

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ADOLAR NOERNBERG JÚNIOR

AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS ENTRE A FRAÇÃO  
DISSOLVIDA E PARTICULADA EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO CARÁ-CARÁ  
E TIBAGI, PONTA GROSSA, PARANÁ

PONTA GROSSA  
2023

ADOLAR NOERNBERG JÚNIOR

AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS ENTRE A FRAÇÃO  
DISSOLVIDA E PARTICULADA EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO CARÁ-CARÁ  
E TIBAGI, PONTA GROSSA, PARANÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos  
Coorientadora: Profa. Dra. Sandra Stets.

PONTA GROSSA  
2023

N769

Noernberg Júnior, Adolar

Avaliação da distribuição de espécies metálicas entre a fração dissolvida e particulada em águas superficiais do Rio Cará-Cará e Tibagi, Ponta Grossa, Paraná / Adolar Noernberg Júnior. Ponta Grossa, 2023.

94 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos.

Coorientadora: Profa. Dra. Sandra Stets.

1. Cobre. 2. Chumbo. 3. Cromo. 4. Águas naturais. 5. PCA. I. Anjos, Vanessa Egéa dos. II. Stets, Sandra. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - Bairro Uvaranas - CEP 84030-900 - Ponta Grossa - PR - <https://uepg.br>

## ASSINATURA DE TERMO

### TERMO DE APROVAÇÃO

**ADOLAR NOERNBERG JÚNIOR**

### "AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS ENTRE A FRAÇÃO DISSOLVIDA E PARTICULADA EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO CARÁ-CARÁ E TIBAGI, PONTA GROSSA, PARANÁ"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora - Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos

UEPG/PR

Profa. Dra. Sueli Pércio Quináia

UNICENTRO/PR

Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos

UEPG/PR

**Ponta Grossa, 09 de novembro de 2023**



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Egea dos Anjos, Professor(a)**, em 13/11/2023, às 11:44, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Sueli Pércio Quináia, Usuário Externo**, em 13/11/2023, às 14:08, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Sandro Xavier de Campos, Professor(a)**, em 17/11/2023, às 09:41, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site <https://sei.uepg.br/autenticidade> informando o código verificador **1711376** e o código CRC **EC9795AF**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades criadas que se encaminharam para chegar até aqui, sendo tudo ao seu tempo. Agradeço aos meus pais por todas as conversas e cuidados. Por me fortalecerem a continuar nessa caminhada para que o objetivo seja alcançado, e aos poucos vou retribuindo com trabalho e persistência por mais difícil que seja a realização.

Agradeço a professora Dra. Vanessa, por ter sido minha primeira orientadora na Pós-Graduação e me mostrar o caminho da pesquisa, e ter paciência muitas vezes e não desistir da minha pessoa pelas dificuldades que encontrei durante e pós pandemia. Agradeço também a professora Dra. Sandra, coorientadora, por me ajudar também a conduzir o trabalho da melhor forma, por acreditar na minha capacidade e sempre mostrar caminhos possíveis de resolução de problemas.

Agradeço aos professores que aceitaram o convite em fazer parte da banca avaliadora e se disponibilizarem a leitura e trazer contribuições a esse trabalho.

Agradeço a CAPES e a UEPG que, por meio da bolsa de pesquisa, me possibilitaram a dedicação e realização desta pesquisa, que sem esse auxílio seria improvável o trabalho sair do papel.

Por fim, agradeço aos professores e amigos do grupo de pesquisa e laboratório que de alguma forma direta ou indireta, passaram pela minha vida até este momento, pelos conhecimentos compartilhados que me ajudaram a chegar até aqui.

## RESUMO

A água desempenha um papel vital na sobrevivência da vida. Muitas espécies químicas oriundas dessas atividades antrópicas vêm sendo encontradas em concentrações mais elevadas nas águas superficiais. Dessa forma, é importante realizar estudos de monitoramento da qualidade de água, especialmente em áreas que podem ser impactadas pela influência das atividades urbanas, agrícolas e industriais. Neste sentido, esse trabalho buscou levantar dados inéditos com relação a presença de espécies metálicas (cobre, cromo e chumbo) nas águas superficiais do Rio Cará-Cará e Tibagi, Ponta Grossa, Paraná. Para compreender o comportamento e efeitos da presença desses elementos no rio, alguns parâmetros físico-químicos também foram determinados durante o período de junho de 2019 e março de 2020. Foram estabelecidos quatro pontos amostrais ao longo do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi de acordo com as atividades majoritárias que se realizavam ao entorno do rio. De modo geral, as concentrações totais das espécies metálicas variaram para Pb de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $10,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , para Cr de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $11,7 \mu\text{g L}^{-1}$ , e para Cu de  $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $11,8 \mu\text{g L}^{-1}$ . As concentrações dissolvidas variaram para Pb de  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $4,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , para Cr de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , e para Cu de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $2,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . Foi determinado o coeficiente de distribuição ( $K_D$ ) dos metais entre a fração dissolvida e particulada das amostras e os valores de log de  $K_D$  variaram para Pb de 3,9 a 6,6, para Cr de 4,0 a 6,7 e para Cu de 3,3 a 7,2, indicando em geral uma maior afinidade da espécie metálica pela fração particulada. Os dados experimentais foram avaliados através de análise por componentes principais (PCA) e foi observado interferências de meses com maior e menor pluviometria em relação à fração dissolvida e particulada dos metais. Constatou-se que, em geral, as maiores concentrações das espécies metálicas estavam na fração particulada, principalmente em meses de pluviometria elevada.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cobre, Chumbo, Cromo, Águas Naturais, PCA,  $K_D$ .

## ABSTRACT

Water has a vital role in the survival of life. Many chemical species originating from these human activities have been found in higher concentrations in surface waters. Thus, it is important to conduct water quality monitoring studies, especially in areas that may be impacted by the influence of urban, agricultural, and industrial activities. In this sense, this work aimed to collect unprecedented data regarding the presence of metallic species (copper, chromium, and lead) in the surface waters of Cará-Cará and Tibagi rivers, Ponta Grossa, Paraná. To understand the behavior and effects of the presence of these elements in the river, some physicochemical parameters were also determined during the period of June 2019 and March 2020. Four sampling points were established along the Cará-Cará River and Tibagi River according to the majority of activities that took place around the river. Overall, total concentrations of the metal species ranged for Pb from  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $10.4 \mu\text{g L}^{-1}$ , for Cr from  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $11.7 \mu\text{g L}^{-1}$ , and for Cu from  $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $11.8 \mu\text{g L}^{-1}$ . Dissolved concentrations ranged for Pb from  $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $4.3 \mu\text{g L}^{-1}$ , for Cr from  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ , and for Cu from  $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $2.2 \mu\text{g L}^{-1}$ . The distribution coefficient ( $K_D$ ) of metals between the dissolved and particulate fraction of the samples was determined and the  $\log K_D$  values ranged for Pb from 3.9 to 6.6, for Cr from 4.0 to 6.7, and for Cu from 3.3 to 7.2, generally indicating a higher affinity of the metal species for the particulate fraction. The experimental data were evaluated through principal component analysis (PCA) and it was observed interference of months with higher and lower rainfall concerning the dissolved and particulate fraction of metals. It was that, in general, the highest concentrations of the metal species were in the particulate fraction, especially in months in high rainfall.

**KEYWORDS:** Copper, Lead, Chromium, Natural Water, Principal Components Analysis, Distribution Coefficient.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo da dinâmica de espécies metálicas em águas naturais. ....	24
Figura 2. Localização da bacia do Rio Cará-cará, PR.....	28
Figura 3. Localização do ponto de amostragem de água superficial no Rio Cará-Cará, definido como Ponto 1. (A) Fotografia aérea e (B) Fotografia no local do Ponto 1. ....	30
Figura 4. Localização do ponto de amostragem de água superficial no Rio Cará-Cará, definido como Ponto 2. (A) Fotografia aérea e (B) Fotografia no local do Ponto 2. ....	30
Figura 5. Localização do ponto de amostragem de água superficial no Rio Cará-Cará, definido como Ponto 3. (A) Fotografia aérea e (B) Fotografia no local do Ponto 3. ....	31
Figura 6. Localização do ponto de amostragem de água superficial no Rio Tibagi, definido como Ponto 4. (A) Fotografia aérea e (B) Fotografia no local do Ponto 4. ...	31
Figura 7. Localização dos quatro pontos de amostragem de água superficial no Rio Cará-Cará e Rio Tibagi, (A) Fotografia aérea do município de Ponta Grossa – PR e (B) Fotografia dos pontos de coleta no percurso do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi. ....	32
Figura 8. Fluxograma de preparo e fracionamento das amostras para determinação dos parâmetros físico-químicos.....	33
Figura 9. Fluxograma do fracionamento das amostras para determinação das espécies metálicas.....	34
Figura 10. Variação da concentração de Oxigênio Dissolvido (OD) nas amostras de água superficial para os pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020. ....	41
Figura 11. Variação da alcalinidade total nas amostras coletadas em diferentes pontos de amostragem do Rio Cará-Cará e Tibagi determinados durante junho de 2019 a março de 2020. ....	47
Figura 12. Variação da concentração de íons cloreto nas amostras de água para os pontos de amostragem no período de junho de 2019 a março de 2020. ....	49
Figura 13. Curva analítica representativa da determinação de nitrogênio amoniacal pelo método indofenol.....	51
Figura 14. Variação de nitrogênio amoniacal nas amostras de água para os pontos de amostragem no período de junho de 2019 a março de 2020.....	52

Figura 15. Curva analítica representativa da determinação de fósforo total em amostras de água do Rio Cará-Cará empregando soluções padrão de $\text{KH}_2\text{PO}_3$ com teores de P na faixa de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ até $1 \text{ mg L}^{-1}$ .	54
Figura 16. Variação de fósforo total nas amostras de água para os pontos de amostragem no período de junho de 2019 a março de 2020.	55
Figura 17. Distribuição do íon de Cr entre as frações dissolvida e particulada nas amostras de água do Rio Cará-Cará (P1, P2, P3) e Tibagi (P4).	66
Figura 18. Distribuição do íon de Cu entre as frações dissolvida e particulada nas amostras de água do Rio Cará-Cará (P1, P2, P3) e Tibagi (P4).	67
Figura 19. Distribuição do íon de Pb entre as frações dissolvida e particulada nas amostras de água do Rio Cará-Cará (P1, P2, P3) e Tibagi (P4).	68
Figura 20. Coeficientes de partição dos íons metálicos ( $K_D$ ) em função dos teores de sólidos suspensos totais nas águas dos rios Cará-Cará (pontos de amostragem 1, 2 e 3) e Tibagi (ponto 4). (A) Cu; (B) Pb; (C) Cr.	70
Figura 21. (A) Scores e (B) loadings do modelo de análise de componentes principais construídos utilizando os dados centrados na média e 06 CPs para todos os parâmetros físico-químicos e a concentração dos metais representados pelo log de $K_d$ .	74
Figura 22. (A) Scores e (B) loadings do modelo ACP usando porcentagem dos metais na fração particulada e dissolvida e demais variáveis determinadas utilizando 05 CP e com dados normalizados.	76
Figura 23. (A) Scores e (B) loadings do modelo ACP usando porcentagem dos metais na fração particulada e dissolvida e demais variáveis determinadas utilizando 07 CP e com dados centrados na média e 1ª derivada.	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programas de aquecimento do GF AAS empregados na determinação de Cu, Cr e Pb em amostras de água do Rio Cará-Cará e Tibagi. ....	35
Tabela 2. Concentração de Oxigênio Dissolvido (OD) determinado nas amostras de água superficial do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi para os pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020.....	41
Tabela 3. Saturação de Oxigênio Dissolvido (OD) determinado nas amostras de água superficial do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi para os pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020.....	42
Tabela 4. Valores de condutividade determinados para amostras de água coletadas nos pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020. ....	43
Tabela 5. Valores de pH determinados para amostras de água coletadas em pontos amostrais do Rio Cará-Cará e um ponto de coleta no Rio Tibagi durante junho de 2019 a março de 2020. ....	45
Tabela 6. Valores de alcalinidade determinados para amostras de água coletadas no Rio Cará-Cará durante junho de 2019 a março de 2020.....	46
Tabela 7. Teores dissolvidos de íons cloretos determinados nas amostras de água no período de junho de 2019 a março de 2020.....	48
Tabela 8. Teores totais de nitrogênio amoniacal determinado para os pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020.....	51
Tabela 9. Teores totais de fósforo total determinado para as amostras de água para os pontos de amostragem no período de junho de 2019 a março de 2020. ....	54
Tabela 10. Valores determinados de turbidez nas amostras de água nos pontos coletados no período de junho de 2019 a março de 2020. ....	56
Tabela 11. Valores determinados de sólidos suspensos totais (SST) nas amostras de água nos pontos coletados no período de junho de 2019 a março de 2020. ....	57
Tabela 12. Concentração total recuperável das espécies metálicas de cromo, cobre e chumbo em amostra de água no Rio Cará-Cará e Tibagi no período de junho de 2019 a março de 2020. ....	59
Tabela 13. Teores das espécies metálicas de cromo, cobre e chumbo da fração dissolvida (MTD) em amostra de água no Rio Cará-Cará e do Rio Tibagi no período de junho de 2019 a março de 2020.....	62
Tabela 14. Concentração média das espécies metálicas de cromo, cobre e chumbo da fração particulada (MPart) em amostras de água no Rio Cará-Cará e Rio Tibagi. ....	64

