adversos aos organismos expostos são incertos (CCME, 1995).

Utilizando a mesma metodologia outros países desenvolveram seus próprios VGQS, como Estados Unidos que utilizaram a terminologia TEC (concentração de efeito limite) e PEC (concentração de efeito provável) (MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000) e a Austrália e Nova Zelândia com a terminologia ANZECC/ARMCANZ alto e baixo (ANZECC/ARMCANZ, 2000).

No Brasil, até 2012 não havia critérios na legislação para avaliar a qualidade dos sedimentos, sendo que a CETESB utilizava os VGQS da legislação canadense. Contudo, com a Resolução CONAMA n° 454, de 1° de novembro de 2012, que estabelece as diretrizes para o gerenciamento de material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional, foram adotados os valores de VGQS canadenses para todo o país, substituindo a nomenclatura de TEL e PEL para Nível – 1 e Nível – 2, respectivamente (CONAMA, 2012).

Nos últimos anos além dos VGQS, vários estudos vêm utilizando índices estatísticos como fator de contaminação (CF), fator de enriquecimento (EF), índice de geoacumulação (IGEO), grau de contaminação modificado (MCD) e indicador de risco ecológico potencial (PERI) com o intuito de determinar o grau de contaminação do ambiente aquático, a origem dos metais nos sedimentos e os riscos ecológicos à biota (ARIENZO et al., 2020; BIRCH; LEE, 2020; DEVANESAN et al., 2017; GOPAL et al., 2020; NOUR; NOUH, 2020).

1.4 PEIXES

Os peixes são utilizados como bioindicadores para avaliar a qualidade dos ecossistemas aquáticos, devido uma série de vantagens: inclui espécies que representam vários níveis tróficos; são um reflexo da cadeia alimentar aquática, pois estão no topo da mesma; estão presentes em cursos hídricos de vários tamanhos: sangas, arroios, rios, represas, e outros; são bons

indicadores de efeitos a longo prazo e de condições do habitat; vivem todo o seu ciclo na água; são relativamente fáceis de coletar e identificar. Contudo apresentam como principal desvantagem a mobilidade sazonal, tornando-os menos efetivos para avaliar casos pontuais de contaminação dos corpos hídricos (FLOTEMERSCH; STRIBLING; PAUL, 2006; PEREIRA; SANTOS; SANCHES FILHO, 2019).

Em relação à contaminação de ecossistemas aquáticos por metais o estudo dos peixes é indicado, pois sofrem processos de bioacumulação e biomagnificação. A bioacumulação é a capacidade de acumular uma substância através do meio circundante ou de seu alimento por um dado organismo, enquanto a biomagnificação é a transferência de uma substância de um nível trófico inferior para um superior (ESSER, 1986; KRIS-ETHERTON; HARRIS; APPEL, 2002; VAN DER OOST; BEYER; VERMEULEN, 2003).

A bioacumulação nos peixes depende da espécie, nível trófico, modo de alimentação, tipo de absorção realizada pelo organismo, tamanho das partículas e a fase que os metais se encontram (dissolvidos ou particulados) (ASUQUO et al., 2004; SELVAM et al., 2020; WEBER et al., 2013)

Os metais podem ser assimilados pelos peixes por meio da ingestão de alimentos e de partículas em suspensão, pelas brânquias por troca iônica dos íons solubilizados e por adsorção na superfície da pele. Desta forma, o poluente pode atingir vários tecidos dos organismos aquáticos, não sendo apropriada a utilização de um único tecido para indicar sua contaminação, uma vez que os metais podem bioconcentrar-se preferencialmente em alguns tecidos (VOIGT et al., 2014).

1.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Para quantificar os teores de metais em amostras de matrizes ambientais existem diversos métodos de digestão de amostra, que podem ser em sistemas abertos (chapa de aquecimento, bloco digestor) ou fechados (microondas, mufla), utilizando-se um único ácido ou uma mistura de ácidos, que podem ser oxidantes (HNO_3) e não oxidantes (HCl e HF), conjuntamente ou não com o H_2O_2 , sob diferentes tempos e temperaturas de digestão.

O método de digestão utilizando HF permite a digestão total das amostras de solos e sedimentos, pois é capaz de solubilizar os metais ligados aos silicatos permitindo determinar o teor total de metais nas amostras. No entanto, não é indicado para estudos ambientais cujo objetivo é avaliar a mobilidade e biodisponibilidade dos metais (são considerados biodisponíveis os metais fracamente ligados à fase sólida, com fácil solubilização e disponibilização para o meio ambiente), uma vez que os metais ligados aos silicatos não são liberados para o ambiente (MARIN et al., 2008).

Devido às diferenças de recuperações de metais entre os métodos de digestão de amostra, é importante que as agências regulamentadoras dos níveis de metais em matrizes ambientais normatizem o método utilizado para possibilitar a comparação entre os valores de referência das legislações.

No Brasil, os métodos analíticos previstos na legislação (CONAMA, 2009) para determinação dos teores de metais nas amostras de solos e sedimentos (exceto Hg) são os da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA): 3050B, que baseia-se na digestão de amostra com HNO_3 e H_2O_2 em chapa de aquecimento ou boco de digestão (USEPA, 1996b), e 3051, que baseia-se na digestão com HNO_3 e HCl em forno microondas (USEPA, 2007). Em ambos os métodos ocorre uma solubilização pseudototal dos metais e estimam os teores máximos disponíveis para a biota (ABREU; ANDRADE; FALCÃO, 2006).

No entanto, para compreender o comportamento dos metais (origem, mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade aos organismos) nos sedimentos é necessário conhecer suas diferentes formas químicas - solúvel, trocável, ligado a matéria orgânica, ligado a óxidos/hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, carbonatos, sulfatos (ou outros minerais secundários) ou ligados a silicatos – não sendo suficiente conhecer somente os teores totais de metais (DESAULES, 2012; DEVESA-REY; DÍAZ-FIERROS; BARRAL, 2011; KUMARI; PAUL, 2017; PORTO et al., 2014; TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

Com esse intuito foram criados métodos de extração sequencial que utilizam uma série de reagentes específicos (eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores e oxidantes, ácidos fortes) que simulam as diferentes condições ambientais que os sedimentos estão expostos, extraíndo os metais em suas diferentes formas químicas (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

Os métodos de extração sequencial mais utilizados são os propostos por Tessier, Campbell e Bisson (1979) e o BCR (Community Bureau of Reference) (URE et al., 1993). O método desenvolvido por Tessier, Campbell e Bisson (1979) foi criado para a determinação de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos, mas teve o seu uso estendido para solos contaminados. Esse método consiste em cinco etapas:

- Fração solúvel: são extraídos os metais adsorvidos por interações eletrostáticas fracas que podem ser disponibilizados por processos de troca iônica;
- Fração carbonácea: os metais são extraídos por meio da dissolução da amostra em pH 5, sendo essa fração sensível as mudanças de pH;
- Fração óxidos/hidróxidos de Fe e Mn: são extraídos os metais ligados aos óxidos/hidróxidos de Fe, Mn e Al. Os reagentes extratores devem ser agentes redutores e ter um ligante capaz de reter os íons liberados na forma solúvel;
- Fração ligada à matéria orgânica: são extraídos os metais ligados com a matéria orgânica. Sob condições oxidantes a matéria orgânica tende a se degradar, liberando os metais;
- Fração residual: são extraídos os metais presentes na estrutura cristalina dos minerais primários e secundários;

O método BCR consiste em apenas quatro etapas, fração solúvel, redutível, oxidável e residual, para minimizar os erros acumulados em muitas etapas e para padronizar os procedimentos possibilitando comparações. Foi desenvolvido e é frequentemente empregado na determinação de metais em solos e sedimentos (MOSSOP; DAVIDSON, 2003). Nesse método, uma única fração substitui as frações 1 e 2 do método de Tessier.

Para as amostras biológicas vem sendo muito utilizado a solubilização alcalina por hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), pois apresenta como vantagem a fácil solubilização da matéria orgânica e das gorduras (ARANHA et al., 2016; BUTIK et al., 2018; SILVA et al., 2019).

A quantificação dos metais pode ser realizada por diversas técnicas analíticas como espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) e

espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (BOCARDI et al., 2020; BUTIK et al., 2018; HOU; LV; TENG, 2020; LIU et al., 2019; PRAGNYA et al., 2020; WANG et al., 2021; XIA et al., 2020). O princípio fundamental da absorção atômica baseia-se na medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos neutros no estado fundamental. São geralmente utilizados como atomizadores a chama (análises elementares em níveis de mg L^{-1}) e forno de grafite (análises elementares em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$). Neste trabalho foi utilizada a técnica de F AAS, pois os metais estão geralmente presentes nos solos e sedimentos em níveis de mg L^{-1} (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004).

A F AAS fundamenta-se basicamente no processo de atomização, excitação da matéria e decaimento para o estado fundamental. No processo de atomização, a solução da amostra é aspirada e nebulizada na forma de um aerossol (gotículas dispersas em gás) em uma câmara de nebulização. A alta temperatura da chama, formada pela combinação de proporções de gás oxidante/combustível, provoca a evaporação do solvente (dessolvatação), formando um aerossol de partículas secas. O aquecimento da chama volatiliza as partículas, e o átomo gasoso neutro no estado fundamental é excitado ao absorver radiação eletromagnética em determinados comprimentos de onda correspondentes as linhas de ressonância do metal provenientes de uma fonte de radiação primária (lâmpadas de cátodo oco). Os átomos excitados retornam ao estado fundamental emitindo radiação no mesmo comprimento de onda que foi emitido pela fonte de radiação primária. A concentração do metal é proporcional a quantidade de radiação absorvida antes e após a passagem da mesma pela nuvem atômica (SKOOG et al., 2013).

REFERÊNCIAS

ABREU, M. F. DE; ANDRADE, J. C. DE; FALCÃO, A. DE A. Protocolos de análises químicas. In: ANDRADE, J. C. DE; ABREU, M. F. DE (Ed.) **Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2006. p. 121–159.

AGGETT, P. J.; COMERFORD, J. G. Zinc and human health. **Nutrition Reviews**, v. 53, n. 9, p. 16–22, 1995.

AGHALARI, Z.; DAHMS, H.; SILLANPÄÄ, M.; SOSA-HERNANDEZ, J. E.; PARRA-SALDÍVAR, R. Effectiveness of wastewater treatment systems in removing microbial agents: A systematic review. **Globalization and Health**, v. 16, n. 1, p. 1–11, 2020.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 1° ed. London: Blackie Academic & Professional, 1994.

ALMEIDA JÚNIOR, A. B. de, NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P. de; BARROS, F. M. do R. Background and reference values of metals in soils from Paraíba state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016.

ALTHAUS, D.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M. J.; SILVA, K. J. da; BISSANI, C. A.; FELISBERTO, R. Natural fertility and metals contents in soils of Rio Grande do Sul (Brazil). **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 42, p. 1–15, 2018.

ANZECC/ARMCANZ. National Water Quality Management Strategy: Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. **National Water Quality Management Strategy**, v. 1, n. 4, p. 314, 2000.

ARANHA, T. S. C. P.; OLIVEIRA, A.; QUEIROZ, H. M.; CADORE, S. A fast alkaline treatment for cadmium determination in meat samples. **Food Control**, v. 59, p. 447–453, 2016.

ARIENZO, M.; FERRARA, L.; TOSCANESI, M.; GIARRA, A.; DONADIO, C.; TRIFUOGGI, M. Sediment contamination by heavy metals and ecological risk assessment: The case of Gulf of Pozzuoli, Naples, Italy. **Marine Pollution Bulletin**, v. 155, 2020.

ASH, C.; BORUVKA, L.; TEJNECKÝ, V.; NIKODEM, A.; SEBEK, O.; DRÁBEK, O. Potentially toxic element distribution in soils from the Ag-smelting slag of Kutná Hora (Czech Republic): Descriptive and prediction analyses. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, p. 328–336, 2014.

ASUQUO, F. E.; EWA-OBOHO, I.; ASUQUO, E. F.; UDO, P. J. Fish species used as biomarker for heavy metal and hydrocarbon contamination for Cross River, Nigeria. **The Environmentalist**, v. 24, p. 29–37, 2004.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 7° ed. Porto Alegre - RS: Bookman, 2018.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2° ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BERNARD, A. M.; VYSKOCIL, A.; ROELS, H.; KRIZ, J.; KODL, M.; LAUWERYS, R. Renal effects in children living in the vicinity of a lead smelter. **Environmental Research**, n. 68, p. 91–95, 1995.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRÍCIO NETA, A. de B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 1057–1066, 2011.

BIRCH, G.; LEE, J. H. The use of sedimentary metal data in predictive modelling of estuarine contamination, assessment of environmental condition and pollutant source identification (Narrabeen Lagoon, Sydney, Australia). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 35, p. 43685–43699, 2020.

BOCARDI, J. M. B. **Valores de referência de qualidade de metais, macroelementos e radionuclídeos em solos do oeste do Paraná**. 106 p. Tese (Doutorado em Química Aplicada) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2019.

BOCARDI, J. M. B., PLETSCHE, A. L.; MELO, V. F.; QUINÁIA, S. P. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217, 2020.

BRYAN, G. W.; LANGSTON, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. **Environmental Pollution**, v. 76, n. 2, p. 89–131, 1992.

BUTIK, M.; KELTE FILHO, I.; PERES, J. A.; QUINÁIA, S. P. Comparação entre métodos de solubilização alcalina e digestão ácida de tecido animal para determinação de metais usando Espectrometria de Absorção Atômica em Chama. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1039–1055, 2018.

CAPRA, G. F.; COPPOLA, E.; ODIERNA, P.; GRILLI, E.; VACCA, S.; BUONDONNO, A. Occurrence and distribution of key potentially toxic elements (PTEs) in agricultural soils: A paradigmatic case study in an area affected by illegal landfills. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 145, p. 169–180, 2014.

CARVALHO, I. G. **Fundamentos da Geoquímica dos processos Exógenos**. Bahia: Bureau Gráfica e Editora, 1995.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. 1995. Disponível em: <ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/226/>. Acesso em: 2 nov. 2020.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Recommended Canadian soil quality guidelines**. 1996. Disponível em: <https://www.ccme.ca/files/Resources/supporting_scientific_documents/pn_1268_e.pdf>. Acesso em: 9 fev. 2021.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas**

Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: 2001.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 23 nov. 2005. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em: 12 dez. 2020.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, de 22 de novembro de 2016. Dispõe sobre a aprovação dos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016” e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 22 nov. 2016. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf> Acesso em : 12 dez. 2020.

CHRISTOPHORIDIS, C.; EVGENAKIS, E.; BOURLIVA, A.; PAPADOPOULOU, L.; FYTIANOS, K. Concentration, fractionation, and ecological risk assessment of heavy metals and phosphorus in surface sediments from lakes in N. Greece. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 9, p. 2747–2769, 2020.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, nº 249, 30 dez. 2009, p. 81. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> Acesso em: 07 jan. 2021.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 08 nov. 2012, Seção 1, p. 66. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acesso em: 07 jan. 2021.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 460, de 30 de dezembro de 2013. Altera a Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 30 dez. 2013, p. 453. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=702> Acesso em: 07 jan. 2021.

COPAM - CONSELHO DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. Deliberação 3602 - Estabelece os Valores Orientadores de Qualidade do Solo do Estado da Paraíba quanto à presença de Metais Pesados. **Diário Oficial do Estado**, Paraíba, 18 dez. 2014, p.15.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL/CERH - CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas. **Diário do Executivo**, Minas Gerais, 16 set. 2016. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670> Acesso em: 04 fev. 2021.

CPRH, Agência estadual do Meio Ambiente. Instrução Normativa CPRH nº 007/2014. Estabelece os valores de referência da qualidade ambiental do solo (VRQ) do estado de Pernambuco. Recife, 2014.

CRUZ, N.; RODRIGUES, S. M.; COELHO, C.; CARVALHO, L.; DUARTE, A. C.; PEREIRA, E.; ROMKENS, P. F. A. M. Urban agriculture in Portugal: Availability of potentially toxic elements for plant uptake. **Applied Geochemistry**, v. 44, p. 27–37, 2014.

DEC, – DEPARTMENT OF ENVIRONMENT AND CONSERVATION. **Assessment levels for Soil , Sediment and Water**. 2010. Disponível em: <<https://esdat.net/Environmental Standards/Australia/WA/Assessment Levels - 2010.pdf>>. Acesso em: 9 fev. 2021.

DESAULES, A. Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 120–131, 2012.

DEVANESAN, E.; GANDHI, M. S.; SELVAPANDIYAN, M.; SENTHILKUMAR, G.; RAVISANKAR, R. Heavy metal and potential ecological risk assessment in sediments collected from Poombuhar to Karaikal Coast of Tamilnadu using Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 6, n. 3, p. 285–292, 2017.

DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River , NW Spain). **Environ. Monit. Assess.**, v. 179, p. 371–388, 2011.

DÍAZ-DE ALBA, M.; GALINDO-RIAÑO, M. D.; CASANUEVA-MARENCO, M. J.; GÁRCIA-VARGAS, M.; KOSORE, C. M. Assessment of the metal pollution, potential toxicity and speciation of sediment from Algeciras Bay (South of Spain) using chemometric tools. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 177–187, 2011.

ESSER, H. O. A review of the correlation between physicochemical properties and bioaccumulation. **Pesticide Science**, 1986.

FADIGAS, F. D. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Proposition of reference values for natural concentration of heavy metals in Brazilian soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 699–705, 2006.

FEPAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER/RS. Portaria FEPAM nº 85/2014. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado, Rio Grande do Sul, 11 set. 2014. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf> Acesso em: 05 fev. 2021.

FLOTEMERSCH, J. E.; STRIBLING, J.; PAUL, M. **Concepts and Approaches for the Bioassessment of Streams and Rivers**. EPA 600-R-06-127. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. 2006

FÖRSTNER, U. G.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Berlin: Springer-Verlag, 1981.

GARCIA, C. A. B.; BARRETO, M. S.; PASSOS, E. A.; ALVES, J. do P. H. Regional geochemical baselines and controlling factors for trace metals in sediments from the Poxim river, Northeast Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 7, p. 1334–1342, 2009.

GARGIONI, V. **Partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial**. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

GODOY, J. M.; MOREIRA, I.; BRAGANÇA, M. J.; WANDERLEY, C.; MENDES, L. B. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 227, n. 1–2, p. 157–160, 1998.

GOPAL, V.; KRISHNAMURTHY, R. R.; KIRAN, D. R. S.; MAGESH, N. S.; JAYAPRAKASH, M. Trace metal contamination in the marine sediments off Point Calimere, Southeast coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 161, 2020.

GUNAWARDANA, C.; GOONETILLEKE, A.; EGODAWATTA, P.; DAWES, L.; KOKOT, S. Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition. **Chemosphere**, v. 87, n. 2, p. 163–170, 2012.

GURZAU, E. S.; NEAGU, C.; GURZAU, A. E. Essential metals - Case study on iron. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 56, n. 1, p. 190–200, 2003.

GÜVEN, D. E.; AKINCI, G. Comparison of acid digestion techniques to

determine heavy metals in sediment and soil samples. **Gazi University Journal of Science**, v. 24, n. 1, p. 29–34, 2011.

HOU, F. L.; LV, G. H.; TENG, D. X. Spatial variability characteristics and environmental effects of heavy metals in surface riparian soils and surface sediments of Qinggeda Lake. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 26, n. 8, p. 2027–2043, 2020.

IYENGAR, G. V.; SUBRAMANIAN, K. S.; WOITTIEZ, J. R. W. **Elemental analysis of biological sample and practice**. EUA: CRC Press, 1998.

JIA, Y.; KONG, Q.; YANG, Z.; WANG, L. Accumulation behavior and risk assessment of heavy metals and arsenic in tissues of white bream (*Parabramis pekinensis*) from the Xiang River, southern China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 24, p. 25056–25064, 2016.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. Berlim: Springer, 2007.

KRIS-ETHERTON, P. M.; HARRIS, W. S.; APPEL, L. J. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. **Circulation**, v. 106, n. 21, p. 2747–2757, 2002.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. de **Espectrometria de absorção atômica**. 2004. Disponível em: <<https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>. Acesso em: 13 de jun. 2021.

KUMARI, J.; PAUL, B. Geochemical and environmental risk assessment of hazardous elements in river sediment. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 21, 2017.

LÉCRIVAIN, N.; FROSSARD, V.; CLÉMENT, B. Changes in mobility of trace metals at the sediment-water-biota interfaces following laboratory drying and reimmersion of a lacustrine sediment. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019.

LI, H.; YE, S.; YE, J.; FAN, J.; GAO, M.; GUO, H. Baseline survey of sediments and marine organisms in Estuary: Heavy metals, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 555–563, 2017.

LIU, J.; SONG, J.; YUAN, H.; LI, X.; LI, N.; DUAN, L. Trace metal comparative analysis of sinking particles and sediments from a coastal environment of the Jiaozhou Bay, North China: Influence from sediment resuspension. **Chemosphere**, v. 232, p. 315–326, 2019.

MACDONALD, D. D.; CARR, R. S.; CALDER, F. D.; LONG, E. R.; INGERSOLL, C. G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, n. 4, p. 253–278, 1996.

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, n. 1, p. 20–31, 2000.

MACEDO, J. A. B. **Introdução à Química Ambiental**. 1. ed. Juíz de Fora - MG: Bookman, 2002.

MADUREIRA, J. B.; ATENCIO, D.; MCREATH, I. Minerais e Rochas: Constituintes da Terra Sólida. In: **Decifrando a Terra**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2000.

MARIN, B.; CHOPIN, E. I. B.; JUPINET, B.; GAUTHIER, D. Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 282–288, 2008.

MARTÍN, J. A. R.; RAMOS-MIRA, J. J.; BOLUDA, R.; GIL, Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). **Geoderma**, v. 200–201, p. 180–188, 2013.

MELO, V. F.; BUSCHLE, B.; SOUZA, L. C. P; BONFLEUR, E. J. Reference values for potentially harmful elements in soils from Atlantic Rainforest, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 181, p. 138–147, 2017.

MILEUSNIĆ, M.; MAPANI, B. S.; KAMONA, A. F.; RUZICIC, S.; MAPAURE, I.; CHIMWAMUROMBE, P. M. Assessment of agricultural soil contamination by potentially toxic metals dispersed from improperly disposed tailings, Kombat mine, Namibia. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, p. 409–420, 2014.

MOSSOP, K. F.; DAVIDSON, C. M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 478, n. 1, p. 111–118, 2003.

NAMNGAM, N.; XUE, W.; LIU, X.; KOOTATTEP, T.; SHRESTHA, R. P.; WATTAYAKORN, G.; TABUCANON, A. S.; YU, S. Sedimentary metals in developing tropical watersheds in relation to their urbanization intensities. **Journal of Environmental Management**, v. 278, 2021.

NOUR, H. E. S.; NOUH, E. S. Comprehensive pollution monitoring of the Egyptian Red Sea coast by using the environmental indicators. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 23, p. 28813–28828, 2020.

OLIVEIRA, R. C. B. DE; MARINS, R. V. Trace metals dynamics in soil and estuarine sediment as a major factor controlling contaminants contribution to the aquatic environment: Review. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, p. 88–102, 2011.

PAVANELLI, L. da C. **Diagnóstico ambiental das áreas susceptíveis a contaminação por metais no polo industrial de fundição em Loanda, Paraná**. 137f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PAYE, H. de S.; MELLO, J. W. V. de; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B. de; FRANÇA, M. M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 34, p. 2041–2051, 2010.

PEREIRA, F. O. P.; SANTOS, L. dos; SANCHES FILHO, P. J. Avaliação da contaminação ambiental por metais pesados, através da análise de peixes coletados da Lagoa Mangueira – RS. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 10, n. 1, p. 180–194, 2019.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CARVALHO, G. S.; CARVALHO, C. de A.; SILVA, C. A.; PIERANGELI, L. M. P. Elementos-traço em áreas de vegetação nativa e agricultura intensiva do estado de Mato Grosso determinados por fluorescência de raios-X por reflexão total. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 4, p. 104–105, 2015.

POBI, K. K.; SATPATI, S.; DUTTA, S.; NAYEK, S.; SAHA, R. N.; GUPTA, S. Sources evaluation and ecological risk assessment of heavy metals accumulated within a natural stream of Durgapur industrial zone, India, by using multivariate analysis and pollution indices. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 1–16, 2019.

POLETO, C.; MERTEN, G. H. **Qualidade dos sedimentos**. 2º ed. Porto Alegre: ABRH, 2013.

POPESCU, I.; BIASIOLI, M.; AJMONE-MARSAN, F.; STANESCU, R. Lability of potentially toxic elements in soils affected by smelting activities. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 820–826, 2013.

PORTO, L. J. L. da S.; ALMEIDA, C. N. de; DEZOTTI, M. W. de C.; CORRÊA, J. A. M.; FAIAL, K. do C. F.; FAIAL, K. R. F. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo dos rios Caceribu e Guaxindiba, afluentes da Baía de Guanabara - Rio de Janeiro, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 28, n. 2, p. 171–188, 2014.

PRAGNYA, M.; KUMAR, S. D.; RAJU, A. J. S.; MURTHY, L. N. Bioaccumulation of heavy metals in different organs of *Labeo rohita*, *Pangasius hypophthalmus*, and *Katsuwonus pelamis* from Visakhapatnam, India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 157, 2020.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S. de; SILVA, W. R. da; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do rio grande do norte. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 38, n. 3, p. 1028–1037, 2014.

REIS OLIVEIRA, P. C. dos; KRAAK, M. H. S.; PENA-ORTIZ, M.; VAN DER GEEST, H. G.; VERDONSHOT, P. F. M. Responses of macroinvertebrate communities to land use specific sediment food and habitat characteristics in lowland streams. **Science of the Total Environment**, v. 703, 2020.

RODRÍGUEZ-BLANCO, M. L.; SOTO-VARELA, F.; TABOADA-CASTRO, M. M.; TABOADA-CASTRO, M. T. Using hysteresis analysis to infer controls on sediment-associated and dissolved metals transport in a small humid temperate catchment. **Journal of Hydrology**, v. 565, p. 49–60, 2018.

SANTOS, A. dos. **Distribuição de metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas - Américo Brasiliense - SP**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 1999.

SEDNET. **Contaminated sediments in European River Basins**. 2001. Disponível em: www.SedNet.org. Acesso em: 20 jan. 2021.

SEILER, H. G.; SIGEL, H. **Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds**. New York. 1988.

SELVAM, S.; VENKATRAMANAN, S.; HOSSAIN, M. B.; CHUNG, S. Y.; KHATIBI, A. A. A study of health risk from accumulation of metals in commercial edible fish species at Tuticorin coasts of southern India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 245, 2020.

SILVA, D. dos S.; SANTOS, C. S. dos; PANDO, L. A.; GOMES, M. S. R.; NOVAES, C. G.; SANTOS, W. N. L. dos; BEZERRA, M. A. Doehlert design in the optimization of ultrasound assisted dissolution of fish fillet samples with tetramethyl ammonium hydroxide for metals determination using F AAS. **Food Chemistry**, v. 273, p. 71–76, 2019.

SILVA, D. S.; CERQUEIRA, U. M. F. M.; AGUIAR, R. M.; CARNEIRO, P. L. S.; BEZERRA, M. A. Characterization, fractionation and mobility of trace elements in surface sediments of the Jequiezinho River, Bahia, Brazil. **An Acad Bras Cienc**, v. 92, n. 3, 2020.

SILVA, F. B. V. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, L. H. V. da; SILVA, R. F. da. Assessing heavy metal sources in sugarcane Brazilian soils: an approach using multivariate analysis. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 8, 2016.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

SOUZA, J. J. L. L. de; ABRAHÃO, W. A. P.; MELLO, J. W. V. de; SILVA, J. da; COSTA, L. M. da; OLIVEIRA, T. S. de Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 338–349, 2015.

- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.
- URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, n. 1–4, p. 135–151, 1993.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Soil Screening Guidance: Technical Background Document**. 1996a. Disponível em: <https://www.epa.gov/superfund/superfund-soil-screening-guidance>. Acesso em: 20 jan. 2021.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS - Method 3050B**. 1996b. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2021b.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS - Method 3051A**. 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2021.
- VAN DER OOST, R.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 13, n. 2, p. 57–149, 2003.
- VANDECASTEELE, C; BLOCK, C. B. **Modern Methods for Trace Element Determination**. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J. M.; DURÃES, L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 101–118, 2019.
- VOIGT, C. L.; SILVA, C. P. da; DORIA, H. B.; RANDI, M. A. F.; RIBEIRO, C. A. de O.; CAMPOS, S. X. de Bioconcentration and bioaccumulation of metal in freshwater Neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 22, p. 8242– 8252, 2014.
- WANG, B. R.; DAHMS, H.; WU, M.; JHUO, N.; HSIEH, C. After remediation – Using toxicity identification evaluation of sediment contamination in the subtropical Erren river basin. **Chemosphere**, v. 262, p. 1–10, 2021.
- WEBER, P.; BEHR, E. R.; KNORR, C. de L; VENDRUSCOLO, D. S.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L.; BALDISSEROTTO, B. Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 61–66, 2013.

XIA, F.; ZHANG, C.; QU, L.; SONG, Q.; JI, X.; MEI, K.; DAHLGREN, R. A.; ZHANG, M. A comprehensive analysis and source apportionment of metals in riverine sediments of a rural-urban watershed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, 2020.

ZHANG, L., MCKINLEY, J.; COOPER, M.; PENG, M.; WANG, Q.; SONG, Y.; CHENG, H. A regional soil and river sediment geochemical study in Baoshan area, Yunnan province, southwest China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217, 2020.

ZHAO, R.; COLES, N. A.; WU, J. Status of heavy metals in soils following long-term river sediment application in plain river network region, southern China. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, n. 11, p. 2285–2292, 2015.

CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA ÁGUA, SOLOS E SEDIMENTOS DO ENTORNO DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA

RESUMO

A caracterização física e química da água, solos e sedimentos fornece indícios importantes sobre a mobilidade e biodisponibilidade dos metais. Com objetivo de caracterizar o entorno do RBSH, foram determinados os parâmetros pH em água e em CaCl_2 , teor de matéria orgânica, teor de carbono orgânico, textura e fósforo disponível, em 16 amostras de solos, contemplando três classes, e 9 amostras de sedimentos em quatro estações climáticas de 2019. Nos solos, ainda foram determinados os parâmetros de capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva e total, saturação por bases (V%), acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$), Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Na água foram determinados *in situ* oxigênio dissolvido (OD), pH e temperatura. Os solos e sedimentos apresentaram valores similares para os parâmetros físicos e químicos, com exceção para o P disponível, e foram caracterizados como argilosos e levemente ácidos, o que se deve a sua origem basáltica. A análise de componentes principais (ACP) dos parâmetros físicos e químicos conseguiu separar as amostras de solos em quatro grupos, sendo que em dois prevaleceram as classes Latossolo vermelho (LV) e Nitossolo Vermelho (NV) e nos outros dois grupos a classe Gleissolo Háptico (GX). Em relação aos sedimentos, não houve separação das amostras por estações climáticas.

Palavras-chave: Caracterização física e química, Solos, Sedimentos.

ABSTRACT

The physical and chemical characterization of water, soils and sediments are important clues about the mobility and bioavailability of metals. In order to characterize the surroundings of the RBSH, the parameters of pH in water and in CaCl_2 , organic matter content, organic carbon content, texture and available phosphorus were determined in 16 soils, covering three classes, and in 9 sediments samples in four climatic seasons of 2019. In soils, the parameters of effective and total cation exchange capacity (CTC), base saturation (V%), acidity potential ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$), Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} were also determined. In water samples, dissolved oxygen (OD), pH and temperature were determined *in situ*. Similar soils and sediments have similar values for physical and chemical parameters, except for the available P, and were characterized as clayey and slightly acidic, which is due to their basaltic origin. The principal component analysis (PCA) of the physical and chemical parameters managed to separate the soils into four groups, with the Oxisol (Ox) and the Ultisol (Ult) classes prevailing in two groups and the Alfisol (Alf) class in the other two groups.

Regarding sediments, there was no separation of the samples for climatic reasons.

Keywords: Physical and chemical characterization, Soils, Sediments.

2.1 INTRODUÇÃO

Segundo Jenny (1941), o solo é função das interações entre os fatores clima, organismos, material de origem ou rocha subjacente em um determinado tempo. Dessa forma, as características químicas e físicas dos solos se formam a partir dessas interações, dando origem as diferentes classes de solos.

Alguns parâmetros físicos e químicos dos solos e sedimentos (pH, E_h , CTC, teor de matéria orgânica, quantidade e tipo de fração argila (argilas silicatadas e óxidos), concentração de eletrólitos (força iônica), entre outros) afetam as reações, transformações, disponibilidade, retenção e mobilidade dos metais, sendo que seus teores naturais podem variar entre solos pertencentes a uma mesma classe pedológica ou entre solos de classes diferentes em função desses parâmetros (ALLOWAY; AYRES, 1994; BOLUDA; ROCA-PÉREZ; MARIMÓN, 2011; EMBRAPA, 2018; FADIGAS et al., 2006; RAMALHO; AMARAL SOBRINHO; VELLOSO, 2000).

Alguns estudos relataram correlações positivas e/ou negativas entre os parâmetros físicos e químicos com os teores de metais em solos e/ou sedimentos (ALTHAUS et al., 2018; BOCARDI et al., 2020; MAZHARI; ATTAR; HAGHIGHI, 2017; QIU et al., 2018). Fernandes et al. (2018), Paye, Mello e Melo (2012) e Souza, Andreoli e Amaral (1996) encontraram correlações positivas entre o teor de argila/silte e os teores de alguns metais. Fadigas et al. (2010) não encontraram correlações significativas entre o pH e a matéria orgânica, com os teores de metais em Latossolos e Argissolos.

A matéria orgânica e a argila são as principais responsáveis pela sorção de metais no solo. A matéria orgânica desempenha papel fundamental na resistência a erosão, assegura a capacidade de aglutinação e o efeito tampão do solo contribuindo para limitar a difusão dos metais para os corpos hídricos (PAVANELLI, 2007).

A fração argila, é constituída por minerais e óxidos e hidróxidos de Fe e Mn com predominância de cargas negativas, que podem ser permanentes ou dependentes do pH, pertencentes aos grupos caulinite, esmectite, vermiculite, ilite ou clorite, retendo os metais (ANDRADE; SOUZA, 1986).

Entretanto, o pH é o fator que mais interfere na distribuição dos metais nos perfis dos solos (DESAULES, 2012; SOARES; CASAGRANDE; MOUTA, 2011), sendo mais pronunciado sobre os teores biodisponíveis do que sobre os teores totais (MATOS et al., 2001).

Neste contexto, o objetivo deste capítulo é determinar os parâmetros físicos e químicos da água, solos e sedimentos do entorno do RBSH e verificar as correlações entre os mesmos para posteriormente relacionar com os teores de metais.

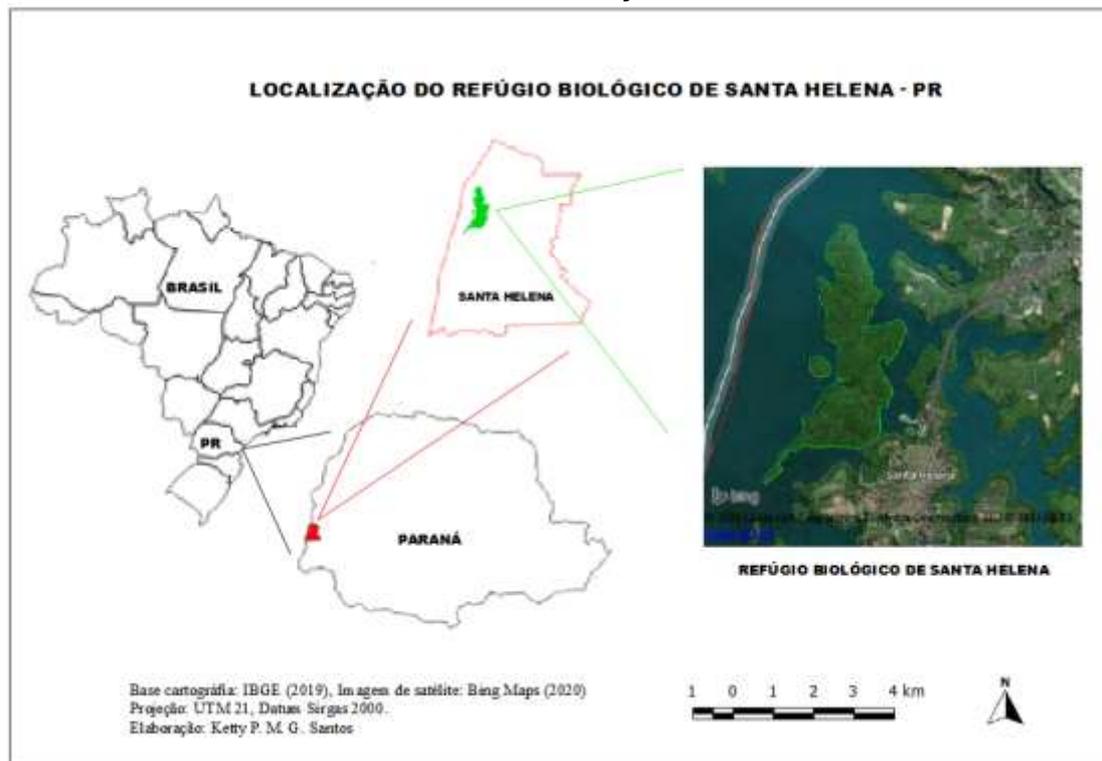
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Área de estudo

O RBSH é uma Unidade de Conservação (UC) classificada como Área de Relevante Interesse Ecológico (ARIE) com 1.479,79 ha, criada em 1984, com o intuito de produzir mudas de árvores para o reflorestamento do entorno do reservatório de Itaipu e do RBSH, além de abrigar a fauna e a flora local (KLIVER et al., 2010). Está inserido no domínio fitogeográfico da Mata Atlântica, localizado em Santa Helena, município do oeste do estado do Paraná, no sul do Brasil (Figura 2.1).

A ARIE é uma UC de uso sustentável, que tem como objetivo preservar ecossistemas naturais de importância regional ou local, sendo permitido o uso para atividades de pesquisa, monitoramento ambiental, fiscalização e visitação restritiva (BRASIL, 2002; KLIVER et al., 2010).

FIGURA 2.1 - LOCALIZAÇÃO DO RBSH



FONTE: A autora (2020)

O RBSH é banhado pelo reservatório de Itaipu, formado a partir da construção da Usina Hidrelétrica Binacional de Itaipu, e sofre influência do Rio Paraná devido a sua proximidade, gerando forte escoamento superficial. A barragem deu origem ao sétimo maior lago artificial do Brasil, com 1.350 km² de área inundada. A área de drenagem do Rio Paraná até a usina hidrelétrica de Itaipu é de 820.000 km², abrangendo os municípios da costa oeste do estado do Paraná, de Foz do Iguaçu a Guaíra. O volume médio do reservatório é de 20 bilhões de m³, com profundidade média de 21,5 m, tempo de residência da água de 40 dias e a velocidade média superficial de 0,6 m s⁻¹ (ITAIPU, 2019).

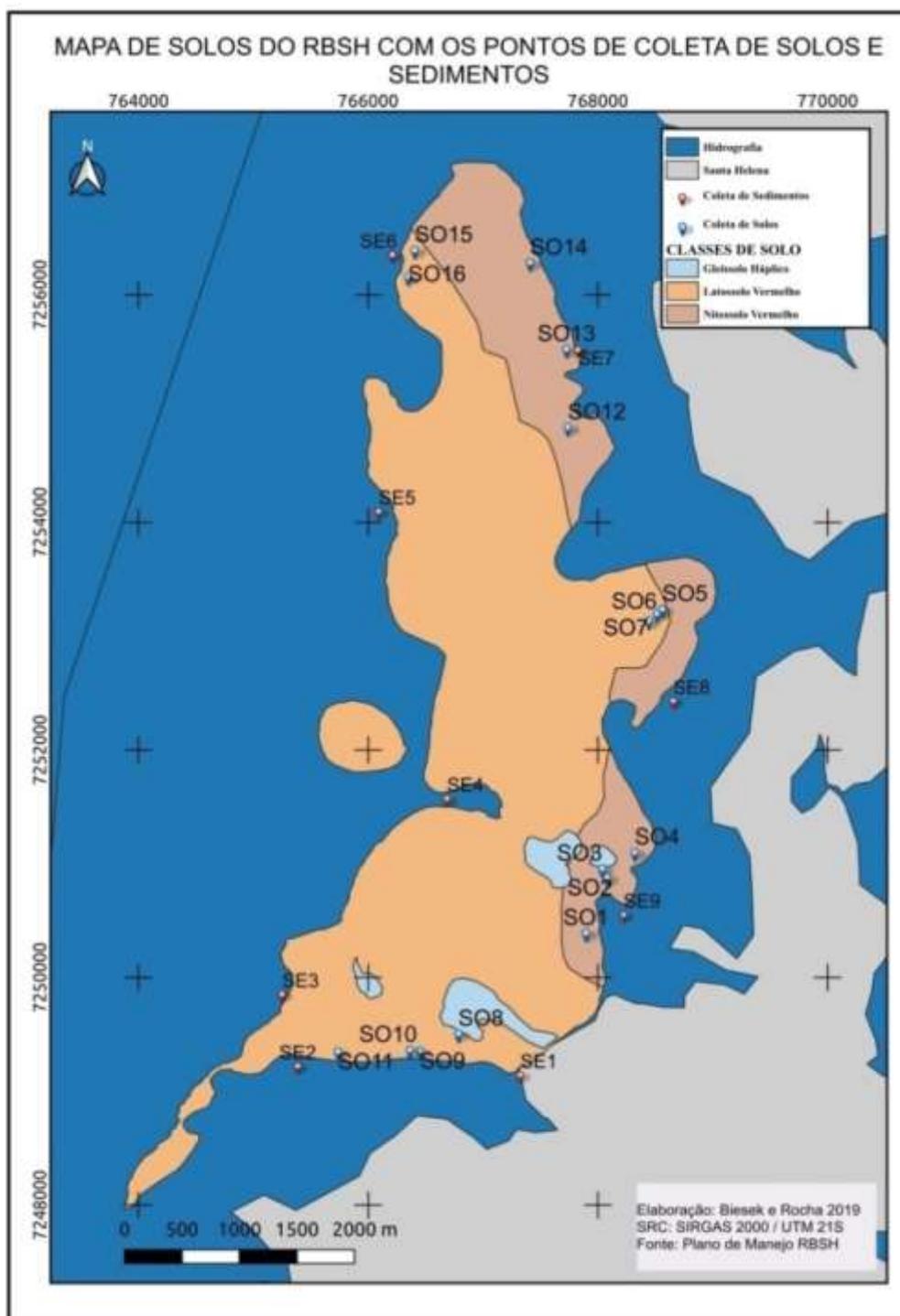
A geologia da área de estudo caracteriza-se por ser notadamente uniforme, de espessos derrames basálticos horizontais intercalados uniformemente por camadas de brecha (PAVAN et al., 1992). O clima é subtropical úmido, com tendência de concentração das chuvas no verão, contudo sem estação seca definida (CAVIGLIONE et al., 2000). A vegetação é classificada como Floresta Estacional Semidecidual (IBGE, 2012).