Tabela 15. Parâmetros usados na análise de componentes principais.....	73
--	----

## LISTA DE SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
APHA	American Public Health Association
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Componentes Principais
CrTD	Cromo Total Dissolvido
CrTR	Cromo Total Recuperável
CuTD	Cobre Total Dissolvido
CuTR	Cobre Total Recuperável
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ELC	Environmental Learning Center
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GF AAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
$K_D$	Coefficiente de Partição
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
MPart	Metal associado ao Material Particulado
MTD	Metal Total Dissolvido
MTR	Metal Total Recuperável
NTU	Unidades de Turbidez Nefelométrica
PbTD	Chumbo Total Dissolvido
PbTR	Chumbo Total Recuperável
PCA	Principal Component Analysis
pH	Potencial Hidrogeniônico
PMSB	Plano Municipal de Saneamento Básico
PR	Paraná
SEMA	Secretaria do Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
SIMEPAR	Sistema de Tecnologia e Monitoramento Ambiental do Paraná
SST	Sólidos Suspensos Totais
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível
USEPA	United States Environmental Protection Agency

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	14
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	15
3.1	CARACTERÍSTICAS E QUALIDADE DAS ÁGUAS NATURAIS .....	15
3.2	ESPÉCIES METÁLICAS EM ÁGUAS NATURAIS .....	17
3.3	COMPORTAMENTO DOS METAIS EM ÁGUAS NATURAIS .....	22
3.4	REGIÃO DE INTERESSE E ESTUDO.....	27
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	29
4.1	PREPARAÇÃO PARA COLETA .....	29
4.2	LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	29
4.3	COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS .....	32
4.4	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAIS COLETADAS DO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI .....	33
4.5	DETERMINAÇÕES DAS ESPÉCIES METÁLICAS (Cr, Pb e Cu) POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA POR FORNO DE GRAFITE (GF AAS) .....	34
4.6	DETERMINAÇÕES DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI .....	36
4.6.1	Oxigênio dissolvido (OD), temperatura .....	36
4.6.2	Condutividade .....	36
4.6.3	pH.....	36
4.6.4	Alcalinidade total.....	37
4.6.5	Íons cloreto dissolvidos .....	37
4.6.6	Sólidos Suspensos Totais (SST).....	37
4.6.7	Fósforo Total.....	37
4.6.8	Nitrogênio Amoniacal.....	38
4.7	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) .....	38
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	39
5.1	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS EM AMOSTRAS COLETADAS NO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI.....	39
5.1.1	Temperatura da água e ambiente .....	39
5.1.2	Oxigênio Dissolvido (OD) e condutividade .....	40
5.1.3	Potencial Hidrogeniônico (pH), Alcalinidade e Concentração de Íons Cloretos .....	44
5.1.4	Concentração de Fósforo Total e Nitrogênio Amoniacal .....	50
5.1.5	Turbidez e Sólidos Suspensos Totais .....	56
5.2	DETERMINAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DE Cu, Pb E Cr EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI.....	58
5.3	ESPECIAÇÃO FÍSICA DE Cr, Cu E Pb NO RIO CARÁ-CARÁ E TIBAGI .....	65

5.4. AVALIAÇÕES DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ( $K_D$ ) DE Cu, Pb e Cr NAS AMOSTRAS DO RIO CARÁ-CARA E TIBAGI .....	69
5.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) APLICADA À AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E PRESENÇA DE METAIS EM ÁGUAS DO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI .....	72
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O trabalho realizado nesta dissertação de mestrado envolveu a determinação da concentração de espécies de cobre, chumbo e cromo e sua distribuição entre as fases dissolvida e particulada, assim como a determinação de vários parâmetros de qualidade de água em amostras do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi em Ponta Grossa (PR).

As substâncias químicas que pouco são estudadas nos ambientes aquáticos de Ponta Grossa são as espécies metálicas. Existe um interesse no conhecimento sobre o comportamento de espécies metálicas, pois, dependendo da característica e da distribuição dessas espécies no ambiente aquático alguns efeitos tóxicos podem ocorrer.

O município de Ponta Grossa encontra-se inserido nas Bacias dos Rios Ribeira e Tibagi (PMSB, 2017). Os rios de interesse desse trabalho, o Rio Cará-Cará e Rio Tibagi, apresentam influências no desenvolvimento da região. E muitas atividades econômicas dependem desses rios, por exemplo, a agropecuária e agricultura intensiva, com culturas de soja, milho, feijão, trigo e pastagens e atividade industrial, por exemplo, de frigoríficos, papeleiras, bebidas e têxteis, entre outras (SEMA, 2023).

Tais atividades podem influenciar na qualidade das águas do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi alterando os parâmetros físicos e aumentando o aporte de espécies metálicas para a água, causando possíveis problemas para a saúde de comunidades que dependem dessa água.

## 2 OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar a presença de espécies metálicas nas águas superficiais do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi na região de Ponta Grossa, PR. Além disso, para avaliar o comportamento dessas espécies realizou-se a determinação de parâmetros de qualidade de água.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- (i) Realizar amostragens mensais de águas naturais em pontos a jusante e montante do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi em Ponta Grossa, Paraná;
- (ii) Caracterizar os corpos aquáticos através da determinação de parâmetros físico-químicos nas amostras coletadas como: alcalinidade, nitrogênio amoniacal, íons cloreto, fósforo total, condutividade, pH, oxigênio dissolvido, sólidos suspensos totais, turbidez e temperatura da água e ambiente.
- (iii) Determinar concentrações totais e dissolvidas dos metais traço Cu, Pb, Cr nas amostras de água empregando Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica por Forno de Grafite;
- (iv) Calcular o coeficiente de distribuição ( $K_D$ ) das espécies metálicas entre as frações dissolvida e particulada;
- (v) Avaliar os resultados através de ferramentas multivariadas para melhor compreensão do sistema em estudo.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS E QUALIDADE DAS ÁGUAS NATURAIS

As principais fontes de água no planeta são as águas pluviais, subterrâneas (poços e nascentes) e águas superficiais, tais como rios, lagos, riachos e oceanos (MOFOR et al., 2017). A água desempenha um papel vital na sobrevivência da vida. Além da necessidade de beber ou preparar alimentos, muitos setores econômicos dependem da oferta de água, como a agricultura, pecuária, pesca, e uma infinidade de atividades industriais. Porém, a água doce está distribuída de forma desigual no planeta. Cerca de 30% da água doce encontra-se no subsolo, 69,7%, está em geleiras, e apenas 0,3% da água doce está em mananciais superficiais. A necessidade de água doce presente em formas mais disponíveis faz com que a manutenção da qualidade da água seja essencial (SINGH et al., 2005; RAHMANIAM et al, 2015; DIAS et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2019; PACA et al., 2019).

As intensas atividades antrópicas, que envolvem agricultura, urbanização, mineração e atividades industriais, entre outras formas de desenvolvimento estão contribuindo para alterações dos recursos hídricos (HELSON, WILLIAMS, 2013). Assim, mudanças no estilo de vida da sociedade devem ser uma prioridade para a conservação dos ecossistemas e dos recursos hídricos (LERMONTOV et al., 2009; GURGEL et al., 2016).

As características dos recursos hídricos encontram-se associados a uma série de processos que ocorrem no corpo hídrico e em sua bacia de drenagem. Dos principais contaminantes no sistema aquático podem-se citar a matéria orgânica biodegradável (aporte de esgotos, por exemplo), provocando consumo de oxigênio, mortandade de peixes, etc.; sólidos em suspensão; nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, conduzindo ao crescimento excessivo de plantas; patogênicos, provocando o surgimento de diversas doenças; matéria orgânica não biodegradável (por exemplo, pesticidas e detergentes); espécies metálicas tóxicas, entre outras, que podem produzir toxicidade e prejudicar o desenvolvimento da vida aquática e a qualidade da água (BRASIL, 2006; TIAN et al, 2019).

Desses contaminantes podem-se mencionar ainda os contaminantes emergentes, que vem ganhando evidência no decorrer dos últimos anos, tratam-se de diversos compostos que estão sendo encontrados nos diferentes compartimentos

ambientais (solo, água e ar), e que podem exibir certo risco ao ecossistema, contudo, um fato alarmante é que eles ainda não estão incluídos nos programas de monitoramento, ou seja, não são legislados. Assim, principalmente em sistemas aquáticos encontram-se muitos efeitos adversos conferidos à exposição crônica a esses compostos, mesmo em concentrações extremamente baixas, na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{pg L}^{-1}$ , tornando mais difícil a avaliação de risco nesses locais (MONTAGNER, VIDAL, ACAYABA, 2017).

Desde modo, a qualidade da água pode ser relacionada com a concentração de substâncias dissolvidas e em suspensão (LU et al., 2015; SUTADIAN et al, 2016; OMS, 2019). Nesse sentido pode-se definir a qualidade de água como um conjunto de propriedades de natureza biológica, química e física (MOHEBBI et al, 2013; ANA, 2021). Torna-se necessário para a proteção dos corpos d'água, estabelecer restrições legais de uso. Desse modo, as características físicas e químicas da água devem ser sustentadas dentro de apropriados limites, representadas por modelos, valores guiados da qualidade de água, dos sedimentos e da biota. Por exemplo, na Resolução Conama nº 430/2011, dispõem sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, como também, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e outras providências, e a Portaria Nº 518, do Ministério da Saúde que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (CONAMA, 2011; BRASIL, 2006).

Em geral, o monitoramento da qualidade da água no Brasil é realizado por diferentes órgãos estaduais de meio ambiente e recursos hídricos, companhias de saneamento e empresas do setor elétrico. Os métodos relacionados ao monitoramento de qualidade de água abrangem a coleta de dados e de amostras de água em locais específicos, organizado em intervalos regulares de tempo, de maneira a originar informações que possam ser utilizadas para a definição das condições da qualidade da água. Esse monitoramento tem em vista permitir uma avaliação adequada da qualidade da água (MACHADO et al., 2016; ANA, 2021). Atualmente, a qualidade da água consumida de 345 dos 399 municípios do Paraná está sobre controle e responsabilidade da Sanepar (Companhia de Saneamento do Paraná), órgão vinculado ao governo do Estado, nas demais cidades, o controle está vinculado com outras empresas do ramo (SANEPAR, 2021).

Em estudo de Costa (2018) no Rio Verde localizado em Ponta Grossa, Paraná, demonstrou que a qualidade da água desse rio está sendo comprometida, principalmente pela falta de proteção das áreas em seu entorno e aporte de efluentes principalmente domésticos lançados *in natura*. Em estudo realizado pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP, 2017) no reservatório de Alagados, formado pelo barramento do Rio Pitangui com a contribuição do Rio Jotuva, Ponta Grossa, apresentou no período de estudo que a qualidade da água desse rio também está sendo comprometida, mesmo demonstrando boa oxigenação na coluna de água, apresentou baixa transparência das águas devido à alta turbidez, elevadas concentrações de fósforo total e biomassa fitoplanctônica, e frequentemente altas concentrações de matéria orgânica. Também se encontrou elevados valores de pH.

Outro grande problema está na floração de algas nos rios, decorrido do enriquecimento de nutrientes, temperaturas adequadas e condições hidrológicas. Atualmente, muitos rios no mundo apresentam status eutrófico, o que constitui um importante problema ecoambiental mundial (WHITEHEAD et al, 2015; YANG et al, 2018; CHENG et al, 2019; KIM et al, 2019).

Deste modo, o equilíbrio natural de um ambiente aquático depende dessas várias propriedades descritas, mas entre as substâncias citadas, as espécies metálicas merecem uma atenção especial.

### 3.2 ESPÉCIES METÁLICAS EM ÁGUAS NATURAIS

Existe uma grande preocupação com o aumento na concentração de espécies metálicas nos compartimentos ambientais devido às atividades antrópicas e estilo de vida. Inúmeros estudos vêm demonstrando um aumento no aporte de espécies metálicas nos ambientes aquáticos. Dessa forma, ciclos biogeoquímicos desses elementos vêm sendo alterados e existe a necessidade de realizar estudos de monitoramento e comportamento das espécies que podem ter ações tóxicas para toda a biota aquática e ainda ser transferidas pela cadeia trófica (SODRÉ, 2005, MECHE et al., 2010; DUNCA, 2017; HUANG et al, 2017; SILVA et al., 2017).

Os sistemas aquáticos naturais podem receber o aporte de contaminantes, tais como as espécies metálicas através de fontes pontuais e difusas (MACHADO et al., 2016). As fontes pontuais do aporte de espécies metálicas podem ser detectadas e localizadas para um futuro diagnóstico, e assim, orientar medidas de controle

considerando à legislação vigente para punir os responsáveis por algum problema causado pelo descarte indevido desses resíduos (BRAGA, 2005; SODRÉ, 2012; CHIAPPETA et al., 2016; HOU et al., 2016). As fontes pontuais estão, geralmente, associadas ao descarte de efluentes após estações de tratamento de efluentes industriais, estações de tratamento de esgoto e fossas sépticas. Silva (2009) avaliou as concentrações de espécies metálicas tóxicas e a qualidade da água do Rio Joanes em Salvador (Bahia, Brasil) e observou o aumento da concentração de metais tóxicos, amônia e fósforo associadas às atividades antrópicas nas proximidades, decorrente de fontes pontuais.

O outro meio que as espécies metálicas podem aportar no sistema aquático é com o descarte de esgoto doméstico, normalmente em regiões menos desenvolvidas e altamente urbanizadas sem sistema coletor de esgoto (OMS, 2019). Esses esgotos lançados de forma indevida e sem tratamento podem provocar a degradação dos ambientes aquáticos devido ao grande número de compostos orgânicos e inorgânicos que podem afetar a qualidade dessa água (HAMAD et al., 2012; DUNCA, 2017).

Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS, 2019), aproximadamente 2 bilhões de pessoas em todo o mundo não têm acesso a uma fonte confiável de água potável. E estimativas apontam que no Brasil, 68% das águas consumidas são dedicadas à agricultura, principalmente para irrigações de plantações, 9% à indústria, e 18% ao abastecimento da população. O restante da utilização da água doce envolve 5% para outros serviços em geral. Contudo, um grande problema refere-se à qualidade da água utilizada para o abastecimento público, pois é bastante relatado o impacto ambiental de diversos recursos hídricos devido a atividades humanas. O lançamento de esgotos domésticos e efluentes industriais em recursos hídricos é um dos principais fatores de impacto na qualidade das águas. Sabe-se que apenas 55% dos domicílios brasileiros têm coleta de esgoto, destes somente 18% do esgoto urbano recebem algum tratamento (ANA, 2019).

No sul do Brasil, o Rio Iguaçu, é considerado o segundo rio mais poluído do país (BRITO et al., 2018). As principais atividades econômicas em sua bacia, além da intensa urbanização, existem indústrias de papel e celulose, laticínios, alimentos, curtumes e matadouros e atividades agrícolas vêm gerando a redução da

abundância da fauna desse rio (BASTOS et al., 2017; BRITO et al., 2018; SEMA, 2023).

Ao contrário das fontes pontuais, as fontes difusas são aquelas onde as origens não são naturalmente identificáveis. As emissões difusas ocorrem em grandes áreas, e existe uma associação à chuva e ao escoamento que é percorrido, chegando aos corpos de água de forma intermitente. Por essas características, identificar essas fontes constitui um grande desafio em pesquisa ambiental (SODRÉ, 2012; SALEEM et al., 2014; HOU, et al., 2016).

As principais fontes que colaboram para o surgimento de contaminantes de maneira difusa em ambientes aquáticos podem-se citar a deposição atmosférica úmida e seca. Em ambientes rurais, as cargas difusas podem surgir a partir de atividades agrícolas por meio da contaminação da água por fertilizantes ou pesticidas aplicados ao solo (WEBER et al., 2013; MACHADO et al., 2016; RIBEIRO et al., 2017). Na Austrália, Hajkovicz (2002) indicou que os recursos hídricos superficiais estavam sendo deteriorados por práticas atuais e históricas de gestão do solo, com os impactos de desmatamento de árvores e erosão, aumentando a movimento de sedimentos e turbidez, bem como, a eutrofização dos corpos de água. Desde modo, torna-se essencial a preservação de vegetação natural principalmente ao entorno dos rios, pois minimizam os efeitos da erosão e do transporte de sedimentos para a fonte de água, reduzindo a concentração de partículas e microrganismos (ERNST et al., 2004; GASHI et al., 2017). Em ambientes urbanos, existe uma preocupação com escoamento superficial que pode transportar uma diversidade de espécies com potencial tóxico, principalmente mercúrio (Hg) para os corpos aquáticos (SODRÉ, 2012; HELSON, WILLIAMS, 2013; SIM et al., 2014).

Outro fator que merece atenção está no uso inadequado de fertilizantes que apresentam na sua formulação concentrações elevadas de espécies metálicas e vêm contribuindo para o maior aporte dessas espécies em ambientes aquáticos próximos desses locais de aplicação (MECHE et al., 2010). No Rio Pardo, em São Paulo, as áreas próximas desse rio são caracterizadas pela alta produtividade, principalmente de cana-de-açúcar, sendo o maior produtor de açúcar e álcool do mundo. Como resultado existe a descarga de pesticidas e herbicidas, que podem conter quantidades consideradas de arsênio (As) e outras espécies metálicas (ALVES et al., 2014).

As águas providas da drenagem urbana podem apresentar uma diversidade de compostos orgânicos e inorgânicos, partículas sólidas e quantidades significativas de espécies metálicas (FERREIRA, 2008; SODRÉ, 2012; BHAT, PANDIT, 2014; NASCIMENTO et al., 2015). Em estudo realizado por Françoze e colaboradores (2014) observam-se que em meses com maior fluxo de chuvas o aumento do carregamento de partículas para os rios devido ao aumento da vazão e turbilhonamento, meses com pouca precipitação contribuiu para a diminuição das partículas em suspensão.

Em outros estudos pelo território brasileiro, segundo Ferreira (2008), verificou-se nas águas de duas bacias de drenagem em Natal (Brasil) teores superiores para os metais analisados, como o zinco, cádmio, chumbo e cromo em relação a Resolução do CONAMA nº 357/2005, comprovando a interferência do aporte das águas de escoamento urbano das proximidades. Morais e colaboradores (2016) relataram a presença elevada de cromo ( $0,06 \pm 0,03 \text{ mg L}^{-1}$ ), chumbo ( $0,022 \pm 0,008 \text{ mg L}^{-1}$ ), alumínio ( $0,45 \pm 0,11 \text{ mg L}^{-1}$ ) e níquel ( $0,048 \pm 0,022 \text{ mg L}^{-1}$ ) em um dos pontos de coleta de água do rio Mumbuca (Monte Carmelo – MG) que se encontra após o centro da cidade, principal destino do esgoto doméstico e industrial dessa região, essas espécies metálicas podem ser responsáveis por anomalias e danos ao DNA de peixes coletados e estudados desse local.

Nesse contexto, dependendo das condições ambientais, as espécies metálicas podem modificar a densidade, a diversidade e a composição da biota aquática (SODRÉ, 2005; NASCIMENTO et al., 2015). Essa modificação depende da concentração dessas espécies metálicas na água e, também, no sedimento, influenciando de forma direta ou indireta a qualidade da água e da vida dos organismos aquáticos, causando desequilíbrios ecológicos nesses ambientes (FERREIRA, 2008; SODRÉ, 2012, NASCIMENTO et al., 2015).

O nordeste brasileiro, por exemplo, é caracterizado pela presença de rochas pegmatíticas, sendo rica em muitos minerais e metais como Fe, Zn, Cu, Al, Ag, Cd, Cr, As e Pb, entre outros (CHAVES et al., 2016). Assim, a exploração desses minérios pode causar o aumento da concentração de metais para os diversos compartimentos ambientais, como reservatórios de água, rios, entre outros (SMITH et al., 2016).

No estado do Rio Grande do Sul, o Rio Sinos é outro exemplo de um curso de água com uso múltiplo e fortemente impactado, fornece água potável para 1,6 milhões de habitantes. Nessas regiões, os córregos que compõem a rede hidrológica da bacia passam por centros urbanos com alta população e densidade industrial (WEBER et al., 2013).

No estado do Paraná, em estudo de Zimmermann e colaboradores (2008) no Rio Tibagi, Ponta Grossa, mostraram que o grau de deterioração da qualidade das águas é mais elevado a jusante do distrito industrial de Ponta Grossa. Também foram observadas concentrações mais elevadas na região industrial de parâmetros como íons cloreto, DBO e nitrogênio total. Voigt, Silva e Campos (2016) em estudo do Reservatório de Alagados notaram interferência de metais para água analisada, com concentração de Fe e Cd apresentando concentrações acima do limite máximo permitido pelo CONAMA. Chumbo (Pb) e alumínio (Al) não foram detectados devido a técnica utilizada. Contudo, nota-se a presença das espécies metálicas de forma cada vez mais rotineira nos rios e reservatórios de Ponta Grossa mostrando a importância do controle e monitoramento constante dessas águas.

Ribeiro e colaboradores (2017) relatam que o monitoramento dos impactos antropogênicos e alterações nos cursos d'água são muito importantes. E a grande preocupação está no fato que não localizaram muitas pesquisas sobre a contaminação por espécies metálicas para a área de estudo escolhida, o Rio Xingu (RIBEIRO et al., 2017).