2.2.2 Amostragem

A seleção dos pontos de amostragem de solos e sedimentos foi realizada a partir da sobreposição de Mapas dos Solos do RBSH, provenientes da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, e do Plano de Manejo do RBSH de 2010 (KLIVER et al., 2010), por meio de ferramentas de geoprocessamento com o intuito de contemplar o maior número de classes de solo, principalmente do entorno do RBSH. A confirmação das classes de solo foi realizada durante a amostragem, com o auxílio de um profissional da área de pedologia (Figura 2.2).

Em campo, os locais de amostragem foram georreferenciados com GPS *Garmin*, de acordo com o sistema de projeção UTM (Universal Transversa Mercator), com Datum WGS- 84.

FIGURA 2.2 - MAPA DE SOLOS DO RBSH COM OS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE SOLOS E SEDIMENTOS



FONTE: A autora (2019)

2.2.2.1 Amostragem dos solos

Os pontos de amostragem dos solos contemplaram todas as classes de solos e foram realizadas preferencialmente no entorno do RBSH, para que

fosse possível relacionar com o sedimento. As coletas foram autorizadas pelo Conselho Municipal do Meio Ambiente de Santa Helena, conforme Ofício 16/2018.

A amostragem foi do tipo composta, na qual é realizada a coleta de solo em cinco pontos, sendo um no centro e quatro nos vértices de um quadrado, a uma distância de aproximadamente 2 metros, formando uma única amostra (Figura 2.3) (FILIZOLA; GOMES; DE SOUZA, 2006).

FIGURA 2.3 - ESQUEMA DE AMOSTRAGEM COMPOSTA DE SOLOS



FONTE: Dal Cortivo (2019)

As amostras de solos foram coletadas em 2019, na camada de 0 – 20 cm da superfície, geralmente correspondente ao horizonte A. Antes da amostragem, foi realizada a remoção de galhos, folhas e pedaços de rochas. A coleta foi realizada com o auxílio de pás e enxadas de aço inoxidável.

As amostras foram acondicionadas em recipientes revestidos de alumínio (para determinação do teor de matéria orgânica) e em sacos plásticos do tipo *zip lock* (para determinação dos parâmetros físicos e químicos e metais, com exceção do teor matéria orgânica), e posteriormente armazenadas em caixas térmicas até serem transportadas ao laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Santa Helena, onde foram refrigeradas.

Foram coletadas 16 amostras de solos do RBSH pertencente as três classes de solos presentes na área de estudo, conforme pode ser observado na Figura 2.2 e na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 - LOCALIZAÇÃO E CLASSES DOS SOLOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

Pontos de amostragem	Latitude	Longitude	Classe dos solos*
SO1	24°50'15.78"S	54°20'57.42"O	Nitossolo vermelho
SO2	24°49'59.88"S	54°20'51.24"O	Nitossolo vermelho
SO3	24°49'57.3"S	54°20'52.8"O	Gleissolo háplico
SO4	24°49'52.5"S	54°20'42.84"O	Nitossolo vermelho
SO5	24°48'42.9"S	54°20'35.76"O	Latossolo vermelho
SO6	24°48'44.22"S	54°20'37,38"O	Latossolo vermelho
SO7	24°48'46.32"S	54°20'39.9"O	Latossolo vermelho
SO8	24°50'45.24"S	54°21'36.36"O	Gleissolo háplico
SO9	24°50'50.34"S	54°21'48.12"O	Latossolo vermelho
SO10	24°50'50.1"S	54°21'51.3"O	Latossolo vermelho
SO11	24°50'51.0"S	54°22'13.56"O	Latossolo vermelho
SO12	24°47'51.54"S	54°21'6.12"O	Nitossolo vermelho
SO13	24°47'29.22"S	54°21'7.02"O	Nitossolo vermelho
SO14	24°47'4.74"S	54°21'18.84"O	Nitossolo vermelho
SO15	24°47'1.8"S	54°21'54.6"O	Latossolo vermelho
SO16	24°47'9.48"S	54°21'56.52"O	Latossolo vermelho

*Classificação do 2º nível categórico – ordens, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (EMBRAPA, 2018)

FONTE: A autora (2019)

2.2.2.2 Amostragem dos sedimentos

Os pontos de amostragem dos sedimentos foram escolhidos de modo a circundar todo o RBSH, totalizando nove pontos, conforme Figura 2.2 e Tabela 2.2.

TABELA 2.2 - LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DOS SEDIMENTOS

(continua)

Pontos de amostragem	Latitude	Longitude	Descrição dos pontos de amostragem
SE1	24°50'56,76"S	54°21'16,92"W	Ambiente lântico, com presença de plantas aquáticas em todas as estações climáticas e de gramíneas no verão. Localizado na entrada do canal artificial que permite atravessar o RBSH (parte mais estreita) de barco quando o nível de água do reservatório não está baixo, é próximo ao atracadouro da Polícia Ambiental.
SE2	24°50'55,44"S	54°22'25,92"W	Ambiente lântico. Localizado na saída do braço do reservatório e entrada para o canal original do Rio Paraná.
SE3	24°50'35,04"S	54°22'31,20"W	Ambiente com turbulência média em comparação com os demais pontos. Localizado no canal original do Rio Paraná, sendo o ponto mais próximo do Porto Internacional e de um condomínio de casas. Nessa região no outono foram observadas extensas faixas de plantas aquáticas flutuantes que se desprenderam do entorno do RBSH.

(continuação)

Pontos de amostragem	Latitude	Longitude	Descrição dos pontos de amostragem
SE4	24°49'38,28"S	54°21'41,28"W	Está localizado entre uma pequena ilha e um braço de água do RBSH, o que faz com que seja um ambiente lântico apesar de estar na faixa do canal original do Rio Paraná. Apresentou quantidades expressivas de plantas aquáticas em todas as estações climáticas. Na estação seca (verão) foi possível observar restos de construções nesse local, que segundo informações repassadas por moradores era uma antiga olaria antes do represamento da água do reservatório.
SE5	24°48'16,68"S	54°22'4,20"W	Segundo ponto com maior turbulência em comparação com os demais pontos, e localizado no canal original do Rio Paraná. Nessa região no outono foram observadas extensas faixas de plantas aquáticas flutuantes que se desprenderam do entorno do RBSH.
SE6	24°47'3,36"S	54°22'1,50"W	Ponto com maior turbulência, localizado na porção mais distante do RBSH em relação a sua entrada. No verão foi observada a presença de fragmentos de rochas sedimentares.
SE7	24°47'29,46"S	54°21'3,48"W	Ambiente moderadamente lântico na entrada de dois braços de água do reservatório, recebendo influência do braço localizado no entorno do RBSH e do braço do Rio São Francisco Falso (região com lavouras e próxima ao antigo lixão). No verão apresentou quantidades significativas de mexilhões em estado de decomposição.
SE8	24°49'9,18"S	54°20'31,80"W	Ambiente lântico, localizado em frente ao atracadouro e balneário de Santa Helena. Apresentou grandes quantidades de macrófitas e no verão quantidades significativas de mexilhões em estado de decomposição.
SE9	24°50'10,44"S	54°20'45,90"W	Ambiente lântico, com presença de plantas aquáticas em todas as estações climáticas e no verão de gramíneas. Foi o local no qual foi observado o maior número de pescadores e de cevas para os peixes. Localizado entre o balneário (parte nova, formado por um represamento de água do reservatório), os fundos da UTFPR e de um conjunto pequeno de moradias e da entrada do canal artificial que permite atravessar o RBSH (parte mais estreita) de barco quando o nível de água do reservatório não está baixo, conectando com SE1.

FONTE: A autora (2019)

As amostras de sedimentos foram coletadas com o auxílio de uma draga de Eckman de aço inox e o acondicionamento das amostras foi idêntico aos solos conforme descrito no item 2.2.2.1.

A amostragem dos sedimentos foi realizada quatro vezes ao longo de 2019, uma em cada estação climática. A primeira coleta foi realizada no verão, no final de fevereiro, e foi nítido que o nível de água do reservatório estava mais baixo do que nas demais estações climáticas de 2019, sendo possível realizar a coleta por via terrestre devido uma distância da margem sem água de aproximadamente 200 m entre a mata e o reservatório.

A segunda coleta foi no outono, no início de junho, após um período de intensas precipitações pluviométricas que fizeram com que o nível de água do reservatório fosse o mais elevado dentre todas as estações climáticas, com a água do reservatório alcançando a mata, sendo necessário o auxílio de barco para a realização da coleta.

No inverno, a coleta foi realizada no início de setembro, e não foram perceptíveis mudanças no nível de água do reservatório, no entanto o diferencial dessa estação climática foi uma maior turbulência da água devido à ação dos ventos.

A quarta coleta (primavera) foi realizada no início de dezembro, e foi perceptível uma diminuição no nível de água do reservatório em relação às estações do inverno e outono, porém não tão acentuada quanto no verão. A terceira e a quarta coleta também foram realizadas com auxílio de barco.

A profundidade da coleta dos sedimentos variou em torno de 50 cm no verão e de 1 a 10 m entre os pontos de amostragem nas demais estações climáticas de 2019 no entorno do RBSH.

As observações realizadas nas coletas estão de acordo com os dados do nível de água dos reservatórios divulgados pela Agência Nacional de Águas - ANA (Tabela 2.3), no qual o verão foi a estação com o menor nível de água no reservatório de Itaipu em 2019 (ANA, 2020).

TABELA 2.3 - NÍVEL DE ÁGUA DO RESERVATÓRIO DE ITAIPU E MÉDIA DIÁRIA DE TEMPERATURA E PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 NO MUNICÍPIO DE SANTA HELENA

Estação climática	Nível de água do reservatório de Itaipu (m)*	Média diária de temperatura (°C)**	Média diária de precipitação pluviométrica (mm)**
Verão	216,5	25,4	4,0
Outono	220,3	21,6	5,7
Inverno	219,4	18,3	1,1
Primavera	217,3	24,8	3,9

*ANA, (2020) **Dados fornecidos pelo SIMEPAR (2020)

FONTE: A autora (2020)

Os dados de temperatura e precipitação pluviométrica do município de Santa Helena foram fornecidos pelo Sistema Meteorológico do Paraná – Simepar (Tabela 2.3). Esses dados mostram que o inverno foi a estação com a menor temperatura e precipitação pluviométrica em 2019 e o outono com a maior precipitação pluviométrica. O verão e a primavera foram as estações mais similares, com maiores temperaturas e precipitações pluviométricas intermediárias em relação as demais estações climáticas. Apesar do verão e da primavera não serem o período menos chuvoso no município de Santa Helena, foram os que apresentaram o menor nível de água do reservatório, o que pode ter ocorrido devido às menores precipitações pluviométricas em regiões do Rio Paraná a montante do RBSH ou até mesmo pela abertura das comportas da Usina Hidrelétrica de Itaipu.

2.2.3 Determinação dos parâmetros físicos e químicos da água, solos e sedimentos

Os parâmetros físicos e químicos da água (pH, temperatura e oxigênio dissolvido) foram determinados *in situ* nas coletas de sedimentos com o auxílio de uma sonda multiparâmetros (Hanna, modelo HI9829) mergulhada em uma profundidade de aproximadamente 30 cm da superfície da água do reservatório.

As amostras de solos e sedimentos foram secas em vidros de relógio em temperatura ambiente por aproximadamente 40 dias, homogeneizadas/desagregadas manualmente em almofariz de porcelana, passadas por peneira de aço inoxidável com abertura de malha de 2 mm e acondicionadas em frascos plásticos de polipropileno.

As propriedades físicas e químicas dos solos e sedimentos determinados nesta pesquisa seguiram as metodologias descritas pela EMBRAPA (2017). Os parâmetros pH, matéria orgânica, carbono orgânico, granulometria e fósforo disponível foram determinadas em amostras de solos e sedimentos, enquanto a acidez potencial, cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , e K^+), soma de bases trocáveis (S), CTC efetiva e total e o V% foram determinados apenas para as amostras de solo.

O pH foi determinado por potenciômetro na suspensão solo:líquido (água e CaCl_2 a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) na proporção 1:2,5 (m/v).

A matéria orgânica foi determinada por gravimetria, pela perda de massa da amostra em forno mufla a 550°C . O carbono orgânico foi determinado dividindo-se o valor de matéria orgânica pelo fator de Van Bemmelen (1,724, assumindo-se que 58% da matéria orgânica dos solos consistem em carbono orgânico) (PAVAN, et al. 1992).

A análise granulométrica (textura) foi realizada pelo método da pipeta, utilizando-se o NaOH como agente dispersante.

O fósforo disponível foi extraído com solução de Mehlich-1 (mistura de ácido clorídrico a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico a $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$). A determinação do fósforo disponível na forma do complexo de fosfomolibdico de cor azul, obtido pela redução do molibdato com ácido ascórbico, foi realizada por espectrometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), mediante medidas de absorbância em 660 nm empregando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

Nas amostras de solos a acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) foi extraída com uma solução de acetato de cálcio com pH 7, e posterior titulação alcalimétrica da solução.

Os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} foram extraídos com solução de KCl 1 mol L^{-1} e o K^+ com solução de Mehlich-1. O Al^{3+} foi determinado por titulação alcalimétrica na presença de azul de bromotimol, o Mg^{2+} e o Ca^{2+} por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) (comprimento de onda de 285,2 e de 422,7 nm e corrente de operação da lâmpada de 4,0 e 10,0 mA, para o Mg e o Ca, respectivamente), e o K^+ por fotometria de chama.

A partir dos dados gerados, foi calculada a CTC efetiva ($\text{S} + \text{Al}^{3+}$), a CTC total ($\text{S} + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) e o índice de saturação por bases (V%) ($100 \cdot \text{S} / \text{CTC total}$),

onde $S = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+$.

2.2.4 Análise Estatística

Os resultados foram avaliados por meio de estatística descritiva para caracterização das variáveis estudadas. A análise de componentes principais (ACP) foi utilizada para associar as variáveis e o coeficiente de correlação de Pearson para avaliar essas associações em um nível de confiança de 95%. As análises foram realizadas utilizando o *software* Statistica® 7.0.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Solos

2.3.1.1 Parâmetros físicos e químicos

No RBSH foi possível identificar três classes de solo: Latossolo Vermelho (LV), Nitossolo Vermelho (NV) e Gleissolo Háptico (GX), com predominância da primeira classe. Na Tabela 2.4 são apresentados os parâmetros físicos e químicos das amostras de solos do RBSH para sua caracterização.

O pH variou de ácido a neutro, com menores valores para as amostras de GX. Solos ácidos são comuns em regiões de clima tropical e subtropical, devido à precipitação pluviométrica elevada que contribui para a lixiviação dos íons alcalinos e a substituição por íons H^+ , favorecendo a solubilização, mobilização e lixiviação de metais do solo para outros compartimentos (BEDNÁŘOVÁ et al., 2016; PAYE et al., 2010; SCHOONOVER; CRIM, 2015; ZENERO et al., 2016). O pH aferido em $CaCl_2$ foi menor do que em água e é considerado um valor mais preciso, uma vez que em água é afetado por pequenas quantidades de sais presentes no solo (SCHOFIELD, 1947).

TABELA 2.4 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO) DOS SOLOS DO RBSH

Amostra	Classe do solo	pH		Mat. org. (%)	C org (%)	P (mg kg ⁻¹)	Granulometria (g kg ⁻¹)			H ⁺ + Al ³⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	CTC efetiva	CTC total	V (%)
		em CaCl ₂	em H ₂ O				Silte	Argila	Areia								
SO1	NV	4,6±0,2	5,3±0,1	10,2±0,7	5,9±0,5	2,8±0,7	282,0±13,5	527,8±8,5	190,2±5,0	5,8±0,1	0,2±0,1	1,9±0,1	1,1±0,1	0,2±0,1	3,40	8,99	35,85
SO2	NV	4,1±0,1	5,0±0,1	9,2±0,2	5,3±0,1	1,4±0,7	298,3±4,1	483,0±1,3	218,7±2,7	7,3±0,1	0,4±0,2	0,5±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1	1,66	8,62	14,74
SO3	GX	3,8±0,1	4,5±0,1	12,3±0,4	7,0±0,2	6,0±0,5	266,0±42,8	399,9±33,2	334,0±9,6	8,7±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	0,1±0,1	1,68	9,88	11,42
SO4	NV	4,8±0,1	5,4±0,1	10,0±0,05	5,8±0,1	1,9±0,5	290,3±13,4	507,0±9,7	202,7±3,7	4,9±0,1	0,2±0,1	0,9±0,3	1,1±0,3	0,7±0,1	2,84	7,51	35,11
SO5	LV	4,5±0,2	5,3±0,1	10,5±0,3	6,1±0,2	2,9±1,9	256,2±21,8	582,3±16,3	161,4±5,4	5,1±0,3	0,1±0,1	1,2±0,3	1,0±0,2	0,2±0,1	2,56	7,56	32,17
SO6	LV	4,8±0,1	5,6±0,2	11,6±0,2	6,7±0,1	5,8±1,2	251,9±20,3	572,8±8,0	175,3±12,3	4,6±0,2	0,1±0,1	1,3±0,1	1,0±0,2	0,2±0,1	2,65	7,05	35,37
SO7	LV	4,4±0,1	5,0±0,3	11,1±0,2	6,4±0,1	1,6±0,6	229,9±8,2	615,4±4,4	154,7±3,8	6,4±0,1	0,2±0,1	1,9±0,3	0,8±0,2	0,1±0,1	3,06	9,24	30,88
SO8	GX	3,6±0,1	4,3±0,4	7,3±0,1	4,2±0,1	4,9±0,5	522,9±5,1	180,8±3,5	296,3±1,7	8,5±0,1	0,6±0,1	0,3±0,1	0,1±0,1	0,1±0,1	1,11	8,99	5,48
SO9	LV	5,2±0,1	5,8±0,2	11,7±0,2	6,8±0,1	3,1±0,6	326,8±6,4	465,4±9,6	207,8±3,2	3,6±0,1	0,1±0,1	1,7±0,3	1,5±0,3	0,6±0,1	4,00	7,45	51,55
SO10	LV	5,0±0,1	6,0±0,1	9,8±0,4	5,7±0,2	2,7±0,2	220,2±3,3	575,0±4,8	204,8±1,5	4,6±0,1	0,1±0,1	1,4±0,1	0,9±0,1	0,7±0,1	2,91	7,44	37,75
SO11	LV	5,6±0,1	6,2±0,1	10,2±0,5	5,9±0,3	2,8±1,5	358,7±9,2	378,3±12,5	262,9±3,3	3,2±0,1	0,1±0,1	1,5±0,1	1,5±0,1	0,5±0,1	3,64	6,75	52,49
SO12	NV	5,6±0,1	6,3±0,1	10,9±0,3	6,3±0,2	2,6±0,5	406,4±12,1	387,7±6,1	206,0±18,2	3,4±0,1	0,1±0,1	1,6±0,1	1,3±0,1	0,6±0,1	3,63	6,96	50,68
SO13	NV	5,6±0,1	6,2±0,2	10,2±0,5	5,9±0,3	1,7±0,5	311,7±16,5	435,1±19,9	253,1±3,4	3,3±0,1	0,1±0,1	1,4±0,2	1,1±0,2	0,8±0,1	3,34	6,56	49,71
SO14	NV	6,1±0,1	6,6±0,1	10,0±0,3	5,8±0,2	1,3±0,6	325,7±10,4	430,4±0,1	243,9±10,3	2,6±0,1	0,1±0,1	1,1±0,1	1,2±0,1	0,7±0,1	3,19	5,61	54,16
SO15	LV	6,1±0,1	6,6±0,2	9,4±0,4	5,5±0,3	1,8±0,7	330,4±5,5	383,1±11,6	286,5±6,1	2,4±0,1	0,2±0,1	1,4±0,1	1,3±0,1	0,8±0,1	3,68	5,90	59,42
SO16	LV	5,2±0,1	5,7±0,2	10,1±0,1	5,8±0,1	1,4±0,1	305,0±8,1	474,0±2,3	221,0±5,7	5,1±0,1	0,2±0,1	1,2±0,1	0,6±0,1	0,5±0,1	2,48	7,44	31,08

n = 2 para granulometria e pH e n = 3 para os demais parâmetros

FONTE: A autora (2021)

Os teores de matéria orgânica e carbono orgânico apresentaram variação de 7,3 a 12,0% e de 4,2 a 7,0%, respectivamente. Esses teores podem ser considerados elevados quando comparados com os relatados por Martín et al. (2013) para solos com atividades agrícolas de uso extensivo. Tal fato é esperado, uma vez que esses parâmetros estão relacionados com a deposição de material orgânico nas camadas mais superficiais do solo, e o RBSH é todo coberto por mata apresentando pouca variação entre os pontos de amostragem.

A matéria orgânica é composta basicamente por substâncias húmicas, formadas pela degradação química e enzimática de restos de plantas e animais pela ação de micro-organismos, processo que pode contribuir para aumentar a acidez do solo devido à liberação de íons H_3O^+ (MEURER, 2006).

O fósforo é um nutriente essencial para a sobrevivência das plantas, com baixa disponibilidade natural em solos intemperizados e argilosos como os solos do RBSH (ALTHAUS et al., 2018), os quais apresentaram valores menores do que nos solos da BP3 (BOCARDI et al., 2018). Nesses casos, o fósforo orgânico proveniente da serrapilheira é mineralizado a fósforo inorgânico proporcionando o fósforo necessário para a manutenção da vegetação, fazendo com que o substrato mineral do solo não se envolva no equilíbrio existente (NOVAIS; SMYTH; BARROS, 1998).

A textura predominante nos solos do RBSH foi argilosa em 87,5% das amostras, e no restante foi muito argilosa e média representando cada uma 6,5% das amostras (EMBRAPA, 2018), sugerindo que a pedogênese local contribui para a formação de partículas menores. A predominância de argila no solo indica um alto nível de desenvolvimento pedogenético, ou seja, que o solo foi exposto a intenso processo de intemperização (SCHOONOVER; CRIM, 2015). Além disso, solos com partículas de tamanhos menores (argila) apresentam uma elevada superfície específica e conseqüentemente tendem a adsorver maiores teores de metais (DUONG; LEE, 2011).

A acidez potencial representa a fração de H^+ e Al^{3+} que pode ser solubilizada de acordo com o equilíbrio químico resultante das alterações do pH. É possível verificar que as amostras com menores valores de pH apresentaram maior acidez potencial e Al^{3+} trocável. Os maiores valores de acidez potencial e Al^{3+} trocável foram encontrados no GX, os quais são

considerados solos com baixa fertilidade para as plantas, não sendo utilizados para a agricultura.

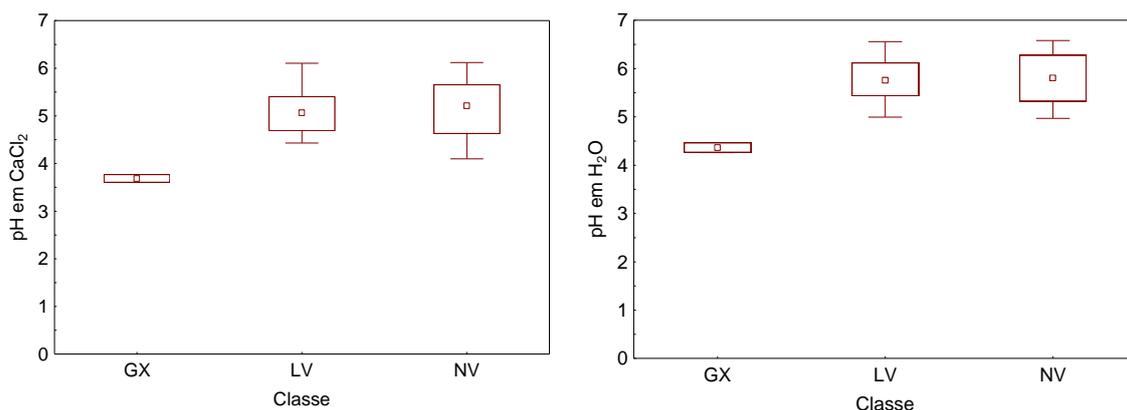
A CTC representa a habilidade dos solos em adsorver e liberar cátions, e conseqüentemente um importante parâmetro para avaliar a contaminação por metais (ASHRAF et al., 2012). Os valores da CTC total dos solos do RBSH estão abaixo dos valores dos solos da BP3 (BOCARDI et al., 2018), e podem estar relacionados com as cargas dependentes do pH, características de solos com grande quantidade de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (FONTES; DE CAMARGO; SPOSITO, 2001).

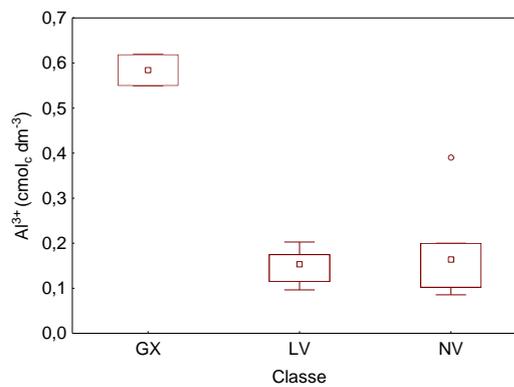
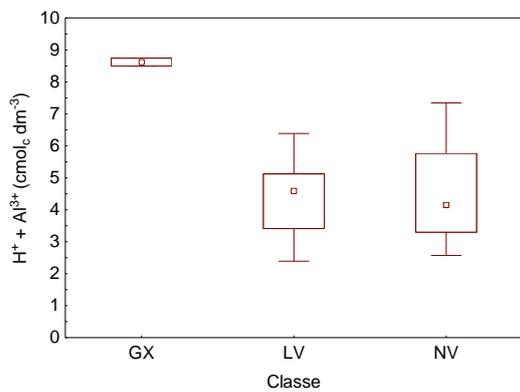
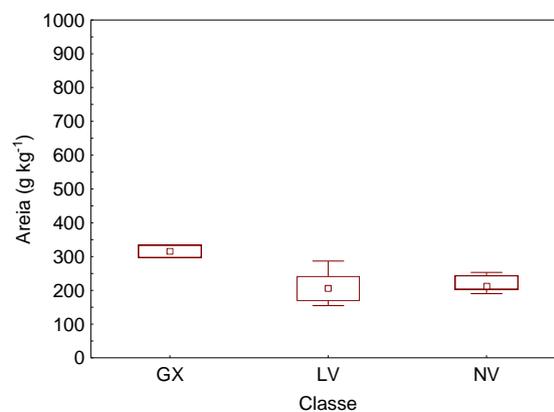
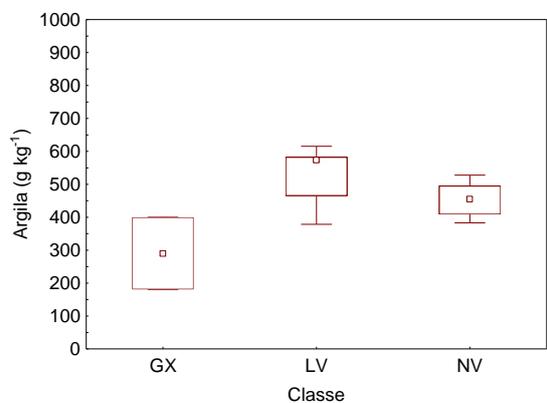
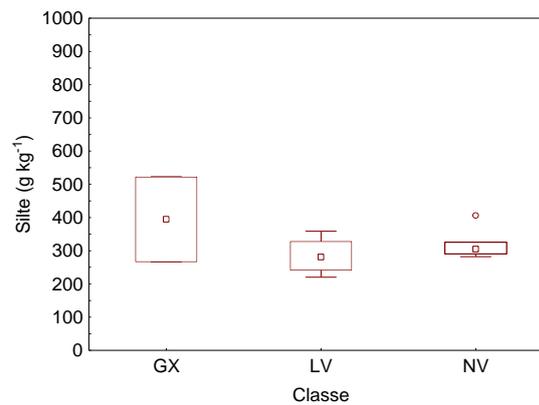
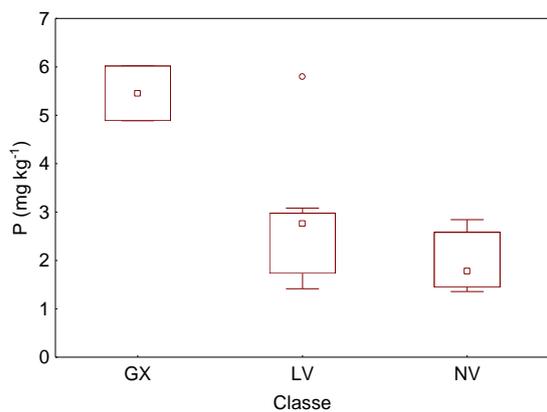
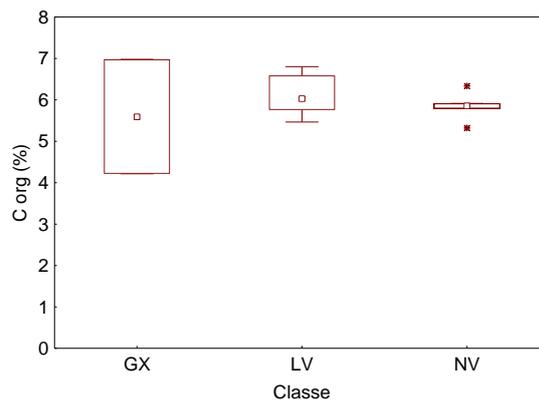
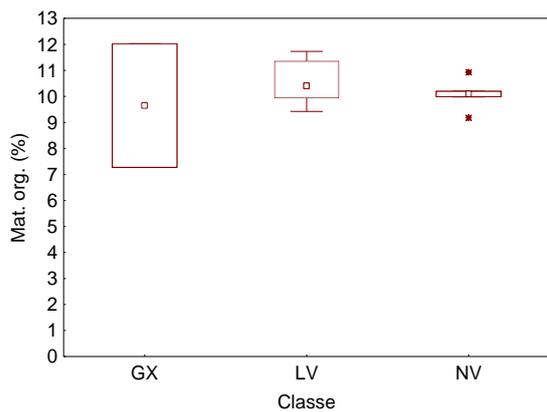
O V(%) foi menor que 50% para a maioria dos pontos de amostragem de solos, com exceção de SO9, SO11, SO12, SO14 e SO15, sugerindo que os solos do RBSH são distróficos, ou seja, apresentam baixa fertilidade natural (SILVA; ALMEIDA; ALMEIDA, 2013).

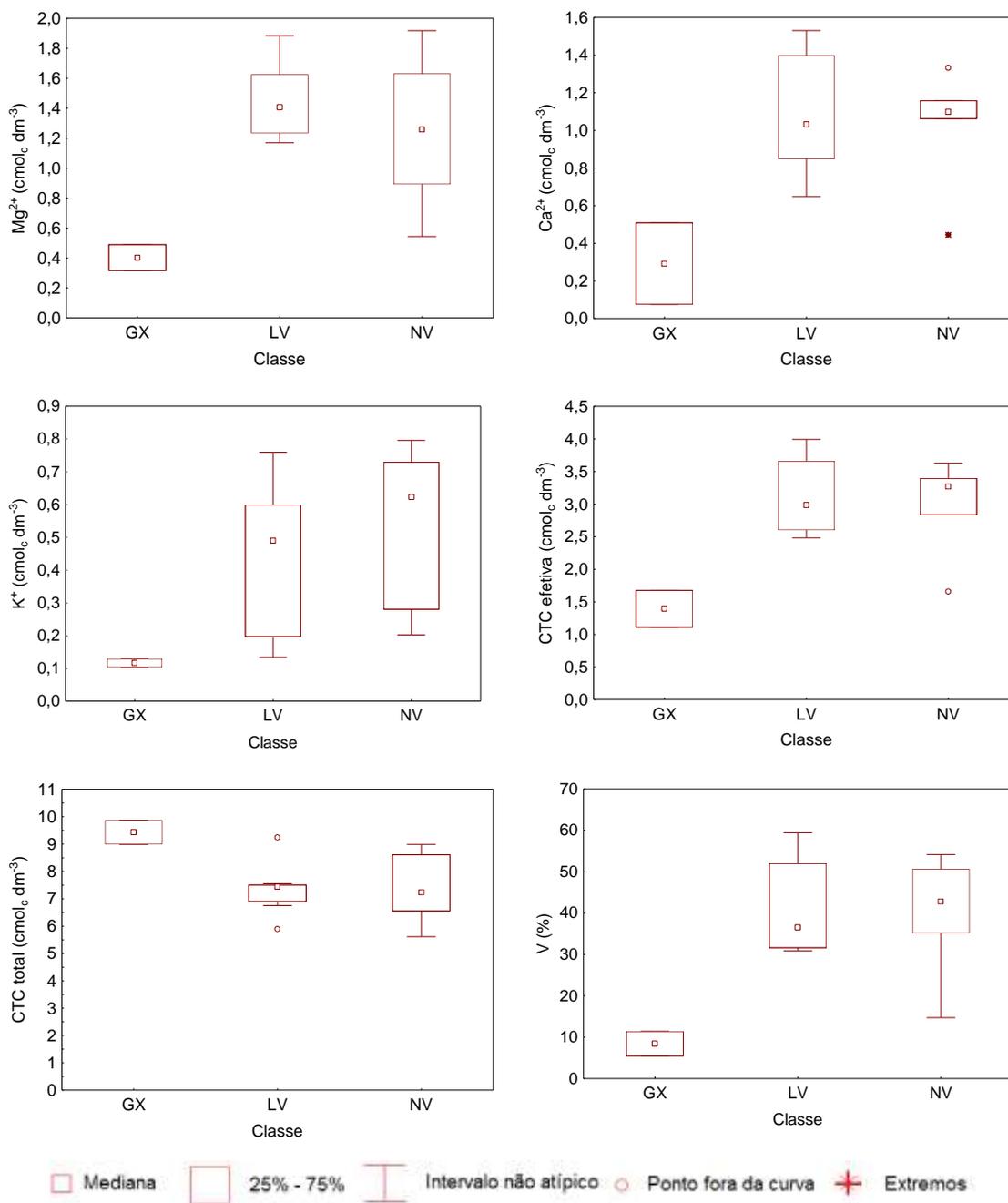
2.3.1.2 Parâmetros físicos e químicos por classe de solos

Para uma visão mais detalhada dos parâmetros físicos e químicos para cada classe de solos do RBSH foram elaborados diagramas do tipo *Box Plot* utilizando o *software* Statistica® 7.0 (Figura 2.4).

FIGURA 2.4 - DISTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS POR CLASSE DE SOLOS DO RBSH







FONTE: A autora (2021)

O LV e NV apresentaram maiores teores de argila em comparação ao GX. Tal resultado é compatível com as características dessas classes de solo: solos profundos, elevado estágio de intemperização e evoluídos como consequência do processo de transformação do material de origem. São solos com boa estrutura física e resistência a processos erosivos, portanto quando bem manejados ou sob vegetação nativa geram poucos sedimentos (EMBRAPA, 2018).

Ker (1997) relatou que os LV coletados em reservas legais foram

argilosos ou muito argilosos, e essa condição de textura é dada pela baixa concentração de quartzo no material de origem. A presença de argilas e óxidos contribui para maiores teores de metais nessas classes de solos (EMBRAPA, 2018; POLETO; MERTEN, 2013).

Os solos mais argilosos geralmente apresentam valores maiores de CTC, pois a argila possui carga negativa podendo reter os cátions (SCHOONOVER; CRIM, 2015). Porém, tal relação não foi observada nos solos do RBSH corroborando com Bocardi (2019), cujos resultados mostraram uma correlação negativa entre a argila e a CTC. Dependendo do tipo de mineral da argila (exemplo: tipo 1:1 como a caulinita ou argilas oxídicas) os valores de CTC podem ser baixos. A caulinita é o argilomineral mais encontrado nos solos brasileiros, formado por uma forte união de camadas de tetraedros de silício com camadas de octaedros de alumínio, por isso é inexpandível, resultando, em cargas elétricas neutras e conseqüentemente menor capacidade de reter cátions (POLETO; MERTEN, 2013). As argilas oxídicas são constituídas por elementos metálicos de ferro e alumínio e são comuns em regiões tropicais úmidas, onde o intemperismo é muito intenso, que faz com que a maioria da sílica seja removida dos minerais primários (JUO; FRANZLUEBBERS, 2003). Além disso, é uma característica de LV possuírem baixa CTC, geralmente menor que $13 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, devido aos baixos teores de minerais primários alteráveis (KER, 1997; PEREIRA et al., 2019).

O LV e NV apresentaram baixos teores de fósforo disponível, pois em solos intemperizados há o predomínio das formas não lábeis, compostos inorgânicos de fósforo ligados a fração mineral com alta energia e as formas orgânicas estabilizadas física e quimicamente. Bocardi (2019) verificou uma correlação negativa de fósforo com a fração argila, indicando que solos com predominância de tal fração têm menor disponibilidade de fósforo.

Os GX apresentaram maiores teores de acidez em relação às demais classes, e conseqüentemente maiores valores de CTC corroborando com os estudos de Fadigas et al. (2006). Tal resultado está relacionado com as condições de hidromorfismo, na qual ocorre a decomposição anaeróbica da matéria orgânica e formação de ácidos orgânicos, devido ao longo período que esses solos ficam alagados ou encharcados (PONNAMPERUMA, 1972). Além disso, esse ambiente propicia a redução e solubilização do Fe, resultando em

um solo com coloração acinzentada conforme foi observado em campo.

2.3.1.3 Análise estatística

A ACP foi utilizada para relacionar as variáveis (pH, matéria orgânica, argila, silte, areia, CTC total, V(%), acidez potencial, Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , P) com as amostras de solos do RBSH conforme Figura 2.5. As variáveis acidez potencial, Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ apresentar colinearidade com a CTC e o V(%), entretanto foram mantidas na ACP com o intuito de avaliar suas correlações com as demais variáveis. A soma dos componentes principais 1 e 2 da ACP explicou 77,33% dos dados analisados.

A componente principal 1 apresentou correlação positiva para a CTC total, acidez potencial, P, areia, silte e Al^{3+} (no eixo positivo de X). Apenas três amostras se concentraram no eixo positivo de X, sendo que duas foram de GX.

A componente principal 2 apresentou correlação negativa das variáveis V%, pH, K^+ , Al^{3+} , areia e silte. As amostras de LV e NV apresentaram comportamento similar, concentrando-se no eixo negativo de X, devido aos maiores teores de matéria orgânica, argila, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , pH e V(%). Entretanto, a maioria dos pontos de LV concentraram-se no eixo positivo de Y e negativo de X, devido aos maiores teores de argila, matéria orgânica, Ca^{2+} e Mg^{2+} , enquanto a maioria dos pontos de NV se concentraram no eixo negativo de X e Y, devido ao maior pH, V(%) e K^+ .

A análise estatística dos solos do RBSH apresentou correlações inversas entre o pH e Al^{3+} , e do V(%) com a acidez potencial e Al^{3+} , conforme a ACP da Figura 2.5 e os coeficientes de correlação de Pearson (Tabela 2.5), corroborando com Bocardi et al. (2018). Tal fato pode ser explicado, pois em condições de pH ácido, ocorre a liberação de Al^{3+} , devido a dissolução de minerais do solo que contém Al, como silicatos e óxidos.

O V(%) indica a porcentagem de cargas negativas dos colóides ocupados por cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) em relação aos cátions ácidos (H^+ + Al^{3+}). Logo, quanto maior o pH, menor a incidência de cátions ácidos e maior o valor de V(%) (RAIJ, 2010).

FIGURA 2.5 - ACP DAS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DOS SOLOS DO RBSH (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

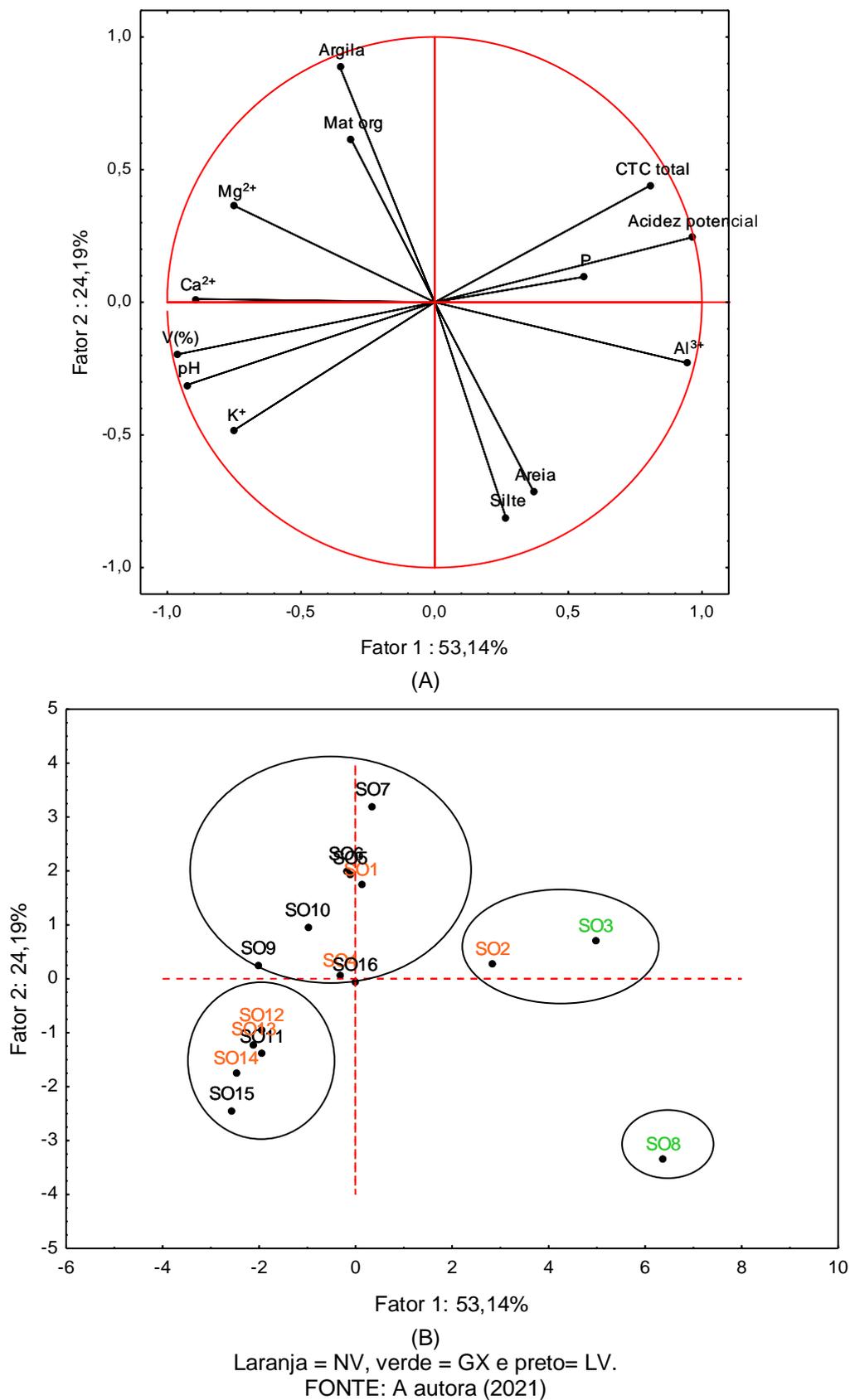


TABELA 2.5 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AS VARIÁVEIS DO SOLO

Variável	pH	Mat org	P	Silte	Argila	Areia	Acidez potencial	Al ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	V(%)	CTC total
pH	1,0000												
Mat org	0,1076	1,0000											
P	-0,5079	0,2384	1,0000										
Silte	-0,0382	-0,5882	0,1252	1,0000									
Argila	0,0626	0,5323	-0,2281	-0,9134	1,0000								
Areia	-0,0781	-0,2750	0,3051	0,4854	-0,7993	1,0000							
Acidez potencial	-0,9733	-0,1708	0,4753	0,0545	-0,1242	0,1862	1,0000						
Al ³⁺	-0,8020	-0,3528	0,5128	0,3972	-0,5426	0,5788	0,8495	1,0000					
Mg ²⁺	0,5711	0,4347	-0,3458	-0,3192	0,4752	-0,5493	-0,6066	-0,7915	1,0000				
Ca ²⁺	0,7899	0,4599	-0,2923	-0,1676	0,2359	-0,2592	-0,8670	-0,8159	0,7481	1,0000			
K ⁺	0,8281	-0,0298	-0,5790	0,0577	-0,0979	0,1252	-0,8123	-0,5668	0,2588	0,5958	1,0000		
V(%)	0,9519	0,2617	-0,4567	-0,0778	0,1248	-0,1532	-0,9747	-0,8321	0,7069	0,9224	0,7808	1,0000	
CTC total	-0,9182	0,0389	0,4162	-0,0805	0,0435	0,0255	0,9256	0,6770	-0,2881	-0,6566	-0,8090	-0,8337	1,0000

Correlações em negrito ($p < 0,05$)

FONTE: A autora (2021)

2.3.2 Água

2.3.2.1 Parâmetros químicos e físicos

A Tabela 2.6 apresenta os parâmetros físicos e químicos da água nos pontos de amostragem de sedimentos no entorno do RBSH nas estações climáticas de 2019.

Como era esperado, a temperatura da água foi maior no verão e primavera do que no outono e inverno. Os valores de pH e oxigênio dissolvido (OD) foram menores no verão do que nas demais estações climáticas. Tal fato pode estar relacionado com as maiores temperaturas que contribuem para uma menor solubilidade do oxigênio. Além disso, foi observado na coleta do verão uma grande quantidade de plantas aquáticas e mexilhões dourado em estado de decomposição na margem do RBSH devido ao baixo nível de água do reservatório. A decomposição da matéria orgânica é um processo que consome oxigênio dissolvido na água e pode formar ácidos orgânicos, diminuindo o pH da água.

No Brasil, os corpos hídricos de água doce são classificados pela Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA (2005) em quatro classes (1, 2, 3 e 4) de acordo com as condições e padrões da água e aos usos a que se destina.

A água no entorno do RBSH pode ser classificada como classe 1, em todos os pontos de amostragem do outono, inverno e primavera por apresentar valores de pH entre 6 e 9 e de OD superior a 6 mg L⁻¹. Tal classificação indica que a água pode ser destinada ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado, à proteção de comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem a proteção de película e à proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas (CONAMA, 2005).

TABELA 2.6 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DA ÁGUA NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019

Pontos de amostragem	Temperatura (°C)				pH				Oxigênio dissolvido (ppm)			
	Ver	Out	Inv	Prim	Ver	Out	Inv	Prim	Ver	Out	Inv	Prim
SE1	28,2	22,3	21,4	28,2	6,2	7,3	7,3	7,5	4,7	7,9	8,7	7,8
SE2	31,5	22,0	21,3	27,9	6,4	7,4	7,4	7,4	5,2	8,1	9,2	8,0
SE3	32,5	21,8	22,9	27,3	6,2	7,4	7,5	7,3	5,5	8,3	7,4	7,3
SE4	32,7	22,0	23,1	27,2	6,0	7,3	7,4	7,3	5,1	8,3	8,0	7,8
SE5	33,3	22,2	23,2	27,4	6,3	7,4	7,4	7,4	5,4	8,3	8,5	7,5
SE6	32,5	22,4	23,8	27,8	6,1	7,3	7,5	7,6	5,5	8,3	8,0	7,6
SE7	30,8	22,8	21,4	29,0	5,5	7,4	7,2	7,8	5,7	8,5	8,4	7,5
SE8	29,3	22,6	21,4	29,1	5,6	7,4	7,2	8,2	4,8	8,1	7,5	7,3
SE9	30,3	23,2	21,2	29,1	5,9	7,4	7,3	8,6	5,4	8,5	8,9	6,2
Média	31,2	22,4	22,2	28,1	6,0	7,4	7,3	7,7	5,2	8,3	8,3	7,4

*Ver = verão, Out = outono, Inv = inverno e Prim = primavera.

FONTE: A autora (2020)

No verão, a água do entorno do RBSH pode ser classificada como classe 2 nos pontos de SE2 a SE6 e como classe 3 em SE1, por apresentar pH entre 6 e 9 e OD superior a 5 mg L⁻¹ e 4 mg L⁻¹, respectivamente. Os demais pontos no verão, de SE7 a SE9, apresentaram valores de pH abaixo do permitido pela legislação nacional, demonstrando a necessidade de um monitoramento da água do entorno do RBSH.

As águas de classe 2 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto e à aquicultura e à atividade de pesca. As águas de classe 3 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais (CONAMA, 2005).

O OD é fundamental para a manutenção da vida aquática aeróbica, sendo necessários teores mínimos que variam de 2 mg L⁻¹ a 5 mg L⁻¹ dependendo da espécie, enquanto que para as espécies piscícolas são necessários teores mínimos de 4 mg L⁻¹ (BRASIL, 2014).

2.3.3 Sedimentos

2.3.3.1 Parâmetros químicos e físicos

As Tabelas 2.7 e 2.8 apresentam as características químicas e físicas dos sedimentos do entorno do RBSH nas estações climáticas de 2019.

TABELA 2.7 - PARÂMETROS QUÍMICOS (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO) DOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019

Pontos de amostragem		SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	SE8	SE9	Média
pH em H ₂ O	Ver	5,0±0,6	5,7±0,2	5,2±0,4	5,7±0,6	5,4±0,3	5,9±0,1	6,8±0,1	5,1±0,5	6,6±0,4	5,7±0,6
	Out	5,9±0,3	5,4±0,1	5,4±0,3	5,4±0,1	6,6±0,1	5,6±0,2	5,5±0,3	6,8±0,1	5,3±0,1	5,8±0,6
	Inv	5,2±0,2	5,2±0,1	6,2±0,1	5,3±0,1	6,5±0,1	6,9±0,1	6,9±0,1	6,1±0,1	6,3±0,1	6,1±0,7
	Prim	5,6±0,1	5,3±0,1	5,4±0,1	5,4±0,1	5,5±0,1	5,4±0,1	6,0±0,1	5,7±0,1	5,5±0,1	5,5±0,2
pH em CaCl ₂	Ver	4,5±0,4	4,9±0,1	4,3±0,1	5,5±0,4	4,8±0,1	5,3±0,1	6,4±0,1	4,5±0,3	6,2±0,4	5,1±0,7
	Out	5,4±0,3	5,0±0,1	4,9±0,1	4,9±0,1	6,0±0,1	4,9±0,1	4,9±0,1	6,5±0,1	4,8±0,1	5,3±0,6
	Inv	4,8±0,1	4,6±0,1	5,7±0,1	4,7±0,1	5,9±0,1	6,2±0,1	6,5±0,1	5,5±0,1	6,1±0,3	5,6±0,7
	Prim	5,0±0,1	4,7±0,0	4,7±0,1	4,7±0,1	5,0±0,1	5,0±0,1	5,4±0,1	5,1±0,1	4,9±0,1	5,0±0,2
Matéria orgânica (%)	Ver	15,1±0,1	7,9±0,9	9,3±0,4	12,6±0,5	8,6±0,8	10,9±4,1	6,5±0,03	9,8±0,5	8,4±1,0	9,9±2,6
	Out	9,9±0,2	14,6±0,1	10,4±0,3	11,4±0,1	5,9±0,3	8,2±0,2	11,0±0,4	13,2±0,1	6,3±0,1	10,1±2,9
	Inv	13,8±0,1	9,2±0,1	10,2±0,2	11,4±0,1	3,6±0,1	5,4±0,3	12,9±0,1	8,3±0,1	11,4±0,2	9,6±3,4
	Prim	9,4±0,5	11,2±0,1	10,1±0,1	10,5±0,1	9,9±0,1	9,2±0,1	11,5±0,1	10,0±0,1	6,2±0,1	9,8±1,5
Carbono orgânico (%)	Ver	8,7±0,1	4,6±0,5	5,4±0,2	7,3±0,3	5,0±0,5	6,3±2,4	3,8±0,02	5,7±0,3	4,9±0,6	5,7±1,5
	Out	5,7±0,1	8,4±0,1	6,0±0,2	6,6±0,1	3,4±0,2	4,7±0,1	6,4±0,2	7,6±0,1	3,7±0,1	5,8±1,7
	Inv	8,0±0,1	5,4±0,1	5,9±0,1	6,6±0,1	2,1±0,1	3,1±0,2	7,5±0,1	4,4±01	6,6±0,1	5,6±2,0
	Prim	5,4±0,3	6,5±0,1	5,9±0,1	6,1±0,1	5,7±0,1	5,3±0,01	6,6±0,1	5,8±0,1	3,6±0,1	5,7±0,9
Fósforo disponível (mg kg ⁻¹)	Ver	11,2±0,2	6,8±0,1	7,2±0,2	8,1±0,5	4,4±3,6	3,2±0,5	4,2±0,1	5,5±0,4	5,3±1,6	6,2±2,4
	Out	10,4±0,8	12,8±0,1	11,3±0,8	9,3±0,5	2,7±0,7	4,4±0,8	6,8±1,3	5,8±0,6	21,1±0,6	9,4±5,5
	Inv	11,6±0,8	9,3±0,4	10,3±0,6	10,6±0,4	2,1±0,3	2,9±0,2	3,4±0,6	6,7±0,9	10,5±0,7	7,5±3,8
	Prim	9,7±0,9	9,4±0,4	7,2±0,4	8,7±0,6	6,6±0,4	6,1±0,3	7,2±0,1	9,9±0,4	22,2±1,4	9,6±4,9

*Ver = verão, Out = outono, Inv = inverno e Prim = primavera. n = 2 para o pH e n = 3 para o fósforo disponível, matéria orgânica e carbono orgânico.

FONTE: A autora (2020)

A mobilidade dos metais é influenciada pelo pH, com menor disponibilidade na faixa de 6,5 a 7,0. Em pH mais baixo, a associação dos íons metálicos com o sedimento é menor devido maior competição com íons H^+ , Fe^{3+} e Al^{3+} por locais de sorção negativos nos sedimentos (SHAFIE; ARIS; HARIS, 2014; ZHANG et al., 2014). Em pH alto o mecanismo de adsorção é favorecido, e a mobilidade é reduzida devido a precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos (POBI et al., 2019).

O pH nos sedimentos do entorno do RBSH foi de neutro a levemente ácido, variando de 5,0 a 6,9 e de 4,3 a 6,5 quando determinado em água e em $CaCl_2$, respectivamente (Tabela 2.7). A primavera foi a estação climática com a menor média de pH, indicando que os metais podem ser facilmente disponibilizados para a coluna de água, enquanto o outono foi a estação com o valor mais próximo da neutralidade. O aumento da temperatura favorece a solubilidade das diversas substâncias químicas. A influência do pH e da temperatura pode ser observada na distribuição de substâncias dissolvidas em rios e lagos. A média de temperatura observada na primavera no reservatório de Itaipu foi de $28,1^{\circ}C$, enquanto no outono foi de $22,4^{\circ}C$, sugerindo a diferença de pH observada nos pontos em cada época do ano.

O pH nos sedimentos foi levemente maior do que nos solos do RBSH e menor do que nos sedimentos do balneário de Santa Helena (BELO; QUINÁIA; PLETSCHE, 2010; KALWA et al., 2012).

Os sedimentos são considerados de natureza orgânica, quando apresentam teores de matéria orgânica maiores do que 10%, e inorgânica ou mineral quando menor que 10% com predominância de sílica, argila e compostos como Ca, Fe, Mn e outros (ESTEVES, 2011). Os sedimentos do entorno do RBSH apresentaram teores de matéria orgânica de 3,6 a 15,1%, valores similares ao dos solos, com características orgânicas no verão em SE1, SE4 e SE6, no outono em SE2, SE3, SE4, SE7 e SE8, no inverno em SE1, SE3, SE4, SE7 e SE9 e na primavera em SE2, SE3, SE4 e SE7 (Tabela 2.7).

O conteúdo orgânico é proveniente principalmente da decomposição de macrófitas, especialmente no ponto SE4 que apresentou sedimentos dessa natureza em todas as estações climáticas. No ponto SE3 a matéria orgânica pode ser proveniente do transporte de grãos entre o Brasil e o Paraguai, devido

à proximidade ao Porto Internacional e em SE7 do escoamento superficial das lavouras e/ou da percolação dos resíduos domésticos provenientes do antigo lixão do município que podem ter atingido o Rio São Francisco Falso, e ter sido carregados para esse local de amostragem. Os pontos SE3 e SE7 não apresentaram sedimentos de natureza orgânica apenas no verão.

A matéria orgânica possui características ácidas que estão relacionadas com a quantidade de grupos carboxilas (COOH) e hidroxilas (OH) contribuindo com a acidez do sedimento, capacidade de adsorver, complexar e quelar íons metálicos. Dessa forma, os sedimentos com menores teores de matéria orgânica, tendem a reter uma menor quantidade de metais devido à menor capacidade de complexação (BRIGANTE; ESPÍNDOLA, 2003).

O outono foi a estação climática de 2019 com o maior teor médio de matéria orgânica, o que pode estar relacionado com o aumento do nível de água do reservatório que cobriu a vegetação e os mexilhões em estado de decomposição devido à ausência de água e a vegetação que cresceu na margem do RBSH no período de seca. Além disso, as precipitações pluviométricas podem ter contribuído para o carregamento de conteúdo orgânico para o reservatório devido o escoamento superficial, assim como ser oriundo de atividades antropogênicas como lançamentos de dejetos de animais, efluentes domésticos, transporte de grãos por navegação devido à proximidade ao Porto Internacional de Santa Helena e a presença de cevas utilizadas por pescadores, principalmente em SE9.

O carbono orgânico está relacionado com a matéria orgânica pela relação de Van Bemmelen, exibindo comportamento similar. A Resolução n° 454 da CONAMA (2012) estabelece parâmetros para o material dragado, definindo um valor de alerta de 10% para o carbono orgânico. No entorno do RBSH, todos os pontos de amostragem apresentaram teores abaixo da legislação brasileira, porém acima do balneário de Santa Helena (BELO; QUINÁIA; PLETSCHE, 2010). Alguns estudos têm mostrado que o carbono orgânico nos sedimentos têm uma correlação positiva com os metais, logo, quanto maior o carbono orgânico maior a capacidade de adsorver essas espécies (HASSAN et al., 2018).

O fósforo disponível oscilou de 2,1 a 22,2 mg kg⁻¹ (Tabela 2.7), com os maiores valores em SE9 no outono e na primavera, os quais foram mais do que

o dobro dos demais pontos de amostragem analisados, indicando uma maior tendência de ocorrer processos de eutrofização. Foi observada a presença de plantas aquáticas em alguns locais de coleta que podem indicar um desequilíbrio nos teores de fósforo no ecossistema aquático, além disso, a concentração do elemento nos sedimentos foi mais do que o dobro da encontrada nos solos do RBSH apontando uma possível influência de atividades antropogênicas. Entretanto, os valores de fósforo disponível no entorno do RBSH foram menores do que para o balneário de Santa Helena e o Porto Internacional (BELO; QUINÁIA; PLETSCHE, 2010; KALWA et al., 2012).

Os teores elevados de fósforo disponível em SE9, no outono e na primavera, em relação aos demais pontos de amostragem podem ser oriundos de esgotos domésticos, devido à ausência de sistema de coleta de esgoto nas moradias próximas ao local, podendo ocorrer à lixiviação dos resíduos das fossas sépticas para o reservatório em períodos chuvosos.

Segundo Markou et al. (2007), o vento pode influenciar na liberação de fósforo do sedimento para a coluna de água em corpos aquáticos rasos, como reservatórios, devido ao movimento da água. No entorno do RBSH, os pontos de SE5 a SE7 foram os que apresentaram maior movimentação da água no período do inverno, justificando os menores valores de fósforo disponível nesse período com um ligeiro aumento na concentração dos elementos na estação climática posterior.

O tamanho do grão é a propriedade essencial dos sedimentos que afeta o comportamento físico e químico em termos de remobilização, erosão, sedimentação, capacidade de adsorção e distribuição de metais (DEVESA-REY; DÍAZ-FIERROS; BARRAL, 2011). A textura dos sedimentos do entorno do RBSH foi argilosa, média e muito argilosa em 55,5%, 38,9% e 5,6% dos pontos analisados, respectivamente (EMBRAPA, 2018) (Tabela 2.8). Devido à predominância de frações mais finas nos sedimentos do RBSH é esperado um acúmulo de metais em razão de uma maior área superficial específica das partículas, e conseqüentemente capacidade de adsorção (GOPAL et al., 2020; JAFARABADI et al., 2021; SODRZEIESKI et al., 2019; ZHANG et al., 2014).

Segundo Porto Filho (1996) os depósitos de um ambiente são reflexos de condições climáticas e ambientais. Nos ambientes aquáticos fatores físicos, como intensidade e velocidade das correntes acompanhadas com a

profundidade da coluna de água podem contribuir com a composição granulométrica (FROEHNER; MARTINS, 2008). Dessa forma, no entorno do RBSH as alterações das frações granulométricas dos sedimentos com as mudanças das estações climáticas (com exceção de SE3 e SE9 que não apresentaram alterações) podem ter sido ocasionadas pela dinâmica do nível de água no reservatório, movimentação da água devido à ação dos ventos e precipitações pluviométricas que podem ter contribuído para o carreamento de partículas.

TABELA 2.8 - TEXTURA (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO) DOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 (g kg⁻¹)

Pontos de amostragem		SE1	SE2	SE3	SE4	SE5	SE6	SE7	SE8	SE9	Média
Silte		389,1±19,7	246,3±14,2	311,9±31,2	262,7±19,5	182,9±12,0	187,1±5,3	185,5±15,5	305,7±30,1	272,1±11,7	260,4±69,5
Argila	Ver	327,9±34,4	258,3±11,5	519,4±28,5	291,0±6,8	492,4±12,0	463,5±10,7	197,2±18,4	499,6±25,4	317,7±8,2	374,1±120,3
Areia		283,0±14,7	495,4±2,8	168,7±2,6	446,3±26,4	324,7±0,1	349,3±16,0	617,3±33,9	194,7±4,7	410,2±19,9	365,5±143,8
Silte		366,7±9,4	192,7±22,0	401,1±16,4	432,9±8,9	143,9±16,2	321,1±4,4	381,7±5,1	221,7±11,7	445,1±17,1	323,0±110,5
Argila	Out	317,2±12,0	368,6±25,2	424,3±6,4	443,3±10,8	372,0±12,9	538,0±4,4	473,0±6,7	341,6±23,4	152,5±0,4	381,1±110,7
Areia		316,1±2,5	438,6±3,3	174,6±10,0	123,8±1,9	484,1±29,1	140,9±8,8	145,3±11,8	436,7±35,0	402,4±17,5	295,8±149,3
Silte		394,9±1,0	306,4±4,0	268,8±10,7	322,0±11,9	58,4±9,3	124,2±1,0	341,4±8,2	224,1±4,5	317,0±9,4	256,4±111,9
Argila	Inv	329,0±9,1	417,5±12,4	584,5±7,3	567,5±12,6	138,0±2,0	109,3±20,5	502,9±4,3	325,2±10,5	344,9±6,4	368,8±169,9
Areia		276,1±10,1	276,1±16,3	146,7±3,3	110,5±1,4	803,7±11,3	766,5±19,5	155,7±3,8	450,6±6,0	338,0±15,8	369,3±258,2
Silte		403,8±7,6	263,3±1,4	317,4±3,3	317,3±20,4	319,2±10,4	309,7±12,7	395,8±3,7	236,3±4,6	429,8±25,1	332,5±65,0
Argila	Prim	393,7±17,5	554,1±4,2	594,0±2,2	591,4±14,2	600,5±8,3	551,3±21,9	473,1±0,7	610,5±4,9	141,8±19,4	501,1±152,2
Areia		202,5±9,9	182,6±2,8	88,6±1,0	91,3±6,1	80,3±2,0	139,0±9,2	131,1±3,0	153,2±9,5	428,3±5,8	166,3±106,9

*Ver = verão, Out = outono, Inv = inverno e Prim = primavera. n = 3

FONTE: A autora (2020)

2.3.3.2 Análise estatística

A ACP foi utilizada para relacionar as variáveis (pH, matéria orgânica, fósforo disponível, argila, silte e areia) das amostras de sedimentos do entorno do RBSH nas estações climáticas de 2019 conforme Figura 2.6. As variáveis, nível de água do reservatório e precipitação pluviométrica diária foram excluídas da ACP, pois não foram significativas. A soma dos componentes principais 1 e 2 da ACP explicou 77,19% dos dados analisados e separou as amostras em três grupos.

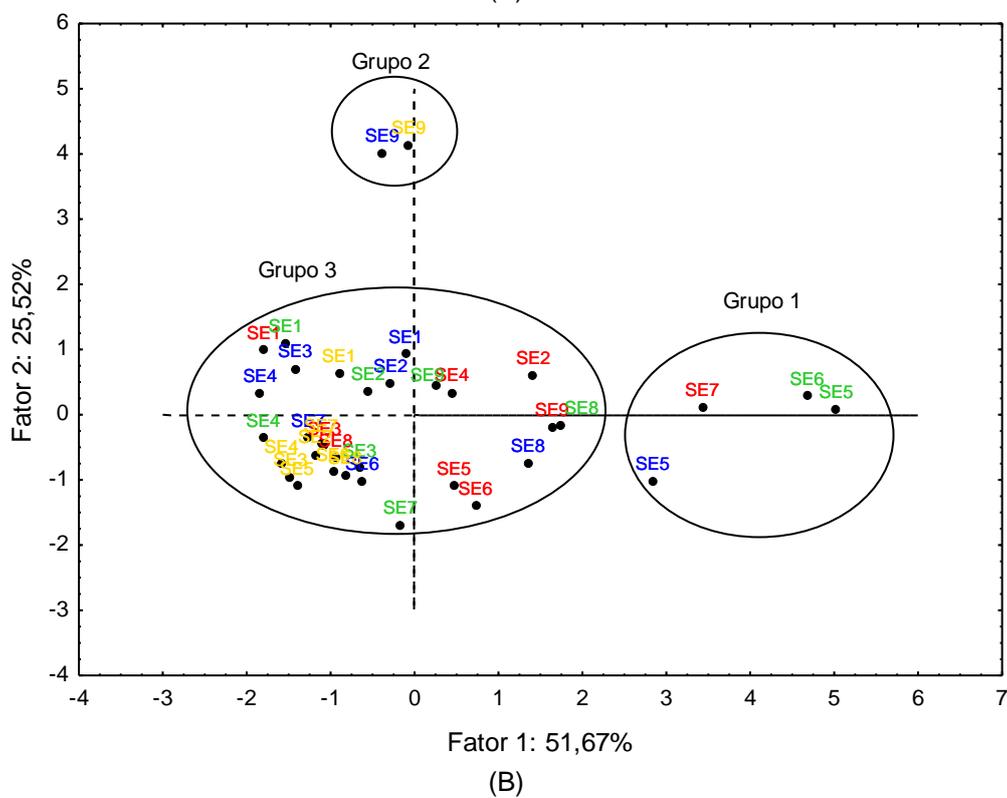
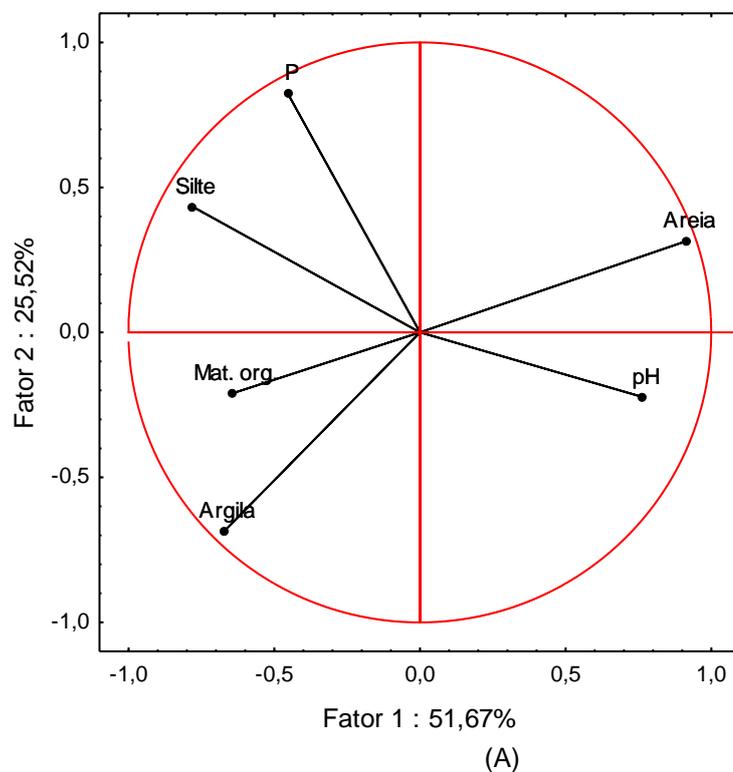
A componente principal 1 apresentou correlação positiva com o pH e a areia, com a predominância de quatro pontos de amostragem que ficaram distantes dos demais no eixo positivo de X, SE7 no verão, SE5 no outono e SE5 e SE6 no inverno, que formaram o grupo 1 caracterizado por maior acidez e teor de areia (Figura 2.6).

A componente principal 2 apresentou correlação positiva com o fósforo disponível e o silte, e negativa com a matéria orgânica e a argila, sendo que o ponto SE9 no outono e primavera ficou no eixo positivo de y, mais distante dos demais pontos, devido aos maiores teores de fósforo (Figura 2.6), formando o grupo 2.

A matéria orgânica apresentou correlação de Pearson positiva com a argila e silte (Tabela 2.9). A maioria dos pontos de amostragem dos sedimentos nas estações climáticas ficaram localizados na figura de autovetores próximos a esses parâmetros químicos e físicos, indicando que possuem uma maior tendência de acumular metais.

O nível de água do reservatório e a precipitação pluviométrica não apresentaram correlações significativas com os parâmetros físicos e químicos dos sedimentos pela correlação de Pearson (Tabela 2.9).

FIGURA 2.6 - ACP DAS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM



Vermelho = verão, azul = outono, verde = inverno e amarelo = primavera

FONTE: A autora (2021)

TABELA 2.9 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AS VARIÁVEIS DOS SEDIMENTOS

Variável	Nível de água	Precipitação pluviométrica	pH	Matéria orgânica	Fósforo disponível	Areia	Argila	Silte
Nível de água	1,0000							
Precipitação pluviométrica	0,0434	1,0000						
pH	0,1968	-0,2357	1,0000					
Matéria orgânica	0,0099	0,0694	-0,3140	1,0000				
Fósforo disponível	0,1437	0,1415	-0,4772	0,1354	1,0000			
Areia	0,0724	-0,1666	0,5634	-0,5156	-0,1606	1,0000		
Argila	-0,1444	0,0637	-0,3818	0,4246	-0,2013	-0,8696	1,0000	
Silte	0,0690	0,2526	-0,5300	0,3704	0,6285	-0,6433	0,1837	1,0000

Correlações em negrito ($p < 0,05$)

FONTE: A autora (2021)

2.4 CONCLUSÕES

A composição dos solos e sedimentos do RBSH é influenciada pelo material de origem, formado por rochas ígneas básicas como basalto. As classes de solos se diferiram entre si, a partir dos parâmetros físicos e químicos analisados. O LV e NV apresentaram similaridade nos valores dos parâmetros, no entanto formaram grupos distintos na análise estatística, sendo que a maioria dos pontos de LV foram relacionados com a argila, matéria orgânica, Ca^{2+} e Mg^{2+} , e o NV com o pH, V(%) e K^+ . As duas amostras de GX se diferiram entre si, sendo que uma formou um grupo relacionado com a argila, silte e Al^{3+} e outra formou outro grupo juntamente com uma amostra de NV, relacionadas com CTC, acidez potencial e P disponível.

Os sedimentos apresentaram características similares aos solos, com exceção para o fósforo disponível, e não houve na ACP uma separação dos pontos de amostragem em razão das características químicas e físicas em relação às estações climáticas.

Tanto nos solos quanto nos sedimentos os parâmetros físicos e químicos apresentaram interações entre si, como pH com V(%), argila com matéria orgânica, pH com Al^{3+} e V(%) com acidez potencial e Al^{3+} , que poderão ser correlacionadas com a dinâmica dos metais, influenciando na sua mobilidade, retenção e biodisponibilidade.

REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 1º ed. London: Blackie Academic & Professional, 1994.
- ALTHAUS, D.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M. J.; SILVA, K. J. da; BISSANI, C. A.; FELISBERTO, R. Natural fertility and metals contents in soils of Rio Grande do Sul (Brazil). **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 42, p. 1–15, 2018.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Bacia do Rio Paraná: Reservatórios**. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/sar/sin/b_parana/#>. Acesso em: 24 fev. 2020.
- ANDRADE, H.; SOUZA, J. J. de. **Solos : origem, componentes e organização**. Lavras-MG: ESAL, 1986.
- ASHRAF, M. A.; MAAH, M. J.; YUSOFF, I.; GHARARIBREZA, M. Speciation of heavy metals in the surface waters of a former tin mining catchment. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 24, n. 1, p. 1–12, 2012.
- BEDNÁŘOVÁ, Z.; KALINA, J.; HÁJEK, O.; SÁNKA, M.; KOMPRDOVÁ, K. Spatial distribution and risk assessment of metals in agricultural soils. **Geoderma**, v. 284, p. 113–121, 2016.
- BELO, A.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCH, A. L. Avaliação da concentração de metais em sedimentos do superficiais das praias do Lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 79–82, 2010.
- BOCARDI, J. M. B.; PLETSCH, A. L.; ROCHA, A. S. da; QUINÁIA, S. P. Physical and chemical reference parameters in soils of forest conservation units of the Paraná Basin 3, Brazil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 11, n. 1, p. 099–113, 2018.
- BOCARDI, J. M. B. **Valores de referência de qualidade de metais, macroelementos e radionuclídeos em solos do oeste do Paraná**. 106 p. Tese (Doutorado em Química Aplicada) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2019.
- BOCARDI, J. M. B., PLETSCH, A. L.; MELO, V. F.; QUINÁIA, S. P. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217, 2020.
- BOLUDA, R.; ROCA-PÉREZ, L.; MARIMÓN, L. Soil plate bioassay: An effective method to determine ecotoxicological risks. **Chemosphere**, v. 84, n. 1, p. 1–8, 2011.
- BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE - FUNASA. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que**

trabalham em ETAS. Brasília - DF: FUNASA, 2014.

BRASIL. Decreto nº 4.340, de 22 de agosto de 2002. Regulamenta artigos da Lei no 9.985, de 18 de julho de 2000, que dispõe sobre o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza - SNUC, e dá outras providências.

Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Seção 1, p. 9, 23 ago. 2002. Disponível em:

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4340.htm Acesso em: 25 jan. 2021.

BRIGANTE, J.; ESPÍNDOLA, E. L. G. **Limnologia fluvial**. São Carlos: RiMa, 2003.

CAVIGLIONE, J. H.; KIIHL, L. R. B.; CARAMORI, P. H.; OLIVEIRA, D. **Cartas climáticas do Paraná**. Londrina : IAPAR, 2000.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 18 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Diário Oficial da República Federativa do Brasil, nº53, p. 58, 18 mar. 2005.

Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> Acesso em: 25 jan. 2021.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 08 nov. 2012, Seção 1, p. 66. Disponível em:

<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acesso em: 07 jan. 2021.

DAL CORTIVO, N. S. **Quantificação de íons metálicos nas frações TFSA, areia, silte e argila de solos no entorno do Parque Nacional do Iguaçu - PR**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

DESAULES, A. Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 120–131, 2012.

DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River , NW Spain). **Environ. Monit. Assess.**, v. 179, p. 371–388, 2011.

DUONG, T. T. T.; LEE, B. K. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 554–562, 2011.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 3º ed. Brasília:

EMBRAPA, 2017.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de classificação de solos**. 5° ed. Brasília - DF: EMBRAPA, 2018.

ESTEVEES, F. de A. **Fundamentos de limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FADIGAS, F. D. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Proposition of reference values for natural concentration of heavy metals in Brazilian soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 699–705, 2006.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; ANJOS, L. H. C. dos; MAZUR, N. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region. **Scientia Agrícola**, v. 67, n. 1, p. 53–59, 2010.

FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S. de; BRAZ, A. M. de S.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453–463, 2018.

FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; DE SOUZA, M. D. **Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental : Solo, Água e Sedimentos**. 1° ed. Jaguariúna: EMBRAPA, 2006.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. de; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 3, p. 627–646, 2001.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigui na região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020–2026, 2008.

GOPAL, V.; KRISHNAMURTHY, R. R.; KIRAN, D. R. S.; MAGESH, N. S.; JAYAPRAKASH, M. Trace metal contamination in the marine sediments off Point Calimere, Southeast coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 161, 2020.

HASSAN, H. M.; CASTILLO, A. B.; YIGITERHAN, O.; ELOBAID, E. A.; AL-OBAIDLY, A.; AL-ANSARI, E.; OBBARD, J. P. Baseline concentrations and distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface sediments from the Qatar marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 126, p. 58–62, 2018.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Manual Técnico de Vegetação Brasileira**. 2012. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv63011.pdf>>. Acesso em: 29 nov. 2020.

ITAIPU. Disponível em: <<https://www.itaipu.gov.br/>>. Acesso em: 2 jun. 2019.

JAFARABADI, A. R.; RAUDONYTE-SVIRBUTAVICIENE, E.; TOOSI, A. S.; BAKHTIARI, A. R. Positive matrix factorization receptor model and dynamics in fingerprinting of potentially toxic metals in coastal ecosystem sediments at a large scale (Persian Gulf, Iran). **Water Research**, v. 188, 2021.

JENNY, H. **Factors of Soil Formation: a system of quantitative pedology**. New York: McGraw-Hill, 1941.

JUO, A. S. R.; FRANZLUEBBERS, K. **Tropical Soils: Properties and Management for Sustainable Agriculture Oxford University Press**. New York: [s.n.].

KALWA, M.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCH, A. L.; TECHY, L.; FELSNER, M, L. Fractionation and potential toxic risk of metals from superficial sediment in Itaipu Lake-boundary between Brazil and Paraguay. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 63, n. 1, p. 12–22, 2012.

KER, J. C. Latossolos Do Brasil: Uma Revisão. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1997.

KLIVER, S. M.; PAVAN, J. J.; GONÇALVES, M.; LONGO, E. S.; DEMENIGHI, E.; SEM, S.; GONÇALES, B. da S. **Plano de Manejo – Área de Relevante Interesse Ecológico – Santa Helena. Revisão 2010**. Disponível em: <<http://santahelena.pr.gov.br/paginasmenudir.php?id=104&setor=4>>. Acesso em: 25 mai. 2019.

MARKOU, D. A.; SYLAIOS, G. K.; TSIHRINTZIS, V. A.; GIKAS, G. D.; HARALAMBIDOU, K. Water quality of Vistonis Lagoon, Northern Greece: seasonal variation and impact of bottom sediments. **Desalination**, v. 210, n. 1–3, p. 83–97, 2007.

MARTÍN, J. A. R.; RAMOS-MIRA, J. J.; BOLUDA, R.; GIL, Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). **Geoderma**, v. 200–201, p. 180–188, 2013.

MATOS, A. T. de; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M. da; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v. 111, n. 3, p. 429–435, 2001.

MAZHARI, S. A.; ATTAR, R. S.; HAGHIGHI, F. Heavy metals concentration and availability of different soils in Sabzevar area, NE of Iran. **Journal of African Earth Sciences**, v. 134, p. 106–112, 2017.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; BARROS, N. F. A natureza não tem palito de

fósforo! Queima rápida ou mineralização lenta (nem sempre tão lenta) de resíduos florestais? **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira da Ciência do Solo**, v. 23, n. 3, p. 22–29, 1998.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de Análise Química de Solo e Controle de Qualidade**. Londrina: IAPAR, 1992.

PAVANELLI, L. da C. **Diagnóstico ambiental das áreas susceptíveis a contaminação por metais no polo industrial de fundição em Loanda, Paraná**. 137f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PAYE, H. de S.; MELLO, J. W. V. de; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B. de; FRANÇA, M. M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 2041–2051, 2010.

PAYE, H. de S.; MELLO, J. W. V. de; MELO, S. B. de. Métodos de Análise Multivariada no Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade para Elementos-Traço em Solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 3, p. 1031–1041, 2012.

PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. dos; PINHEIRO JUNIOR, C. R.; PINTO, L. A. da S. R.; SILVA NETO, E. C. da; FONTANA, A. Formação e caracterização de solos. In: TULLIO, L. (Ed.). **Formação, Classificação e Cartografia dos Solos**. Ponta Grossa - PR: ATHENA, p. 1–20, 2019.

POBI, K. K.; SATPATI, S.; DUTTA, S.; NAYEK, S.; SAHA, R. N.; GUPTA, S. Sources evaluation and ecological risk assessment of heavy metals accumulated within a natural stream of Durgapur industrial zone, India, by using multivariate analysis and pollution indices. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 1–16, 2019.

POLETO, C.; MERTEN, G. H. **Qualidade dos sedimentos**. 2º ed. Porto Alegre: ABRH, 2013.

PONNAMPERUMA, F. N. The chemical of submerged soils. **Advances in Agronomy**, v. 24, p. 29–96, 1972.

PORTO FILHO, E. **A geomorfologia e o manejo do ecossistema**. Florianópolis: Geosul, 1996.

QIU, C.; MAJS, F.; DOUGLAS, T. A.; SCHMIDT, M.; TRAINOR, T. P. In situ structural study of Sb (V) adsorption on hematite (1102) using X-ray Surface Scattering. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 19, p. 11161–11168, 2018.

RAIJ, B. VAN. Fertilidade do solo no Brasil – contribuições do Instituto

Agrônomo de Campinas. **Informações agronômicas**, n. 19, p. 1–13, 2010.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 7, p. 1289–1303, 2000.

SCHOFIELD, R. K. **A ratio law governing the equilibrium of cations in the soil solution**. International Congress of Pure and Applied Chemistry Proceedings. **Anais...1947**

SCHOONOVER, J. E.; CRIM, J. F. An introduction to soil concepts and the role of soils in watershed management. **Journal of Contemporary Water Research & Education**, v. 154, n. 1, p. 21–47, 2015.

SHAFIE, N. A.; ARIS, A. Z.; HARIS, H. Geoaccumulation and distribution of heavy metals in the urban river sediment. **International Journal of Sediment Research**, v. 29, n. 3, p. 368–377, 2014.

SILVA, L. C. da; ALMEIDA, J. C. R. de; ALMEIDA, A. A. da S. Ocorrência de chumbo e zinco nos solos e plantas às margens de uma rodovia de tráfego veicular intenso. **Revista Ambiente e Agua**, v. 8, p. 50–59, 2013.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Nickel adsorption by variable charge soils: Effect of pH and ionic strength. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 1, p. 207–220, 2011.

SODRZEIESKI, P. A.; ANDRADE, L. C. de; TIECHER, T.; CAMARGO, F. A. de O. Physico-chemical variability and heavy metal pollution of surface sediment in a non-channeled section of Dilúvio Stream (Southern Brazil) and the influence of channeled section in sediment pollution. **Revista Ambiente e Agua**, v. 14, n. 1, 2019.

SOUZA, M. L. P.; ANDREOLI, C. V.; AMARAL, M. B. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. **Revista Sanare**, v. 5, n. 5, p. 68–75, 1996.

ZENERO, M. D. O.; SILVA, L. F. S. da; CASTILHO, C. de P.; VIDAL, A.; GRIMALDI, M.; COOPER, M. Characterization and classification of soils under forest and pasture in an Agroextractivist project in Eastern Amazonia. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 40, p. 1–17, 2016.

ZHANG, C.; YU, Z.; ZENG, G.; JIANG, M.; YANG, Z.; CUI, F. ZHU, M.; SHEN, L.; HU, L. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, v. 73, p. 270–281, 2014.

CAPÍTULO 3 - TEORES DE METAIS NOS SOLOS DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA

RESUMO

Os solos apresentam teores naturais de metais que dependem do material de origem e dos processos de formação dos solos, sendo importante a utilização de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) locais ou a determinação de metais em áreas sem ou com pouca influência humana para avaliar os efeitos das atividades antropogênicas em um determinado local. O objetivo desse estudo foi avaliar os teores de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn em três classes de solos do RBSH e comparar com os valores de VRQ local e de outras regiões, para verificar se há contaminação por metais nessa área e contribuir com dados para posteriormente comparar com os sedimentos do seu entorno. A extração dos metais nos solos foi baseada no método USEPA 3050B e a quantificação foi realizada por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS). Os teores de metais do RBSH foram similares aos valores de VRQ local e de solos de origem basáltica de outras regiões brasileiras, com exceção para o Pb, indicando uma possível contaminação por deposição atmosférica ou oriunda de antes da criação da UC. O LV e NV foram as classes que apresentaram maiores teores de metais devido ao menor pH, e maior teor de argila e matéria orgânica. Os metais Pb e Cr se correlacionaram positivamente, assim como o Cu, Zn e Fe.

Palavras-chave: Solos, Metais, Valor de Referência de Qualidade.

ABSTRACT

The soils have natural levels of metals that depend on the source material and the formation processes of the soils, being important the use of local quality reference values (QRV) or the determination of metals in areas without or with little human influence to evaluate the effects of anthropogenic activities in a particular location. The objective of this study was to evaluate the contents of Cd, Cr, Cu, Fe, Pb and Zn in three classes of soils of the RBSH and to compare with the values of local QRV and of other regions, to verify if there is contamination by metals in this area and contribute data to later compare it with the sediments around it. The extraction of metals from soils was based on the USEPA 3050B method and quantification was performed by flame atomic absorption spectrometry (F AAS). The metal contents of the RBSH were similar to the values of local QRV and of soils of basaltic origin from other Brazilian regions, except for Pb, indicating a possible contamination by atmospheric or deposition originating before the creation of the UC. LV and NV were the classes that presented the highest levels of metals due to lower pH, and higher clay and organic matter contents. The metals Pb and Cr correlated positively, as well as Cu, Zn and Fe.

Keywords: Soils, Metals, Quality Reference Values.

3.1 INTRODUÇÃO

Os solos desempenham um importante papel no ciclo dos elementos químicos, funcionando como amortecedor, filtro, acumulador e sistema transformador, suportando a inter-relação entre os ambientes bióticos e abióticos (KABATA-PENDIAS, 1993).

Os metais nos solos são provenientes de três formas de ocorrência. Na litogênica os metais são oriundos de fontes geológicas (material de origem); na pedogênica os metais são advindos de fontes litogênicas, mas modificados devido aos processos de formação dos solos; e, na forma antropogênica os metais são introduzidos nos solos resultantes de atividades oriundas da ação humana, como efluentes industriais e domésticos líquidos e sólidos, dejetos de produção animal, uso de fertilizantes e agrotóxicos na lavoura, queima de combustíveis fósseis, deposição atmosférica, mineração, entre outros (BIONDI et al., 2011; BURAK et al., 2010; FADIGAS et al., 2006; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007; MA et al., 2018; PAYE et al., 2010).