Em relação às espécies metálicas de interesse nesse trabalho, o cobre é um elemento essencial devido ao seu importante papel nos sistemas biológicos, mas tóxico em altas concentrações. O cádmio e chumbo são metais tóxicos que não fazem parte dos processos bioquímicos naturais, e podem ser assimilados, armazenados e concentrados por organismos através da cadeia alimentar (WEBER et al., 2013; RAHMAM et al., 2015; GASHI et al., 2017). O Cd e Pb destacam-se como elementos tóxicos para humanos e ecossistemas. Eles têm a capacidade de substituir elementos essenciais em macromoléculas e enzimas, o que resulta em alta toxicidade, mesmo em concentrações mínimas (SOUZA et al, 2015). O cromo pode apresentar-se sob duas formas de oxidação mais comuns, sendo uma delas essencial e outra tóxica. O Cr(III) atua em processos biológicos como ativador de enzimas e na estabilização das proteínas e ácidos nucleicos, além de potencializar o

papel da insulina, que é responsável por captar a glicose no sangue levando-a para dentro da célula. Enquanto que o Cr(VI) é altamente tóxico, devido ao seu alto potencial de oxidação, além de carcinogênico (DOBROWOLSKI et al., 2012).

Desde modo, o número de pesquisas focadas na avaliação dos níveis de contaminantes ambientais deve ser ampliado aos diferentes rios, para relatar as reais condições desses corpos de água, investigando dados sobre herbicidas, parâmetros físico-químicos e espécies metálicas (ALVES et al., 2014; RAHMAMAM et al., 2015; WU et al., 2018). Na região de Ponta Grossa, o estudo da presença de espécies metálicas nos rios é muito relevante devido aos variados usos do solo e à urbanização próximos, tornando crucial compreender seus potenciais efeitos.

### 3.3 COMPORTAMENTO DOS METAIS EM ÁGUAS NATURAIS

O interesse em estudar as espécies metálicas em águas naturais decorre do fato da elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações de alguns elementos, como por exemplo, Pb, Cd, e Hg, para microrganismos e o acúmulo na cadeia alimentar, posteriormente, chegando ao ser humano (SIM et al., 2014; MONTEIRO et al., 2016, WU et al., 2018).

As espécies metálicas, por exemplo, manganês, cobre, cromo trivalente são essenciais em baixas concentrações, mas também podem ser tóxicos em excesso e, dependendo das suas formas e espécies químicas. Por outro lado, outros elementos, como o cádmio, chumbo e mercúrio são tóxicos, mesmo presentes em concentrações muito pequenas (ALVES et al., 2014; GURGEL et al., 2016). Além da toxicidade, podem apresentar persistência no ambiente e, conseqüentemente, a possibilidade de bioamplificar dentro da cadeia trófica no ecossistema que foi impactado (WEBER et al., 2013; BIZANI, SPAGIARI, 2016; SMITH et al., 2016; GURGEL et al., 2016; SILVA et al., 2017). Os sedimentos contaminados por metais representam uma ameaça aos organismos aquáticos, porque podem passar a acumular-se na biota e serem transferidos através da cadeia trófica, que causa riscos para os ecossistemas e para a saúde pública que depende desses recursos (CRUZ et al., 2019).

O impacto das espécies metálicas na biota aquática está amplamente interligado como suas formas físicas e químicas são encontradas no sistema, ou

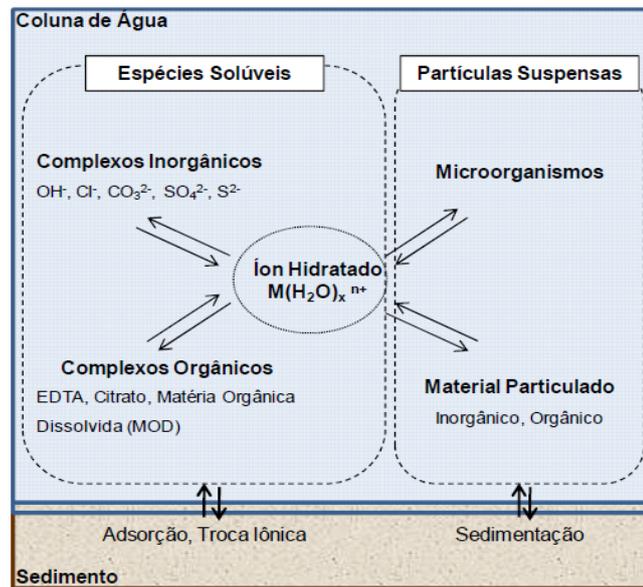
seja, sua especiação (SODRÉ, 2005). E essa informação da especiação torna-se uma ferramenta muito importante, pois ajuda no entendimento dos possíveis efeitos tóxicos que a presença de espécies metálicas possa causar em ambientes aquáticos (ANJOS, 2006; APLER et al., 2019).

A especiação também ajuda a entender a mobilidade e biodisponibilidade dos metais em sistemas aquáticos (APLER et al., 2019). A biodisponibilidade refere-se à fração de um elemento que pode ser absorvido pelo organismo humano pela via gastrointestinal, atingindo a corrente sanguínea, e na sequência destinada a alguma função do corpo (SOUZA et al., 2019).

Assim, para entender completamente a química de um elemento em um determinado sistema ambiental, é importante identificar e quantificar as várias espécies (formas) que compõem sua concentração total (DIOP et al, 2014; GASHI et al., 2017).

Desde modo, o comportamento, dinâmica, distribuição, transporte e disponibilidade biológica de elementos traço em ambientes aquáticos são controlados por diversos processos físico-químicos, tais como a hidrólise, reações de oxidação e redução, sorção, dessorção, precipitação, dissolução e complexação. A influência de cada fenômeno depende da textura física, da natureza química do sedimento e da composição da coluna de água, na qual sua variação determina a quantidade e a força de ligação do metal, sofrendo influências também de pH, força iônica, temperatura, pressão, intensidade de radiação, potencial redox, salinidade, entre outras variáveis (SODRÉ, 2005; SALEEM et al., 2014; CINDRIC et al, 2015; RAHMAMAM et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2016). A Figura 1 mostra uma representação genérica da especiação de espécies metálicas na coluna de água.

Figura 1. Esquema representativo da dinâmica de espécies metálicas em águas naturais.



Fonte: ANJOS, 2006.

Na Figura 1, observa-se na coluna de água ou no sedimento que os elementos-traço podem ser localizados de várias formas. Na coluna de água podem ser encontrados entre fração dissolvida ou particulada. Essa repartição é definida de modo operacional, por meio de uma filtração com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade, a fração avaliada como “dissolvida” é a que passa pela membrana. A fração “particulada” é aquela que fica bloqueada durante passagem pela membrana (SODRÉ, 2005; ANJOS, 2006).

A distribuição das espécies metálicas entre fração particulada e fração dissolvida, ou seja, sua partição desempenha uma função importante no domínio da especiação de metais nas águas naturais (UZAIRU et al., 2014; APLER et al., 2019). Alves e colaboradores (2014) citam que a análise das espécies metálicas dissolvidas na água é uma ferramenta muito útil para avaliar o estado de contaminação de um ecossistema específico. Devido a fração dissolvida ter uma biodisponibilidade maior que a particulada, portanto, uma toxicidade mais elevada (MONTEIRO et al., 2016). Deste modo, a interpretação desses fatos torna-se importante para o estabelecimento de padrões de qualidade de água para corpos aquáticos receptores.

Alguns processos como a precipitação, a troca iônica e a adsorção podem dominar a preferência da distribuição dos metais entre a fase sólida e aquosa. A distribuição sofre influência de vários fatores, incluindo principalmente a espécie

metálica, as propriedades do material em suspensão e da composição do sistema aquático (SODRÉ. 2005; HAMAD et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2016; CIAZELA et al., 2018). Segundo Gabrielyan et al. (2017) as concentrações de espécies metálicas nos sedimentos superficiais são geralmente significativamente maiores em comparação ao encontrado nos corpos de água, por isso é muito importante determinar as concentrações dessas espécies metálicas nos sedimentos superficiais.

Hamad e colaboradores (2012) avaliaram a distribuição de 49 metais através do Rio Tigre, Bagdá, Iraque, observaram-se no caso do cromo, que sua partição do Cr(III) foi governada por processos de sedimentação, sendo que as espécies de cromo (III) normalmente têm baixa solubilidade e podem absorver prontamente nas partículas em suspensão, removendo da coluna de água por sedimentação.

Nascimento e colaboradores (2015) notaram a interferência do pH para precipitação de espécies metálicas, observaram que teores de pH mais alcalinos ou levemente alcalinos favorecem a precipitação de íons metálicos sob a forma de hidróxido para o sedimento, diminuindo a concentração dos metais em águas superficiais, através da deposição.

Na água os seres vivos presentes também podem alterar sua composição. Algumas algas fazem fotossíntese consumindo  $\text{CO}_2$  da água e liberando  $\text{O}_2$ . Diariamente altera-se o pH da água, como também as concentrações de carbonato e bicarbonato de cálcio, por exemplo, devido a produção e consumo de  $\text{CO}_2$ . As plantas aquáticas aproveitam os nutrientes dissolvidos na água, logo, tais concentrações condicionam a produtividade do ecossistema (LEITE, 2012). Dependendo das condições naturais essas algas ou fitoplânctons podem regular a concentração de íons metálicos na coluna de água. Dessa maneira, normalmente usam-se algas, bactérias, peixes ou invertebrados para representar o nível de toxidez de algum ecossistema, pelo fato de serem mais sensíveis aos efeitos tóxicos dos metais tóxicos (BRITO, 2011; SIM et al., 2016).

A adsorção das espécies metálicas na fração particulada também pode ocorrer por meio da associação do metal junto ao material inorgânico. Os oxihidróxidos de ferro são os minerais mais abundantes em águas naturais. Ainda existe a presença de partículas inorgânicas recobertas com matéria orgânica

alterando a distribuição das espécies no sistema aquático (SODRÉ, 2005; GABRIELIAN et al., 2017; ALAHABADI, MALVANDI, 2018).

A composição química e estrutural da matéria orgânica dissolvida é bem complexa, e sua principal característica é a capacidade de formar complexos estáveis com íons metálicos (ALVES et al., 2010; SODRÉ, 2012; CHIAPPETTA et al., 2016; SIM et al., 2016).

Nesse contexto, uma forma comum e muito relevante é a avaliação do grau de associação de metais junto ao material particulado e a presença de metais na fração dissolvida, pode ser feita em termos do coeficiente de distribuição,  $K_d$ , representado por:

$$K_d = \frac{C_p (\mu g K g^{-1})}{C_d (\mu g L^{-1})} \quad (1)$$

Na equação 1,  $C_p$  é a concentração do metal na fração particulada, em  $\mu g kg^{-1}$  e  $C_d$  é a concentração do metal na fração dissolvida, em  $\mu g L^{-1}$ . Portanto, a unidade de  $K_d$  é  $L kg^{-1}$ . A partir de informações dos coeficientes de distribuição ( $K_d$ ) pode-se observar a forma de residência das espécies metálicas na coluna de água e igualmente de sua biodisponibilidade (SODRÉ, 2005; HAMAD et al., 2012; MANAHAN, 2013).

Segundo Cindric e colaboradores (2015) relatam que em ecossistemas aquáticos, certos metais traço têm a capacidade de atuar como micronutrientes ou se transformarem em poluentes tóxicos, dependendo de seus níveis de concentração e da sua especiação química.

Frequentemente, as concentrações de metais nos sedimentos superam significativamente aquelas encontradas na água. Desde modo, os sedimentos desempenham o papel de fonte para substâncias químicas na coluna d'água, principalmente quando associadas com espécies metálicas tóxicas (DUMMEE et al., 2012).

Ming e colaboradores (2019) observaram importantes resultados em relação ao aumento de fluxo de água acompanhados de sedimentos para o rio Amarelo, na China. Esse aumento na descarga de água resultou em um incremento na concentração de sedimentos em suspensão. Além disso, o transporte das espécies metálicas foi principalmente dominado pela forma particulada, originada

principalmente pela erosão do leito do rio. Também relatado pela Embrapa (2017), as práticas inadequadas do solo, acarretam problemas como erosão, inundações e excesso de sedimentos em corpos d'água.