O solo é um recurso não renovável com taxas de degradação potencialmente rápidas e processos de formação e regeneração extremamente lentos (PAVANELLI, 2007). Dessa forma, é importante conhecer os teores de metais em solos sob condições naturais ou com pouca influência humana para fornecer subsídios para avaliação da contaminação de um determinado local e promover ações com o intuito de minimizar os danos ambientais (MAZHARI; ATTAR; HAGHIGHI, 2017). O aumento das substâncias inorgânicas nos solos pode ser identificado pelo relatório da Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais (FEPAM, 2021), que no período de 2007 a 2019 mostrou um aumento de áreas contaminadas de 56 para 670, com o Pb sendo a substância inorgânica com o maior percentual de presença nessas áreas representando 16%.

No Brasil, as Resoluções CONAMA n° 420 (CONAMA, 2009) e 460 (CONAMA, 2013) estabeleceram que cada estado independentemente deveria determinar seus próprios valores de referência de qualidade (VRQ) em seus

solos, devido à extensão territorial do país e diversidade de climas, relevos, material de origem e vegetação para evitar julgamentos errôneos ao utilizar VRQ inadequados em determinado local, evitando prejuízos ambientais e econômicos (FADIGAS et al., 2006; PRESTON et al., 2014).

Apesar do prazo previsto na Resolução nº 460 (CONAMA, 2013) ter finalizado em 2014, apenas os estados de Minas Gerais (COPAM/CERH, 2010), Paraíba (COPAM, 2014), Pernambuco (CPRH, 2014), Rio Grande do Sul (FEPAM, 2014) e São Paulo (CETESB, 2016) (esse último fez apenas uma atualização) conseguiram elaborar legislações próprias. Contudo, vários estudos foram realizados, principalmente por universidades com o intuito de contribuir para a determinação de VRQ nos últimos anos como Mato Grosso (PIERANGELI et al., 2015), Espírito Santo (PAYE et al., 2010), Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014) e Paraná (BOCARDI et al., 2020; MELO et al., 2017).

Os VRQ de metais nos solos também são importantes para avaliar a contaminação dos sedimentos, e conseqüentemente de ecossistemas aquáticos, uma vez que as partículas e substâncias presentes nos solos são carregadas para os corpos hídricos. A mobilidade dos metais no solo faz parte de um processo de dessorção ou dissolução do metal, seguido de transporte. A ressorção ou a precipitação podem imobilizar o metal em outro ponto do solo ou até mesmo nos sedimentos. O íon metálico se liga a matéria orgânica e óxidos, por troca iônica e complexação; e com a argila por complexação. Os precipitados ocorrem quando alguns cátions metálicos se ligam com ânions carbonatos, fosfatos, sulfatos, hidroxilas e sulfetos (PAVANELLI, 2007).

Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo determinar os teores de metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn) nos solos do RBSH e comparar com os VRQ locais e de outros estados brasileiros e países, com o intuito de verificar a origem dos metais e posteriormente comparar com os teores de metais nos sedimentos do entorno do RBSH.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Caracterização da área de estudo e amostragem

A caracterização da área de estudo e amostragem foram descritos no Capítulo 2, Item 2.2.1 e 2.2.2 e Subitem 2.2.2.1.

3.2.2 Preparo das amostras

A extração dos metais do solo foi realizada por digestão ácida pseudototal, baseada no método 3050B (USEPA, 1996), com HNO₃ concentrado e H₂O₂, em bloco de aquecimento. O ácido utilizado foi de elevado teor de pureza e a água para as digestões, diluições e soluções foi ultrapura (< 18.2 mΩ cm⁻¹ a 25°C – Millipore® Sinergy - UV).

As amostras de solo foram secas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira de inox de malha de 2 mm. Transferiu-se 0,5 g das amostras para tubos de ensaio e adicionou-se 3 mL de HNO₃ e 1 mL de água ultrapura. A mistura foi aquecida em bloco de digestão por 1h em 100°C, e em seguida adicionou-se 1 mL de H₂O₂ e 1 mL de água ultrapura e o aquecimento foi mantido na mesma temperatura por mais 30min. Após o resfriamento em temperatura ambiente, retirou-se o sobrenadante e a amostra foi avolumada para 25 mL. As digestões foram realizadas em triplicata com as provas em branco. Todos os materiais utilizados foram previamente descontaminados em banho de HNO₃ 10% (v/v) por 24h e enxaguados com água ultrapura.

3.2.3 Quantificação dos metais

A quantificação dos teores de metais nas amostras de solos foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica em chama (F AAS) ar-acetileno (Varian, modelo Spectra AA-220), utilizando como fonte de radiação primária lâmpadas de cátodo oco. Os parâmetros instrumentais são apresentados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS PARA ANÁLISE DE METAIS POR F AAS

Metal	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
Comprimento de onda (nm)	228,8	357,9	324,7	248,3	217,0	213,9
Corrente de operação da lâmpada (mA)	4	7	4	5	5	5
Fenda espectral (nm)	0,5	0,5	0,5	0,2	1,0	1,0

FONTE: A autora (2019)

As curvas de calibração foram construídas a partir de diluições da

solução padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ dos metais a serem analisados nas faixas de concentração de 0,5 a 2,5 mg L⁻¹ de Cd, 2,0 a 10,0 mg L⁻¹ de Cr, 1,0 a 5,0 mg L⁻¹ de Cu, 3,0 a 15,0 mg L⁻¹ de Fe, 1,0 a 9,0 mg L⁻¹ de Pb e 0,4 a 2,0 mg L⁻¹ de Zn. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) dos metais nos solos determinados por F AAS foram calculados pela equação 3.1 e 3.2, respectivamente, a partir dos valores de absorvância de 10 soluções do branco da análise (ANVISA, 2017).

$$LD = 3,3 \frac{s}{a} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$LQ = 10 \frac{s}{a} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde “s” é o desvio padrão da média obtida a partir da medida das 10 absorvâncias das soluções do branco e “a” é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

As recuperações dos metais foram calculadas a partir do material de referência certificado CRM049 – Trace Metals - Sandy Clay 1 da ANAB (ANSI National Accreditation Board – Certificadora Guia ISO34), cuja matriz utilizada são solos do oeste dos Estados Unidos com tamanho de partículas menores do que 100 mesh.

3.2.4 Análise Estatística

A análise estatística dos metais nos solos seguiu o mesmo procedimento utilizado para caracterização dos solos e sedimentos, conforme Capítulo 2, Item 2.2.4.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Metais nos solos do RBSH

A Tabela 3.2 apresenta as recuperações, LD e LQ dos metais dos solos do RBSH quantificados por F AAS. As recuperações dos metais variaram de 63,9% (Fe) a 86,7% (Pb), provavelmente devido as diferenças entre a

metodologia utilizada neste trabalho com aquela empregada pelo material de referência certificado, que utiliza uma massa maior de amostra (1 a 2 g) e um tempo de digestão maior (aproximadamente 5 h), além de acrescentar HCl após o refluxo da amostra com H₂O₂.

TABELA 3.2 - RECUPERAÇÃO, LD E LQ DOS METAIS QUANTIFICADOS POR F AAS NOS SOLOS DO RBSH

Metal	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
Valor do certificado (mg kg ⁻¹)	87,9±1,7	134±2,3	133±2,5	6610±253	340±7,2	433±7,9
Valor medido (mg kg ⁻¹)	63,1±2,2	90,1±2,3	97,8±2,4	4221,2±276	294,9±14,9	340,2±14,2
Fração recuperada (%)	71,7	67,2	73,6	63,9	86,7	78,6
Fração residual (%)	28,3	32,7	26,4	36,1	13,3	21,4
LD (mg kg ⁻¹)	0,2300	3,2651	1,0119	25,2659	9,7466	0,3684
LQ (mg kg ⁻¹)	0,6969	9,8942	3,3391	76,5634	32,4887	1,1054
Coeficiente de determinação (R ²)	0,997	0,997	0,999	0,992	0,994	0,990
Equação da reta	y = 0,131x + 0,085	y = 0,040x + 0,014	y = 0,116x + 0,001	y = 0,052x + 0,038	y = 0,013x + 0,003	y = 0,197x + 0,023

FONTE: A autora (2021)

Nos solos do RBSH os metais que apresentaram os maiores teores foram o Fe e o Cu (Tabela 3.3). O Cd foi o único metal que apresentou concentrações abaixo do LD do método analítico em todas as classes de solos.

Os teores de metais nos solos do RBSH variaram entre os pontos de amostragem e apresentaram diferenças em comparação com os níveis naturais de outros países e estados brasileiros (Tabela 3.4). Essas variações foram observadas até mesmo entre solos de localidades próximas e provenientes do mesmo material de origem, como da BP3 (BOCARDI et al., 2020) e de Toledo (município do oeste do Paraná) (JUCHEN et al., 2014), que apresentaram teores de Cr, Cu e Zn superiores aos dos solos RBSH. Essa discrepância na distribuição de metais entre os estudos mencionados pode ser oriunda da atuação de processos geoquímicos (BURAK et al., 2010).

O teor de Fe nos solos do RBSH e de Toledo (JUCHEN et al., 2014) foram similares, provavelmente devido à predominância ou totalidade das amostras (Toledo), pertencerem a classe LV, cuja concentração do metal foi seis vezes maior do que nos solos da BP3 que engloba uma maior variedade de classes de solos.

TABELA 3.3 - TEORES DE METAIS (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO, N=3) NOS SOLOS DO RBSH DETERMINADOS POR F AAS (mg kg⁻¹)

Amostra	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
SO1	54,4±3,3	60,2±1,7	113225,5±2,8	41,7±1,6	31,8±1,2
SO2	70,4±2,2	56,1±3,9	104865,3±967,7	39,6±3,0	31,7±1,6
SO3	7,9±0,6	36,2±2,0	7145,1±1585,9	12,7±1,6	15,8±1,1
SO4	54,9±0,7	63,0±1,1	114717,3±1765,3	41,2±1,7	37,6±0,6
SO5	22,7±3,4	76,3±0,6	126121,9±2240,3	28,5±1,9	32,2±0,6
SO6	22,8±0,8	75,3±0,8	140015,1±1490,9	24,1±2,6	36,9±1,7
SO7	40,1±2,1	73,6±2,1	120906,2±1299,8	28,0±1,1	35,4±1,4
SO8	< LD	19,5±1,7	1787,7±1124,1	< LD	< LD
SO9	45,8±0,1	63,6±1,8	107450,0±860,0	27,6±1,5	30,7±1,2
SO10	45,3±4,8	75,4±0,9	119322,9±8199,7	23,1±1,3	29,5±0,4
SO11	20,9±3,1	69,4±2,5	116450,2±3753,5	20,3±5,2	34,7±1,3
SO12	35,2±6,1	97,9±1,6	140619,2±3655,2	27,5±1,3	60,8±1,1
SO13	25,4±2,5	94,3±1,0	128858,2±532,7	27,8±1,9	49,4±0,8
SO14	38,9±1,3	94,1±1,3	124742,1±7832,5	23,2±2,2	53,0±0,8
SO15	26,9±2,6	64,7±1,3	124951,2±6644,3	21,1±1,8	41,1±0,5
SO16	11,8±0,7	90,8±1,6	125935,8±4092,1	13,5±2,0	39,3±0,6
Média	32,7±18,9	69,4±21,0	107319,6±41340,8	25,0±10,8	35,0±14,0

FONTE: A autora (2021)

Apesar das Resoluções CONAMA n° 420 (CONAMA, 2009) e 460 (CONAMA, 2013) preverem que cada estado determine seus próprios VRQ, é possível verificar diferenças discrepantes entre regiões do mesmo estado, devido às diferenças litogênicas como é o caso da região oeste do Paraná, RBSH e BP3 (BOCARDI et al., 2020), com a planície costeira do estado (MELO et al., 2017) (Tabela 3.4). Neste caso, verifica-se maiores teores de metais (exceção do Cr) nos solos do RBSH do que na planície costeira, uma vez que os solos de origem basáltica contêm naturalmente maiores teores de metais do que sedimentos marinhos arenosos que possuem baixa capacidade de retenção (ALTHAUS et al., 2018).

Em relação aos demais estados brasileiros reportados na Tabela 3.4, os teores de metais nos solos do RBSH foram inferiores apenas às concentrações dos solos do estado do Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018) também desenvolvidos sobre rochas vulcânicas do basalto. Os estados do Espírito Santo (PAYE et al., 2010), Minas Gerais (SOUZA et al., 2015), Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016), Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014), reportados na Tabela 3.4, apresentam teores de metais menores do que nos solos do RBSH e da BP3 (BOCARDI et al., 2020), uma vez que nesses estados

predominam rochas cristalinas, pré-cambrianas que naturalmente possuem baixas concentrações de metais (ALFARO et al., 2015).

TABELA 3.4 - TEOR MÉDIO NATURAL DOS METAIS EM SOLOS EM ESTADOS BRASILEIROS E NA LITERATURA INTERNACIONAL (mg kg⁻¹)

Local	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	Referência
Literatura nacional						
ES	39,4	5,6	-	8,8	22,6	(PAYE et al., 2010)
MG	100,1	30,9	-	3,9	13,1	(SOUZA et al., 2015)
PB	28,1	10,2	14300,0	8,1	17,0	(ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016)
PR (litoral)	44,2	12,1	-	10,4	30,4	(MELO et al., 2017)
PR (BP3)	41,8	80,9	19000,0	12,7	48,5	(BOCARDI et al., 2020)
PR (Toledo)	52,4	212,3	105956,0	17,5	82,1	(JUCHEN et al., 2014)
RN	23,0	9,4	-	11,0	18,0	(PRESTON et al., 2014)
RS	50,0	100,0	-	26,0	81,0	(ALTHAUS et al., 2018)
Literatura internacional						
China	53,9	20,0	-	23,6	67,7	(CHEN et al., 1991)
Cuba	463,2	83,7	-	34,6	90,7	(ALFARO et al., 2015)
Grécia	134,0	30,0	28000,0	25,0	65,0	(KANELLOPOULOS; ARGYRAKI, 2013)
Irã	93,9	40,9	-	13,1	55,7	(ABBASLOU et al., 2014)
Irlanda	49,5	16,9	-	30,4	70,3	(SALONEN; KORKKA-NIEMI, 2007)
Itália	100,0	51,0	-	21,0	89,0	(ANGELONE; BINI, 1992)
Polônia	16,8	6,3	-	18,8	40,3	(DUDKA, 1992; DUDKA; MARKERT, 1992)

FONTE: A autora (2021)

Na literatura internacional, a maioria dos metais apresenta teores naturais maiores do que nos estados brasileiros, com exceção para a Polônia (DUDKA, 1992; DUDKA; MARKERT, 1992) (Tabela 3.4). Esses valores maiores podem ser ocasionados por diferenças no material de origem e/ou nos processos de formação dos solos.

Entretanto, além de fatores naturais a técnica analítica empregada na extração dos metais também pode influenciar na concentração dos mesmos, uma vez que os teores de metais serão maiores para a extração total, como é o caso do Irã (ABBASLOU et al., 2014) e da China (CHEN et al., 1991), do que para a extração pseudototal.

Os teores de Pb nos solos do RBSH ficaram abaixo apenas dos valores de Cuba (ALFARO et al., 2015) e Irlanda (SALONEN; KORKKA-NIEMI, 2007), e foram similares ao Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018), China (CHEN et al., 1991) e Grécia (KANELLOPOULOS; ARGYRAKI, 2013). As maiores concentrações do metal nos solos do RBSH em relação aos demais estudos da Tabela 3.4 podem estar relacionadas com a dispersão de poluentes atmosféricos (BELÓ et al., 2009), devido à proximidade ao centro urbano e a

principal rodovia do município, além da utilização das estradas dentro da área de estudo para patrulhamento pela Polícia Ambiental. Alguns fatores climáticos, como precipitação pluviométrica (ZHAO; COLES; WU, 2015) e velocidade do vento (ZHANG et al., 2015), contribuem para a dispersão da contaminação atmosférica.

Os teores elevados de Pb nos solos do RBSH também podem ser oriundos de uma contaminação proveniente da utilização do local para moradia e agricultura, antes do reflorestamento e da conversão da área para UC em 1984.

Além do Pb, o Cu também apresentou teores elevados nos solos do RBSH, sendo inferior apenas aos solos do oeste do PR (BP3 e Toledo) (BOCARDI et al., 2020; JUCHEN et al., 2014), Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018) e Cuba (ALFARO et al., 2015). No entanto, diferentemente do Pb, os teores de Cu indicam ser de origem natural pois foram similares aos estudos na mesma região.

Os valores de VRQ entre os solos dos estados brasileiros apresentaram variações significativas para um mesmo metal, reforçando o disposto no CONAMA (2009), que indica que os VRQ devem ser determinados para cada estado (Tabela 3.5). Essas diferenças estão relacionadas com o material de origem e os processos de formação dos solos (MELO et al., 2017), ou ainda com a técnica analítica utilizada (ALFARO et al., 2015; ALTHAUS et al., 2018; FADIGAS et al., 2006).

Nos pontos de amostragem de solos do RBSH, o Cu foi o único metal que apresentou teores acima do VP estabelecido pela Resolução CONAMA nº 420 (2009). Contudo, a concentração do metal foi inferior ao VRQ de solos de rochas básicas de basalto, como da BP3 (BOCARDI et al., 2020) e do estado do Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018), indicando que o metal nos solos do RBSH pode ser de origem natural, corroborando com Mazhari, Attar e Haghighi (2017) que relataram que o Cu tem maior afinidade por solos derivados de rochas ígneas.

O Pb nos solos do RBSH apresentou teores inferiores ao VRQ apenas para o estado do Rio Grande do Sul, com exceção nos pontos SO1, SO2 e SO4. Entretanto, em relação aos VRQ de outros países, apresentou ao menos um ponto de amostragem com valores superiores apenas ao da Hungria

(RÉKÁSI; FILEP, 2012). Como mencionado anteriormente, os teores desse metal nos solos do RBSH podem estar sofrendo influência de atividades antropogênicas.

TABELA 3.5 - VRQ DE SOLOS DE ESTADOS BRASILEIROS E DA LITERATURA INTERNACIONAL (mg kg⁻¹)

Local	Cr	Cu	Pb	Zn	Referência
Literatura nacional					
ES	54,1	5,9	< 4,5	29,8	(PAYE et al., 2010)
MG	75,0	49,0	19,5	46,5	(COPAM /CERH, 2010; SOUZA et al., 2015)
MT	76,4	7,9	19,2	8,2	(PIERANGELI et al., 2015)
PB	48,3	20,8	14,6	33,6	(ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016; COPAM, 2014)
PE	35,0	5,0	13,0	35,0	(CPRH, 2014)
PR (litoral)	48,7	17,8	16,9	52,5	(MELO et al., 2017)
PR (BP3)	39,1	103,8	15,0	62,3	(BOCARDI et al., 2020)
RN	30,9	13,7	16,2	23,8	(PRESTON et al., 2014)
RO/MT	44,8	20,6	9,0	3,0	(BIONDI et al., 2011)
RS	94,0	203,0	36,0	120,0	(ALTHAUS et al., 2018; FEPAM, 2014)
SP	40,0	35,0	17,0	60,0	(CETESB, 2016)
VP	75,0	60,0	72,0	300,0	(CONAMA, 2009)
Literatura internacional					
Bulgária	182,0	71,4	46,3	112,0	(YOTOVA et al., 2018)
Canadá	64,0	63,0	70,0	250,0	(CCME, 2013)
Cuba	153,0	83,0	50,0	86,0	(ALFARO et al., 2015)
Espanha	83,6	43,6	48,1	102,0	(MARTINEZ-LLADÓ et al., 2008)
Holanda	55,0	40,0	50,0	140,0	(BRUS; LAMÉ; NIEUWENHUIS, 2009)
Hungria	29,5	23,1	29,7	64,5	(RÉKÁSI; FILEP, 2012)

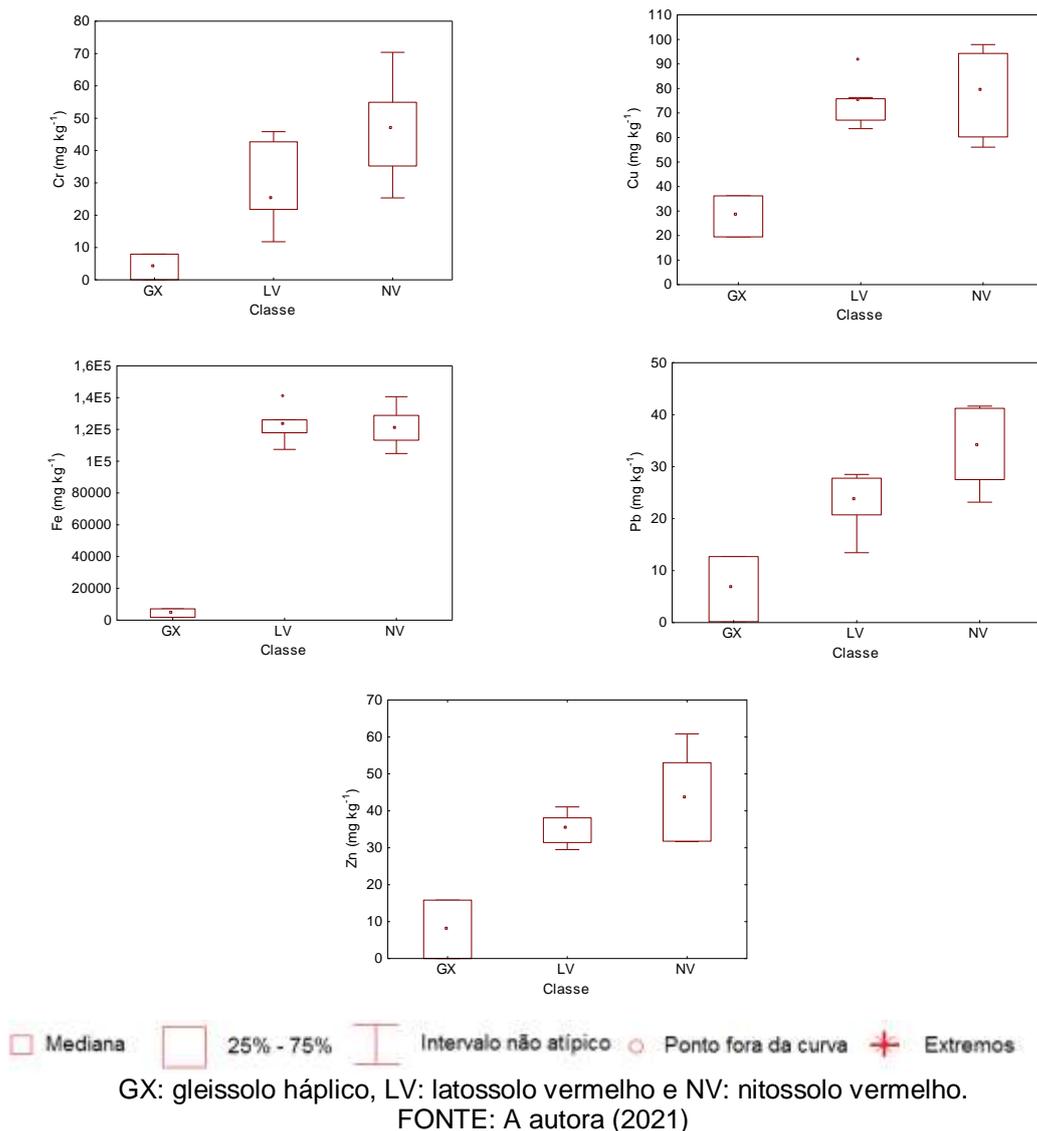
FONTE: A autora (2021)

O Cr em todos os pontos de amostragem de solos do RBSH apresentou teores inferiores ao VRQ dos estados de Minas Gerais (SOUZA et al., 2015), Mato Grosso (PIERANGELI et al., 2015), Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018) e dos países Bulgária (YOTOVA et al., 2018), Cuba (ALFARO et al., 2015) e Espanha (MARTINEZ-LLADÓ et al., 2008). Já o Zn apresentou todos os pontos de amostragem com valores inferiores ao VRQ da BP3 do Paraná (BOCARDI et al., 2020), Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018) e de toda a literatura internacional mencionada na Tabela 3.5.

3.3.2 Metais por classe de solos do RBSH

Para uma melhor compreensão da distribuição dos metais nos solos do RBSH, os mesmos foram separados por classes de solos em gráficos *box-plot* (Figura 3.1).

FIGURA 3.1 - DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS ENTRE AS CLASSES DE SOLOS DO RBSH



Os maiores teores de metais no RBSH foram para as classes de solos LV e NV, com valores semelhantes, corroborando com os resultados apresentados por Fadigas et al. (2006) (Figura 3.1). Isso se deve ao fato de serem classes de solos com maiores teores de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn associados a quantidades expressivas de argila e de origem basáltica (FADIGAS et al., 2006; JUCHEN et al., 2014; KER, 1997). Altas concentrações de Fe e Mn nos solos conferem uma significativa mobilidade, distribuição e atenuação de outros metais, uma vez que seus óxidos e hidróxidos são minerais com alta superfície específica, microporos e diferentes sítios de adsorção (AXE; TRIVEDI, 2002). Dessa forma, segundo Ker (1997) os LV geralmente também apresentam concentrações naturais significativas de Ni, Cu, Zn e Co.

O LV e NV são classes de solos semelhantes, pois ambos são profundos, intemperizados e com altos teores de argila (BOCARDI et al., 2020). O intenso intemperismo de minerais nas frações mais grosseiras dessas classes de solos promove a liberação de metais, que podem ser reprecipitados e/ou adsorvidos por esfera interna em óxidos de argila, preservando a assinatura geoquímica do basalto, a substituição isomórfica do Fe^{3+} nesses óxidos é favorecida para os metais que apresentam raios iônicos similares (FONTES; ALLEONI, 2006; LINHARES et al., 2010; MELO et al., 2017).

Fadigas et al. (2006) utilizaram a análise estatística para agrupar os solos brasileiros e determinar um limite máximo de metais esperado para cada grupo de solos. O LV e NV foram classificados no mesmo grupo com teores máximos de Cr de 114 mg kg^{-1} , de Cu de 283 mg kg^{-1} , de Pb de 35 mg kg^{-1} e de Zn de 149 mg kg^{-1} , enquanto o GX foi classificado em outro grupo com outras classes de solos, com teores máximos de Cr de 94 mg kg^{-1} , de Cu de 41 mg kg^{-1} , de Pb de 66 mg kg^{-1} e de Zn de 92 mg kg^{-1} . Ao comparar com os teores de metais por classes de solos do RBSH, verifica-se que o NV apresentou teores de Pb acima dos limites estipulados pelos estudos de Fadigas et al. (2006).

As baixas concentrações de metais em GX estão associadas as rochas pobres em metais e solos sob condições anóxicas, nos quais ocorre a dissolução redutiva de óxidos de Fe, liberando para a solução do solo metais adsorvidos pelos minerais que são facilmente lixiviados (SOUZA et al., 2015).

3.3.3 Análise estatística

Muitos estudos da área de solos têm utilizado a ACP para explorar as relações entre os componentes principais e os fatores ambientais (pedológicos, biogeoquímicos e antrópicos) (BOCARDI et al., 2020; BURAK et al., 2010; MELO et al., 2017). Nos solos do RBSH, a ACP foi utilizada para relacionar as variáveis (pH, matéria orgânica, argila, silte, areia, CTC total, V(%), acidez potencial, Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , P, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) com os pontos de amostragem, conforme Figura 3.2.

A soma dos componentes principais 1 e 2 da ACP explicou 72,7% dos dados analisados. As variáveis K^+ , pH, V(%), Ca^{2+} , Zn, Cu, Fe, Mg^{2+} , matéria

orgânica, Cr, Pb e argila apresentaram correlação negativa pela componente principal 1 da ACP, e correlações positivas com as variáveis silte, areia, P, Al^{3+} , acidez potencial e CTC. Em relação a componente principal 2, as variáveis Cu, Zn, V(%), Ca^{2+} , pH, K^+ , silte, areia, P e Al^{3+} apresentaram correlações positivas, enquanto as variáveis Fe, Mg^{2+} , matéria orgânica, Cr, Pb, argila, CTC e acidez potencial mostraram correlações negativas.

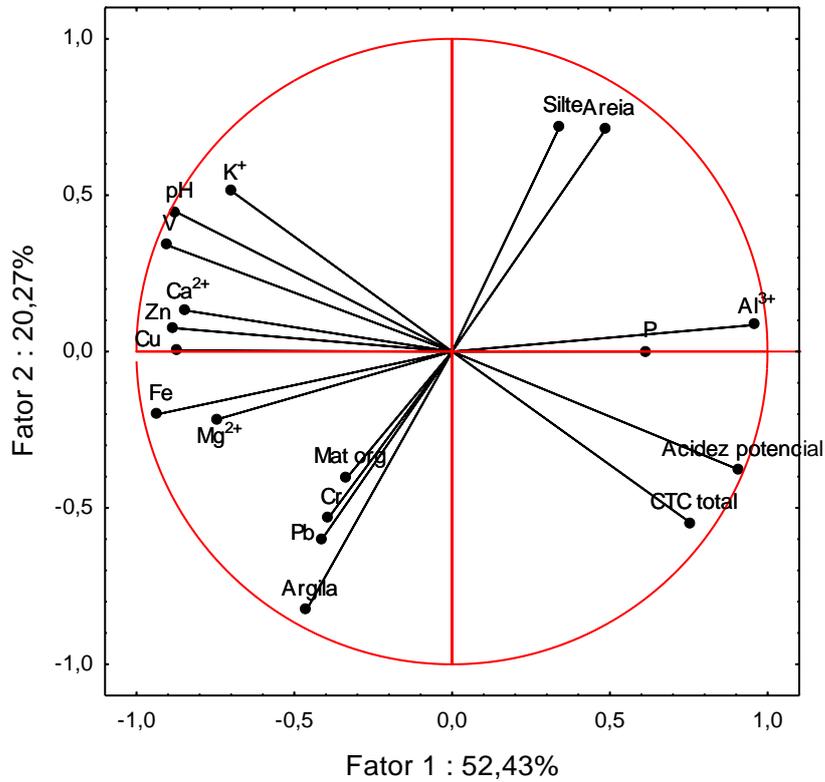
Na ACP das amostras de solos do RBSH é possível observar quatro grupos. A maioria das amostras, formada por LV e NV, ficou localizada no eixo negativo de X (pela componente principal 1), indicando as maiores concentrações de metais associadas a argila e matéria orgânica. Apenas as amostras S08, S03 (GX) e S02 (NV), terceiro e quarto grupo, apresentaram correlação com as variáveis do eixo positivo de X.

A partir da ACP (Figura 3.2) e das correlações de Pearson (Tabela 3.6) entre os metais dos solos do RBSH, é possível identificar dois grupos de metais com similaridades, sendo um deles formado por Cr e Pb e outro por Cu, Fe e Zn. Segundo Burak et al. (2010), quando os coeficientes de correlação entre os metais são significativos e positivos, é um indicativo que possuem comportamento geoquímico semelhante e/ou uma fonte de material comum desses elementos.

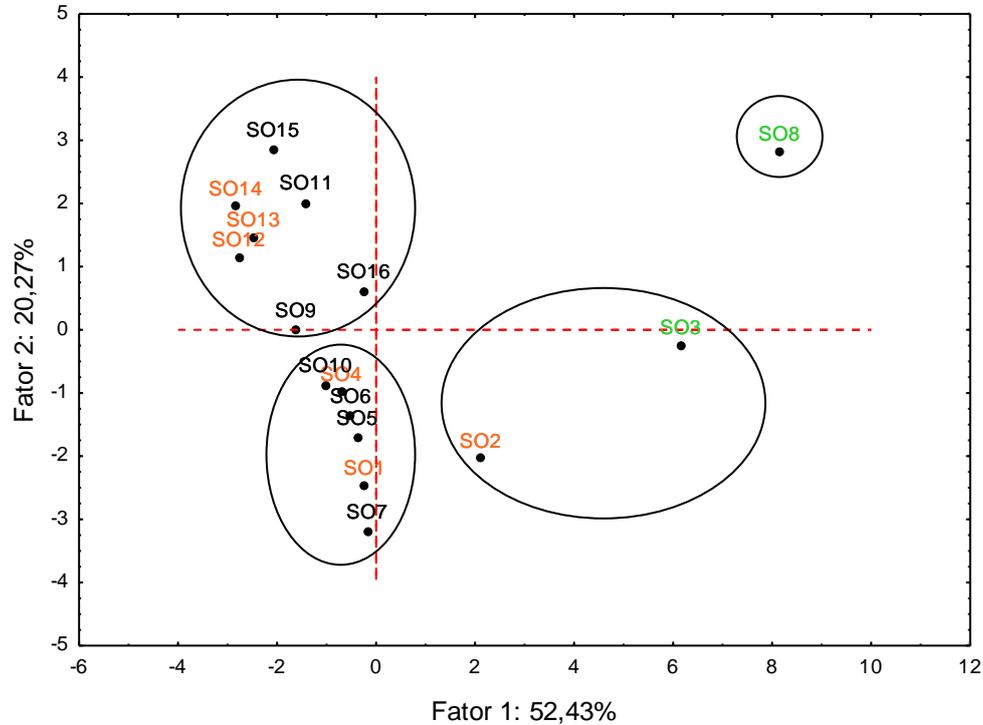
Segundo Horbe et al. (2007) e Moreira (2016) os metais Cu, Fe e Zn podem estar agrupados devido à similaridade na mobilidade nos solos, uma vez que o trio também correlaciona-se positivamente com o pH, e em solos com condições de acidez como o do RBSH, os teores desses metais são reduzidos em solos mais intemperizados (FERNANDES et al., 2018).

Dentre os metais analisados nos solos do RBSH, apenas o Fe e o Pb apresentaram correlação de Pearson positiva significativa com a argila, reforçando as evidências de substituições isomórficas nessa fração do solo. Esse tipo de correlação entre os metais e argila foi também relatada nos estudos de Bocardi (2019) e Souza et al. (2015)

FIGURA 3.2 - ACP DAS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E METAIS NOS SOLOS DO RBSH (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM



(A)



(B)

Laranja = NV, verde = GX e preto = LV.

FONTE: A autora (2021)

TABELA 3.6 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS DO SOLO

Variável	pH	Mat org	P	Silte	Argila	Areia	Acidez potencial	CTC total	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
pH	1,0000												
Mat org	0,1076	1,0000											
P	-0,5079	0,2384	1,0000										
Silte	-0,0382	-0,5882	0,1252	1,0000									
Argila	0,0626	0,5323	-0,2281	-0,9134	1,0000								
Areia	-0,0781	-0,2750	0,3051	0,4854	-0,7993	1,0000							
Acidez potencial	-0,9733	-0,1708	0,4753	0,0545	-0,1242	0,1862	1,0000						
CTC total	-0,9182	0,0389	0,4162	-0,0805	0,0435	0,0255	0,9256	1,0000					
Cr	0,1102	0,0278	-0,5162	-0,3590	0,4819	-0,5050	-0,1404	-0,0007	1,0000				
Cu	0,7500	0,3352	-0,5712	-0,3161	0,4371	-0,4721	-0,7429	-0,6694	0,1692	1,0000			
Fe	0,7251	0,2710	-0,6018	-0,4188	0,6052	-0,6816	-0,7683	-0,6456	0,4337	0,8625	1,0000		
Pb	0,0431	0,1062	-0,4304	-0,3719	0,5329	-0,5955	-0,1435	0,0199	0,8804	0,2020	0,4899	1,0000	
Zn	0,7774	0,3221	-0,5938	-0,2041	0,3026	-0,3485	-0,7788	-0,6945	0,3104	0,9161	0,8338	0,3532	1,0000

Correlações em negrito ($p < 0,05$)

FONTE: A autora (2021)

Nos solos do RBSH não houve correlações entre os metais analisados e a matéria orgânica, corroborando com Melo et al. (2017). A ausência de efeito direto da matéria orgânica sobre os metais de solos de origem do intemperismo mineral, influencia negativamente nas correlações entre a CTC e os metais (Cu, Fe e Zn), sugerindo que os metais nos solos do RBSH não se encontram na fração trocável, conforme evidenciado também por Lima et al. (2016) e Melo et al. (2017). Dessa forma, a matéria orgânica é importante para a dinâmica dos metais apenas em um segundo momento, com a transferência dos mesmos da fase mineral para a fase orgânica (MELO et al., 2017).

3.4 CONCLUSÕES

Os teores de metais nos solos do RBSH foram próximos das concentrações naturais e dos VRQ de solos de material de origem basáltica, com exceção do Pb, que apresentou valores elevados indicando uma possível contaminação.

As classes de solo foram divididas em quatro grupos, sendo dois formados por LV e NV com os maiores teores de metais e os outros dois por GX. Alguns metais foram correlacionados com parâmetros físico-químicos, como pH, argila e CTC. Os metais Pb e Cr se correlacionaram positivamente, assim como metais Fe, Cu e Zn, devido provavelmente a similaridade na mobilidade nos solos. Esses resultados, auxiliarão para avaliar os teores de metais nos sedimentos do entorno do RBSH que serão abordados no próximo capítulo.

REFERÊNCIAS

- ABBASLOU, H.; MARTIN, F.; ABTAHI, A.; MOORE, F. Trace element concentrations and background values in the arid soils of Hormozgan Province of southern Iran. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 60, n. 8, p. 1125–1143, 2014.
- ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; ACCIOLY, A. M. de A.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. da Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, 2015.

- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. de, NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P. de; BARROS, F. M. do R. Background and reference values of metals in soils from Paraíba state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016.
- ALTHAUS, D.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M. J.; SILVA, K. J. da; BISSANI, C. A.; FELISBERTO, R. Natural fertility and metals contents in soils of Rio Grande do Sul (Brazil). **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 42, p. 1–15, 2018.
- ANGELONE, M.; BINI, C. Trace elements concentrations in soil and plants of western Europe. In: PUBLISHERS, L. (Ed.). **Biogeochemistry of Trace Metals**. London: Adriano, D. C., 1992. p. 19–60.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401. Acesso em: 14 jun. 2021.
- AXE, L.; TRIVEDI, P. Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 247, n. 2, p. 259–265, 2002.
- BELÓ, A.; QUINÁIA, S. P.; OLIVEIRA, N. K. de; WATZLAWICK, L. F. Caracterização de metais em precipitação atmosférica em uma Floresta Ombrófila Mista. **Revista Ambiente & Água**, v. 4, n. 2, p. 200–211, 2009.
- BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRÍCIO NETA, A. de B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 1057–1066, 2011.
- BOCARDI, J. M. B. **Valores de referência de qualidade de metais, macroelementos e radionuclídeos em solos do oeste do Paraná**. 106 p. Tese (Doutorado em Química Aplicada) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2019.
- BOCARDI, J. M. B., PLETSCH, A. L.; MELO, V. F.; QUINÁIA, S. P. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217, 2020.
- BRUS, D. J.; LAMÉ, F. P. J.; NIEUWENHUIS, R. H. National baseline survey of soil quality in the Netherlands. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 7, p. 2043–2052, 2009.
- BURAK, D. L.; FONTES, M. P. F.; SANTOS, N. T.; MONTEIRO, L. V. S.; MARTINS, E. de S.; BECQUER, T. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. **Geoderma**, v. 160, n. 2, p. 131–142, 2010.
- CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT.

Canadian soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Barium. Winnipeg, 2013.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, de 22 de novembro de 2016. Dispõe sobre a aprovação dos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016” e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 22 nov. 2016. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf> Acesso em : 12 dez. 2020.

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIANO, D. C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 57–58, p. 699–712, 1991.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, nº 249, 30 dez. 2009, p. 81. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> Acesso em: 07 jan. 2021.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 460, de 30 de dezembro de 2013. Altera a Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 30 dez. 2013, p. 453. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=702> Acesso em: 07 jan. 2021.

COPAM - CONSELHO DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. Deliberação 3602 - Estabelece os Valores Orientadores de Qualidade do Solo do Estado da Paraíba quanto à presença de Metais Pesados. **Diário Oficial do Estado**, Paraíba, 18 dez. 2014, p.15.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL/CERH - CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas. **Diário do Executivo**, Minas Gerais, 16 set. 2016. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670> Acesso em: 04 fev. 2021.

CPRH, Agência estadual do Meio Ambiente. Instrução Normativa CPRH nº 007/2014. Estabelece os valores de referência da qualidade ambiental do solo

(VRQ) do estado de Pernambuco. Recife, 2014.

DUDKA, S. Factor analysis of total element concentrations in surface soils of Poland. **The Science of the Total Environment**, v. 121, p. 39–52, 1992.

DUDKA, S.; MARKERT, B. Baseline concentrations of As, Ba, Be, Li, Nb, Sr and V in surface soils of Poland. **The Science of the Total Environment**, v. 122, n. 3, p. 279–290, 1992.

FADIGAS, F. D. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. dos; FREIXO, A. A. Proposition of reference values for natural concentration of heavy metals in Brazilian soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 699–705, 2006.

FEPAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER/RS. **Banco de solos de Minas Gerais**. Disponível em: <http://www.feam.br/banco-de-noticias/949-mapas-de-solo-do-estado-de-minas-gerais>. Acesso em: 10 abr. 2021.

FEPAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER/RS. Portaria FEPAM nº 85/2014. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. **Diário Oficial do Estado**, Rio Grande do Sul, 11 set. 2014. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf> Acesso em: 05 fev. 2021.

FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S. de; BRAZ, A. M. de S.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453–463, 2018.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, L. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agrícola**, v. 63, n. 6, p. 589–608, 2006.

HORBE, A. M. C.; PAIVA, M. R. P. de; MOTTA, M. B.; HORBE, M. A. Mineralogia e geoquímica dos perfis sobre sedimentos neógenos e quaternários da bacia do Solimões na região de Coari - AM from the Solimões Basin in the region of Coari-Amazonas. **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 81–90, 2007.

JUCHEN, C. R.; VILAS BOAS, M. A.; POLETO, C.; MACEDO, M. Use of legal reserve areas as geochemical background in hydrosedimentology studies. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 38, n. 6, p. 1950–1959, 2014.

KABATA-PENDIAS, A. Behavioural properties of trace metals in soils. **Applied Geochemistry**, v. 8, n. 2, p. 3–9, 1993.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. Berlim: Springer, 2007.

KANELLOPOULOS, C.; ARGYRAKI, A. Soil baseline geochemistry and plant response in areas of complex geology. Application to NW Euboea, Greece. **Chemie der Erde**, v. 73, n. 4, p. 519–532, 2013.

KER, J. C. Latossolos Do Brasil: Uma Revisão. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1997.

LIMA, E. S. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do; PAIVA, F. S. D. de; COUTINHO, I. B.; PEREIRA, M. G.; ZONTA, E. Quality reference values of trace elements in Brazilian organosols. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 7, 2016.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; BELLIS, V. M. de; SANTOS, E. A. dos; IANHEZ, R. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronômica**, v. 59, n. 3, p. 303–315, 2010.

MA, W.; TAI, L.; QIAO, Z.; ZHONG, L.; WANG, Z.; FU, K.; CHEN, G. Contamination source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil around municipal solid waste incinerator: A case study in North China. **Science of the Total Environment**, v. 631–632, p. 348–357, 2018.

MARTINEZ-LLADÓ, X.; VILÀ, M.; MARTÍ, V.; ROVIRA, M.; DOMÈNECH, J. A.; PABLO, J. de Trace element distribution in topsoils in Catalonia: Background and reference values and relationship with regional geology. **Environmental Engineering Science**, v. 25, n. 6, p. 863–878, 2008.

MAZHARI, S. A.; ATTAR, R. S.; HAGHIGHI, F. Heavy metals concentration and availability of different soils in Sabzevar area, NE of Iran. **Journal of African Earth Sciences**, v. 134, p. 106–112, 2017.

MELO, V. F.; BUSCHLE, B.; SOUZA, L. C. P.; BONFLEUR, E. J. Reference values for potentially harmful elements in soils from Atlantic Rainforest, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 181, p. 138–147, 2017.

MOREIRA, L. J. D. S. **Química, Física, Mineralogia e Teores de Metais Pesados em Solos do Estado do Amazonas**. 162f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

PAVANELLI, L. da C. **Diagnóstico ambiental das áreas susceptíveis a contaminação por metais no polo industrial de fundição em Loanda, Paraná**. 137f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PAYE, H. de S. ; MELLO, J. W. V. de; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B. de; FRANÇA, M. M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado

do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 34, p. 2041–2051, 2010.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CARVALHO, G. S.; CARVALHO, C. de A.; SILVA, C. A.; PIERANGELI, L. M. P. Elementos-traço em áreas de vegetação nativa e agricultura intensiva do estado de Mato Grosso determinados por fluorescência de raios-X por reflexão total. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 4, p. 104–105, 2015.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S. de; SILVA, W. R. da; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do rio grande do norte. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 38, n. 3, p. 1028–1037, 2014.

RÉKÁSI, M.; FILEP, T. Fractions and background concentrations of potentially toxic elements in Hungarian surface soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 12, p. 7461–7471, 2012.

SALONEN, V. P.; KORKKA-NIEMI, K. Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 5, p. 906–918, 2007.

SOUZA, J. J. L. L. de, ABRAHÃO, W. A. P.; MELLO, J. W. V. de; SILVA, J. da; COSTA, L. M. da; OLIVEIRA, T. S. de Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 338–349, 2015.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS - Method 3050B**. 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2021.

YOTOVA, G.; PADAREVA, M.; HRISTOVA, M.; ASTEL, A.; GEORGIEVA, M.; DINEV, N.; TSAKOVSKI, S. Establishment of geochemical background and threshold values for 8 potential toxic elements in the Bulgarian soil quality monitoring network. **Science of the Total Environment**, v. 643, p. 1297–1303, 2018.

ZHANG, H.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; DING, M.; LI, L. Identification of traffic-related metals and the effects of different environments on their enrichment in roadside soils along the Qinghai-Tibet highway. **Science of the Total Environment**, v. 521–522, p. 160–172, 2015.

ZHAO, R.; COLES, N. A.; WU, J. Status of heavy metals in soils following long-term river sediment application in plain river network region, southern China. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, n. 11, p. 2285–2292, 2015.

CAPÍTULO 4 - TEORES DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA

RESUMO

Os teores de metais nos sedimentos estão relacionados com os solos, pois são oriundos do intemperismo das rochas e lixiviação dos solos. Quando esses elementos apresentam teores elevados nos sedimentos, são oriundos de atividades antropogênicas e representam riscos para os ecossistemas. O objetivo desse estudo foi determinar o teor de metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn) nos sedimentos do entorno do RBSH nas quatro estações climáticas de 2019 e realizar a especiação química para compreender a dinâmica dos metais nos sedimentos. A especiação química foi realizada pela extração sequencial de Tessier, com a utilização das frações trocáveis, carbonácea, ligada a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e ligada a matéria orgânica, os metais foram quantificados por F AAS. O somatório dos metais das frações da extração sequencial indicaram que as concentrações foram menores do que nos solos do RBSH e que nenhum metal ficou acima do PEL (nível de efeitos prováveis), ou seja, apresentam apenas ocasionalmente riscos adversos à biota. A maioria dos metais nos sedimentos estão ligados aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, devido provavelmente a origem basáltica dos solos que apresentam teores elevados desses óxidos relacionados com a textura argilosa. Além disso, poucos metais estiveram presentes nas frações com maior biodisponibilidade, indicando que não são facilmente liberados para a coluna da água e à biota. Os índices estatísticos mostraram que os metais nos sedimentos são de origem natural, com exceção do Cr e Pb que apresentam uma possível contaminação, mas não representam riscos ecológicos. A ACP conseguiu separar as estações climáticas, sendo que o inverno e a primavera formaram um único grupo.

Palavras-chave: Especiação química, Sedimentos, Biodisponibilidade, Metais.

ABSTRACT

The levels of metals in sediments are related to the soils, as they come from the weathering of rocks and leaching of soils. When these elements have high levels in sediments, they come from anthropogenic activities and pose risks to ecosystems. The objective of this study was to determine the content of metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb and Zn) in sediments surrounding the RBSH in the four climatic seasons of 2019 and to carry out chemical speciation to understand the dynamics of metals in sediments. Chemical speciation was performed by sequential Tessier extraction, using the exchangeable fractions, carbonaceous, linked to oxides and hydroxides of Fe and Mn and linked to organic matter, the metals were quantified by F AAS. The sum of the metals from the sequential extraction fractions indicated that the concentrations were lower than in the soils of the RBSH and that no metal was above the PEL (level of probable effects),

that is, they only occasionally present adverse risks to the biota. Most of the metals in the sediments are linked to the oxides and hydroxides of Fe and Mn, probably due to the basaltic origin of the soils that present high levels of these oxides related to the clay texture. In addition, few metals were present in the fractions with higher bioavailability, indicating that they are not easily released into the water column and biota. The statistical indexes showed that the metals in the sediments are of natural origin, with the exception of Cr and Pb, which present a possible contamination, but do not represent ecological risks. ACP managed to separate the climatic seasons, with winter and spring forming a single group.

Keywords: Chemical speciation, Sediments, Bioavailability, Metals.

4.1 INTRODUÇÃO

Os sedimentos são constituídos por partículas com diferentes tamanhos, formas e composição química, depositados no fundo dos corpos hídricos. É um importante compartimento ambiental para estudos de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido sua capacidade de transportar e acumular poluentes, apresentando geralmente concentrações acima daquelas encontradas na água, mesmo após o cessamento da fonte de contaminação, sendo possível traçar um perfil histórico do corpo hídrico por meio da análise dos seus estratos (AGHALARI et al., 2020; LIU et al., 2019). Dessa forma, os sedimentos fornecem memória de curto e longo prazo das espécies contaminantes no corpo hídrico (KWON; LEE, 2001). Entretanto também atuam como fonte de contaminação para a coluna de água, podendo liberar as espécies contaminantes e conseqüentemente, ocasionar danos à biota (CHRISTOPHORIDIS et al., 2020; LÉCRIVAIN; FROSSARD; CLÉMENT, 2019; REIS OLIVEIRA et al., 2020; SILVA et al., 2020).

Os metais são encontrados naturalmente nos sedimentos devido aos processos de intemperismo e lixiviação, porém as atividades antropogênicas (lançamento de efluentes e dejetos de animais, deposição atmosférica, mineração, agrotóxicos e fertilizantes) vêm provocando alterações no perfil dessas espécies nos sedimentos (JIA et al., 2016; RODRÍGUEZ-BLANCO et al., 2018; ZHANG et al., 2020). Como os metais podem ser de origem natural é importante conhecer o VRQ local dos solos (também podem ser chamados de níveis de base natural - NBN) para avaliar se os metais quantificados são de

origem natural ou antropogênica, uma vez que sua distribuição varia de uma região para outra (BARBIERI, 2016).

A biodisponibilidade e mobilidade dos metais nos sedimentos são influenciados por diversos fatores como perturbação, pH, potencial redox, matéria orgânica e comportamento dos organismos bentônicos, que ao sofrerem alterações podem liberá-los para a coluna da água e conseqüentemente à biota (ZHANG et al., 2014).

A dinâmica dos metais nos sedimentos depende fundamentalmente da sua forma química, que influencia na sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade aos organismos, não sendo suficiente conhecer apenas a sua concentração (ALAN; KARA, 2019; BOTWE et al., 2017; HAHN et al., 2018). A especiação química pode ser realizada por extrações simples ou sequenciais empregando-se reagentes específicos, a fim de simular possíveis alterações que possam ocorrer no meio (MIGUEL et al., 2005). Um dos métodos de extração sequencial amplamente utilizado é o de Tessier, o qual permite extrair metais nas frações: (1) trocáveis (metais lábeis), (2) ligados a carbonatos, (3) ligados aos óxidos e hidróxidos de Mn e Fe, (4) ligados a matéria orgânica e (5) residual (NAJAMUDDIN et al., 2016; TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

Para avaliar a origem, a magnitude e os riscos ecológicos da contaminação dos sedimentos por metais podem ser utilizados diversos índices estatísticos, como os Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS), fator de contaminação (CF), fator de enriquecimento (EF), índice de geoacumulação (IGEO), grau de contaminação modificado (MCD) e indicador de risco ecológico potencial (PERI) que têm sido utilizados com sucesso em diversos estudos (ARIENZO et al., 2020; BIRCH; LEE, 2020; DEVANESAN et al., 2017; GOPAL et al., 2020; NOUR; NOUH, 2020).

Dessa forma, o objetivo desse capítulo foi realizar a especiação química de metais nos sedimentos do entorno do RBSH nas quatro estações climáticas de 2019, investigar sua biodisponibilidade, determinar o nível de contaminação e os riscos para a biota no local de estudo.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Caracterização da área de estudo e amostragem

A caracterização da área de estudo e coleta dos pontos de amostragem foram descritos no Capítulo 2, Item 2.2.1 e 2.2.2 e Subitem 2.2.2.2.

4.2.2 Preparo das amostras

A especiação dos metais nos sedimentos foi realizada por meio da extração sequencial proposta por Tessier, Campbell e Bisson (1979) e adaptada por Gómez Ariza et al. (2000). Nessa extração é possível obter cinco frações de metais, no entanto, neste estudo utilizou-se somente as quatro primeiras, pois a última representa os teores de metais residuais que não são disponibilizados para a biota, e conseqüentemente sem danos aos ecossistemas aquáticos. A extração sequencial seguiu as seguintes etapas:

- **Fração 1 (F1) - íons trocáveis (metais lábeis):** Pesou-se em triplicata 1 g de amostra de sedimento e adicionou-se 8 mL de $MgCl_2$ 1 mol L^{-1} , agitou-se por 1h em agitador orbital horizontal e centrifugou-se por 30min. Do sobrenadante retirou-se 6 mL de amostra e completou-se o volume para 10 mL com água ultrapura.
- **Fração 2 (F2) – metais ligados a carbonatos:** ao sólido remanescente do procedimento anterior, adicionou-se 8 mL de NaOAc 1 mol L^{-1} (o pH da solução foi ajustado para 5 com HOAc), agitou-se por 5h e centrifugou-se por 30min. Do sobrenadante retirou-se 7 mL da amostra e completou-se o volume para 10 mL com água ultra pura.
- **Fração 3 (F3) – metais ligados a óxidos de Mn e Fe:** ao sólido remanescente foi adicionado 20 mL de $NH_2OH.Cl$ 0,04 mol L^{-1} em 25% de HOAc, aqueceu-se a 96°C por 6h e centrifugou-se por 30min. Retirou-se 10 mL de amostra do sobrenadante.
- **Fração 4 (F4) – metais ligados a MO:** ao sólido remanescente adicionou-se 3 mL de HNO_3 (0,02 mol L^{-1}) e 5 mL de H_2O_2 (30%), ajustou-se o pH para 2 com HNO_3 e aqueceu-se a mistura por 2h a 85°C. Em seguida, adicionou-se mais 3 mL de H_2O_2 (30%) e aqueceu-se por mais 3h a 85°C. As amostras foram resfriadas em temperatura ambiente e adicionou-se 5 mL de NH_4OAc em 20% de HNO_3 (v/v). As amostras foram diluídas para 20 mL com água ultrapura, agitou-se por 30min e centrifugou-se por 30min.

Retirou-se do sobrenadante 15 mL de amostra.

Todos os materiais utilizados foram descontaminados em banho de HNO₃ 10% (v/v) por 24h e enxaguados com água ultrapura.

4.2.3 Quantificação dos metais

A quantificação dos metais nas frações da extração sequencial de Tessier das amostras de sedimentos seguiu o procedimento realizado para os solos, conforme descrito no Capítulo 3, Item 3.2.3.

As curvas de calibração foram construídas a partir de diluições da solução padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ dos metais a serem analisados nas faixas de concentração de 0,1 a 2,0 mg L⁻¹ de Cd, 0,1 a 3,0 mg L⁻¹ de Cr, 0,5 a 10,0 mg L⁻¹ de Cu, 0,5 a 10,0 mg L⁻¹ de Fe, 0,1 a 4,0 mg L⁻¹ de Pb e 0,1 a 1,6 mg L⁻¹ de Zn.

A validação metodológica com material de referência certificado não foi realizada, pois está condicionada a extração pseudototal dos metais.

4.2.4 Indicadores de qualidade dos sedimentos

O fator de contaminação (CF) permite avaliar o nível de contaminação dos sedimentos, pela Equação 4.1.

$$CF = \frac{M_{am}}{M_{NBN}} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

M_{am} – concentração do metal na amostra de sedimento;

M_{NBN} – concentração do NBN do metal na área de estudo.

Para avaliar o CF foi utilizado a classificação de Hakanson (1980): < 1 baixa contaminação, 1 - 3 contaminação moderada, 3 – 6 contaminação considerável e > 6 alta contaminação.

O fator de enriquecimento (EF) avalia o grau de influência antrópica no ambiente, utilizando como elemento de referência o Fe ou Al, devido à abundância na crosta terrestre (MAGESH et al., 2017), conforme Equação 4.2.

$$EF = \left(\frac{M_{am}/Fe_{am}}{M_{NBN}/Fe_{NBN}} \right) \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:

M_{am} - concentração do metal na amostra de sedimento;

Fe_{am} - concentração de Fe na amostra de sedimento;

M_{NBN} - concentração do NBN do metal na área de estudo;

Fe_{NBN} - concentração do NBN do Fe na área de estudo

Gresens (1967) classificou o EF em: < 2 = deficiência de enriquecimento, $2 - 5$ = enriquecimento moderado, $5 - 20$ = enriquecimento significativo, $20 - 40$ = enriquecimento muito alto e > 40 = enriquecimento extremamente alto.

O índice de geoacumulação (IGEO) permite quantificar o nível de contaminação por metais do ambiente em comparação com o NBN dos metais na crosta terrestre (RAJU et al., 2011), conforme Equação 4.3.

$$IGEO = \log_2 \left(\frac{M_{am}}{1,5M_{NBN}} \right) \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

M_{am} – concentração do metal na amostra de sedimento;

M_{NBN} – concentração do NBN do metal na área de estudo.

O IGEO é classificado como: não poluído se < 0 , não poluído a poluído entre 0 e 1, moderadamente poluído entre 1 e 2, moderadamente a fortemente poluído entre 2 e 3, fortemente poluído entre 3 e 4, fortemente a extremamente poluído entre 4 e 5 e extremamente poluído se > 5 (MÜLLER, 1969).

O grau de contaminação modificado (MCD) integra o fator de contaminação individual dos metais nos sedimentos e reflete o grau de contaminação geral (ABRAHIM; PARKER, 2008). Esse índice é calculado pela Equação 4.4.

$$MCD = \frac{\sum_{i=1}^n CF_i}{n} \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde:

CF = fator de contaminação individual de cada metal nos sedimentos;

n = número de metais estudados;

Os valores de MCD indicam: $MCD > 1,5$ não poluído, $1,5 - 2$ ligeiramente poluído, $2 - 4$ poluição moderada, $4 - 8$ poluição moderada a forte, $8 - 16$ poluição severa, $16 - 32$ poluição forte e $MCD > 32$ condição de extrema poluição (ABRAHIM; PARKER, 2008).

4.2.5 Indicadores de riscos ecológicos

O indicador de risco ecológico potencial (PERI) integra informações de toxicidade do CF e estima se os teores de metais nos sedimentos representam riscos ecológicos (HAKANSON, 1980), sendo expresso pela Equação 4.5.

$$PERI = \sum_{i=1}^n ER_i = \sum_{i=1}^n (CF_i \times Tr_i) \quad \text{Equação 4.5}$$

Onde:

ER_i = fator de risco potencial de cada metal;

CF_i = fator de contaminação individual de cada metal nos sedimentos;

Tr_i = fator de toxicidade biológica individual para cada metal (Cr = 2, Cu = Pb = 5 e Zn = 1) (SURESH et al., 2011);

Os valores de PERI indicam: < 150 risco ecológico baixo, 150 – 300 risco ecológico moderado, 300 – 600 risco ecológico alto e > 600 risco ecológico muito alto (HAKANSON, 1980).

4.2.6 Análise estatística

A análise estatística dos metais nos sedimentos seguiu o mesmo procedimento utilizado para caracterização dos solos e sedimentos, conforme Capítulo 2, Item 2.2.4.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Especificação química dos metais

A Tabela 4.1 apresenta os valores do coeficiente de determinação (R^2), LD e LQ dos metais determinados por F AAS em cada fração da extração sequencial.

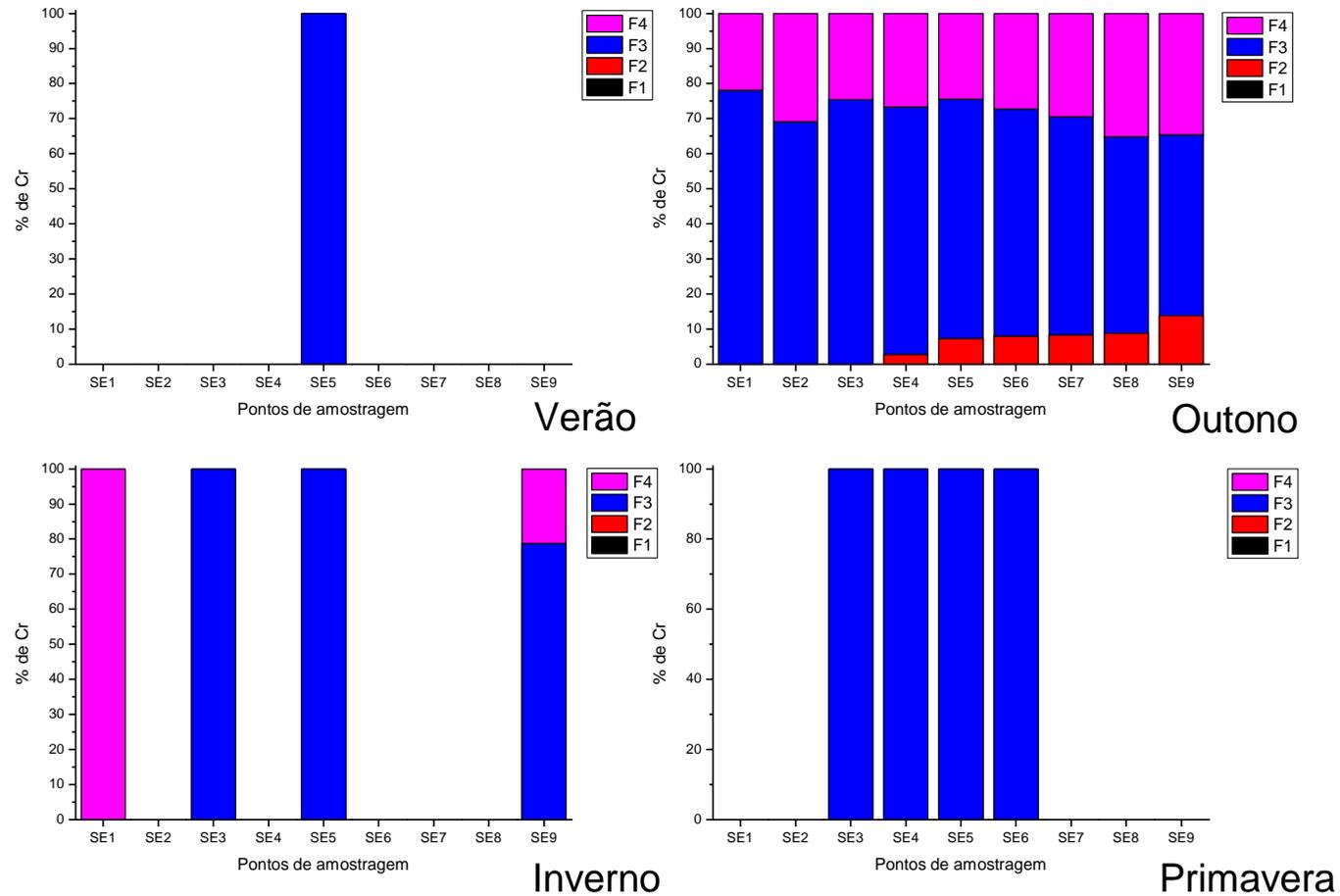
TABELA 4.1 - LD E LQ DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER

Metal	Coeficiente de determinação (R ²)	LD (mg kg ⁻¹)				LQ (mg kg ⁻¹)			
		F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
Cd	0,9940	0,282	2,456	0,502	7,212	0,940	8,187	1,678	24,039
Cr	0,9974	0,709	0,752	7,051	1,390	2,363	2,507	23,505	4,635
Cu	0,9944	0,438	0,405	0,753	0,378	1,462	1,349	2,512	1,261
Fe	0,9994	0,214	0,370	3,400	1,195	0,712	1,234	11,335	3,984
Pb	0,9996	1,912	0,981	2,221	1,467	6,373	3,270	7,407	4,891
Zn	0,9956	0,192	0,233	0,255	0,654	0,641	0,779	0,853	2,182

FONTES: A autora (2020)

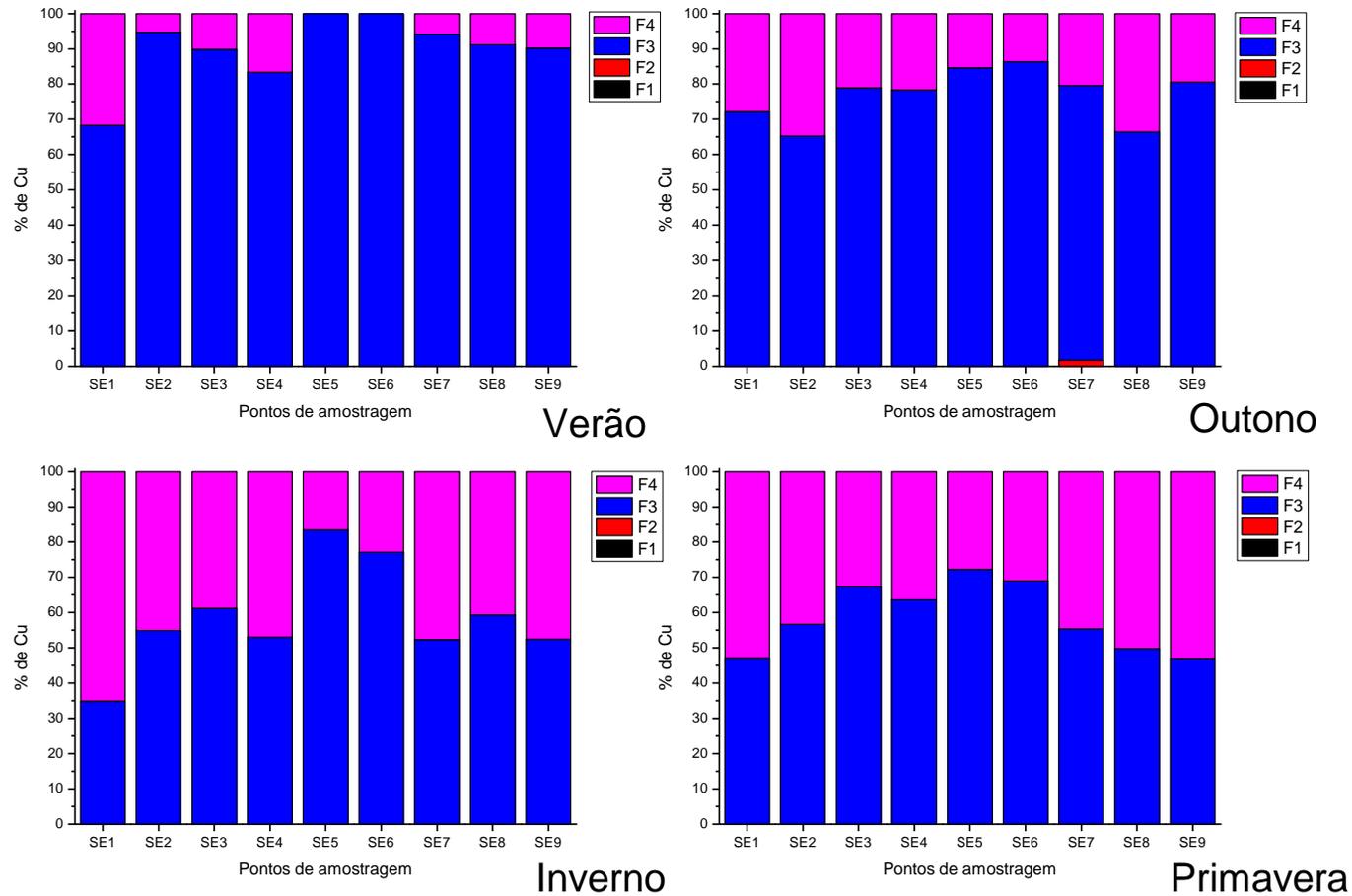
A extração sequencial de metais é utilizada para identificar e avaliar a mobilidade e a biodisponibilidade de metais em amostras ambientais (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979). As concentrações dos metais em cada fração da extração sequencial dos sedimentos do entorno do RBSH podem ser visualizados no Apêndice A e o percentual de metais em cada fração nas Figuras de 4.1 a 4.5 (os pontos de amostragem nos gráficos que não apresentam a barra com o percentual do metal são aqueles cujos valores foram abaixo do LD). Na Figura 4.3 não é possível observar a presença de Fe em F1, F2 e F4, em função dos teores percentuais serem praticamente insignificantes em comparação com a F3. O Cd apresentou concentrações abaixo do LD do método analítico em todas as frações da extração sequencial nos pontos de amostragem de sedimentos em todas as estações climáticas.

FIGURA 4.1 - DISTRIBUIÇÃO DE Cr ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019



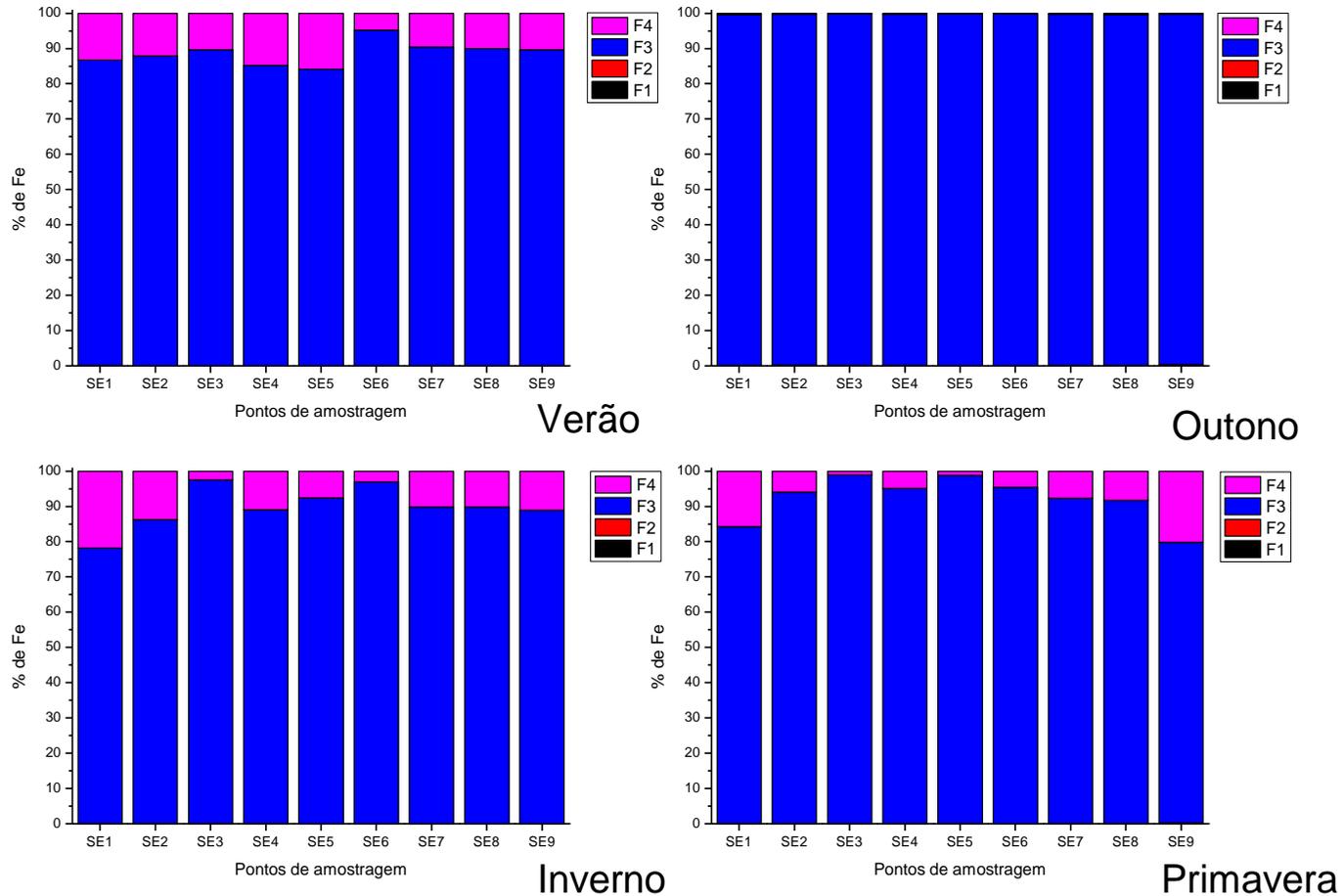
FONTE: A autora (2020)

FIGURA 4.2 - DISTRIBUIÇÃO DE Cu ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019



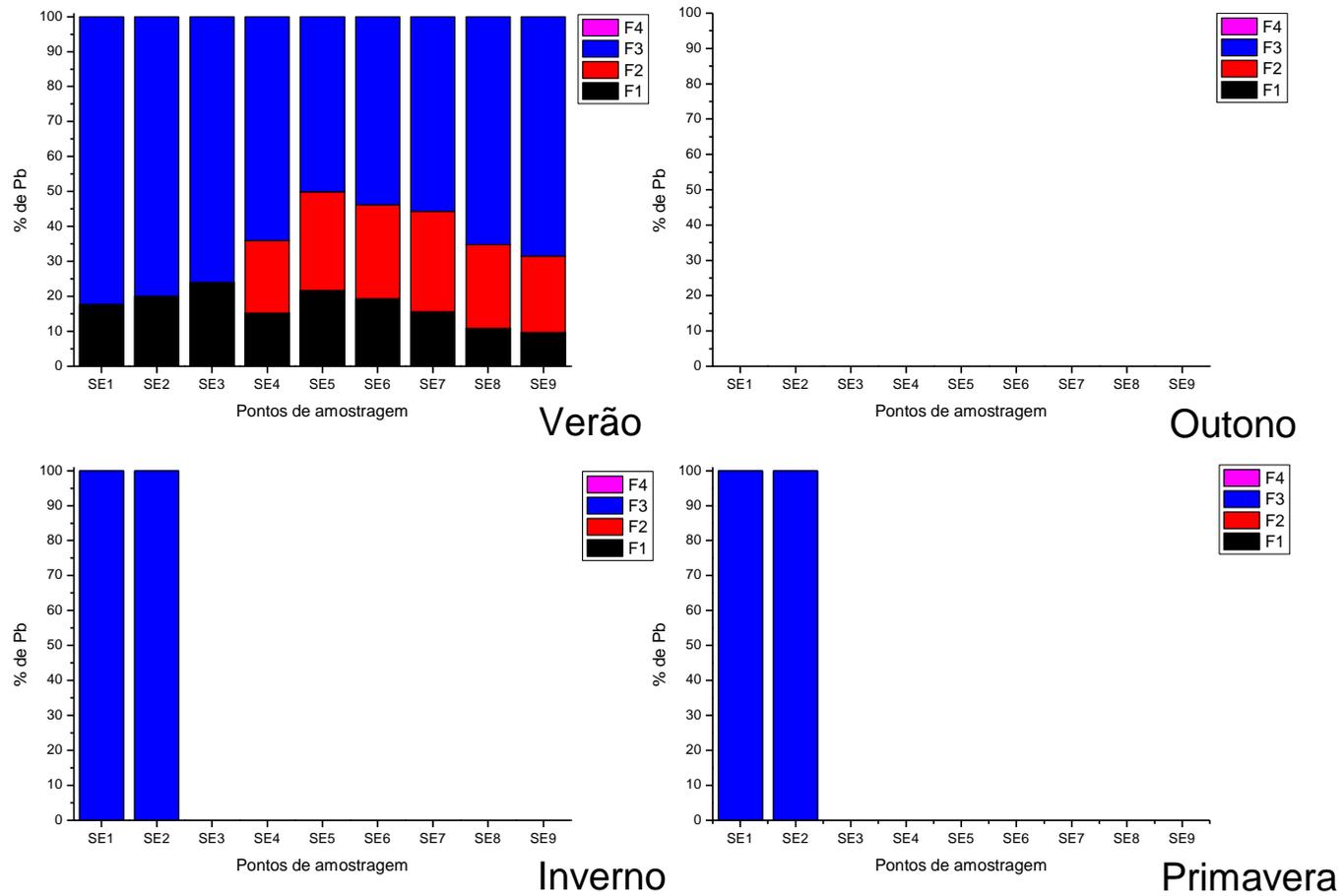
FONTE: A autora (2020)

FIGURA 4.3 - DISTRIBUIÇÃO DE Fe ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019



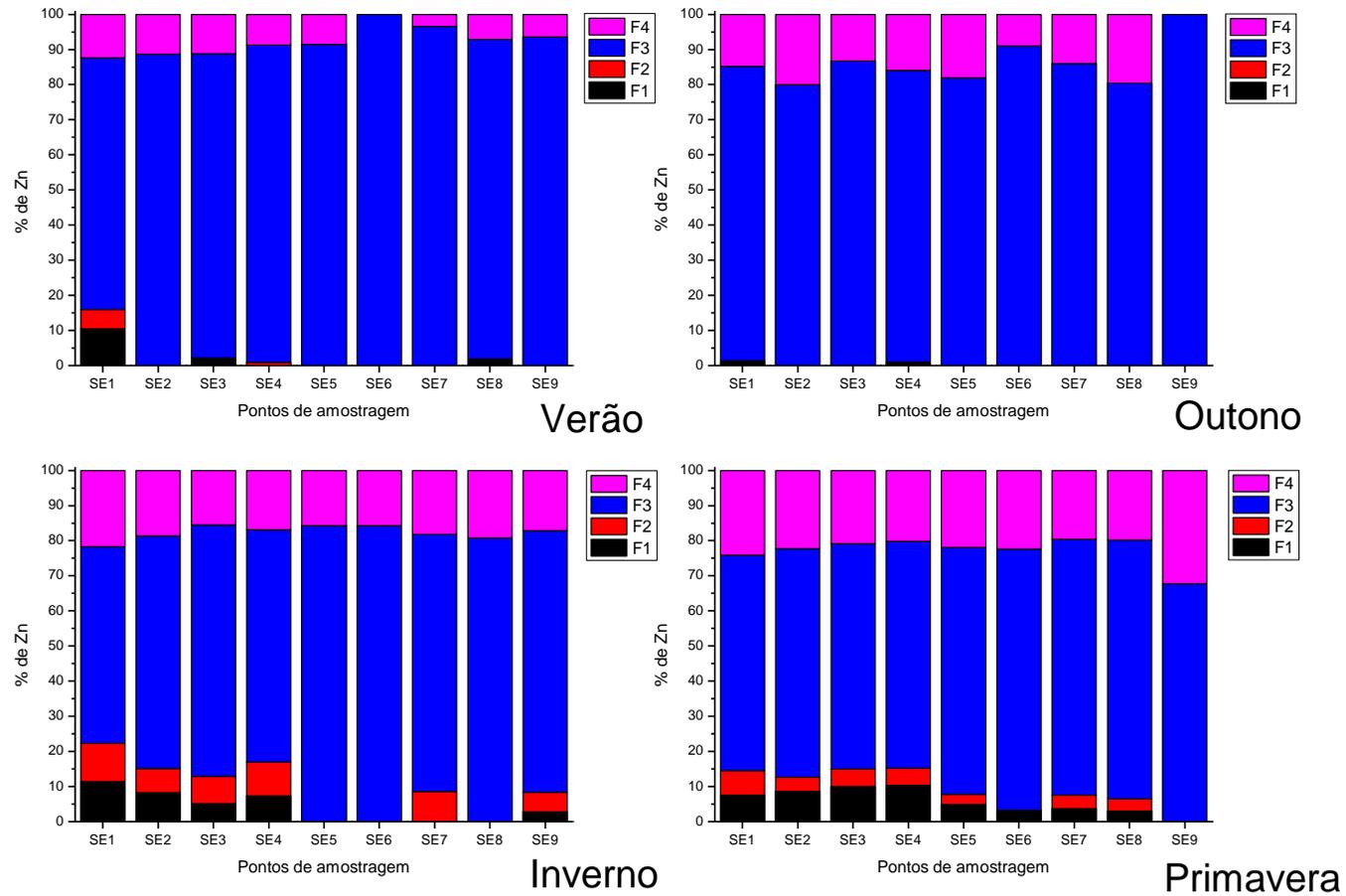
FONTE: A autora (2020)

FIGURA 4.4 - DISTRIBUIÇÃO DE Pb ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019



FONTE: A autora (2020)

FIGURA 4.5 - DISTRIBUIÇÃO DE Zn ENTRE AS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019



FONTE: A autora (2020)

A F1 é a fração que apresenta a maior mobilidade e biodisponibilidade de metais dos sedimentos para a coluna de água e conseqüentemente riscos aos ecossistemas. Os metais com maior biodisponibilidade nos sedimentos do entorno do RBSH foram o Fe, Pb e Zn, principalmente no verão (Figuras 4.1 a 4.5). A variação no percentual desses metais entre as estações climáticas na F1 sugere que pode ter ocorrido uma troca catiônica devido alterações nas condições físicas e químicas do corpo hídrico, que podem ter liberado os metais para a coluna da água. Além da baixa frequência dos metais nessa fração, foi também a que apresentou os menores teores de metais em relação às demais frações, corroborando com Tiquio et al. (2017). Entre os metais com maior biodisponibilidade nos sedimentos do entorno do RBSH, o Pb é o que representa maiores riscos à biota devido a sua toxicidade, uma vez que é um metal não essencial aos seres vivos.

Segundo alguns estudos, os metais presentes na F1 são frequentemente de origem antropogênica (JI et al., 2019; NAZNEEN; SINGH; RAJU, 2019; XIA et al., 2020).

Na F2 estão presentes os metais: Fe em todas as estações climáticas, Pb no verão e Cr e Cu no outono, em ao menos um ponto de amostragem nos sedimentos do entorno do RBSH, predominantemente entre SE4 e SE9 (Figuras 4.1 a 4.5). É a segunda fração com metais com maior biodisponibilidade, cuja mobilidade é favorecida em pH de 5 a 6, faixa de valores apresentada pela maioria dos sedimentos do RBSH (Tabela 2.7), indicando ser um fator que contribui para a variação da concentração e/ou ausência de metais na fração, que podem ter sido liberados para a coluna de água entre as estações climáticas.

Todos os metais analisados nos sedimentos do RBSH estão preferencialmente ligados aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Figuras 4.1 a 4.5), corroborando com os resultados de Tiquio et al. (2017) para Cr, Cd, Pb e Mn nos sedimentos da baía de Golfe-Juan no mar mediterrâneo e de Jafarabadi et al. (2021) para Fe, Zn, Cr e Pb no Golfo Pérsico no Irã. Os maiores teores de metais nessa fração podem ser atribuídos aos solos de origem basáltica do oeste do Paraná, ricos em óxidos e hidróxidos de Fe e Al, e conseqüentemente enriquecidos em outros metais como, Cr, Ni, Mn e Zn (MIKKONEN et al., 2018), conforme relatado no Capítulo 3 deste estudo.

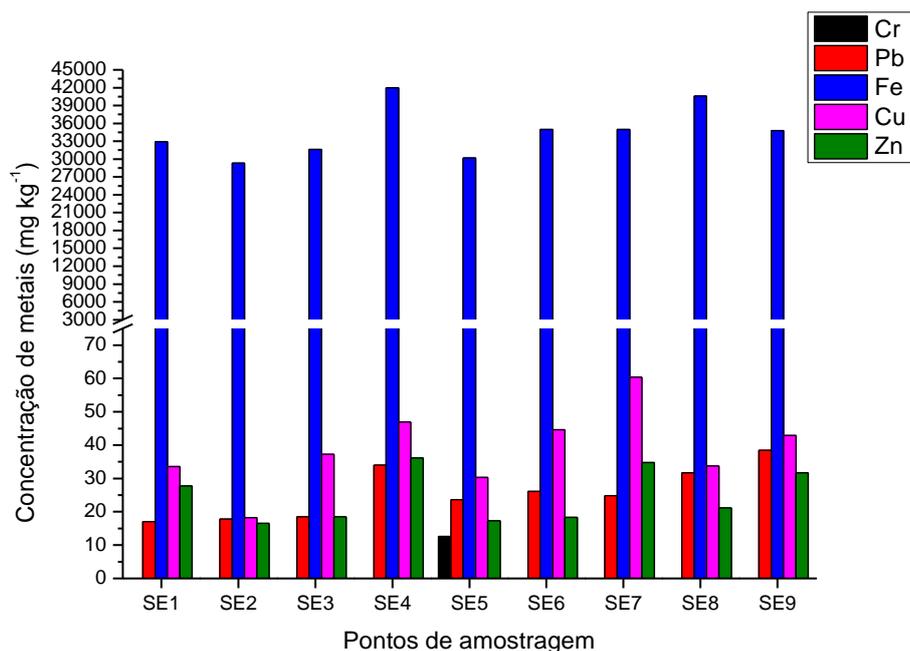
Os metais na F3 podem ser remobilizados por meio da redução e dissolução dos oxihidróxidos de Fe e Mn, durante eventos anóxicos em processos pós-deposicionais, levando à liberação do metal e conseqüentemente riscos à biota. Esses processos têm maior tendência de ocorrer em sedimentos de ecossistemas lênticos (GAO et al., 2018), como é o caso de alguns pontos de amostragem deste estudo.

Segundo Ma et al. (2016) o Pb e o Zn podem formar complexos estáveis com óxidos e hidróxidos Fe e Mn apresentando maior afinidade pela fase redutível (F3) do sedimento.

A F4 é a fração com metais com menor biodisponibilidade dentre as frações analisadas neste estudo. O Cu foi o metal com o maior percentual nessa fração, seguido pelo Zn e Fe (Figuras 4.1 a 4.5). Segundo Ma et al. (2016), Tiquio et al. (2017) e Jafarabadi et al. (2021), o Cu possui alta estabilidade com compostos orgânicos, sendo frequentemente encontrado nos sedimentos na fase oxidável (F4). Em sedimentos ricos em matéria orgânica, pode ocorrer a formação de complexos com carbono orgânico em condições de oxidação que impedem que os íons metálicos co-precipitem ou adsorvam em óxidos de Fe (BARAN; TARNAWSKI, 2015).