### 3.4 REGIÃO DE INTERESSE E ESTUDO

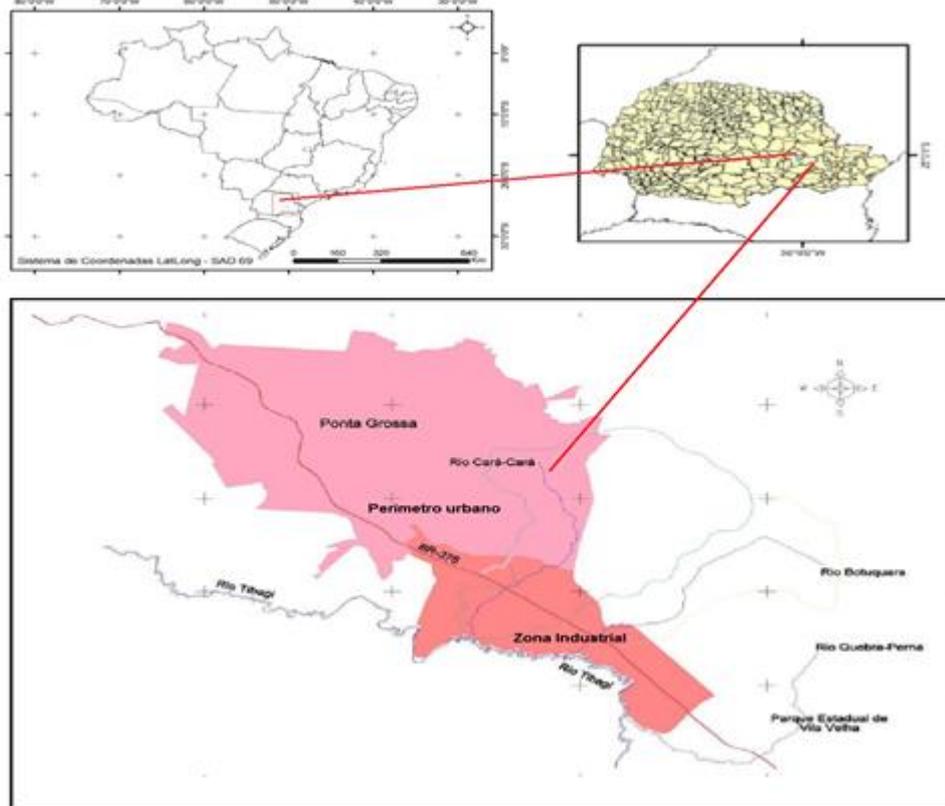
O estudo foi desenvolvido no município de Ponta Grossa (PR), de acordo com o IBGE em 2022, a extensão territorial abrange 2.054,732 km<sup>2</sup>, posicionando-o em 8º entre os 399 municípios do estado. Em relação à população, apresenta 358.371 habitantes, resultando em uma densidade demográfica de 174,41 habitantes por quilômetro quadrado. Em comparação com os demais municípios do estado, ocupa a 4ª posição em número populacional e a 19ª em densidade (IBGE, 2022).

Destaca-se que 81,3% dos domicílios possuem esgotamento sanitário adequado, 57,2% dos domicílios urbanos situam-se em vias públicas arborizadas, enquanto 37% dos domicílios urbanos em vias públicas apresentam urbanização adequada, incluindo bueiros, calçadas, pavimentação e meio-fio. A cidade também exerce papel fundamental na área industrial do estado e país, sendo uma das mais industrializadas do Paraná, com os principais setores na área de celulose, papel e produtos de papel, alimentos, produtos de madeira, construção de edifícios e obras de infraestrutura (IBGE, 2022).

O município de Ponta Grossa encontra-se inserido nas Bacias dos rios Ribeira e Tibagi (PMSB, 2017). E o local escolhido para a realização desse trabalho foi o Rio Cará-Cará que flui em direção ao Rio Tibagi, pois é um rio que se estende na área urbana, rural e distrito industrial da cidade de Ponta Grossa, Paraná.

O Rio Cará-Cará está situado de forma central no município de Ponta Grossa-PR, compreendendo a parte leste e sudeste do limite urbano da cidade e da área rural, como demonstra a Figura 2. Encontrando-se entre as coordenadas O 47° 25' a O 47° 23' e S 25° 21' a S 25° 04' (MIARA, 2006).

Figura 2. Localização da bacia do Rio Cará-cará, PR.



Fonte: FREITAS; CARVALHO, 2007.

O Rio Cará-Cará é afluente do Rio Tibagi e é parte da bacia hidrográfica do Alto Rio Tibagi (PRADO et al., 2017). Observa-se uma variação na altitude da bacia do rio Cará-Cará entre 780 a 1027m, de tal forma que maiores altitudes encontram-se a leste e diminuem a sudoeste, onde percorrem os principais canais (MIARA; OKA-FIORI, 2009).

O clima da região é subtropical úmido mesotérmico, com verão fresco e no inverno com ocorrência de geadas, sem estação seca definida. A média das temperaturas nos meses mais quentes é superior a 22°C e a dos meses mais frios é inferior a 18°C (FREITAS; CARVALHO, 2007; CERVI et al, 2007).

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 PREPARAÇÃO PARA COLETA

Todas as etapas envolvidas nesse trabalho foram realizadas de acordo com procedimentos de técnicas limpas para evitar ou minimizar as contaminações, pois o trabalho envolveu determinações de espécies metálicas em nível traço.

Para descontaminação de materiais, todos os materiais de coleta e as vidrarias utilizadas nas análises foram previamente lavados com água, detergente comercial e escova, enxaguados com água destilada. Após, foram colocadas imersas em banho ácido preparado com solução 5% (v/v) de ácido nítrico por um tempo mínimo de 24 horas. Após esse período, as vidrarias foram retiradas do banho ácido e enxaguadas com água ultrapura (U.S. EPA, 1996; SÓDRE, 2006).

Neste trabalho todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água ultrapura, do tipo Milli-Q, com resistividade de  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^3$  (Millipore). Para as etapas de acidificação das amostras de água superficial foi utilizado ácido nítrico (Sigma-Aldrich).

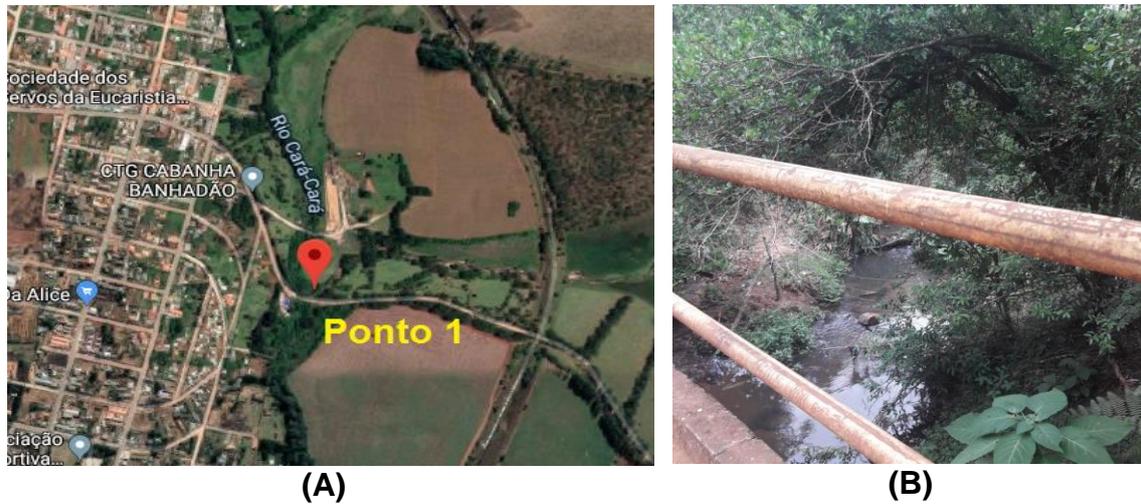
### 4.2 LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

A escolha dos pontos de amostragem de água superficial foi buscando avaliar a influência das atividades de urbanização, industrial e rural na qualidade da água do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi. Foram estabelecidos quatro pontos de coleta ao longo do Rio Cará-Cará e Tibagi.

O ponto 1 está localizado próximo à nascente do Rio Cará-Cará, como mostra Figura 3, e tem as coordenadas  $25^{\circ}06'39.0''\text{S}$ ,  $50^{\circ}05'36.0''\text{W}$ . Nesse ponto foram observadas poucas atividades humanas e apresenta vegetação ao entorno do rio.

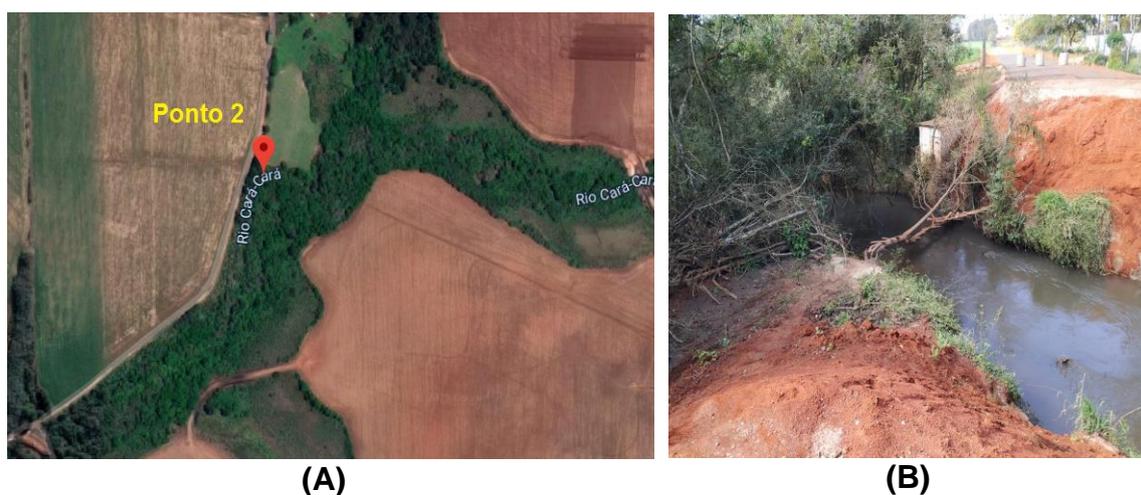
Nas proximidades desse ponto encontra-se um espaço destinado a armazenar lixo reciclável, um morador dessa região relatou em umas das coletas que quando têm chuvas mais intensas, a água que percorre esse centro de reciclagem entra em contato com o rio.

Figura 3. Localização do ponto de amostragem de água superficial no Rio Cará-Cará, definido como Ponto 1. (A) Fotografia aérea e (B) Fotografia no local do Ponto 1.



O ponto 2 de coleta de amostra de água superficial (Figura 4) está localizado dentro da cidade de Ponta Grossa, próximo de moradias, vilas e atividade agrícola e tem como coordenadas  $25^{\circ}09'13.0''S$ ,  $50^{\circ}06'25.0''W$ . No ponto de coleta encontra-se uma região agrícola e estava sendo construída uma ponte o que acarretou mudanças no terreno. Durante as coletas, observou-se que o solo vem sofrendo erosão para o rio e também que a água apresentou espuma e mau cheiro.

Figura 4. Localização do ponto de amostragem de água superficial no Rio Cará-Cará, definido como Ponto 2. (A) Fotografia aérea e (B) Fotografia no local do Ponto 2.



A Figura 5 mostra o ponto 3 de coleta no Rio Cará-Cará e que está localizado próximo a BR-376, antes do Distrito Industrial da cidade de Ponta Grossa,

com coordenadas  $25^{\circ}09'47.0''S$ ,  $50^{\circ}07'10.0''W$ . Neste local em específico, estão situadas instalações industriais, incluindo setores de processamento de alimentos, produção de revestimentos e outras atividades similares. É notável, neste ponto, a presença de um aumento significativo na velocidade da corrente de água, acompanhada por um maior transporte de sedimentos na coluna d'água.