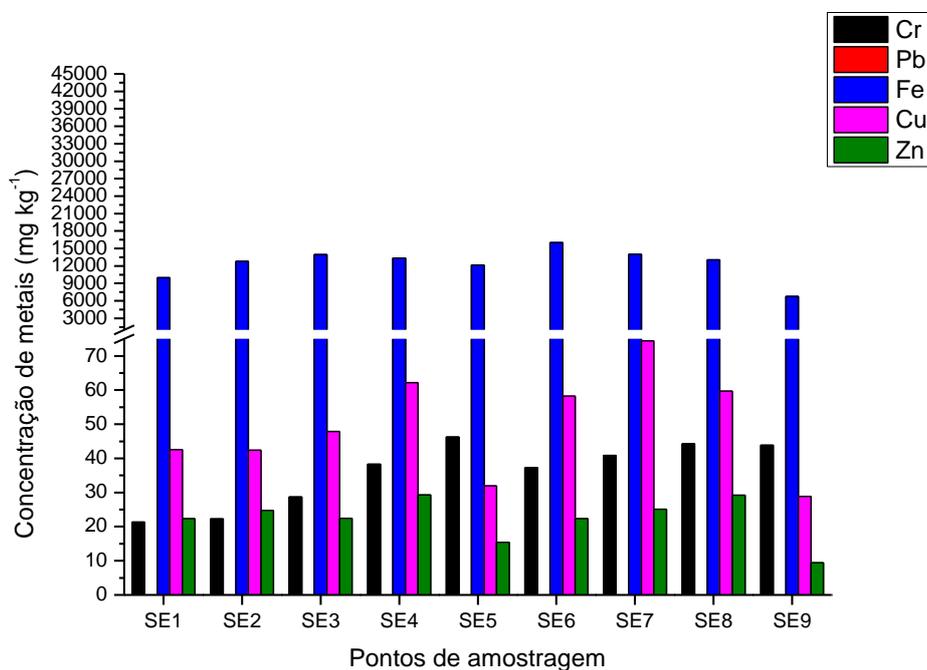
Nas Figuras de 4.6 a 4.9 são apresentadas as somatórias dos metais nas quatro frações da extração sequencial dos sedimentos do entorno do RBSH nas estações climáticas de 2019. Do verão (Figura 4.6) para o outono (Figura 4.7) os sedimentos apresentaram um aumento nos teores de Cr e Cu e uma diminuição nos teores de Pb, Fe e Zn, indicando que os metais podem ter sido liberados dos sedimentos para a coluna da água devido à maior precipitação pluviométrica.

FIGURA 4.6 - SOMATÓRIA DOS METAIS DAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO VERÃO DE 2019



FONTE: A autora (2020)

FIGURA 4.7 - SOMATÓRIA DOS METAIS DAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO OUTONO DE 2019

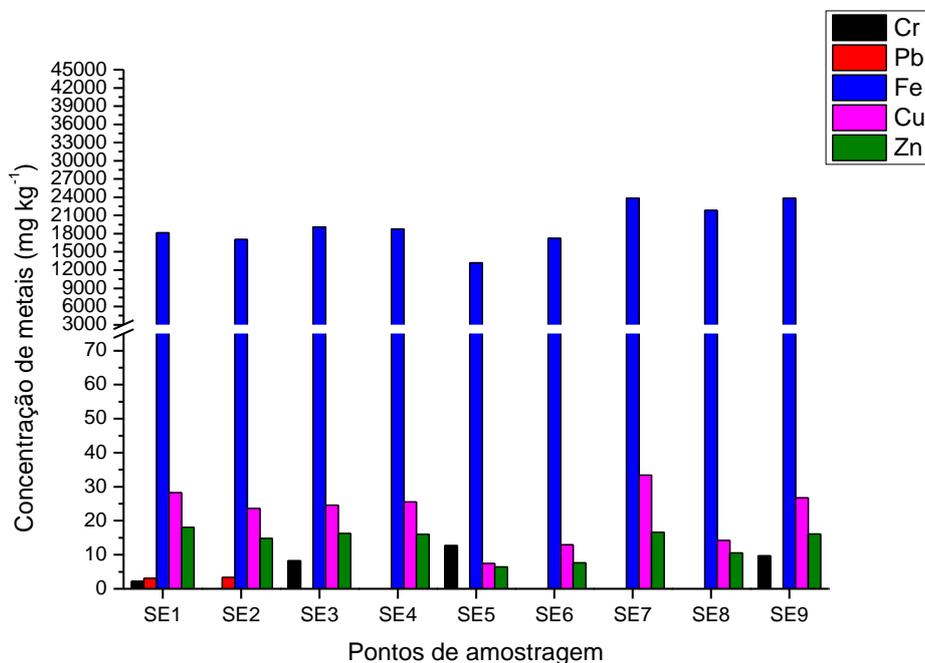


FONTE: A autora (2020)

Do outono (Figura 4.7) para o inverno (Figura 4.8) houve um aumento nos teores de Fe, e a presença de Pb em dois pontos de amostragem no

inverno. Para os metais, Cr, Cu e Zn houve uma diminuição em seus teores do outono para o inverno.

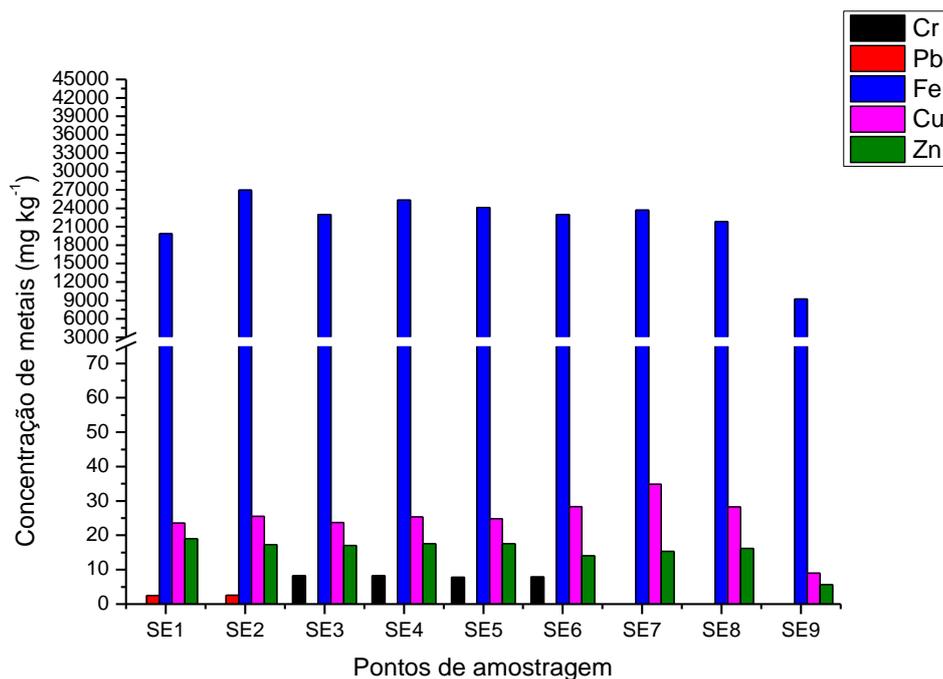
FIGURA 4.8 - SOMATÓRIA DOS METAIS DAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO INVERNO DE 2019



FONTE: A autora (2020)

O inverno (Figura 4.8) e a primavera (Figura 4.9) foram as estações climáticas que apresentaram maiores similaridades em relação aos teores de metais, sendo que as principais diferenças foram a presença de Cr em pontos de amostragem diferentes e uma diminuição nos teores de Fe do inverno para a primavera.

FIGURA 4.9 - SOMATÓRIA DOS METAIS DAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NA PRIMAVERA DE 2019



FONTE: A autora (2020)

É possível observar que houve variação sazonal dos metais biodisponíveis nos sedimentos do entorno do RBSH, pois em todas as estações climáticas ocorreu variação no teor de ao menos um metal e/ou a presença do metal em pontos de amostragem diferentes, corroborando com os estudos realizados com os sedimentos do rio Laojie em Taiwan (HUANG et al., 2020) e do rio Pra em Gana (DUNCAN; VRIES; NYARKO, 2018) que relataram variação na concentração de metais entre as estações seca e chuvosa.

O somatório das frações da extração sequencial do Cr e do Pb indicaram que as maiores concentrações dos metais foram nas estações do outono e verão, respectivamente.

O teor de Cu (somatório de todas as frações) foi maior no ponto SE7 em todas as estações, indicando que o ponto pode estar recebendo influência do Rio São Francisco Falso cujo entorno predominam atividades agrícolas.

O Fe foi o metal com a maior concentração nos sedimentos do entorno do RBSH. Sua presença é atribuída a processos naturais, pois é um elemento abundante na crosta terrestre, principalmente em solos argilosos e de origem basáltica como é o caso do RBSH, e um aumento na sua concentração pode

estar relacionado com o transporte de partículas do solo (SILVA et al., 2020; ZHANG et al., 2014).

Os teores médios de metais nos sedimentos foram menores do que nos solos do RBSH, com exceção do Cr no outono e Pb no verão que foram similares (Tabelas 3.4 e 4.2).

Belo, Quinária e Pletsch (2010) determinaram os teores de metais nas praias artificiais do Lago de Itaipu, cujos resultados relatados para o Balneário de Santa Helena foram similares aos teores médios de Cr no outono, Cu no inverno e primavera, e Pb no verão aos sedimentos do entorno do RBSH, enquanto para o Porto Internacional os valores foram similares para o Pb no verão e Zn no verão e no outono. Tanto o Balneário de Santa Helena quanto o Porto Internacional podem gerar impactos no entorno do RBSH devido sua proximidade, sendo que as atividades realizadas nesses locais podem estar contribuindo com as concentrações elevadas de Pb no verão e Cr no outono no entorno do RBSH, uma vez que os teores foram similares entre esses pontos.

Comparando os resultados desse estudo com aqueles apresentados na Tabela 4.2, os sedimentos do RBSH apresentaram teores médios similares de Pb (verão), Cr (outono) e Fe (outono, inverno e primavera) ao do Rio Jequeizinho na Bahia (SILVA et al., 2020), Pb e Cu (verão) ao dos rios Paraíba do Sul e Guandu no Rio de Janeiro (TONHÁ et al., 2021), Cu (inverno e primavera) e Fe (verão) ao do Lago Bafa na Turquia (ALGÜL; BEYHAN, 2020), Fe (verão) ao do reservatório Dzierżno Duże na Polônia (TYTŁA; KOSTECKI, 2019), Cu (inverno e primavera) ao do Lago Volvi e Doirani no norte da Grécia (CHRISTOPHORIDIS et al., 2020) e Cu (outono) e Pb (verão) ao do Lago Qinggeda na China (HOU; LV; TENG, 2020).

TABELA 4.2 - TEOR MÉDIO, MÁXIMO E MÍNIMO DOS METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH EM 2019 E COMPARAÇÃO COM A LITERATURA E LEGISLAÇÕES (mg kg⁻¹)

(continua)

Local	Cr		Cu		Fe		Pb		Zn		Informações adicionais	Referência
	Média	Min-Máx	Média	Min-Máx	Média	Min-Máx	Média	Min-Máx	Média	Min-Máx		
Reservatório de Itaipu (Entorno do RBSH) - Paraná (Brasil)	1,4±4,2	<LD - 12,5	38,6±11,9	18,2-60,3	34590,4±4331,7	30158,9-41984,6	25,7±7,6	17,0-38,4	24,6±7,9	16,5-36,1	Verão	Este estudo
	35,9±9,5	21,3-46,2	49,8±15,0	28,8-74,4	12458,2±2675,2	6770,2-16026,9	<LD	<LD	22,2±6,3	9,4-29,2	Outono	
	3,6±5,1	<LD - 12,6	21,8±8,4	7,4-33,3	19219,2±3460,6	13200,8-23850,8	0,7±1,4	<LD-3,3	13,6±4,3	6,4-18,6	Inverno	
	3,5±4,2	<LD - 8,2	24,8±6,9	9,0-28,3	21890,1±5158,3	9221,1-26960,2	0,5±1,1	<LD-2,6	15,5±4,0	5,6-18,9	Primavera	
Santa Helena – Paraná (Brasil)	32,2±2,7		29,9 ±5,3				34,5±0,5		108,0±1,0		Balneário	(BELO; QUINÁIA; PLETSCH, 2010)
	22,5±0,2		90,0±5,2				28,2±2,3		33,4±2,2		Porto Internacional	
Rio Jequeezinho - Bahia (Brasil)	31,9±11,8	16,6-50,9	16,7±12,2	5,5-40,9	19480,0±4611,0	11780,0-27862,8	25,2±6,6	17,7-39,0	49,0±34,6	15,5-132,1	Fim da estação chuvosa	(SILVA et al., 2020)
	28,6±12,4	14,9-51,0	15,9±12,3	4,1-45,1	15440,0±5336,0	8334,0-24130,0	22,2±7,3	12,8-36,7	55,7±22,7	24,0-99,4	Estação seca	
Lago Bafa (Turquia)	75,9±13,2	-	22,9±10,5	-	26530,0±5,7		11,3±2,7	-	34,5±6,3	-	Verão	(ALGÚL; BEYHAN, 2020)*
	80,9±29,7	-	25,2±10,2	-	28830,0±9,0		13,5±5,2	-	36,5±8,7	-	Outono	
	69,4±22,6	-	22,8±12,0	-	25950,0±7,4		13,0±5,3	-	34,7±8,8	-	Inverno	
	59,2±27,9	-	19,5±12,4	-	22930,0±8,6		10,2±4,1	-	29,1±11,6	-	Primavera	

(continuação)

Local	Cr		Cu		Fe		Pb		Zn		Informações adicionais	Referência
	Média	Min-Máx	Média	Min-Máx	Média	Min-Máx	Média	Min-Máx	Média	Min-Máx		
Rio Paraíba do Sul e Guandu - Rio de Janeiro (Brasil)	-	57,0-105,0	-	14,0-50,0	-	-	-	24,0-39,0	-	92,0-352,0	-	(TONHÁ et al., 2021)
Reservatório Dzierżno Duże (Polônia)	111,1±16,3	86,7-135,3	143,3±27,5	93,9-188,2	31409,0±7403,0	20199,0-43827,0	165,6±39,4	95,8-200,3	1353,6±414,3	679,4-2059,2	-	(TYTŁA; KOSTECKI, 2019)
	105,0±10,9	77,3-123,2	23,0±8,1	8,2-36,7	-	-	38,2±13,3	16,0-71,7	49,5±25,3	9,0-9,5	Lago Volvi	
Lagos no Norte da Grécia	109,3±13,0	86,3-144,3	30,6±6,5	16,3-37,9	-	-	51,3±13,1	33,2-83,5	75,1±17,9	19,2-93,9	Lago Kerkini	(CHRISTOPHORIDIS et al., 2020)
	103,2±19,0	78,9-140,9	19,5±12,1	7,1-36,9	-	-	35,1±13,0	17,7-55,5	36,6±31,5	4,9-81,0	Lago Doirani	
Lago Qinggeda (China)	82,94±13,4	41,4-108,3	46,7 ±6,9	30,0-59,7	-	-	22,6±2,7	12,8-29,0	99,7±10,1	74,8-119,4	-	(HOU; LV; TENG, 2020)
TEL ou Nível-1	37,3	-	35,7	-	-	-	35,0	-	123,0	-	-	(CONAMA, 2012)/(CCME, 1995)
PEL ou Nível-2	90,0	-	197,0	-	-	-	91,3	-	315,0	-	-	
TEC	43,4	-	31,6	-	-	-	35,8	-	121,0	-	-	(MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000)
PEC	111	-	149	-	-	-	128,0	-	459,0	-	-	
ANZECC/ARMCANZ baixo	80,0	-	65,0	-	-	-	50,0	-	200,0	-	-	(ANZECC/ARMCANZ, 2000)
ANZECC/ARMCANZ alto	370,0	-	270,0	-	-	-	220,0	-	410,0	-	-	

FONTE: A autora (2021)

O teor médio de Cu (verão e inverno) e Pb (verão) nos sedimentos do RBSH foi elevado em comparação com os demais estudos da Tabela 4.2, sendo para ambos os teores foram menores apenas do que no reservatório Dzierżno Duże na Polônia (TYTŁA; KOSTECKI, 2019) e no Porto Internacional de Santa Helena (BELO; QUINÁIA; PLETSCHE, 2010), e apenas para o Pb foi menor do que nos lagos do norte da Grécia (CHRISTOPHORIDIS et al., 2020) e balneário de Santa Helena (BELO; QUINÁIA; PLETSCHE, 2010). Os teores médios de Cr (verão, inverno e primavera), Pb (outono, inverno e primavera) e Zn (todas as estações climáticas) nos sedimentos do RBSH foram menores do que os estudos apresentados na Tabela 4.2.

Os VGQS, no Brasil, seguem a Resolução nº 454 da CONAMA (2012), que adotou os VGQS do Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME). A legislação brasileira estabeleceu como valores guia o Nível-1 e Nível-2 que correspondem ao TEL (valor abaixo dos quais efeitos adversos são raramente esperados) e ao PEL (nível de efeitos prováveis) da agência canadense, respectivamente. Os valores de Cr em SE4, SE5, SE7, SE8 e SE9 no outono; Cu em SE3, SE4, SE6, SE7 e SE9 no verão e de SE1 a SE4 e de SE6 a SE8 no outono; e Pb em SE9 no verão, estão acima do TEL e abaixo do PEL, indicando que ocasionalmente podem ocorrer efeitos adversos à biota. Entretanto, nenhum metal apresentou valores acima do PEL, indicando que o entorno do RBSH é um local relativamente seguro para a biota.

O Zn foi o único metal que apresentou concentrações abaixo do TEL em todos os pontos de amostragem, sendo o elemento estudado no entorno do RBSH com os níveis mais seguros para os organismos vivos. A CONAMA não prevê valores guias para o Fe para os sedimentos.

Ao comparar com os VGQS de outros países constatou-se que os valores de Cr em SE5, SE8 e SE9 no outono; Cu em SE1, SE3, SE4 e SE6 a SE9 no verão, de SE1 a SE8 no outono e SE7 no inverno e na primavera; e de Pb em SE9 no verão estão acima do TEC (concentração de efeito limite) e abaixo do PEC (concentração de efeito provável) dos Estados Unidos (MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000) e Cu em SE7 no outono está acima do nível baixo do ANZECC (Conselho de Meio Ambiente e Conservação da Austrália e Nova Zelândia) e ARMCANZ (Conselho de Gestão de Agricultura

e Recursos da Austrália e Nova Zelândia) (2000), representando riscos ocasionais à biota do entorno do RBSH.

4.3.2 Indicadores de qualidade dos sedimentos

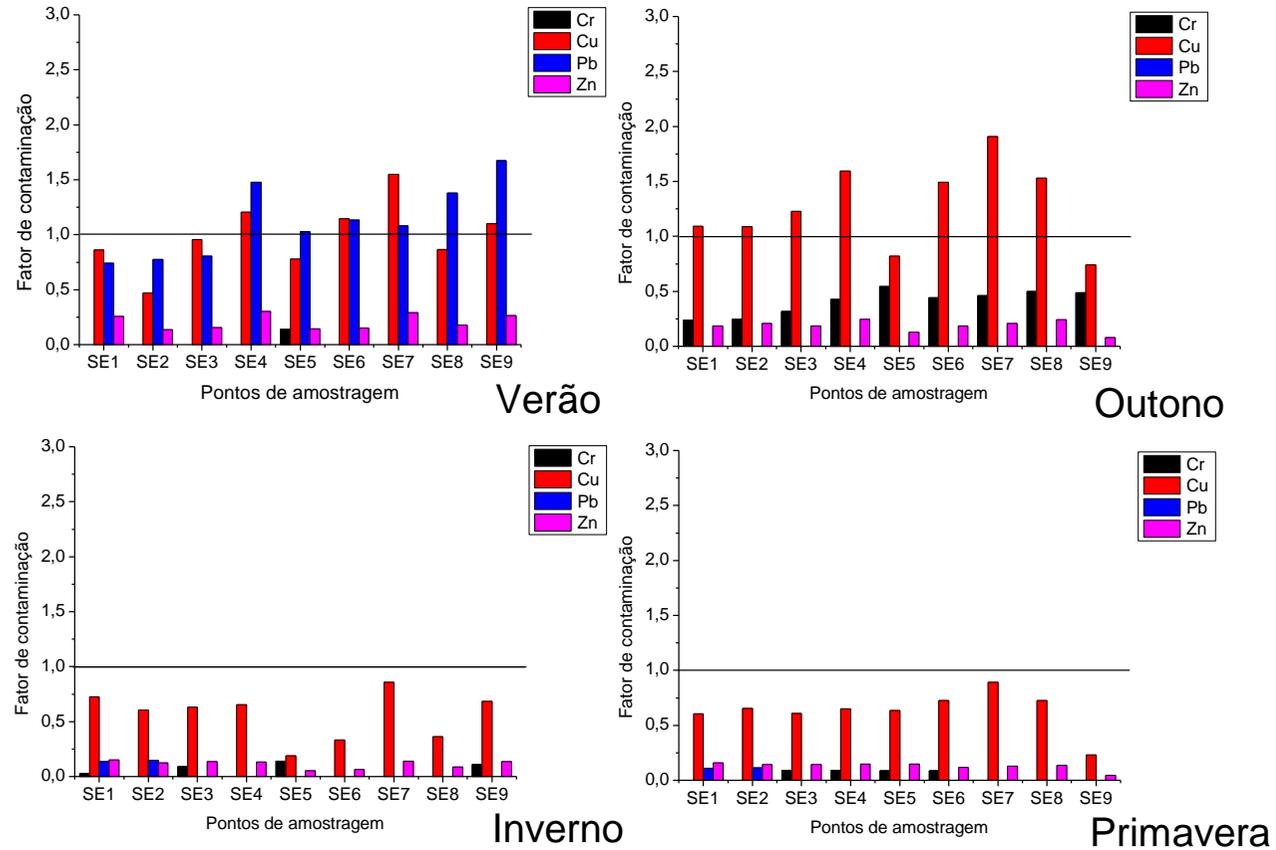
Os indicadores de qualidade de sedimentos permitem identificar o nível de contaminação e a influência de fatores antropogênicos em um determinado ambiente.

O Fator de Contaminação (CF) permite avaliar o enriquecimento ou empobrecimento de metais em relação aos NBN (níveis de base natural, que é o valor do VRQ dos solos) (BELO; QUINÁIA; PLETSCHE, 2010). Foram utilizados os valores de NBN da Agência de Proteção Ambiental - EPA apud Rodrigues (1997) (Figura 4.10) e VRQ dos solos da BP3 (BOCARDI et al., 2020) (Figura 4.11), no qual está situado o RBSH.

O CF dos sedimentos indicou uma contaminação moderada (CF de 1 a 3), ou seja, um enriquecimento acima dos níveis naturais de Cu em SE4, SE6, SE7 e SE9 no verão e de SE1 a SE4 e de SE6 a SE8 no outono, e de Pb de SE4 a SE9 no verão em relação a EPA (Figura 4.10); e de Cr em SE5 e de SE7 a SE9 no outono e de Pb em todos os pontos no verão em relação ao VRQ dos solos da BP3 (Figura 4.11).

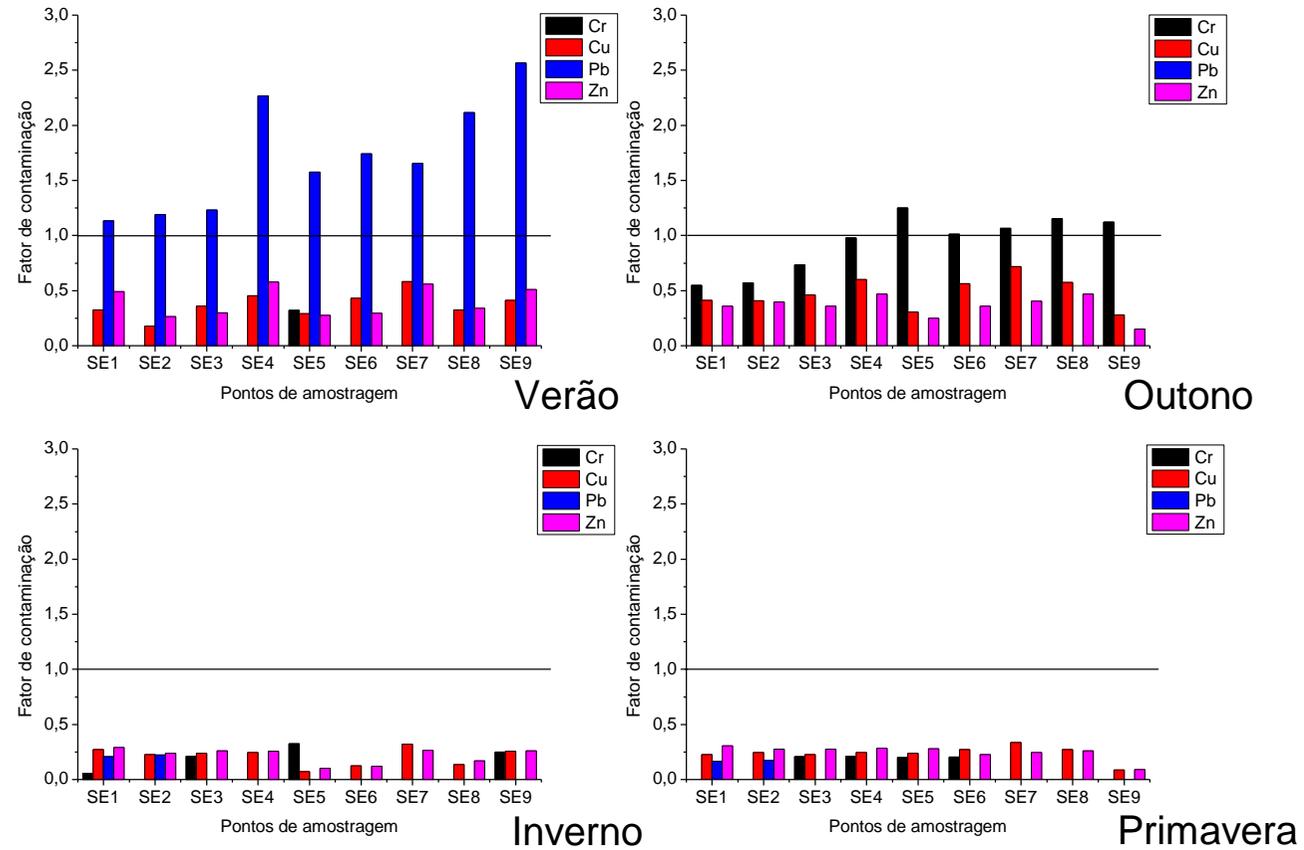
As diferenças dos valores do CF em razão do NBN utilizado demonstram a necessidade de empregar valores locais de NBN, devido às diferenças geomorfológicas de cada região, e por esse motivo os demais indicadores de qualidade foram calculados com o VRQ do solo da BP3 (BARBIERI, 2016).

FIGURA 4.10 - FATOR DE CONTAMINAÇÃO (CF) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 UTILIZANDO OS VALORES DE NBN DA EPA



FONTE: A autora (2021)

FIGURA 4.11 - FATOR DE CONTAMINAÇÃO (CF) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 UTILIZANDO OS VALORES DE NBN DA BP3

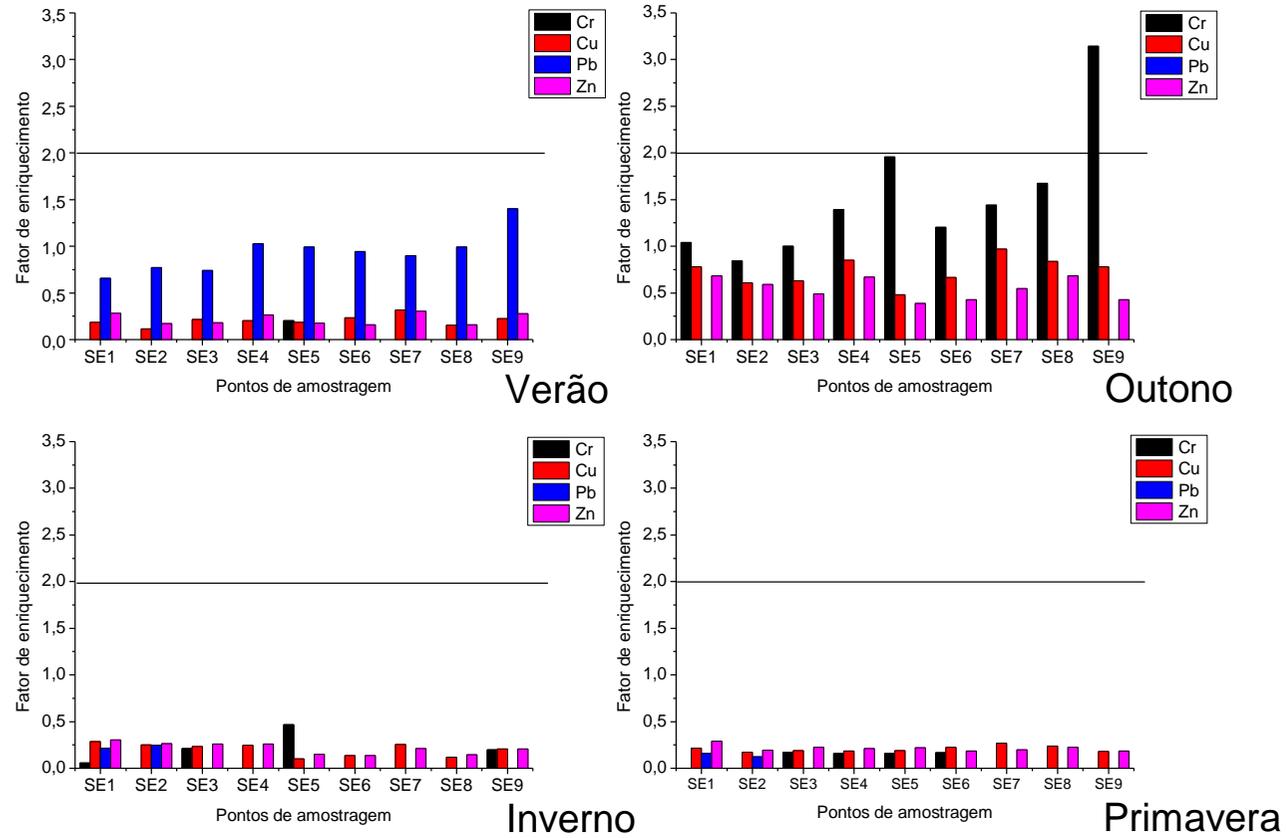


FONTE: A autora (2021)

O Fator de Enriquecimento (EF) avalia o grau de influência antrópica no ambiente, sendo uma estimativa para diferenciação entre metais provenientes de processos naturais e aqueles originários da ação humana (GRESENS, 1967). O EF foi determinado utilizando o Fe como elemento de referência e o VRQ da BP3 como NBN (Figura 4.12). Apenas o ponto SE9 no outono foi considerado com enriquecimento moderado (EF de 2 a 5) de Cr, indicando origem antropogênica do metal. No referido ponto de amostragem há pouca turbulência da água, contribuindo para que ocorra a deposição de substâncias, além de ser uma área muito utilizada para pesca e próxima ao balneário.

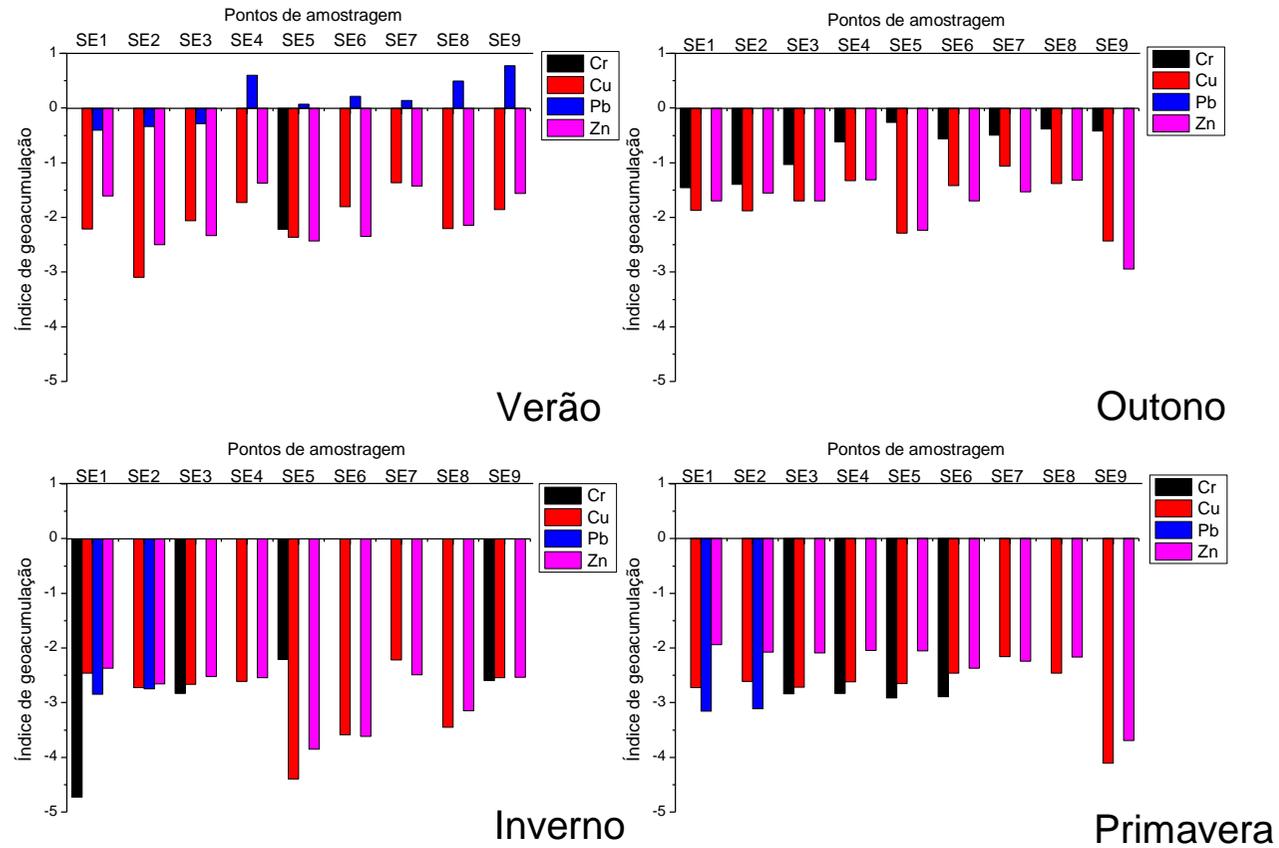
O Índice de Geoacumulação (IGEO) permite quantificar o nível de contaminação do ambiente (MÜLLER, 1969). Os resultados mostraram que o IGEO foi maior do que zero apenas para o Pb de SE4 a SE9 no verão (Figura 4.13), enquadrando o ambiente como não poluído a poluído.

FIGURA 4.12 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO (EF) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019, UTILIZANDO O NBN DA BP3 E O Fe COMO ELEMENTO DE REFERÊNCIA



FONTE: A autora (2021)

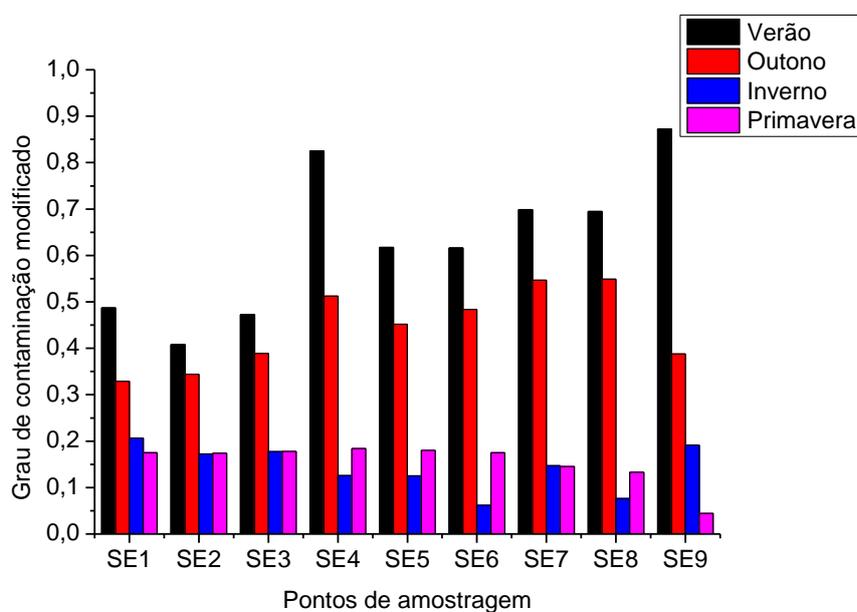
FIGURA 4.13 - ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019, UTILIZANDO O NBN DA BP3



FONTE: A autora (2021)

O Grau de Contaminação Modificado (MCD) foi menor que 1,5 para todas as estações climáticas e pontos de amostragem (Figura 4.14), indicando que o entorno do RBSH pode ser considerado não poluído. Os valores de MCD seguiram a tendência: verão > outono > primavera > inverno. O verão de 2019 foi a estação com o menor nível de água do reservatório e menor precipitação pluviométrica nos dias que antecederam a coleta, podendo ter contribuído para a deposição de metais nos sedimentos. A maior variação observada no MCD foi do outono para o inverno, com uma diminuição considerável do indicador, uma vez que o metal pode ter sido liberado para a coluna da água provavelmente devido à maior turbulência da água ocasionada pelos ventos no inverno.

FIGURA 4.14 - GRAU DE CONTAMINAÇÃO MODIFICADO (MCD) DE METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019



FONTE: A autora (2021)

De maneira geral, os indicadores de qualidade dos sedimentos CF e IGEO apontaram um incremento de Pb nos sedimentos do entorno do RBSH no verão, sendo que esse incremento foi mostrado por ambos os indicadores apenas nos pontos de SE4 a SE9. Os VGQS da legislação brasileira, também sugeriram riscos ocasionais à biota por Pb em SE9. Em relação ao Cr, ambos os indicadores CF e EF indicaram um incremento do metal também em SE9, porém na estação do outono. Contudo, ao comparar o CF e o VGQS, aumentam os pontos de amostragem que apresentam incremento de Cr no

outono (SE5, SE7, SE8 além de SE9). O Zn não apresentou incremento em nenhum ponto de amostragem pelos indicadores e o Cu apresentou apenas riscos ocasionais à biota pelos VGQS em alguns pontos no verão e outono. Porém, apesar do incremento de alguns metais, nenhum deles ultrapassou uma contaminação moderada, e os sedimentos no entorno do RBSH podem ser considerados de não poluídos a poluídos.

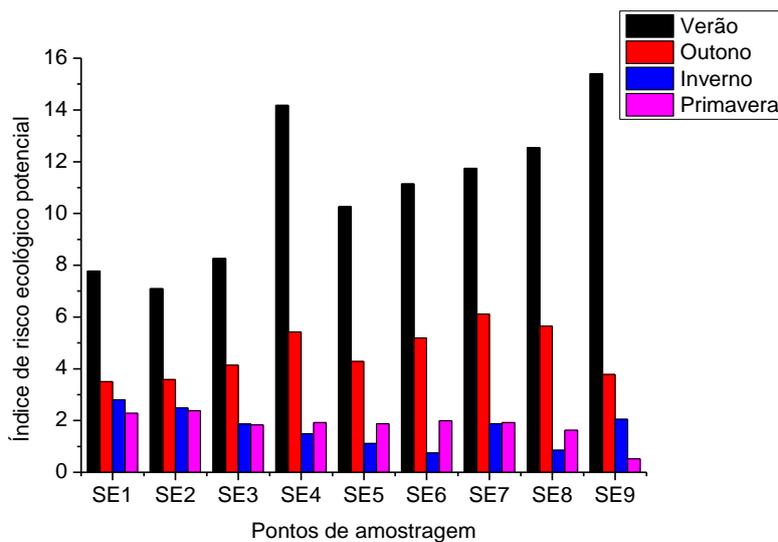
O ponto de amostragem do entorno do RBSH com maior incremento de metais foi o SE9, seguido de SE4, provavelmente devido à menor turbulência da água. Ambos os pontos são locais propícios para a desova de peixes, sendo que a região onde que SE9 está localizado é amplamente utilizada pela comunidade local para pesca, navegação e recreação, além de sua proximidade a um conjunto de moradias que não possui rede de coleta de esgoto. O ponto SE4 pode sofrer efeitos do carreamento de substâncias pelo rio Paraná, principalmente das atividades de transporte de grãos entre o Brasil e o Paraguai devido à proximidade ao Porto Internacional de Santa Helena.

Os teores de metais, em todos os pontos, podem sofrer contribuições de espécies inorgânicas oriundas principalmente das atividades agropecuárias, como fertilizantes, pesticidas e dejetos de animais, por ser uma região com a economia baseada na atividade agropecuária.

4.3.3 Indicadores de riscos ecológicos

O Indicador de Risco Ecológico Potencial (PERI) sugere que os metais nos sedimentos do entorno do RBSH não representam riscos ecológicos (Figura 4.15), pois os valores do indicador estão abaixo de 150. O valor do PERI para o local de estudo pode ser maior caso um número maior de metais seja analisado. Apesar disso, conforme foi discutido no item 4.3.1 alguns metais nos sedimentos do entorno do RBSH apresentaram valores que os enquadraram como riscos ocasionais à biota.

FIGURA 4.15 - ÍNDICE DE RISCO ECOLÓGICO POTENCIAL (PERI) PARA METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019

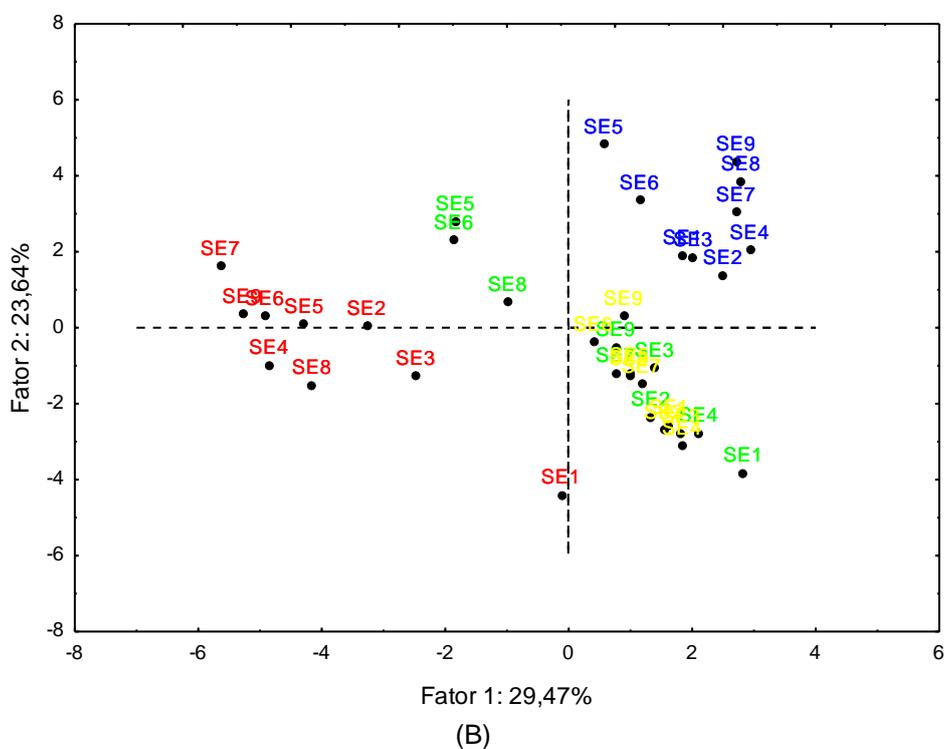
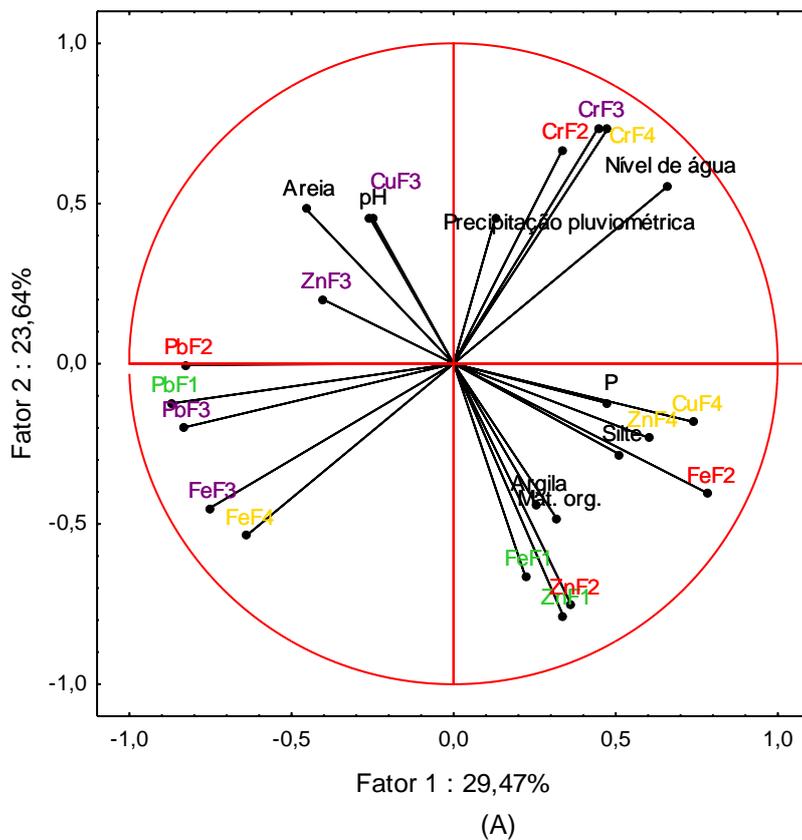


FONTE: A autora (2021)

4.3.4 Análise estatística

Nos sedimentos do entorno do RBSH foi utilizada a ACP para relacionar as variáveis (nível de água do reservatório, precipitação pluviométrica, pH, matéria orgânica, argila, silte, areia, P, e as frações da extração sequencial dos metais Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) com os pontos de amostragem nas estações climáticas de 2019, conforme Figura 4.16. A soma dos componentes principais 1 e 2 da ACP explicou 53,11% dos dados analisados.

FIGURA 4.16 - ACP DAS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DOS METAIS NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NAS ESTAÇÕES CLIMÁTICAS DE 2019 (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM



Em (A) verde = F1, vermelho = F2, lilás = F3 e amarelo = F4 e em (B) vermelho = verão, azul = outono, verde = inverno e amarelo = primavera.

FONTE: A autora (2021)

Na ACP da Figura 4.16 pode ser observado que ocorreu uma separação significativa entre as amostras de sedimentos coletadas no outono e primavera (eixo positivo de X, fator 1) das amostras coletadas no verão (eixo negativo de X, fator 1), enquanto as amostras coletadas no inverno ficaram distribuídas entre os eixos positivo e negativo da componente principal 1. Todas as amostras coletadas no outono se agruparam devido às concentrações de Cr nas frações F2, F3, e F4, nível de água do reservatório e precipitação pluviométrica. Todas as amostras coletadas na primavera e algumas do inverno (eixo positivo de X e negativo de Y) se agruparam devido às variáveis P, metais Cu (F4), Zn (F1, F2, F4), Fe (F1, F2), silte, argila e matéria orgânica. Ainda pelo componente principal 1, pode-se observar a correlação de todas as amostras coletadas no verão e três amostras coletadas no inverno com a areia, o pH, e os metais Pb (F1, F2, F3), Fe (F3, F4), Zn (F3) e Cu (F3). Observando-se a correlação pela componente principal 2 (eixo positivo), nota-se a influência do Cr, Cu (F3) e Zn (F3), areia, pH, nível de água no reservatório e precipitação pluviométrica com todas as amostras do outono e algumas do verão e inverno. Com isso, foi possível notar a forte influência das estações climáticas com os metais e sua especiação nas diferentes frações dos sedimentos.

A matriz de correlação de Pearson (Tabela 4.3) indicou correlações positivas do Cr e negativas do Fe e Pb com o nível de água do reservatório de Itaipu. Além do mais, a precipitação pluviométrica também apresentou correlações positivas com os metais Cr, Cu e Zn.

Entre os metais, as correlações de Pearson foram positivas entre o Cr e Cu, Cu e Zn, e Fe, Pb e Zn, e negativas do Cr com o Fe e Pb. As correlações positivas indicam que os metais podem ter a mesma origem e/ou comportamento nos sedimentos do RBSH com as estações climáticas. As correlações de Pearson entre os metais nos sedimentos foram divergentes daquelas encontradas nos solos no Capítulo 3.

TABELA 4.3 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AS VARIÁVEIS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS DOS SEDIMENTOS

Variável	Nível de água	Precipitação pluviométrica	pH	Mat. org.	P	Areia	Argila	Silte	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
Nível de água	1,0000												
Precipitação pluviométrica	0,0434	1,0000											
pH	0,1968	-0,2357	1,0000										
Mat. org.	0,0099	0,0694	-0,3140	1,0000									
P	0,1437	0,1415	-0,4772	0,1354	1,0000								
Areia	0,0724	-0,1666	0,5634	-0,5156	-0,1606	1,0000							
Argila	-0,1444	0,0637	-0,3818	0,4246	-0,2013	-0,8696	1,0000						
Silte	0,0690	0,2526	-0,5300	0,3704	0,6285	-0,6433	0,1837	1,0000					
Cr	0,6960	0,6340	0,0586	-0,0673	0,0611	-0,0038	-0,0543	0,1012	1,0000				
Cu	0,2006	0,6186	0,0323	0,3653	-0,1783	-0,2106	0,1514	0,2005	0,5276	1,0000			
Fe	-0,8227	-0,1467	-0,0523	0,2009	-0,4043	-0,0589	0,2023	-0,1937	-0,6179	0,0582	1,0000		
Pb	-0,6816	0,0756	-0,0098	0,0135	-0,2721	0,2074	-0,1300	-0,1993	-0,3713	0,2106	0,8321	1,0000	
Zn	-0,1533	0,4443	0,0010	0,5058	-0,1725	-0,1104	0,0785	0,1140	0,1439	0,7840	0,4210	0,5163	1,0000

Correlações em negrito ($p < 0,05$)

FONTE: A autora (2021)

4.4 CONCLUSÕES

Os metais nos sedimentos do entorno do RBSH apresentaram variações em sua forma química entre as estações climáticas de 2019. Todos os metais analisados foram encontrados preferencialmente ligados aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (F3), provavelmente devido aos solos de origem basáltica da região.

Os maiores teores de Fe, Pb e Zn foram quantificados no verão e de Cr e Cu no outono, enquanto as estações do inverno e da primavera foram as que apresentaram maiores similaridades em relação aos teores de metais nos sedimentos do entorno do RBSH. Dessa forma, houve uma separação estatisticamente significativa entre as estações do verão e do outono.

Os teores de metais biodisponíveis nos sedimentos foram menores do que nos solos do RBSH e do que no VRQ da BP3 (exceção do Pb). Entretanto os VGQS da legislação brasileira mostraram que os teores de Cr, Cu e Pb indicaram efeitos adversos ocasionais à biota em algumas estações climáticas. Contudo, os demais indicadores de qualidade dos sedimentos indicaram apenas incremento de Pb no verão e Cr no outono.

Dessa forma, o estudo dos sedimentos do entorno do RBSH sugere que o ambiente pode ser considerado de não poluído a poluído e que a precipitação pluviométrica e o nível de água do reservatório apresentaram influência significativa na dinâmica dos metais nos sedimentos. Sendo assim, é importante o desenvolvimento de ações de monitoramento ambiental do local, principalmente nos pontos SE9 e SE4 com o intuito de garantir a preservação do entorno do RBSH e verificar se há uma padronização nesse comportamento por um período maior.

REFERÊNCIAS

ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, n. 1–3, p. 227–238, 2008.

AGHALARI, Z.; DAHMS, H.; SILLANPÄÄ, M.; SOSA-HERNANDEZ, J. E.; PARRA-SALDÍVAR, R. Effectiveness of wastewater treatment systems in

removing microbial agents: A systematic review. **Globalization and Health**, v. 16, n. 1, p. 1–11, 2020.

ALAN, M.; KARA, D. Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. **Talanta**, v. 194, p. 189–198, 2019.

ALGÜL, F.; BEYHAN, M. Concentrations and sources of heavy metals in shallow sediments in Lake Bafa, Turkey. **Scientific Reports**, v. 10, p. 1–12, 2020.

ANZECC/ARMCANZ. National Water Quality Management Strategy: Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. **National Water Quality Management Strategy**, v. 1, n. 4, p. 314, 2000.

ARIENZO, M.; FERRARA, L.; TOSCANESI, M.; GIARRA, A.; DONADIO, C.; TRIFUOGGI, M. Sediment contamination by heavy metals and ecological risk assessment: The case of Gulf of Pozzuoli, Naples, Italy. **Marine Pollution Bulletin**, v. 155, 2020.

BARAN, A.; TARNAWSKI, M. Assessment of heavy metals mobility and toxicity in contaminated sediments by sequential extraction and a battery of bioassays. **Ecotoxicology**, v. 24, n. 6, p. 1279 - 1293, 2015.

BARBIERI, M. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. **Journal of Geology & Geophysics**, v. 5, n. 1, p. 1–4, 2016.

BELO, A.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCH, A. L. Avaliação da concentração de metais em sedimentos do superficiais das praias do Lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 79–82, 2010.

BIRCH, G.; LEE, J. H. The use of sedimentary metal data in predictive modelling of estuarine contamination, assessment of environmental condition and pollutant source identification (Narrabeen Lagoon, Sydney, Australia). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 35, p. 43685–43699, 2020.

BOCARDI, J. M. B. et al. Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217, 2020.

BOTWE, B. O.; ALFONSO, L.; NYARKO, E.; LENS, P. N. L. Metal distribution and fractionation in surface sediments of coastal Tema Harbour (Ghana) and its ecological implications. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 15, 2017.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. 1995. Disponível em: <ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/226/>. Acesso em: 2 nov. 2020.

CHRISTOPHORIDIS, C.; EVGENAKIS, E.; BOURLIVA, A.; PAPADOPOULOU, L.; FYTIANOS, K. Concentration, fractionation, and ecological risk assessment of heavy metals and phosphorus in surface sediments from lakes in N. Greece. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 9, p. 2747–2769, 2020.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 08 nov. 2012, Seção 1, p. 66. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acesso em: 07 jan. 2021.

DEVANESAN, E.; GANDHI, M. S.; SELVAPANDIYAN, M.; SENTHILKUMAR, G.; RAVISANKAR, R. Heavy metal and potential ecological risk assessment in sediments collected from Poombuhar to Karaikal Coast of Tamilnadu using Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 6, n. 3, p. 285–292, 2017.

DUNCAN, A. E.; VRIES, N. de; NYARKO, K. B. Assessment of heavy metal pollution in the sediments of the River Pra and its tributaries. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 8, 2018.

GAO, L.; WANG, Z.; LI, S.; CHEN, J. Bioavailability and toxicity of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn) in sediment cores from the Shima River, South China. **Chemosphere**, v. 192, p. 31–42, 2018.

GÓMEZ ARIZA, J. L.; GIRÁLDEZ, I.; SÁNCHEZ-RODAS, D.; MORALES, E. Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south-west Spain. **Science of the Total Environment**, v. 246, n. 2–3, p. 271–283, 2000.

GOPAL, V.; KRISHNAMURTHY, R. R.; KIRAN, D. R. S.; MAGESH, N. S.; JAYAPRAKASH, M. Trace metal contamination in the marine sediments off Point Calimere, Southeast coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 161, 2020.

GRESENS, R. L. Compositions-volume relationships of metasomatism. **Chemical Geology**, v. 2, n. 9, p. 47–65, 1967.

HAHN, J.; OPP, C.; EVGRAFOVA, A.; GROLL, M.; ZITZER, N.; LAUFENBERG, G. Impacts of dam draining on the mobility of heavy metals and arsenic in water and basin bottom sediments of three studied dams in Germany. **Science of the Total Environment**, v. 640–641, p. 1072–1081, 2018.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980.

- HOU, F. L.; LV, G. H.; TENG, D. X. Spatial variability characteristics and environmental effects of heavy metals in surface riparian soils and surface sediments of Qinggeda Lake. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 26, n. 8, p. 2027–2043, 2020.
- HUANG, C. W.; CHAI, Z. Y.; YEN, P.; HOW, C. M.; YU, C.; CHANG, C.; LIAO, V. H. The bioavailability and potential ecological risk of copper and zinc in river sediment are affected by seasonal variation and spatial distribution. **Aquatic Toxicology**, v. 227, 2020.
- JAFARABADI, A. R.; RAUDONYTE-SVIRBUTAVICIENE, E.; TOOSI, A. S.; BAKHTIARI, A. R. Positive matrix factorization receptor model and dynamics in fingerprinting of potentially toxic metals in coastal ecosystem sediments at a large scale (Persian Gulf, Iran). **Water Research**, v. 188, 2021.
- JI, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; HUANG, C.; PEI, Y. Fraction spatial distributions and ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of Baiyangdian Lake. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 174, p. 417–428, 2019.
- JIA, Y.; KONG, Q.; YANG, Z.; WANG, L. Accumulation behavior and risk assessment of heavy metals and arsenic in tissues of white bream (*Parabramis pekinensis*) from the Xiang River, southern China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 24, p. 25056–25064, 2016.
- KWON, Y. T.; LEE, C. W. Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation. **Microchemical Journal**, v. 70, n. 3, p. 255–264, 2001.
- LÉCRIVAIN, N.; FROSSARD, V.; CLÉMENT, B. Changes in mobility of trace metals at the sediment-water-biota interfaces following laboratory drying and reimmersion of a lacustrine sediment. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019.
- LIU, J.; SONG, J.; YUAN, H.; LI, X.; LI, N.; DUAN, L. Trace metal comparative analysis of sinking particles and sediments from a coastal environment of the Jiaozhou Bay, North China: Influence from sediment resuspension. **Chemosphere**, v. 232, p. 315–326, 2019.
- MA, X.; ZUO, H.; TIAN, M.; ZHANG, L.; MENG, J.; ZHOU, X.; MIN, N.; CHANG, X.; LUI, Y. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. **Chemosphere**, v. 144, p. 264–272, 2016.
- MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, n. 1, p. 20–31, 2000.
- MAGESH, N. S.; CHANDRASEKAR, N.; KRISHNAKUMAR, S.; PETER, T. S.

Trace element contamination in the nearshore sediments of the Tamiraparani estuary, Southeast coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 116, n. 1–2, p. 508–516, 2017.

MIGUEL, E. de; CHARLESWORTH, S.; ORDÓÑEZ, A.; SEIJAS, E. Geochemical fingerprints and controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain). **Science of the Total Environment**, v. 340, n. 1–3, p. 137–148, 2005.

MIKKONEN, H. G.; GRAAFF, R. van de; CLARKE, B. O.; DASIKA, R.; WALLIS, C. J.; REICHMAN, S. M. Geochemical indices and regression tree models for estimation of ambient background concentrations of copper, chromium, nickel and zinc in soil. **Chemosphere**, v. 210, p. 193–203, 2018.

MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. **Geojournal**, v. 2, n. 3, p. 108–118, 1969.

NAJAMUDDIN, PRARTONO, T.; SANUSI, H. S.; NURJAYA, I. W. Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River, Indonesia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 111, n. 1–2, p. 456–462, 2016.

NAZNEEN, S.; SINGH, S.; RAJU, N. J. Heavy metal fractionation in core sediments and potential biological risk assessment from Chilika lagoon, Odisha state, India. **Quaternary International**, v. 507, p. 370–388, 2019.

NOUR, H. E. S.; NOUH, E. S. Comprehensive pollution monitoring of the Egyptian Red Sea coast by using the environmental indicators. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 23, p. 28813–28828, 2020.

RAJU, K.; VIJAYARAGHAVAN, K.; SESHACHALAM, S.; MUTHUMANICKAM, J. Impact of anthropogenic input on physicochemical parameters and trace metals in marine surface sediments of Bay of Bengal off Chennai, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 177, n. 1–4, p. 95–114, 2011.

REIS OLIVEIRA, P. C. dos; KRAAK, M. H. S.; PENA-ORTIZ, M.; VAN DER GEEST, H. G.; VERDONSHOT, P. F. M. Responses of macroinvertebrate communities to land use specific sediment food and habitat characteristics in lowland streams. **Science of the Total Environment**, v. 703, 2020.

RODRIGUES, M. L. K. **Diagnóstico da poluição por elementos-traço no sedimento da bacia hidrográfica o rio Caí**. 100p. Dissertação (Mestrado em Biociências) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

RODRÍGUEZ-BLANCO, M. L.; SOTO-VARELA, F.; TABOADA-CASTRO, M. M.; TABOADA-CASTRO, M. T. Using hysteresis analysis to infer controls on sediment-associated and dissolved metals transport in a small humid temperate catchment. **Journal of Hydrology**, v. 565, p. 49–60, 2018.

SILVA, D. S.; CERQUEIRA, U. M. F. M.; AGUIAR, R. M.; CARNEIRO, P. L. S.;

BEZERRA, M. A. Characterization, fractionation and mobility of trace elements in surface sediments of the Jequezinho River, Bahia, Brazil. **An Acad Bras Cienc**, v. 92, n. 3, 2020.

SURESH, G.; RAMASAMY, V.; MEENAKSHISUNDARAM, V.; VENKATACHALAPATHY, R.; PONNUSAMY, V. Influence of mineralogical and heavy metal composition on natural radionuclide concentrations in the river sediments. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, n. 10, p. 1466–1474, 2011.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

TIQUIO, M. G. J.; HUREL, C.; MARMIER, N.; TANEEZ, M.; ANDRAL, B.; JORDAN, N.; FRANCOUR, P. Sediment-bound trace metals in Golfe-Juan Bay, northwestern Mediterranean: Distribution, availability and toxicity. **Marine Pollution Bulletin**, v. 118, p. 427–436, 2017.

TONHÁ, M. S.; ARAÚJO, D. F.; ARAÚJO, R.; CUNHA, B. C. A.; MACHADO, W.; PORTELA, J. F.; SOUZA, J. P. R.; CARVALHO, H. K.; DANTAS, E. L.; ROIG, H. L.; SEYLER, P.; GARNIER, J. Trace metal dynamics in an industrialized Brazilian river: A combined application of Zn isotopes, geochemical partitioning, and multivariate statistics. **Journal of Environmental Sciences**, v. 101, p. 313–325, 2021.

TYTŁA, M.; KOSTECKI, M. Ecological risk assessment of metals and metalloid in bottom sediments of water reservoir located in the key anthropogenic “hot spot” area (Poland). **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 5, p. 1–17, 2019.

XIA, F.; ZHANG, C.; QU, L.; SONG, Q.; JI, X.; MEI, K.; DAHLGREN, R. A.; ZHANG, M. A comprehensive analysis and source apportionment of metals in riverine sediments of a rural-urban watershed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, 2020.

ZHANG, C.; YU, Z.; ZENG, G.; JIANG, M.; YANG, Z.; CUI, F. ZHU, M.; SHEN, L.; HU, L. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, v. 73, p. 270–281, 2014.

ZHANG, L., MCKINLEY, J.; COOPER, M.; PENG, M.; WANG, Q.; SONG, Y.; CHENG, H. A regional soil and river sediment geochemical study in Baoshan area, Yunnan province, southwest China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 217, 2020.

CAPÍTULO 5 - TEORES DE METAIS EM PEIXES DO ENTORNO DO REFÚGIO BIOLÓGICO DE SANTA HELENA

RESUMO

Os peixes são uma importante fonte de proteína com inúmeros benefícios à saúde humana, no entanto devido à contaminação dos ecossistemas aquáticos, principalmente por metais, o seu consumo pode causar efeitos adversos aos seres humanos. O objetivo desse estudo foi determinar os teores de metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn) no músculo, brânquias e fígado dos peixes da espécie *Hoplias malabaricus* (HM) e *Schizodon borelli* (SB) coletados no entorno do RBSH. Os teores de metais foram maiores para o HM do que para o SB, devido seu tipo de alimentação e nível trófico, sendo indicativo de biomagnificação. O músculo que é a parte comestível do peixe apresentou valores seguros de metais para o consumo humano. Contudo, o fígado que foi o tecido com maiores teores de metais, apresentou valores acima dos limites estipulados por legislações, principalmente para Pb e Cd, indicando um acúmulo de metais nos organismos e influência de atividades antropogênicas no local de estudo.

Palavras-chave: *Hoplias malabaricus*, *Schizodon borelli*, Metais.

ABSTRACT

Fish are an important source of protein with numerous benefits to human health, however due to the contamination of aquatic ecosystems, mainly by metals, their consumption can cause adverse effects to humans. The objective of this study was to determine the levels of metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) in the muscle, gills and liver of fish of the species *Hoplias malabaricus* (HM) and *Schizodon borelli* (SB) collected around the RBSH. The metal contents were higher for HM than for SB, due to their type of food and trophic level, being indicative of biomagnification. The muscle that is the edible part of the fish showed safe values of metals for human consumption. However, the liver, which was the tissue with the highest levels of metals, showed values above the limits stipulated by legislation, mainly for Pb and Cd, indicating the accumulation of metals in organisms and the influence of anthropogenic activities at the study site.

Keywords: *Hoplias malabaricus*, *Schizodon borelli*, Metals.

5.1 INTRODUÇÃO

Os peixes são uma importante fonte de proteínas e apresentam

inúmeros benefícios para a saúde humana, devido aos altos teores de aminoácidos essenciais, macro e micro elementos, carboidratos, vitaminas e ácidos graxos insaturados essenciais (ômega-3) (RAJESHKUMAR; LI, 2018; SILVA et al., 2019). A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o consumo de peixe ao menos duas vezes por semana (FAO, 2020).

Contudo, apesar dos benefícios à saúde, os peixes também são receptores de contaminantes e podem ser utilizados para avaliar e monitorar a qualidade ambiental de ecossistemas aquáticos (GU et al., 2017; MONFERRAN et al., 2016). Vários estudos vêm sendo realizados nos últimos anos com o intuito de determinar os teores de metais em peixes em várias partes do mundo como Índia (PANDIYAN et al., 2020; SELVAM et al., 2020), Etiópia (KINDIE et al., 2020), China (ZHANG et al., 2020), Bangladesh (AHMED et al., 2019), Argentina (GARNERO et al., 2018), Itália (FERRANTE et al., 2017) e Brasil (BERALDI et al., 2019).

Os metais representam riscos aos seres vivos devido sua persistência, bioacumulação, biomagnificação e toxicidade (HOSSAIN; AHMED; SARKER, 2018). A bioacumulação ocorre por meio da água e do alimento, envolvendo rotas dietéticas (trato digestivo) e não dietéticas (contato direto com água das brânquias que são responsáveis pelas trocas gasosas e da pele) (KRIS-ETHERTON; HARRIS; APPEL, 2002; VAN DER OOST; BEYER; VERMEULEN, 2003).

O acúmulo de metais em peixes depende do tipo de poluente, espécie de peixe, hábitos alimentares e da localização na cadeia alimentar (SELVAM et al., 2020; WEBER et al., 2013). Espera-se que os peixes predadores do topo da cadeia alimentar apresentem maiores teores de metais do que os peixes de níveis tróficos inferiores, pois estão expostos a um grau maior de contaminação devido à biomagnificação (transferência de contaminantes do nível trófico inferior ao superior) ao longo da cadeia trófica (ESSER, 1986).

Alguns metais são essenciais aos seres vivos enquanto outros são tóxicos, ou ainda um mesmo metal pode ser essencial e tóxico dependendo da concentração em que estiver presente (GARNERO et al., 2018; KINDIE et al., 2020). Em consequência disso, a presença de metais nos peixes pode provocar efeitos adversos à saúde humana que podem superar seus benefícios, causando insuficiência renal, danos ao fígado, efeitos neurológicos,

doenças cardiovasculares e até mesmo a morte (AHMED et al., 2019; SADEGHI; LOGHMANI; FROKHZAD, 2020).

Dessa forma, objetivo desse estudo foi determinar os teores de metais em fígado, brânquias e músculo de peixes da espécie *Schizodon borelli* (SB) e *Hoplias malabaricus* (HM) do entorno do RBSH, comparar com as legislações nacionais e internacionais e índices estatísticos, estimar o grau de contaminação e riscos ecológicos, e avaliar as correlações entre os teores de metais e as características físicas dos peixes por meio de análise estatística.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Caracterização da área de estudo

A caracterização da área de estudo foi descrita no Capítulo 2, Item 2.2.1.

5.2.2 Amostragem

A amostragem dos peixes foi realizada sob autorização para coleta emitida pelo Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade - SISBIO número 57181-1 e pelo Sistema Nacional de Gestão de Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen) pelo cadastro A311D50. Além disso, foram utilizados procedimentos condizentes com as normas nacionais e/ou leis internacionais vigentes em países como USA, Inglaterra, Canadá ou Europa, que versam sobre ética e bem-estar animal.

Os peixes foram coletados com o auxílio de dois conjuntos de redes de espera colocados em três pontos de amostragem em 2018 (Figura 5.1). Foram acondicionados em caixas térmicas com gelo, e levados até os laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Santa Helena. As espécies utilizadas foram as mais abundantes pelo método de captura utilizado, sendo elas o *Schizodon borelli* (SB) e *Hoplias malabaricus* (HM) (Figura 5.2). Foram utilizados 10 exemplares de cada espécie, identificadas por um profissional da área de ictiologia.

FIGURA 5.1 - PONTOS DE COLETA DOS PEIXES NO ENTORNO DO RBSH



Imagem aérea retirada do *Google Earth*
FONTE: A autora (2021)

FIGURA 5.2 - FOTOS DAS ESPÉCIES DE PEIXES COLETADOS NO ENTORNO DO RBSH
(A) *Schizodon borelli* (B) *Hoplias malabaricus*

(A)



(B)

FONTE: Oliveira (2018)

5.2.3 Preparo das amostras

A massa dos peixes foi determinada com o auxílio de uma balança semi-analítica e o comprimento medindo-se a distância da cabeça até a última vértebra com o auxílio de uma trena. A determinação do sexo foi realizada por meio da visualização das gônadas em microscópio.

Os peixes foram seccionados com corte longitudinal na região ventral, e posteriormente os tecidos do fígado, brânquias e músculo foram acondicionados separadamente em tubos Falcon. Para a solubilização alcalina dos peixes, pesou-se em triplicata 0,6 g de amostra de tecido, adicionou-se 2 mL de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) 25% (m/v) e 1 mL de água

ultrapura, e aqueceu-se em bloco digestor a 60°C por 1h15min. As amostras foram diluídas para 15 mL com água ultrapura. O procedimento de preparo das amostras foi realizado conforme método otimizado e validado por Butik et al. (2018).

5.2.4 Quantificação dos metais

A quantificação dos metais extraídos dos peixes por solubilização alcalina foi realizada conforme descrito no Capítulo 3, Item 3.2.3. Contudo, nos peixes foi também determinado o Mn, além dos metais quantificados nos solos e sedimentos. Os parâmetros instrumentais para o Mn foram: comprimento de onda de 279,5 nm, corrente de operação da lâmpada de 5 mA, fenda espectral de 0,2 nm e chama ar/acetileno.

As curvas de calibração foram construídas a partir de diluições da solução padrão estoque de 1000 mg L⁻¹) dos metais a serem analisados nas faixas de concentração de 0,1 a 2,0 mg L⁻¹ de Cd, 0,1 a 2,0 mg L⁻¹ de Cr, 0,1 a 2,0 mg L⁻¹ de Cu, 0,5 a 2,5 mg L⁻¹ de Fe, 0,1 a 2,0 mg L⁻¹ de Pb e 0,1 a 1,6 mg L⁻¹ de Zn.

5.2.5 Índices de contaminação

O acúmulo de metais no fígado em relação ao músculo pode ser calculado pelo fator de bioconcentração (FBC) (SILVANO, 2003), conforme a Equação 5.1:

$$FBC = \frac{C_{\text{fígado}}}{C_{\text{músculo}}} \quad \text{Equação 5.1}$$

O índice de poluição metálica (IPM) é utilizado para comparar o nível de acúmulo total de metais nos tecidos dos peixes (USERO; GONZÁLEZ-REGALADO; GRACIA, 1997), calculado pela Equação 5.2.

$$IPM = (C_1 \times C_2 \times \dots \times C_n)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 5.2}$$

Onde C_n é a concentração do metal em n amostras

O índice de ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) foi estabelecido pelo Comitê de Especialistas da FAO/OMS em Aditivos Alimentares - JECFA (Joint FAO/OMS Expert Committee on Food Additives)

(2010) com o intuito de verificar a segurança alimentar em relação aos teores de metais nas porções de peixes consumidas semanalmente por um indivíduo em relação ao seu peso corpóreo, conforme expresso pela Equação 5.3.

$$PTWI = \frac{C_{músculo} * massa \text{ diária da porção}}{peso \text{ corpóreo do humano}} * 7 \text{ dias} \quad \text{Equação 5.3}$$

Onde massa diária da porção de peixe consumida foi considerada como 50 g por um adulto com peso corpóreo de 60 kg.

5.2.6 Análise estatística

A análise estatística referente às variáveis relacionadas com os peixes foi realizada conforme descrito no Capítulo 2, Item 2.2.4.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Metais nos peixes

A Tabela 5.1 apresenta a média das características físicas dos peixes coletados no entorno do RBSH. Os organismos da espécie HM foram maiores tanto em comprimento quanto em massa em relação ao SB e podem ser considerados adultos, pois o comprimento ficou dentro da faixa de 25 a 37 cm (BERALDI et al., 2019). Houve o predomínio de fêmeas do HM, enquanto para o SB a diferença entre os sexos foi menos acentuada. Em relação aos pontos de amostragem, a maioria dos peixes HM foram capturados no ponto 3, provavelmente pelo local ser mais lântico e com maior quantidade de macrófitas, condições ideais de habitat para a espécie. Já os exemplares da espécie SB foram todos capturados nos pontos 1 e 2.

TABELA 5.1 - MÉDIA DAS CARACTERÍSTICAS DOS PEIXES DO ENTORNO DO RBSH

Espécie	Comprimento (cm)	Massa (g)	Sexo (%)		Pontos de amostragem (%)		
			Feminino	Masculino	1	2	3
HM	28,4 ± 1,8	372,5 ± 81,3	80	20	20	10	70
SB	22,3 ± 1,9	266,9 ± 60,2	40	60	50	50	0

FONTE: A autora (2021)

A espécie HM (Bloch, 1974), conhecida popularmente como traíra, pertence à ordem *Characiformes* e à família *Erythrinidae*, é um ictiófago, peixe

predador de topo de cadeia alimentar de água doce, com ampla distribuição geográfica, que abrange todas as bacias hidrográficas da América do Sul, com exceção da área transandina e dos rios da Patagônia (GARNERO et al., 2018). Habitam preferencialmente ambientes lênticos, com baixa profundidade e com vegetação, onde se refugiam e constroem seus ninhos. Possui resistência a hipóxia, graças ao controle das funções cardiorrespiratórias e metabólicas, permitindo que a espécie sobreviva em diferentes habitats e sob condições ambientais adversas, sendo bons indicadores ambientais, sobretudo no que diz respeito a efeitos persistentes e acumulativos ao longo da cadeia (LINS et al., 2010). Além disso, é uma espécie de grande relevância para a pesca no Brasil, tanto para fins de subsistência como comerciais.

A espécie SB (Boulenger, 1990), conhecida popularmente como piau bosteiro ou piava, pertence à ordem *Characiformes* e a família *Anastomidae*, é herbívoro, com dieta baseada em detrito vegetal, algas e invertebrados que podem estar associados às raízes e outras partes dos vegetais (GOMES; MANETTA; BENEDITO, 2018; MACHADO; PAVANELLI; TAKEMOTO, 1996).

A Tabela 5.2 apresenta o LD e LQ e os limites máximos de metais para consumo humano estipulados por legislações nacionais e internacionais.

TABELA 5.2 - LD, LQ E LIMITES MÁXIMOS DE METAIS PARA CONSUMO HUMANO ESTIPULADOS POR LEGISLAÇÕES NACIONAIS E INTERNACIONAIS ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Metal	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Coeficiente de determinação (R^2)	0,996	0,996	0,999	0,999	0,998	0,997	0,992
Equação da reta	$y=0,966x + 0,052$	$y=0,999x$	$y=0,999x$	$y=x$	$y=0,999x$	$y=0,997x + 0,00003$	$y=x + 0,00003$
LD	0,039	0,0535	0,0234	0,0614	0,0374	0,1402	0,0432
LQ	0,1181	0,162	0,071	0,1862	0,1134	0,4226	0,1309
ANVISA (1965, 1998, 2013)	0,05	0,1	30	-	-	0,3	50
MAFF (1995)		0,2	20	-	-	-	50
FAO/OMS (1983)	1	-	30	-	0,5	0,3	30
USEPA (2000)	< 2,0	-	10 – 20	-	-	-	10 – 30

FONTE: A autora (2021)

A Tabela 5.3 apresenta as médias e os valores máximos e mínimos dos teores de metais no músculo, brânquias e fígado das espécies HM e SB capturadas no entorno do RBSH. O Cr não foi detectado em nenhuma das espécies de peixes em concentrações acima do LD do método.

O Cu foi o único metal que apresentou teores médios abaixo das legislações nacional (Anvisa) e internacionais (MAFF, FAO/OMS e USEPA) para todos os tecidos analisados em ambas as espécies de peixe. É um nutriente essencial, pois desempenha um papel vital na fisiologia das células, estrutura e funções das proteínas dos organismos vivos (RAJESHKUMAR; LI, 2018)

Ao comparar o teor de Cu com outros estudos (Tabela 5.4), é possível verificar que no HM do entorno do RBSH a concentração média do metal no músculo está acima apenas das espécies *Oreochromis niloticus* (NUNES; JESUS, 2019), *Hoplias malabaricus* (LIMA et al., 2015) e *Labeo rohita* (PRAGNYA et al., 2020), e no fígado do *Katsuwonus pelamis* (PRAGNYA et al., 2020) e *Pseudobatos horkelii* (MARTINS; COSTA; BIANCHINI, 2020). Já no SB o Cu foi detectado apenas no fígado, e está abaixo dos teores encontrados por outros autores (Tabela 5.4).

O Mn é um micronutriente essencial que desempenha importante papel nos processos bioquímicos e contribui na regulação da tolerância a glicose (DADAR et al., 2016). Os teores médios de Mn no fígado de SB estão acima dos limites estipulados pela FAO/OMS. O Mn não foi detectado no músculo do HM e nem nas brânquias do SB, e ao contrário dos demais metais apresentou teores maiores no SB do que no HM. O teor do metal em ambas as espécies de peixes estão abaixo daquelas relatadas pelos autores na Tabela 5.4.

TABELA 5.3 – MÉDIA ± DESVIO PADRÃO, VALOR MÁXIMO E MÍNIMO DE TEORES DE METAIS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM TECIDOS DE PEIXES CAPTURADOS NO ENTORNO DO RBSH

Espécie		HM							
Tecido	músculo			brânquias			fígado		
Metal	mín.	máx.	média	mín.	máx.	média	mín.	máx.	média
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,24	0,55 ± 1,6
Cu	<LD	0,70	0,17 ± 0,3	<LD	0,38	0,08 ± 0,1	3,67	22,40	10,46 ± 5,7
Fe	<LD	3,09	1,49 ± 1,2	2,46	37,51	14,14 ± 12,8	354,04	1184,70	770,65 ± 300,7
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	0,11	0,04 ± 0,1	<LD	0,21	0,05 ± 0,1
Pb	<LD	0,39	0,15 ± 0,1	<LD	2,12	0,32 ± 0,6	<LD	4,84	0,80 ± 1,5
Zn	<LD	12,18	5,13 ± 5,3	34,46	162,31	64,86 ± 45,8	29,24	101,87	48,72 ± 24,5
Espécie		SB							
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,47	0,18 ± 0,4
Cu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,88	2,05 ± 2,6
Fe	0,99	4,09	2,19 ± 0,9	31,11	76,16	50,53 ± 13,0	131,17	209,17	166,23 ± 29,3
Mn	<LD	0,90	0,12 ± 0,2	<LD	<LD	<LD	<LD	9,05	1,81 ± 3,1
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,68	0,18 ± 0,2
Zn	0,71	2,40	1,51 ± 0,5	5,84	8,71	7,44 ± 0,9	14,35	18,08	16,15 ± 1,4

FONTE: A autora (2021)

TABELA 5.4 - TEOR MÉDIO DE METAIS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM PEIXES EM DIVERSAS REGIÕES DO MUNDO

(continua)

Espécie		Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Local	
<i>Hoplias malabarius</i>									
	músculo	0,03	0,53	-	-	0,19	13,00	Brasil (BERALDI et al., 2019)	
	fígado	0,10	21,00	-	-	0,15	211,00		
<i>Geophagus brasiliensis</i>									
	músculo	0,05	0,56	-	-	0,25	15,00		
	fígado	0,33	25,00	-	-	0,32	63,00		
<i>Hoplias malabarius</i>									
	músculo	-	2,60	-	-	4,10	33,00	Brasil (PEREIRA; SANTOS; SANCHES FILHO, 2019)	
	brânquias	-	1,60	-	-	2,40	161,10		
<i>Rhamdia quelen</i>									
	músculo	-	3,20	-	-	-	47,10		
	brânquias	-	3,80	-	-	-	83,20		
<i>Cyphocharax voga</i>									
	músculo	-	2,40	-	-	-	29,70		
	brânquias	-	2,90	-	-	-	63,50		
<i>Crenicichla punctata</i>									
	músculo	-	2,00	-	-	-	25,30		
	brânquias	-	3,80	-	-	-	95,90		
<i>Astyanax bimaculatus</i>									
	músculo	-	1,60	-	0,70	13,80	-	Brasil (NUNES; JESUS, 2019)	
<i>Hoplias malabarcius</i>									
	músculo	-	1,90	-	-	8,30	-		
<i>Oreochromis niloticus</i>									
	músculo	-	0,12	-	1,78	13,69	-		

(continuação)

Espécie		Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Local
<i>Hoplias malabarcius</i>								Brasil
	músculo	0,03	0,05	-	-	0,11	0,29	(LIMA et al., 2015)
<i>Ctenopharyngodon</i>								
	músculo	0,005	0,35	7,82	0,43	0,11	4,96	
<i>Carassius auratus</i>								China
	músculo	0,007	0,42	11,20	0,60	0,10	10,10	(YANG et al., 2021)
<i>Cyprinus carpio</i>								
	músculo	0,006	0,41	14,10	0,49	0,12	7,34	
<i>Aristichthys nobilis</i>								
	músculo	0,004	0,33	27,40	0,77	0,11	4,19	
<i>Parablennius sanguinolentus</i>								Itália
	músculo	0,006	0,92	-	-	0,24	34,05	(FERRANTE et al., 2017)
<i>Katsuwonus pelamis</i>								
	músculo		2,01	42,17	-	-	9,23	
	brânquias		2,76	102,80	-	-	48,07	
	fígado	4,23	4,72	67,25	-	-	62,05	
<i>Labeo rohita</i>								Índia
	músculo	1,27	0,02	6,64	-	-	9,86	(PRAGNYA et al., 2020)
	brânquias	0,96	0,27	21,87	-	-	83,70	
	fígado	0,31	60,47	87,92	-	-	26,26	
<i>Pangasius hypophthalmus</i>								
	músculo	-	-	13,48	-	-	3,66	
	brânquias	-	0,22	30,26	-	-	21,68	
	fígado	-	12,66	142,46	-	-	43,16	

(continuação)

Espécie	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Local
<i>Pseudobatos horkelii</i>							
músculo	-	0,300	46,990	-	0,010	-	Brasil (MARTINS; COSTA; BIANCHINI, 2020)
brânquias	0,010	1,790	229,940	-	0,080	-	
fígado	0,230	2,650	113,040	-	0,020	-	
<i>Prochilodus lineatus</i>							
músculo	-	0,22	-	-	-	2,75	Argentina (AVIGLIANO et al., 2019)
brânquias	-	0,92	-	-	0,22	13,60	
fígado	1,53	23,87	-	-	0,36	29,67	

FONTE: A autora (2021)

O Zn é um metal essencial na dieta dos peixes, no entanto em concentrações elevadas pode tornar-se tóxico causando efeitos adversos relacionados ao desenvolvimento e a maturação, com impactos que podem ocorrer em níveis fisiológicos e morfológicos (CAMPOS, 1999). Os teores médios de Zn no fígado do HM estão acima da FAO/OMS e USEPA, enquanto nas brânquias da mesma espécie estão acima de todas as legislações (Anvisa, MAFF, FAO/OMS e USEPA) (Tabela 5.3).

O músculo do HM do entorno do RBSH apresentou teores médios de Zn maiores do que no *Hoplias malabaricus* (LIMA et al., 2015), *Ctenopharyngodon*, *Aristichthys nobilis* (YANG et al., 2021), *Pangasius hypophthalmus* (PRAGNYA et al., 2020) e *Prochilodus lineatus* (AVIGLIANO et al., 2019), nas brânquias foram maiores do que no *Katsuwonus pelamis*, *Pangasius hypophthalmus* (PRAGNYA et al., 2020) e *Prochilodus lineatus* (AVIGLIANO et al., 2019) e similar ao do *Cyphocharax voga* (PEREIRA; SANTOS; SANCHES FILHO, 2019), e no fígado foram maiores do que no *Labeo rohita*, *Pangasius hypophthalmus* (PRAGNYA et al., 2020) e *Prochilodus lineatus* (AVIGLIANO et al., 2019). O SB apresentou valores médios maiores do metal do que no músculo do *Hoplias malabaricus* (LIMA et al., 2015), enquanto para as brânquias e o fígado os teores médios foram menores do que para as espécies da Tabela 5.4.

O Fe é um elemento vital para os organismos vivos devido sua participação nos processos metabólicos, especialmente no transporte de oxigênio pelo sangue. Em ambas as espécies de peixes do RBSH os teores médios de Fe no músculo foram menores do que para as espécies da Tabela 5.4, enquanto no fígado ocorreu o inverso. Já para as brânquias o *Labeo rohita* e *Pangasius hypophthalmus* (PRAGNYA et al., 2020) apresentaram valores menores do metal do que para o SB.