Figura 5. Localização do ponto de amostragem de água superficial no Rio Cará-Cará, definido como Ponto 3. (A) Fotografia aérea e (B) Fotografia no local do Ponto 3.



(A)

Fonte: Google maps



(B)

Fonte: Autor

O ponto 4 de coleta está localizado após a área industrial da cidade de Ponta Grossa e refere-se a área que abrange o Rio Tibagi, local com melhor acesso e seguro, posterior ao encontro com Rio Cará-Cará e tem como coordenadas  $25^{\circ}12'00.0''S$ ,  $50^{\circ}09'03.0''W$ , como mostra Figura 6.

Figura 6. Localização do ponto de amostragem de água superficial no Rio Tibagi, definido como Ponto 4. (A) Fotografia aérea e (B) Fotografia no local do Ponto 4.



(A)

Fonte: Google maps.

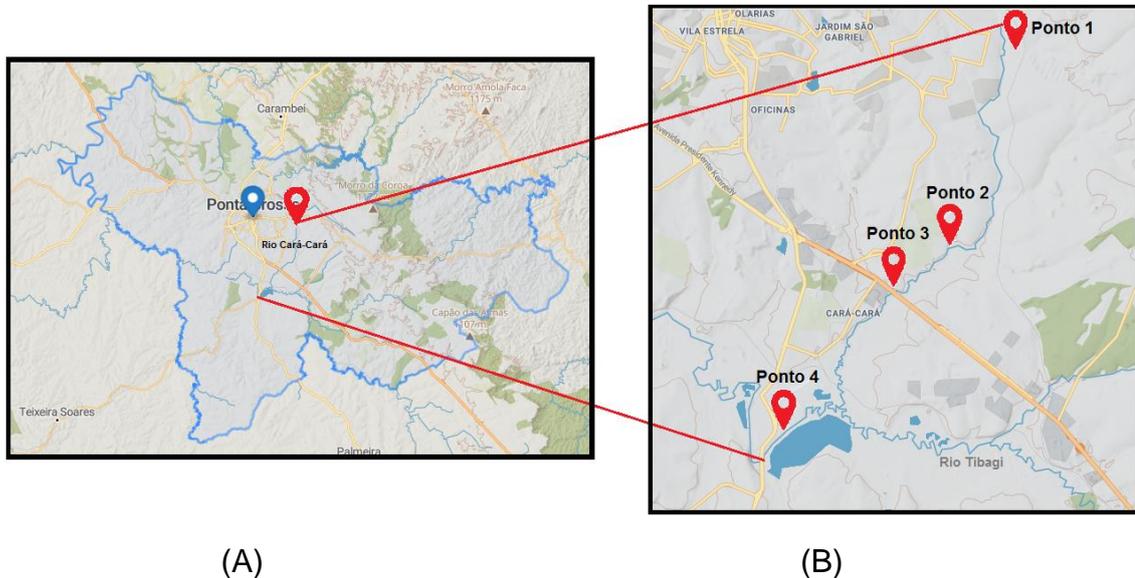


(B)

Fonte: Autor.

Encontram-se na Figura 7 a localização de todos os pontos de coleta no percurso natural do Rio Cará-Cará até chegar ao Rio Tibagi.

Figura 7. Localização dos quatro pontos de amostragem de água superficial no Rio Cará-Cará e Rio Tibagi, (A) Fotografia aérea do município de Ponta Grossa – PR e (B) Fotografia dos pontos de coleta no percurso do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi.



Fonte: o autor; guiamapa.com, 2021.

#### 4.3 COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS

Foram realizadas coletas mensais no período de junho de 2019 a março de 2020 de amostras de águas superficiais do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi. As amostras de águas superficiais foram coletadas aproximadamente a 30 cm de profundidade com auxílio de um balde de polietileno. Após coleta, as amostras foram transferidas para um frasco de polietileno com capacidade de 1 L. As coletas foram realizadas através de técnicas de mão limpa e mão suja (U.S. EPA, 1996), sendo que um responsável pela coleta (mão limpa) e outra pelo manuseio dos materiais (mão suja) para minimizar as possíveis contaminações. Ao final, as amostras foram mantidas em sacos plásticos rotulados e em caixas térmicas e gelo para transporte até o laboratório, permanecendo armazenadas em geladeira até o momento da análise.

Durante a coleta, realizou-se um controle analítico, que consistiu em deixar um frasco, contendo água ultrapura, exposto para verificar processo de contaminação por deposição atmosférica.

Foram realizadas medidas *in situ*, oxigênio dissolvido e temperatura da água e clima, utilizando-se analisador portátil LT Lutron DO-5519, a condutividade usando-se o Condutímetro CD-860 e a turbidez o analisador portátil WQC 20A (TOA Eletronics).

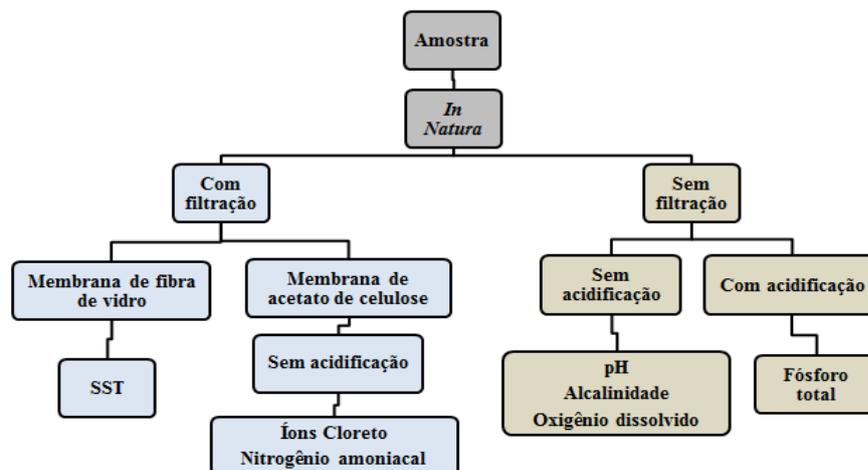
#### 4.4 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAIS COLETADAS DO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI

Em laboratório, a primeira etapa para iniciar as análises consistiu-se em submeter à amostra a um fracionamento e tratamento adequado, visando sua preparação para os passos subsequentes, de acordo com esquemas mostrados na Figura 8 e 9.

Uma alíquota da amostra foi reservada para a determinação dos teores de sólidos suspensos (SST), pH e alcalinidade. Outra alíquota da amostra *in natura* foi acidificada com  $\text{HNO}_3$  para preservação da mesma para determinação das concentrações totais das espécies metálicas. Outra parte da amostra *in natura* foi acidificada com 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para determinação de fósforo total.

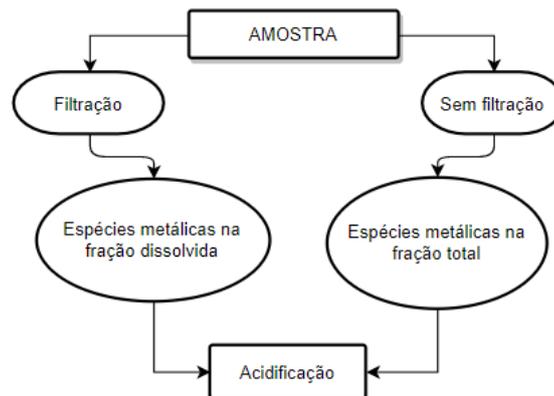
Uma parte da amostra *in natura* foi filtrada em sistema de filtração a vácuo, usando membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ . Uma alíquota da amostra filtrada foi utilizada nas determinações de íons cloreto e nitrogênio amoniacal. Outra parte da amostra filtrada foi acidificada com 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado para preservação da amostra e determinação das espécies metálicas na fração dissolvida.

Figura 8. Fluxograma de preparo e fracionamento das amostras para determinação dos parâmetros físico-químicos.



Fonte: o autor.

Figura 9. Fluxograma do fracionamento das amostras para determinação das espécies metálicas.



Fonte: o autor.

#### 4.5 DETERMINAÇÕES DAS ESPÉCIES METÁLICAS (Cr, Pb e Cu) POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA POR FORNO DE GRAFITE (GF AAS)

Foram determinadas as concentrações totais e dissolvidas de Cr, Cu e Pb nas amostras de água do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica por Forno de Grafite, do inglês Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF AAS).

A determinação das concentrações totais dos metais nas amostras por GF AAS consiste em realizar o tratamento da amostra para abertura da amostra conforme método 200.9 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (U.S.EPA). Porém, para amostras estudadas, os teores de SST foram baixos e não conteve sólidos suspensos que possam obstruir ou afetar o sistema de introdução da amostra, de acordo com o método não foi necessário realizar o processo de abertura de amostra para evitar possíveis contaminações. Portanto, as determinações foram diretas no GF AAS (U.S.EPA, 1994).

A determinação das concentrações dissolvidas dos metais foi realizada diretamente por um espectrofotômetro GTA 120 – AA240Z (Varian), equipado com corretor Zeeman para correção de fundo e um auto-amostrador PSD 120. O argônio foi empregado como gás inerte com vazão de 0,3 L min<sup>-1</sup>. Os tubos de grafite empregados na determinação dos metais traço foram os pirolíticos e as lâmpadas foram de cátodo oco (Varian).

As condições de aquecimento do forno de grafite para os elementos de interesse estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Programas de aquecimento do GF AAS empregados na determinação de Cu, Cr e Pb em amostras de água do Rio Cará-Cará e Tibagi.

Cromo							
Etapa	T (° C)	Tempo (s)		Fluxo do gás (L min <sup>-1</sup> )	Leitura	Lâmpada	
		Rampa	Patamar			I (mA)	λ (nm)
Secagem	85	5	2	0,3	Não	7	357,9
Secagem	95	40	1	0,3	Não		
Secagem	120	10	1	0,3	Não		
Pirólise	1000	2	6	0,3	Não		
Atomização	2600	0,8	4	0,0	Sim		
Limpeza	2600	2	1	0,3	Não		
Cobre							
Etapa	T (° C)	Tempo (s)		Fluxo do gás (L min <sup>-1</sup> )	Leitura	Lâmpada	
		Rampa	Patamar			I (mA)	λ (nm)
Secagem	85	5	2	0,3	Não	4	228,8
Secagem	95	40	1	0,3	Não		
Secagem	120	10	1	0,3	Não		
Pirólise	800	2	6	0,3	Não		
Atomização	2300	0,8	4	0,0	Sim		
Limpeza	2300	2	1	0,3	Não		
Chumbo							
Etapa	T (° C)	Tempo (s)		Fluxo do gás (L min <sup>-1</sup> )	Leitura	Lâmpada	
		Rampa	Patamar			I (mA)	λ (nm)
Secagem	85	5	2	0,3	Não	10	283,3
Secagem	95	40	1	0,3	Não		
Secagem	120	10	1	0,3	Não		
Pirólise	400	2	6	0,3	Não		
Atomização	2100	0,9	4	0,0	Sim		
Limpeza	2100	2	1	0,3	Não		

Todas as determinações foram realizadas em triplicata. As quantificações dos metais Cr, Cu e Pb em todas as etapas foram realizadas através do método de calibração externa. A faixa de concentração da curva analítica utilizada nas quantificações dos metais foi de 0,2 µg L<sup>-1</sup> a 15,0 µg L<sup>-1</sup> para Cr; de 0,2 µg L<sup>-1</sup> a 15,0 µg L<sup>-1</sup> para Cu e 0,2 µg L<sup>-1</sup> a 15,0 µg L<sup>-1</sup> para Pb, respectivamente.

Para obtenção das curvas analíticas, as soluções padrões dos íons metálicos em estudo, Cu<sup>2+</sup>, Cr(III) e Pb<sup>2+</sup>, foram preparadas a partir dos padrões iniciais de 1000 mg L<sup>-1</sup> (SpecSol). As diluições foram realizadas usando água ultrapura do Milli-Q.