O Pb e Cd são tóxicos aos seres vivos em quaisquer concentrações. Nos peixes, o Cd provoca carência de cálcio (hipocalcemia), provavelmente por inibição da absorção do nutriente da água. Uma exposição prolongada pode causar mortalidade das larvas e redução temporária do crescimento (LINS et al., 2010; RAJESHKUMAR; LI, 2018). O Pb pode causar vários efeitos adversos como neuro e nefro toxicidade, diminuição do crescimento, metabolismo e taxa de sobrevivência (GARCÍA-LESTÓN JULIA et al., 2010).

Nos peixes do entorno do RBSH, os teores médios de Cd no fígado de ambas as espécies estão acima dos limites estipulados pela Anvisa, enquanto os teores médios de Pb estão acima dos valores da Anvisa e FAO/OMS no fígado e nas brânquias do HM (Tabela 5.3).

Ambas as espécies do entorno do RBSH apresentaram teores médios de Cd acima do LD apenas para o fígado, sendo que os valores para o HM foram altos em comparação com outros estudos (Tabela 5.4), ficando abaixo apenas das espécies *Katsuwonus pelamis* (PRAGNYA et al., 2020) e *Prochilodus lineatus* (AVIGLIANO et al., 2019), enquanto para o SB a única espécie com concentração inferior do metal foi o *Hoplias malabaricus* (BERALDI et al., 2019).

O teor médio de Pb no músculo do HM foi maior do que para o *Ctenopharyngodon*, *Carassius auratus*, *Cyprinus carpio*, *Aristichthys nobilis* (YANG et al., 2021) e *Pseudobatos horkelii* (MARTINS; COSTA; BIANCHINI, 2020), nas brânquias foi maior do que *Pseudobatos horkelii* (MARTINS; COSTA; BIANCHINI, 2020) e *Prochilodus lineatus* (AVIGLIANO et al., 2019) e no fígado foi maior do que todas as espécies da Tabela 5.4. No SB, o Pb foi detectado apenas no fígado e os teores foram menores do que para o *Geophagus brasiliensis* (BERALDI et al., 2019) e *Prochilodus lineatus* (AVIGLIANO et al., 2019).

De maneira geral, Pb, Cd e Zn foram os metais encontrados nos peixes do entorno do RBSH com valores que apresentaram maiores riscos aos seres humanos por ultrapassar os limites das legislações. Contudo, a frequência de detecção de Pb e Cd nos peixes analisados foi baixa em relação aos demais metais, porém quando detectados apresentaram concentrações elevadas. A presença de Cd e Pb nos tecidos dos peixes é um indicativo de contaminação por atividades antropogênicas dos alimentos consumidos por eles e/ou do ambiente em que vivem, uma vez que não são encontrados naturalmente nos ecossistemas aquáticos.

A região de estudo tem sua economia baseada principalmente em atividades agropecuárias, que podem contribuir com a presença de Pb e Cd nos corpos hídricos, pois geralmente estão associados a fertilizantes e pesticidas utilizados na agricultura (AHMED et al., 2019; PANDIYAN et al., 2020), não sendo a única fonte possível desses metais no meio aquático.

5.3.2 Metais em diferentes tecidos dos peixes

A bioacumulação de metais nos organismos depende de fatores abióticos como, tipo e forma química do metal, concentração, e fatores bióticos relacionados com o organismo como, espécie, sexo, nível trófico, idade, dieta, habitat e metabolismo. A combinação desses fatores determinará a distribuição, localização e bioacumulação dos metais nos diferentes órgãos do organismo (BOUDOU; RIBEYRE, 2018).

A espécie HM (piscívoro) apresentou teores médios de metais maiores do que o SB (herbívoro), com exceção para o Mn no músculo e fígado; e para o Fe no músculo e brânquias, devido ao tipo de alimentação e ao nível trófico. São esperadas maiores concentrações de metais em espécies piscívoras, seguidas por onívoras e herbívoras (RAJESHKUMAR; LI, 2018). Além disso, maiores teores de metais em espécies de nível trófico maior podem ser um indicativo de que esteja ocorrendo a biomagnificação (PANDIYAN et al., 2020).

O comportamento dos metais nos tecidos dos peixes do entorno do RBSH, seguiu a sequência fígado > brânquias > músculo, corroborando com Kindie et al. (2020) e Beraldi et al. (2019). Contudo, o Cu e o Zn no HM não seguiram o mesmo comportamento apresentando concentrações maiores no músculo do que nas brânquias, e nas brânquias do que no fígado, respectivamente.

O fígado apresenta elevada atividade metabólica (EL-MOSELHY et al., 2014), desempenhando importante papel no armazenamento, redistribuição, desintoxicação e transformação dos contaminantes, sendo o órgão mais indicado para análise de efeitos patológicos advindos dessas espécies (KINDIE et al., 2020). Dessa forma, o fígado é o órgão que reflete o estoque de metais no organismo vivo (ROMÉO et al., 1999). Altos níveis de Zn e Cu nos tecidos hepáticos estão relacionados com sua ligação natural a proteínas, como as metalotioneínas, que atuam como reserva desses metais para atender as demandas enzimáticas e metabólicas do organismo (KORKMAZ GÖRÜR et al., 2012; ROESIJADI, 1996). O Fe foi o metal mais abundante no fígado, devido ao papel fisiológico do órgão nas células sanguíneas e na síntese da hemoglobina (KORKMAZ GÖRÜR et al., 2012).

As brânquias são os órgãos mais expostos aos metais, pois estão em contato direto com a água e dessa forma a concentração de metais nesse órgão reflete a qualidade da água do corpo hídrico no local em que o peixe vive (KALAY; AY; CANLI, 1999; ROMÉO et al., 1999). Sendo assim, a água do entorno do RBSH apresenta maiores concentrações de Fe e Zn em relação aos demais metais analisados. As brânquias são órgãos multifuncionais, que atuam no transporte de íons, troca gasosa, regulação ácido-base e excreção.

O músculo é o tecido do peixe utilizado para o consumo humano, é conhecido por ser um órgão ativo para a biotransformação e acúmulo de metais (ELNABRIS; MUZYED; EL-ASHGAR, 2013). Altas concentrações de metais no músculo de peixes só podem ser detectados quando possuem uma elevada contaminação nos órgãos acumuladores. Tal relação pode ser analisada por meio do FBC (Tabela 5.5).

Para o HM e SB do entorno do RBSH, os valores de FBC foram positivos confirmando os maiores teores de metais no fígado em relação ao músculo (Tabela 5.5). Na espécie HM, o Fe foi o metal com maior FBC, seguido do Cu e Cd, enquanto no SB o metal com maior FBC foi o Cu, seguido do Fe e Mn.

O IPM é um índice utilizado para comparar o nível de acúmulo total de metais nos tecidos dos peixes. O fígado foi o tecido com os maiores valores de IPM em ambas as espécies, com exceção para o Zn no HM, mostrando maior interação dos metais com o fígado em relação às brânquias e músculo (Tabela 5.5).

TABELA 5.5 - FATOR DE BIOCONCENTRAÇÃO (FBC), ÍNDICE DE POLUIÇÃO METÁLICA (IPM), ESTIMATIVA DE INGESTÃO SEMANAL E PORCENTAGEM DO PTWI (CONSIDERANDO UM CONSUMO DIÁRIO DE 50 g DE PESCADO POR UMA PESSOA DE 60 kg)

Espécie	HM	SB	HM			SB			HM	SB	HM	SB
Metal	FBC		IPM _{músculo}	IPM _{brânquias}	IPM _{fígado}	IPM _{músculo}	IPM _{brânquias}	IPM _{fígado}	^a PTWI (µg kg de peso corpóreo ⁻¹)		%PTWI	
Cd	15,86	5,09	-	-	0,06	-	-	0,05	-	-	-	-
Cu	60,44	96,20	0,05	0,04	9,12	-	-	0,70	1,01	-	0,20	-
Fe	517,21	75,87	0,65	9,34	711,20	2,05	49,06	164,00	8,69	12,78	1,09	1,60
Mn	1,53	14,93	-	0,04	0,04	0,05	-	0,16	-	0,70	-	0,50
Pb	5,26	1,42	0,14	0,16	0,27	-	-	0,15	0,89	-	3,54	-
Zn	9,49	10,71	1,47	54,56	44,05	1,43	7,39	16,10	29,95	8,80	3,00	0,88

^aPTWI PARA Cu = 500 µg kg de peso corpóreo⁻¹ por semana, Zn = 1000 µg kg de peso corpóreo⁻¹ por semana, Fe = 800 µg kg de peso corpóreo⁻¹ por semana, Pb = 25 µg kg de peso corpóreo⁻¹ por semana, Mn = 140 µg kg de peso corpóreo⁻¹ por semana.

O PTWI indica se a massa de peixe consumida semanalmente com determinado teor de metal é segura em relação ao peso corpóreo do indivíduo. O PTWI para ambas as espécies de peixes do entorno do RBSH ficou bem abaixo dos níveis recomendados pela JECFA (2010), indicando ser seguro o consumo diário de 50 g de peixe por uma pessoa de 60 kg (Tabela 5.5).

O %PTWI indica o percentual do valor do PTWI calculado em relação aos níveis recomendados pela JECFA (2010) (Tabela 5.5). O Pb e o Zn foram os metais que mais contribuíram para alcançar o valor de PTWI na espécie HM com 3,54% e 3,00%, respectivamente, enquanto no SB foi o Fe, com 1,60%. A estimativa de nenhum metal excedeu o valor de PTWI.

5.3.3 Análise estatística

Para avaliar os dados referentes aos peixes aplicou-se uma análise fatorial e verificou-se que as variáveis sexo, massa, Cd e Pb não foram significativas, e dessa forma foram excluídas. A soma dos componentes principais 1 e 2 da ACP explicou 68,70% dos resultados (Figura 5.3).

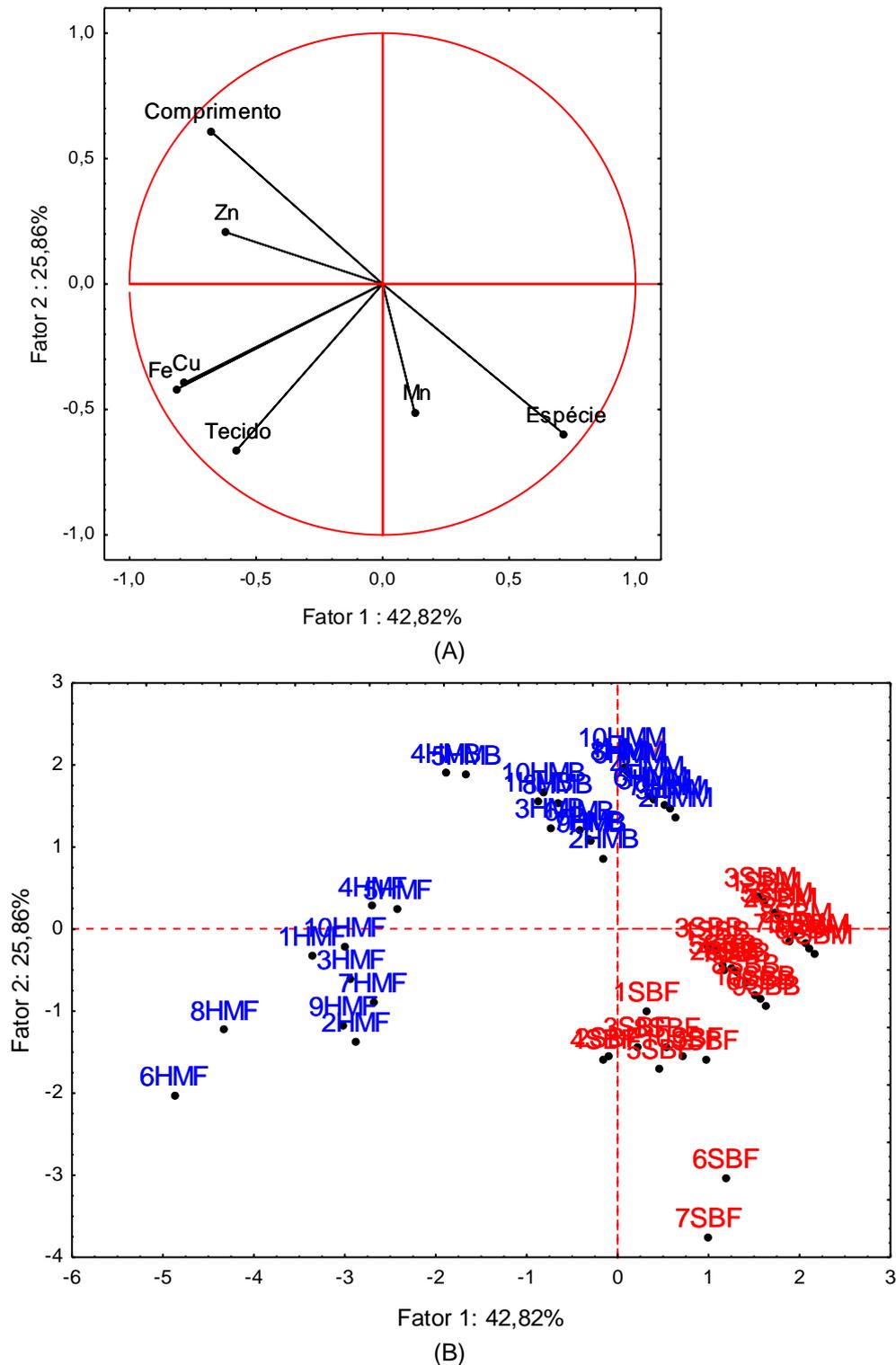
A componente principal 1 apresentou uma correlação positiva com o Mn e a espécie, e negativa com as demais variáveis. Já a componente principal 2 apresentou uma correlação positiva com o Zn e o comprimento dos peixes.

A ACP separou os peixes em dois grupos de acordo com a espécie, com o SB ficando concentrado no eixo positivo de X que possui relação com os teores de Mn. Dentre desse grande grupo do SB, ainda pode-se verificar a separação em três pequenos grupos devido ao tecido do peixe.

Para o HM, houve uma separação mais acentuada entre os tecidos da espécie. As amostras de fígado do HM foram as que apresentaram maiores teores de metais, e pela ACP é possível verificar que o grupo está relacionado com as variáveis Fe, Cu e Zn.

Os resultados da ACP corroboraram com as discussões levantadas nos tópicos anteriores, nas quais os peixes de maior nível trófico têm uma tendência de apresentar maiores teores de metais e o fígado, dentre os tecidos analisados, possui também essa tendência devido suas características fisiológicas.

FIGURA 5.3 - ACP DAS VARIÁVEIS NOS PEIXES DO ENTORNO DO RBSH (A) VARIÁVEIS COM CÍRCULO DE AUTOVETORES (B) DISPERSÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM



Nomenclatura das amostras dos peixes é formada por sua numeração + sigla das espécies (HM = azul e SB = vermelho) + tecido (M = músculo, B = brânquias e F = fígado)

FONTE: A autora (2021)

5.4 CONCLUSÕES

Os peixes das espécies HM e SB coletados no entorno do RBSH apresentaram no tecido do músculo teores de metais dentro dos legislados para o consumo humano. Contudo, nos tecidos do fígado e das brânquias foram encontrados valores de metais acima das legislações indicando que há um acúmulo de metais nesses tecidos. No entanto, a frequência de detecção desses metais foi baixa, porém quando detectados as concentrações foram elevadas, o que indica que os peixes podem estar movimentando-se para locais com contaminação de metais por atividade antropogênicas, evidenciando a necessidade de um monitoramento de uma área mais ampla em relação aos peixes, uma vez que futuramente esses metais tóxicos podem se bioacumular no músculo em concentrações perigosas à saúde humana.

Além disso, foi verificado que o HM apresentou teores de metais maiores do que no SB devido seu nível trófico, com exceção para o Mn.

REFERÊNCIAS

AHMED, A. S. S.; RAHMAN, M.; SULTANA, S.; BABU, S M. O. F.; SARKER, M. S. I. Bioaccumulation and heavy metal concentration in tissues of some commercial fishes from the Meghna River Estuary in Bangladesh and human health implications. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, p. 436–447, 2019.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprêgo de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 9 abr. 1965. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/decreto-no-55-871-de-26-de-marco-de-1965.pdf/view>>. Acesso em: 3 fev. 2021.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” e seu Anexo: “Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 28 ago. 1998. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/portaria-no-685-de-27-de-agosto-de-1998.pdf/view>>. Acesso em: 2 fev. 2021.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução - RDC Nº 42 , de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 30 ago. 2013 Disponível em:

<[AVIGLIANO, E.; MONFERRÁN, M. V.; SÁNCHEZ, S.; WUNDERLIN, D. A.; GASTAMINZA, J.; VOLPEDO, A. V. Distribution and bioaccumulation of 12 trace elements in water, sediment and tissues of the main fishery from different environments of the La Plata basin \(South America\): Risk assessment for human consumption. **Chemosphere**, v. 236, 2019.](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html#:~:text=12%2F2011.-,Art.,27 de agosto de 1998.&text=6.437%2C de 20 de agosto,civil%2C administrativa e penal cabíveis.>. Acesso em: 2 fev. 2021.</p></div><div data-bbox=)

BERALDI, G. Q. F.; REZENDE, C. E. de; ALMEIDA, M. G. de; CARVALHO, C.; LACERDA, L. D. de; FARIAS, R. N. de; VIDAL, M.; SOUZA, M. D. P.; MOLISANI, M. M. Assessment of a coastal lagoon metal distribution through natural and anthropogenic processes (SE, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, p. 552–561, 2019.

BOUDOU, A.; RIBEYRE, F. **Aquatic ecotoxicology: Fundamental concepts and methodologies**. Bélgica: CRC Press, 2018.

BUTIK, M.; KELTE FILHO, I.; PERES, J. A.; QUINÁIA, S. P. Comparação entre métodos de solubilização alcalina e digestão ácida de tecido animal para determinação de metais usando Espectrometria de Absorção Atômica em Chama. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1039–1055, 2018.

CAMPOS, M. F. G. **Musgos aquáticos como indicadores da contaminação das águas superficiais por metais pesados. Aplicação à bacia hidrográfica do Rio Ave**. 132f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) Faculdade de Medicina da Universidade de Porto, Porto, Portugal, 1999.

DADAR, M.; ADEL, M.; SARAVI, H. N.; DADAR, M. A comparative study of trace metals in male and female Caspian kutum (*Rutilus frisii kutum*) from the southern basin of Caspian Sea. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 24540–24546, 2016.

EL-MOSELHY, K. M.; OTHMAN, A. I.; EL-AZEM, H. A.; EL-METWALLY, M. E. A. Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 1, p. 95–107, 2014.

ELNABRIS, K. J.; MUZYED, S. K.; EL-ASHGAR, N. M. Heavy metal concentrations in some commercially important fishes and their contribution to heavy metals exposure in palestinian people of Gaza Strip (Palestine). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 13, n. 1, p. 44–51, 2013.

ESSER, H. O. A review of the correlation between physicochemical properties and bioaccumulation. **Pesticide Science**, 1986.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products**. FAO Fishery Circular No: 463. 1983.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **The State World Fisheries and Aquaculture 2020**. Disponível em: <<http://www.fao.org/documents/card/en/c/ca9229en>>. Acesso em: 13 fev. 2021.

FERRANTE, M.; PAPPALARDO, A. M.; FERRITO, V.; PULVIRENTI, V.; FRUCIANO, C.; GRASSO, A.; SCIACCA, S.; TIGANO, C.; COPAT, C. Bioaccumulation of metals and biomarkers of environmental stress in *Parablennius sanguinolentus* (Pallas, 1814) sampled along the Italian coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 122, n. 1–2, p. 288–296, 2017.

GARCÍA-LESTÓN, J.; MÉNDEZ, J.; PÁSARO, E.; LAFFON, B. Genotoxic effects of lead: An updated review. **Environment International**, v. 36, n. 6, p. 623–636, 2010.

GARNERO, P. L., MONFERRAN, M. V.; GONZÁLEZ, G. A.; GRIBOFF, J.; ÁNGELES, B. M. de los Assessment of exposure to metals, As and Se in water and sediment of a freshwater reservoir and their bioaccumulation in fish species of different feeding and habitat preferences. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, p. 492–501, 2018.

GOMES, R. C. Á.; MANETTA, G. I.; BENEDITO, E. Concentração de mercúrio em diferentes guildas tróficas de peixes neotropicais. **Oecologia Australis**, v. 22, n. 3, p. 325–333, 2018.

GU, Y. G.; LIN, Q.; HUANG, H.; WANG, L.; NING, J.; DU, F. Heavy metals in fish tissues/stomach contents in four marine wild commercially valuable fish species from the western continental shelf of South China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 2, p. 1125–1129, 2017.

HOSSAIN, M. B.; AHMED, A. S. S.; SARKER, M. S. I. Human health risks of Hg, As, Mn, and Cr through consumption of fish, Ticto barb (*Puntius ticto*) from a tropical river, Bangladesh. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 31, p. 31727–31736, 2018.

JECFA/73 - EVALUATIONS OF THE JOINT FAO/WHO EXPERT COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES. **JECFA/73 - Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. 2010. Disponível em: <<https://www.who.int/foodsafety/publications/chem/s>>. Acesso em: 25 out. 2020.

KALAY, M.; AY, O.; CANLI, M. Heavy metal concentrations in fish tissues from the Northeast Mediterranean Sea. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 63, n. 5, p. 673–681, 1999.

KINDIE, M.; ANDARGIE, M.; HILLUF, W.; AMARE, M. Assessment on level of selected heavy metals in Nile tilapia and Barbus fish species and water samples from the Southern parts of Lake Tana, Ethiopia. **Scientific African**, v. 9, 2020.

KORKMAZ GÖRÜR, F.; KESER, R.; AKCAY, N.; DIZMAN, S. Radioactivity and heavy metal concentrations of some commercial fish species consumed in the Black Sea region of Turkey. **Chemosphere**, v. 87, p. 356–361, 2012.

KRIS-ETHERTON, P. M.; HARRIS, W. S.; APPEL, L. J. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. **Circulation**, v. 106, n. 21, p. 2747–2757, 2002.

LIMA, D. P. de, SANTOS, C.; SILVA, R. de S.; YOSHIOKA, E. T. O.; BEZERRA, R. M. Contaminação por metais pesados em peixes e água da Bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 45, n. 4, p. 405–414, 2015.

LINS, J. A. P. N.; KIRSCHNIK, P. G.; QUEIROZ, V. da S.; CIRIO, S. M. Uso de peixes como biomarcadores para monitoramento ambiental aquático. **Rev. Acad., Ciênc. Agrár. Ambient.**, v. 8, n. 4, p. 469–484, 2010.

MACHADO, M. H.; PAVANELLI, G. C.; TAKEMOTO, R. M. Structure and diversity of endoparasitic infracommunities and the trophic level of *Pseudoplatystoma corruscans* and *Schizodon borelli* (Osteichthyes) of the High Paraná River. **Mem Inst Oswaldo Cruz**, v. 91, p. 441–448, 1996.

MAFF. **Monitoring and Surveillance of Non-radioactive Contaminants in the Aquatic Environment and Activities Regulating the Disposal of Wastes at Sea, 1993.** Aquatic Environment Monitoring Report No. 44. Directorate of Fisheries Research, Lowestoft., 1995.

MARTINS, M. F.; COSTA, P. G.; BIANCHINI, A. Contaminant screening and tissue distribution in the critically endangered Brazilian guitarfish *Pseudobatos horkelii*. **Environmental Pollution**, v. 265, 2020.

MONFERRAN, M. V.; GARNERO, P. L.; WUNDERLIN, D. A.; BISTONI, M. de los A. Potential human health risks from metals and As via *Odontesthes bonariensis* consumption and ecological risk assessments in a eutrophic lake. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 129, p. 302–310, 2016.

NUNES, V. de J.; JESUS, T. B. de. Determinação de metais pesados (Mn, Cd, Cr, Cu, Pb) em peixes das espécies *Astyanax bimaculatus* e *Hoplias malabaricus* presente nas lagoas do rio Subaé. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 13, p. 921–924, 2019.

PANDIYAN, J.; MAHBOOB, S.; GOVINDARAJAN, M.; AL-GHANIM, K. A.; AHMED, Z.; AL-MULHM, N.; JAGADHEESAN, R.; KRISHNAPPA, K. An assessment of level of heavy metals pollution in the water, sediment and aquatic organisms: A perspective of tackling environmental threats for food

security. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, p. 1218–1225, 2020.

PEREIRA, F. O. P.; SANTOS, L. dos; SANCHES FILHO, P. J. Avaliação da contaminação ambiental por metais pesados, através da análise de peixes coletados da Lagoa Mangueira – RS. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 10, n. 1, p. 180–194, 2019.

PRAGNYA, M.; KUMAR, S. D.; RAJU, A. J. S.; MURTHY, L. N. Bioaccumulation of heavy metals in different organs of *Labeo rohita*, *Pangasius hypophthalmus*, and *Katsuwonus pelamis* from Visakhapatnam, India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 157, 2020.

RAJESHKUMAR, S.; LI, X. Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. **Toxicology Reports**, v. 5, p. 288–295, 2018.

ROESIJADI, G. Metallothionein and its role in toxic metal regulation. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 113, n. 2, p. 117–123, 1996.

ROMÉO, M.; SIAU, Y.; SIDOUMOU, Z.; GNASSIA-BARELLI, M. Heavy metal distribution in different fish species from the Mauritania coast. **Science of the Total Environment**, v. 232, n. 3, p. 169–175, 1999.

SADEGHI, P.; LOGHMANI, M.; FROKHZAD, S. Human health risk assessment of heavy metals via consumption of commercial marine fish (*Thunnus albacares*, *Euthynnus affinis*, and *Katsuwonus pelamis*) in Oman Sea. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 13, p. 14944–14952, 2020.

SELVAM, S.; VENKATRAMANAN, S.; HOSSAIN, M. B.; CHUNG, S. Y.; KHATIBI, A. A. A study of health risk from accumulation of metals in commercial edible fish species at Tuticorin coasts of southern India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 245, 2020.

SILVA, D. dos S. ; SANTOS, C. S. dos; PANDO, L. A.; GOMES, M. S. R.; NOVAES, C. G.; SANTOS, W. N. L. dos; BEZERRA, M. A. Doehlert design in the optimization of ultrasound assisted dissolution of fish fillet samples with tetramethyl ammonium hydroxide for metals determination using F AAS. **Food Chemistry**, v. 273, p. 71–76, 2019.

SILVANO, J. **Avaliação de metais na água, no sedimento e nos peixes da lagoa Azul, formada por lavra de mineração de carvão a céu aberto, Siderópolis-SC**. 75f. Dissertação (Mestrado em Ecologia). Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

USEPA - AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS. **Risk-based concentration table**. **United States Environmental Protection Agency, Philadelphia**, 2000.

USERO, J.; GONZÁLEZ-REGALADO, E.; GRACIA, I. Trace metals in the

bivalve molluscs *Ruditapes decussatus* and *Ruditapes philippinarum* from the Atlantic Coast of Southern Spain. **Environment International**, v. 23, n. 3, p. 291–298, 1997.

VAN DER OOST, R.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 13, n. 2, p. 57–149, 2003.

WEBER, P.; BEHR, E. R.; KNORR, C. de L.; VENDRUSCOLO, D. S.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L.; BALDISSEROTTO, B. Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 61–66, 2013.

YANG, L.; GUO, M.; XIN, C.; REN, X.; WANG, LI.; LIU, Y. Comparison of trace element concentrations in freshwater fish and marine fish consumed in Shandong Province, China, and their potential risks to human health. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, 2021.

ZHANG, L.; YAN, W.; XIE, Z.; CAI, G.; MI, W.; XU, W. Bioaccumulation and changes of trace metals over the last two decades in marine organisms from Guangdong coastal regions, South China. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 98, p. 103–108, 2020.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo demonstrou a importância da utilização de valores locais de teores naturais de metais para monitorar e avaliar a qualidade ambiental de um determinado local, evitando interpretações errôneas que podem acarretar em prejuízos ambientais, sociais e econômicos.

O RBSH apresentou teores de metais nos solos e sedimentos similares ao VRQ local e demais estudos realizados na região, com exceção para os metais Cr e Pb que apresentaram um pequeno incremento em alguns pontos de amostragem dos solos e sedimentos, e de Cd e Pb em peixes. Apesar disso, os indicadores de qualidade ambiental demonstraram que o local pode ser considerado de não poluído a poluído e que os metais apresentam apenas riscos de efeitos adversos ocasionais à biota, além disso, o consumo de peixes pelos seres humanos foi considerado seguro.

Dessa forma, a área de proteção ambiental do RBSH pode ser ampliada levando em consideração os parâmetros analisados neste estudo, englobando também o seu entorno, por ser um importante local de desova para peixes e desenvolvimento de pesquisas científicas. Contudo, sugere-se que seja realizado um monitoramento por um período maior para confirmar se há um padrão na correlação dos metais com a precipitação pluviométrica, nível de água do reservatório e estações climáticas, contribuindo com subsídios para o desenvolvimento de políticas de conservação ambiental desse local e seus arredores.

APÊNDICE A – TABELAS COM AS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE TESSIER

TABELA 1A – TEOR (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO, N=3) DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO VERÃO DE 2019

Metal	Pontos de amostragem	Teor médio do metal (mg kg ⁻¹)			
		F1	F2	F3	F4
Cr	SE1	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE2	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE3	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE4	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE5	< LD	< LD	12,6 ± 5,2	< LD
	SE6	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE7	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE8	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE9	< LD	< LD	< LD	< LD
Cu	SE1	< LD	< LD	22,9 ± 5,4	10,6 ± 0,8
	SE2	< LD	< LD	17,3 ± 2,7	1,0 ± 0,6
	SE3	< LD	< LD	33,5 ± 1,6	3,8 ± 0,9
	SE4	< LD	< LD	39,1 ± 3,0	7,8 ± 1,0
	SE5	< LD	< LD	30,3 ± 18,3	< LD
	SE6	< LD	< LD	44,6 ± 9,7	< LD
	SE7	< LD	< LD	56,8 ± 12,6	3,5 ± 0,8
	SE8	< LD	< LD	30,7 ± 4,1	3,0 ± 0,5
	SE9	< LD	< LD	38,7 ± 8,3	4,2 ± 0,3
Fe	SE1	2,0 ± 0,8	19,2 ± 11,2	28504,9 ± 3824,3	4365,4 ± 836,3
	SE2	0,4 ± 0,2	1,6 ± 0,3	25750,1 ± 4092,8	3573,1 ± 835,0
	SE3	1,1 ± 0,2	3,2 ± 0,8	28340,3 ± 2012,7	3280,2 ± 608,7
	SE4	< LD	4,1 ± 0,9	35764,9 ± 3009,8	6215,6 ± 1327,2
	SE5	< LD	< LD	25365,9 ± 11126,9	4793,1 ± 2219,6
	SE6	< LD	< LD	33264,5 ± 7782,4	1705,0 ± 268,4
	SE7	< LD	< LD	31614,3 ± 5771,8	3344,4 ± 1743,4
	SE8	1,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	36511,4 ± 2461,5	4081,4 ± 1182,5
	SE9	< LD	0,4 ± 0,2	31168,6 ± 6205,2	3636,2 ± 652,5
Pb	SE1	3,0 ± 0,5	< LD	14,0 ± 2,5	< LD
	SE2	3,6 ± 1,1	< LD	14,3 ± 2,3	< LD
	SE3	4,4 ± 0,2	< LD	14,1 ± 0,7	< LD
	SE4	5,2 ± 0,2	7,0 ± 4,1	21,8 ± 1,7	< LD
	SE5	5,1 ± 0,3	6,7 ± 0,5	11,8 ± 4,0	< LD
	SE6	5,1 ± 0,9	7,0 ± 0,6	14,0 ± 2,2	< LD
	SE7	3,9 ± 0,6	7,2 ± 0,3	13,8 ± 1,8	< LD
	SE8	3,4 ± 0,8	7,6 ± 0,5	20,7 ± 1,7	< LD
	SE9	3,7 ± 0,7	8,4 ± 0,5	26,3 ± 4,6	< LD
Zn	SE1	2,9 ± 0,2	1,5 ± 0,3	19,9 ± 1,9	3,4 ± 0,1
	SE2	< LD	< LD	14,7 ± 1,3	1,9 ± 0,3
	SE3	0,4 ± 0,1	< LD	16,0 ± 0,6	2,1 ± 0,1
	SE4	< LD	0,3 ± 0,2	32,6 ± 8,9	3,2 ± 0,6
	SE5	< LD	< LD	15,8 ± 7,1	1,5 ± 0,5
	SE6	< LD	< LD	18,3 ± 3,1	< LD
	SE7	< LD	< LD	33,6 ± 13,9	1,2 ± 0,5
	SE8	0,4 ± 0,1	< LD	19,2 ± 0,9	1,5 ± 0,1
	SE9	< LD	< LD	29,6 ± 12,4	2,1 ± 0,2

FONTE: A autora (2020)

TABELA 2A – TEOR (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO, N=3) DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO OUTONO DE 2019

Metal	Pontos de amostragem	Teor médio do metal (mg kg ⁻¹)			
		F1	F2	F3	F4
Cr	SE1	< LD	< LD	16,7 ± 1,6	4,7 ± 0,1
	SE2	< LD	< LD	15,8 ± 1,6	6,9 ± 1,1
	SE3	< LD	< LD	21,6 ± 3,3	7,1 ± 2,2
	SE4	< LD	1,1 ± 0,3	27,0 ± 3,3	10,2 ± 0,8
	SE5	< LD	3,4 ± 0,2	31,6 ± 2,7	11,3 ± 1,2
	SE6	< LD	3,0 ± 0,5	24,1 ± 1,3	10,2 ± 0,8
	SE7	< LD	3,4 ± 0,3	25,4 ± 1,9	12,0 ± 1,0
	SE8	< LD	3,9 ± 0,7	24,8 ± 1,6	15,6 ± 1,3
	SE9	< LD	6,1 ± 0,5	22,6 ± 1,5	15,2 ± 1,0
Cu	SE1	< LD	< LD	30,7 ± 1,3	11,9 ± 0,4
	SE2	< LD	< LD	27,7 ± 2,3	14,7 ± 1,8
	SE3	< LD	< LD	37,8 ± 5,4	10,1 ± 1,5
	SE4	< LD	< LD	48,7 ± 9,4	13,5 ± 0,8
	SE5	< LD	< LD	27,0 ± 4,7	4,9 ± 1,8
	SE6	< LD	< LD	50,3 ± 10,4	8,0 ± 1,3
	SE7	< LD	1,3 ± 0,2	57,9 ± 5,5	15,2 ± 0,6
	SE8	< LD	< LD	39,7 ± 0,9	20,0 ± 0,9
	SE9	< LD	< LD	23,2 ± 3,9	5,6 ± 1,7
Fe	SE1	< LD	16,0 ± 0,3	9931,3 ± 694,1	36,8 ± 3,9
	SE2	< LD	28,2 ± 1,4	12739,3 ± 1122,8	38,0 ± 5,2
	SE3	< LD	15,9 ± 1,7	13911,3 ± 2183,9	22,5 ± 10,2
	SE4	< LD	20,6 ± 1,0	13296,1 ± 2659,5	37,0 ± 13,1
	SE5	< LD	< LD	12127,4 ± 2842,7	25,4 ± 20,2
	SE6	< LD	2,4 ± 0,6	16000,1 ± 3485,5	24,4 ± 9,3
	SE7	< LD	20,3 ± 0,9	13964,1 ± 1047,6	36,6 ± 7,7
	SE8	< LD	20,3 ± 2,0	12982,4 ± 1832,0	57,4 ± 33,1
	SE9	< LD	20,0 ± 0,7	6727,3 ± 599,8	22,8 ± 13,0
Pb	SE1	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE2	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE3	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE4	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE5	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE6	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE7	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE8	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE9	< LD	< LD	< LD	< LD
Zn	SE1	0,3 ± 0,1	< LD	18,8 ± 0,6	3,3 ± 0,2
	SE2	< LD	< LD	19,8 ± 1,7	5,0 ± 0,4
	SE3	< LD	< LD	19,4 ± 2,8	3,0 ± 1,0
	SE4	0,3 ± 0,2	< LD	24,2 ± 4,1	4,7 ± 0,7
	SE5	< LD	< LD	12,6 ± 1,9	2,8 ± 1,2
	SE6	< LD	< LD	20,4 ± 5,1	2,0 ± 0,4
	SE7	< LD	< LD	21,6 ± 2,0	3,5 ± 0,3
	SE8	< LD	< LD	23,5 ± 2,5	5,7 ± 0,4
	SE9	< LD	< LD	9,5 ± 2,0	< LD

FONTE: A autora (2020)

TABELA 3A – TEOR (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO, N=3) DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NO INVERNO DE 2019

Metal	Pontos de amostragem	Teor médio do metal (mg kg ⁻¹)			
		F1	F2	F3	F4
Cr	SE1	< LD	< LD	< LD	2,2 ± 0,4
	SE2	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE3	< LD	< LD	8,2 ± 0,2	< LD
	SE4	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE5	< LD	< LD	12,7 ± 0,5	< LD
	SE6	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE7	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE8	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE9	< LD	< LD	7,6 ± 0,5	2,1 ± 0,8
Cu	SE1	< LD	< LD	9,9 ± 1,1	18,4 ± 0,1
	SE2	< LD	< LD	13,0 ± 1,6	10,6 ± 0,2
	SE3	< LD	< LD	15,0 ± 1,7	9,5 ± 0,1
	SE4	< LD	< LD	13,5 ± 1,5	12,0 ± 0,1
	SE5	< LD	< LD	6,2 ± 1,7	1,2 ± 0,1
	SE6	< LD	< LD	10,0 ± 0,3	3,0 ± 0,1
	SE7	< LD	< LD	17,5 ± 0,4	15,9 ± 0,1
	SE8	< LD	< LD	8,4 ± 0,5	5,8 ± 0,1
	SE9	< LD	< LD	14,0 ± 0,8	12,7 ± 0,1
Fe	SE1	2,0 ± 0,1	28,3 ± 1,7	14131,5 ± 836,70	3960,9 ± 469,5
	SE2	2,9 ± 0,1	18,5 ± 0,9	14675,5 ± 871,8	2352,7 ± 203,6
	SE3	< LD	17,6 ± 2,5	18606,7 ± 175,4	471,8 ± 216,5
	SE4	1,1 ± 0,5	27,0 ± 1,5	16672,2 ± 843,4	2067,6 ± 634,7
	SE5	< LD	< LD	12194,2 ± 335,4	1006,6 ± 279,7
	SE6	< LD	< LD	16715,9 ± 319,2	520,1 ± 319,6
	SE7	< LD	10,1 ± 0,6	21408,1 ± 44,4	2432,5 ± 315,2
	SE8	< LD	ND	19606,0 ± 124,2	2207,4 ± 528,8
	SE9	< LD	12,3 ± 0,3	21187,8 ± 158,9	2637,1 ± 182,9
Pb	SE1	< LD	< LD	3,12 ± 1,0	< LD
	SE2	< LD	< LD	3,35 ± 0,8	< LD
	SE3	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE4	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE5	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE6	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE7	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE8	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE9	< LD	< LD	< LD	< LD
Zn	SE1	2,1 ± 0,2	2,0 ± 0,2	10,1 ± 0,7	3,9 ± 0,7
	SE2	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	9,8 ± 1,1	2,7 ± 0,9
	SE3	0,8 ± 0,5	1,2 ± 0,1	11,6 ± 0,9	2,5 ± 0,5
	SE4	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,9	10,6 ± 0,7	2,7 ± 0,9
	SE5	< LD	< LD	5,4 ± 1,0	1,0 ± 0,1
	SE6	< LD	< LD	6,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1
	SE7	< LD	1,4 ± 0,2	12,1 ± 0,3	3,0 ± 0,4
	SE8	< LD	< LD	8,5 ± 0,5	2,0 ± 0,3
	SE9	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	12,0 ± 0,4	2,8 ± 0,6

FONTE: A autora (2020)

TABELA 4A – TEOR (MÉDIA ± DESVIO PADRÃO, N=3) DOS METAIS NAS FRAÇÕES DA EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NOS SEDIMENTOS DO ENTORNO DO RBSH NA PRIMAVERA DE 2019

Metal	Pontos de amostragem	Teor médio do metal (mg kg ⁻¹)			
		F1	F2	F3	F4
Cr	SE1	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE2	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE3	< LD	< LD	8,2 ± 0,8	< LD
	SE4	< LD	< LD	8,2 ± 0,9	< LD
	SE5	< LD	< LD	7,8 ± 0,6	< LD
	SE6	< LD	< LD	7,9 ± 0,5	< LD
	SE7	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE8	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE9	< LD	< LD	< LD	< LD
Cu	SE1	< LD	< LD	11,0 ± 0,7	12,5 ± 0,7
	SE2	< LD	< LD	14,5 ± 0,7	11,1 ± 1,4
	SE3	< LD	< LD	15,9 ± 1,7	7,8 ± 1,3
	SE4	< LD	< LD	16,1 ± 1,2	9,2 ± 2,1
	SE5	< LD	< LD	17,9 ± 1,1	6,9 ± 2,0
	SE6	< LD	< LD	19,5 ± 0,2	8,8 ± 0,1
	SE7	< LD	< LD	19,3 ± 0,4	15,5 ± 1,1
	SE8	< LD	< LD	14,1 ± 0,5	14,2 ± 1,2
	SE9	< LD	< LD	4,2 ± 0,6	4,8 ± 0,8
Fe	SE1	1,1 ± 0,1	23,6 ± 1,9	16699,2 ± 675,9	3135,5 ± 68,6
	SE2	1,2 ± 0,3	38,2 ± 1,4	25309,6 ± 872,7	1611,3 ± 23,6
	SE3	3,7 ± 0,9	24,3 ± 1,1	22702,4 ± 634,0	261,6 ± 135,6
	SE4	3,8 ± 0,1	26,0 ± 2,5	24067,9 ± 344,0	1241,6 ± 768,9
	SE5	0,4 ± 0,1	16,2 ± 0,4	23807,1 ± 1662,5	302,4 ± 155,2
	SE6	< LD	9,3 ± 0,6	21937,5 ± 74,3	1042,5 ± 110,0
	SE7	0,4 ± 0,1	21,8 ± 1,3	21831,1 ± 578,1	1828,6 ± 334,7
	SE8	< LD	20,7 ± 0,6	19997,1 ± 1221,2	1824,2 ± 38,7
	SE9	< LD	20,0 ± 0,7	7344,5 ± 703,9	1856,6 ± 160,4
Pb	SE1	< LD	< LD	2,5 ± 0,3	< LD
	SE2	< LD	< LD	2,6 ± 0,3	< LD
	SE3	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE4	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE5	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE6	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE7	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE8	< LD	< LD	< LD	< LD
	SE9	< LD	< LD	< LD	< LD
Zn	SE1	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2	11,6 ± 0,4	4,6 ± 0,5
	SE2	1,5 ± 0,1	0,7 ± 1,2	11,2 ± 0,3	3,8 ± 0,3
	SE3	1,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	11,0 ± 0,6	3,6 ± 0,3
	SE4	1,8 ± 0,3	0,8 ± 0,1	11,4 ± 0,8	3,5 ± 0,6
	SE5	0,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1	12,3 ± 0,6	3,8 ± 0,5
	SE6	0,4 ± 0,2	< LD	10,4 ± 0,1	3,1 ± 0,9
	SE7	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	11,2 ± 0,1	3,0 ± 0,5
	SE8	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	11,9 ± 0,7	3,2 ± 0,5
	SE9	< LD	< LD	3,8 ± 0,3	1,8 ± 0,4

FONTE: A autora (2020)