As determinações de K<sub>D</sub> e das concentrações associadas ao material particulado foram realizadas através do cálculo da diferença da concentração total da espécie metálica em relação ao teor da espécie metálica da fração dissolvida determinada (DIOP et al., 2014).

## 4.6 DETERMINAÇÕES DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI

### 4.6.1 Oxigênio dissolvido (OD), temperatura

As determinações de OD e temperatura da água foram realizadas *in situ*, empregando-se analisador portátil LT Lutron DO-5519, e a temperatura ambiente com termômetro. Para evitar problemas de erros na calibração ou membrana seletiva do oxigênio com defeitos, e obter resultados não sendo confiáveis, realizou-se a determinação com máximo cuidado, e compararam-se os resultados com os obtidos pelo método químico. Assim, a determinação de oxigênio dissolvido também foi realizada pelo método de Winkler. A amostra foi transferida para frascos de Winkler e adicionado 1 mL de solução de  $\text{MnSO}_4$  ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 1 mL de solução alcalina de iodeto azida. No laboratório a amostra foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) após adição de 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, o indicador utilizado foi amido 1% (m/v) (APHA, 2000). Para o cálculo de saturação de OD utilizou-se dos valores de temperatura da água, concentração de OD e concentração de íons cloreto.

### 4.6.2 Condutividade

Para a determinação da condutividade utilizou-se Condutímetro CD-860 em 1 L de amostra.

### 4.6.3 pH

Foram realizadas as determinações de pH em laboratório, logo após a coleta, utilizando um potenciômetro e eletrodo de vidro combinado de referência Ag/AgCl (Methohm, modelo 827 pH lab). Calibração instrumental foi realizada com tampão de pH 4 e pH 7 em temperatura ambiente.

#### 4.6.4 Alcalinidade total

A determinação da alcalinidade total foi realizada através de titulação da amostra *in natura* com solução padronizada de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl até atingir pH 4,5 medido com potenciômetro e eletrodo de vidro combinado. O valor foi expresso em  $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  (APHA, 2000).

#### 4.6.5 Íons cloreto dissolvidos

As determinações dos íons cloreto dissolvidos foram realizadas por volumetria pelo método de Mohr, empregando-se solução padronizada de  $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  (APHA, 2000). Utilizam-se de 25mL da amostra filtrada, 0,5 mL peróxido de hidrogênio (3%) e 0,5 mL de cromato de potássio (5%), como indicador.

#### 4.6.6 Sólidos Suspensos Totais (SST)

A determinação dos teores de SST foi realizada através de gravimetria. As amostras *in natura* foram filtradas em sistema de filtração a vácuo com membrana de fibra de vidro, previamente lavada com água ultrapura, seca em estufa e pesada. Após filtração de um volume conhecido de água, normalmente 01 L, a membrana contendo o material particulado em suspensão foi seca em estufa à  $103 - 105 \text{ }^\circ\text{C}$ , até adquirir massa constante (APHA, 2000).

#### 4.6.7 Fósforo Total

A determinação de fósforo total foi realizada por método colorimétrico do ácido ascórbico. Primeiramente, 50 mL de amostra foi submetida a uma digestão à quente, com adição de 0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado e 2,5 mL de ácido nítrico concentrado. Após a digestão, foi adicionado uma solução reativa combinada de ácido sulfúrico ( $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), tartarato de antimônio e potássio ( $4,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), molibdato de amônio (4% m/v) e ácido ascórbico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). A reação entre o molibdato de amônio, tartarato de antimônio e potássio com o ortofosfato, em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), forma o ácido fosfomolibdico. Esse composto formado, em presença de ácido ascórbico, é reduzido a fosfomolibdato, de coloração azul intensa

característica. A determinação foi realizada através da Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis) em comprimento de onda 880 nm, utilizando espectrofotômetro VARIAN CARY 50, células de quartzo com capacidade para 3 mL e caminho ótico de 1 cm (APHA, 2000).

#### 4.6.8 Nitrogênio Amoniacal

Para essa análise utiliza-se o método do indofenol, fundamentada na formação do composto azul intenso de indofenol (reação de Berthelot), resultante da reação do íon amônio com um composto fenólico. Utiliza-se 25 mL de amostra filtrada, adiciona-se 1 mL de solução de fenol (11% m/v) em etanol, na presença de 2,5 mL do agente oxidante e de 1 mL do catalisador. O agente oxidante foi o hipoclorito de sódio (5% v/v), cuja solução foi adicionada uma solução de citrato alcalino (20% m/v), para dar mais estabilidade. O catalisador utilizado foi o nitroprussiato de sódio (0,5% m/v). A determinação foi realizada através da Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis) em comprimento de onda 640 nm, usando espectrofotômetro VARIAN CARY 50, e cubetas de quartzo com capacidade para 3 ml e caminho ótico de 1 cm (APHA, 2000).

#### 4.7 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

A influência dos parâmetros meteorológicos, físicos e químicos na maneira que o cobre, cromo e chumbo comportam-se nas águas dos rios Cará-Cará e Tibagi foi avaliada de modo multivariado por meio da análise de componentes principais (do inglês *Principal Component Analysis*, PCA). Tal análise permite sintetizar em poucas dimensões a maior parte da variabilidade de uma matriz de dados composta por um amplo número de variáveis.

Para as análises utilizou-se o pacote PLS\_toolbox que opera em Matlab 7.0. E a base de dados consistiu-se em reunir o montante de dados de cada um dos pontos de coleta de todos os meses de monitoramento, ou seja, formou-se uma única matriz englobando todos os resultados referentes às amostras de água dos pontos de monitoramento.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS EM AMOSTRAS COLETADAS NO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI

Os rios da região de Ponta Grossa são enquadrados na Classe 2 da Resolução CONAMA nº 357/05, que dispõe das classificações dos corpos de água e diretrizes para o seu enquadramento (CONAMA, 2005). Esse tipo de classe de rio permite o uso das águas para consumo humano, após tratamento convencional, proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário, como natação, irrigação de hortaliças, plantas frutíferas, parques, jardins, e uso na aquicultura e atividade de pesca. Dessa forma, a água do Rio Cará-Cará e do Rio Tibagi apresentam papel fundamental para muitas atividades ao seu entorno e manter esses sistemas aquáticos preservados são muito importantes para assegurar a qualidade desses rios.

Os pontos de amostragem mostrados nas Figuras 3, 4, 5 e 6 se caracterizam por apresentar influências diferenciadas de atividades agrícolas, urbanas, industriais e agropecuárias. Na área estudada, observa-se visualmente que os rios Cará-Cará e Tibagi podem estar sofrendo degradação, devido ao odor característico de esgoto em diferentes pontos ao passar próximo de áreas urbanizadas e industriais à medida que avança no sentido natural do rio em direção ao Rio Tibagi. Os resultados obtidos de junho de 2019 a março de 2020 englobam parâmetros de qualidade ambiental.

#### 5.1.1 Temperatura da água e ambiente

A temperatura ambiente nos dias de coleta das amostras variou entre 11 °C (julho/ 2019) e 38 °C (outubro/ 2019), com a média de  $26,5 \pm 7,3$  °C. Ponta Grossa é uma região que tem um clima temperado, com pluviosidade significativa ao longo do ano e temperatura média de  $17,5 \pm 0,50$ °C (FREITAS; CARVALHO, 2007). Portanto, nesse trabalho foi observada uma temperatura média mais elevada, que pode estar relacionada em geral com à medida que a primavera se consolida, a estação tem como característica dias progressivamente mais longos e quentes à medida que se aproxima do verão, mostrando a tendência que a temperatura tenha valores

próximos e a acima da média histórica. E para esse período mostrou-se uma neutralidade dos fenômenos como El Niño e Lã Niña (SIMEPAR, 2020).

Com relação à temperatura da água, as temperaturas médias para os pontos de coleta 1, 2, 3 e 4 foram  $20 \pm 3,4$  °C,  $19 \pm 3,4$  °C,  $20,0 \pm 2,4$  °C e  $20 \pm 3,7$  °C, respectivamente. A temperatura de um rio pode variar em função de condições naturais como energia solar, estação do ano e fontes de poluição.

Como não foram observadas alterações para as amostras coletadas no 2º e 3º ponto de coleta que se referem aos pontos do Rio Cará-Cará estudados após o centro urbano e o distrito industrial, pode-se supor que não ocorreu poluição térmica. A poluição térmica da água pode ocorrer através do descarte de grandes volumes de água aquecida usada em uma série de processos industriais. Esse aumento da temperatura da água pode diminuir a solubilidade dos gases na água, levando ao decréscimo principalmente da quantidade de oxigênio dissolvido na água, dificultando a respiração de peixes e outras espécies aquáticas (AZEVEDO, 1999).

Nas águas mais frias espera-se níveis mais altos de saturação de OD em comparação as águas mais quentes, deste modo, as concentrações de OD e saturação de OD geralmente são mais altas no inverno em relação ao verão. E em estações secas, os níveis de água diminuem e os fluxos diminuem, aquecendo a água e reduzindo a mistura turbulenta com o ar. Nas estações chuvosas, as concentrações de oxigênio tendem a aumentar na maioria das águas superficiais devido à chuva. As condições meteorológicas que geram a diminuição de oxigênio abrangem geralmente períodos de clima agradável e ensolarado que promovem um amplo crescimento de algas, seguidos por dias e noites nublados, quando as plantas que respiram consomem mais oxigênio do que produzem (E.L.C., 2022; US.EPA, 2022).

### 5.1.2 Oxigênio Dissolvido (OD) e condutividade

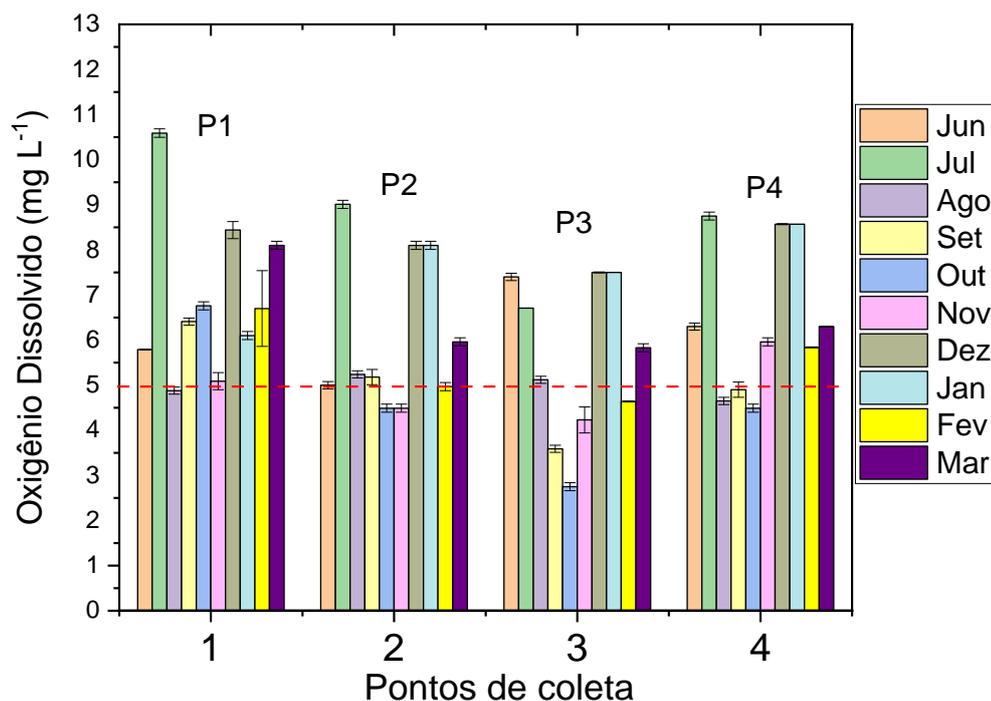
Em relação ao oxigênio dissolvido (OD), que é um parâmetro vital para a preservação da vida aquática, foi determinado através do analisador portátil LT Lutron DO-5519. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração de Oxigênio Dissolvido (OD) determinado nas amostras de água superficial do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi para os pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020.

Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )				
MÊS	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
JUN	5,79 ± 0,01	4,95 ± 0,08	5,48 ± 0,08	4,69 ± 0,08
JUL	10,59 ± 0,09	9,01 ± 0,09	6,71 ± 0,01	8,75 ± 0,08
AGO	4,88 ± 0,08	5,24 ± 0,08	5,12 ± 0,08	4,65 ± 0,08
SET	6,41 ± 0,08	5,18 ± 0,17	3,59 ± 0,08	4,90 ± 0,17
OUT	6,76 ± 0,09	4,49 ± 0,09	2,75 ± 0,09	4,49 ± 0,09
NOV	5,09 ± 0,19	4,49 ± 0,09	4,23 ± 0,29	5,96 ± 0,09
DEZ	8,44 ± 0,19	8,10 ± 0,09	7,50 ± 0,01	8,57 ± 0,01
JAN	6,10 ± 0,09	8,10 ± 0,09	7,50 ± 0,01	8,57 ± 0,01
FEV	6,70 ± 0,84	4,97 ± 0,09	4,64 ± 0,01	5,84 ± 0,01
MAR	8,10 ± 0,09	5,96 ± 0,09	5,83 ± 0,09	6,30 ± 0,01

De acordo com a Tabela 2, os valores de OD variaram de modo geral entre 2,8 mg L<sup>-1</sup> (Ponto 3/ outubro) e 10,6 mg L<sup>-1</sup> (Ponto 1/ julho). Para melhor visualização das variações das concentrações de OD nas amostras foi construído um gráfico e está apresentado na Figura 10.

Figura 10. Variação da concentração de Oxigênio Dissolvido (OD) nas amostras de água superficial para os pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020.



De modo geral, podem-se observar na Figura 10, as diferenças nos valores de OD entre as amostras e os meses de coleta. Para o P1, os valores variaram de 4,9 a 10,59 mg L<sup>-1</sup>, com valor médio de  $7 \pm 1,7$  mg L<sup>-1</sup>. Para o P2, os valores variaram de 4,5 a 9,0 mg L<sup>-1</sup>, com valor médio de  $5 \pm 1,6$  mg L<sup>-1</sup>. Para o P3, os valores variaram de 2,8 a 7,5 mg L<sup>-1</sup>, com valor médio de  $5 \pm 1,6$  mg L<sup>-1</sup>. E para o P4, os valores variaram de 4,5 a 8,8 mg L<sup>-1</sup> com valor médio de  $6 \pm 1,7$  mg L<sup>-1</sup>. Para todos os meses, nota-se menores valores para as amostras coletadas no ponto 2 e ponto 3, localizado após influência da área industrial, agrícola e da área urbanizada. A Resolução CONAMA nº 357/05 recomenda que os teores de OD para corpos hídricos classe 2 devem ser superiores a 5 mg L<sup>-1</sup> (CONAMA, 2005), pois a concentração abaixo desse valor afeta a biota aquática. Outra forma de visualização é através da saturação de OD, os dados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Saturação de Oxigênio Dissolvido (OD) determinado nas amostras de água superficial do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi para os pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020.

Ponto	Saturação de OD (%)									
	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR
1	64	108	55	76	88	66	102	77	79	100
2	55	90	59	61	58	58	98	103	59	71
3	63	48	58	42	36	53	89	93	55	69
4	50	60	52	57	58	77	104	111	72	80

De acordo com a Tabela 3, os valores indicam que em média a saturação de OD variou entre 36,0% (ponto 3/ outubro, 2019) a 111,0% (ponto 4/ janeiro, 2020) para as amostras. Nota-se, ao longo do curso natural do Rio Cará-Cará em direção ao Rio Tibagi, uma diminuição na saturação do oxigênio nas amostras coletadas. No entanto, é importante ressaltar que algumas das amostras não mantêm níveis aceitáveis de saturação de oxigênio, permanecendo abaixo de 70%, valores abaixo disso podem ser prejudiciais para a fauna aquática, especialmente para peixes e outros organismos sensíveis à qualidade da água.

A concentração de OD para o ponto 4 no mês de janeiro foi superior a 8,57 mg L<sup>-1</sup>, e com saturação de OD indicando supersaturação (saturação 111%), essas águas também podem trazer problemas a biota aquática. Embora os problemas ou

deficiências da biota aquática estão geralmente relacionados aos níveis insuficientes de OD nas águas, o excesso de OD ou supersaturação podem representar um problema aos peixes que desenvolvem a doença da “bolha de gás”, que bloqueiam o fluxo de sangue através dos vasos sanguíneos, causando a morte (E.L.C., 2022; US.EPA, 2022).

No ponto de coleta após passagem da área industrial (ponto 3), e de áreas agrícolas e urbanizadas, observaram-se os menores valores de OD, que pode ser indício de algum descarte de efluente ou contaminante no percurso do rio Cará-Cará. As concentrações de OD afetam diretamente os ambientes aquáticos. A baixa concentração de OD afeta as reações de oxidação e redução (redox) que determinam a biodisponibilidade de muitos compostos. Deste modo, em geral o menor potencial redox pode diminuir a liberação de metais precipitados, o que realmente pode beneficiar os organismos reduzindo a biodisponibilidade (E.L.C., 2022).

Outro parâmetro determinado para as amostras foi à condutividade elétrica, que é a expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica (CETESB, 2016). A condutividade depende da concentração iônica, temperatura e sólidos suspensos nas amostras. Os valores determinados para as amostras estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de condutividade determinados para amostras de água coletadas nos pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020.

Ponto	Condutividade Elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )									
	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR
1	0,16	0,08	0,09	0,23	0,20	0,11	0,10	0,11	0,10	0,11
2	0,18	0,10	0,12	0,12	0,34	0,16	0,27	0,15	0,13	0,35
3	0,13	0,12	0,15	0,52	0,53	0,16	0,14	0,17	0,17	0,63
4	0,10	0,10	0,11	0,11	0,13	0,29	0,22	0,15	0,12	0,30

De acordo com os resultados da Tabela 4, os valores de condutividade elétrica variaram entre 0,08 mS cm<sup>-1</sup> (Ponto 1/julho) e 0,63 mS cm<sup>-1</sup> (Ponto 3/março). Os valores médios foram 0,13 ± 0,05 mS cm<sup>-1</sup>, 0,19 ± 0,09 mS cm<sup>-1</sup>, 0,27 ± 0,20 mS cm<sup>-1</sup> e 0,16 ± 0,08 mS cm<sup>-1</sup> para os pontos de amostragem 1, 2, 3 e 4,

respectivamente. Portanto, de modo geral observa-se que em média valores superiores para amostras do ponto 2 e 3 que sofrem influência das atividades agrícolas, industriais e urbana em torno no rio, indicando uma concentração superior de sais existentes na coluna d'água.

Esse parâmetro também pode ser um indicativo, de modo indireto, da presença de poluentes. Em geral, níveis superiores a  $0,1 \text{ mS cm}^{-1}$  indicam ambientes impactados (ANA, 2019). Portanto, nos pontos 2 e 3 devido aos valores maiores que  $0,1 \text{ mS cm}^{-1}$ , pode indicar a influência das atividades urbanas e industriais na impactação das águas do Rio Cará-Cará. Contudo, essa avaliação ainda precisa do suporte de outros parâmetros físico-químicos para ser confirmada totalmente. Ambarita e colaboradores (2016) relatam que quanto maior a condutividade, clorofila e turbidez das águas observa-se uma menor qualidade dessa água.

Nesse sentido, o fato da remoção da vegetação das margens das águas superficiais diminui o sombreamento do rio, de modo a causar aumento da temperatura da água e a proliferação de algas e plantas (US.EPA, 2022). E essa falta de proteção das margens do rio ainda pode causar o aumento do escoamento superficial de substâncias que podem interferir na condutividade.

### 5.1.3 Potencial Hidrogeniônico (pH), Alcalinidade e Concentração de Íons Cloretos

Para ambientes aquáticos, o pH (potencial hidrogeniônico) é um parâmetro que influencia diversos equilíbrios químicos de espécies químicas que ocorrem naturalmente ou são introduzidas no ambiente. Além disso, a influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies (BRASIL, 2014; CETESB, 2016). Em determinadas condições, o pH pode contribuir para a precipitação de elementos químicos como metais tóxicos, ou pode exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes (CETESB, 2016). A Tabela 5 mostra os resultados obtidos da determinação do pH nas amostras *in natura* do Rio Cará-Cará e Tibagi no período de estudo.

Tabela 5. Valores de pH determinados para amostras de água coletadas em pontos amostrais do Rio Cará-Cará e um ponto de coleta no Rio Tibagi durante junho de 2019 a março de 2020.

pH				
MÊS	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
JUN	6,78 ± 0,04	6,70 ± 0,28	6,70 ± 0,12	6,68 ± 0,02
JUL	6,66 ± 0,06	6,69 ± 0,06	6,77 ± 0,01	6,72 ± 0,07
AGO	6,59 ± 0,06	6,71 ± 0,02	6,95 ± 0,04	6,89 ± 0,04
SET	7,15 ± 0,06	7,24 ± 0,04	7,40 ± 0,11	7,24 ± 0,05
OUT	6,68 ± 0,02	6,80 ± 0,14	6,97 ± 0,08	7,06 ± 0,08
NOV	6,67 ± 0,06	6,82 ± 0,03	6,89 ± 0,04	6,67 ± 0,08
DEZ	6,88 ± 0,04	6,84 ± 0,07	6,94 ± 0,05	7,00 ± 0,6
JAN	7,10 ± 0,13	6,90 ± 0,10	7,10 ± 0,10	6,86 ± 0,06
FEV	6,63 ± 0,05	6,62 ± 0,08	6,95 ± 0,05	6,63 ± 0,03
MAR	6,98 ± 0,05	6,89 ± 0,04	7,25 ± 0,05	6,94 ± 0,02

Na Tabela 5 é possível observar que os valores de pH variaram entre os pontos amostrais e os meses de coleta das amostras. Para o P1, o valor de pH variou entre 6,6 e 7,2; para o P2 os valores ficaram na faixa entre 6,6 e 7,2; para o P3 os valores ficaram na faixa entre 6,7 e 7,4; para o P4 os valores ficaram na faixa entre 6,6 e 7,2, respectivamente. Os valores médios de pH foram iguais a  $6,8 \pm 0,20$ ;  $6,8 \pm 0,17$ ;  $7,0 \pm 0,21$  e  $6,9 \pm 0,20$  para os Pontos 1, 2, 3 e 4, respetivamente. Conforme teste estatístico T de Student, os valores de  $T_{\text{CALCULADO}}$  para o pH variaram entre 0,48 a 0,96 ficando abaixo  $T_{\text{TABELADO}}$  igual a 4,30. Portanto, pode-se concluir para esse período de coleta que não existe diferença significativa entre os valores, dentro de um nível de confiança de 95%. Os valores de pH determinados nas amostras de água naturais estão de acordo com a sua classe 2. Na Resolução CONAMA 357/2005, os valores de pH podem oscilar entre 6,0 e 9,0 em cursos d'água da Classe 2.

Em estudos realizados para outros rios de mesma classe, Kibena et al. (2013) encontraram valores de pH entre 6,20 a 7,7 para o Rio Manyame, Zimbábue. Paca et al. (2019) relatam que os valores de pH oscilaram entre 6,5 a 8 para os Rios Kwanza, Dande e Bengo, em Angola. Em Ponta Grossa, no estudo de Diniz (2016) avaliando o pH do Rio Cará-Cará encontrou valores médios variando entre 6,9 e 8,2. Costa (2018) para o Rio Verde encontrou valores médios entre 6,3 e 6,6.

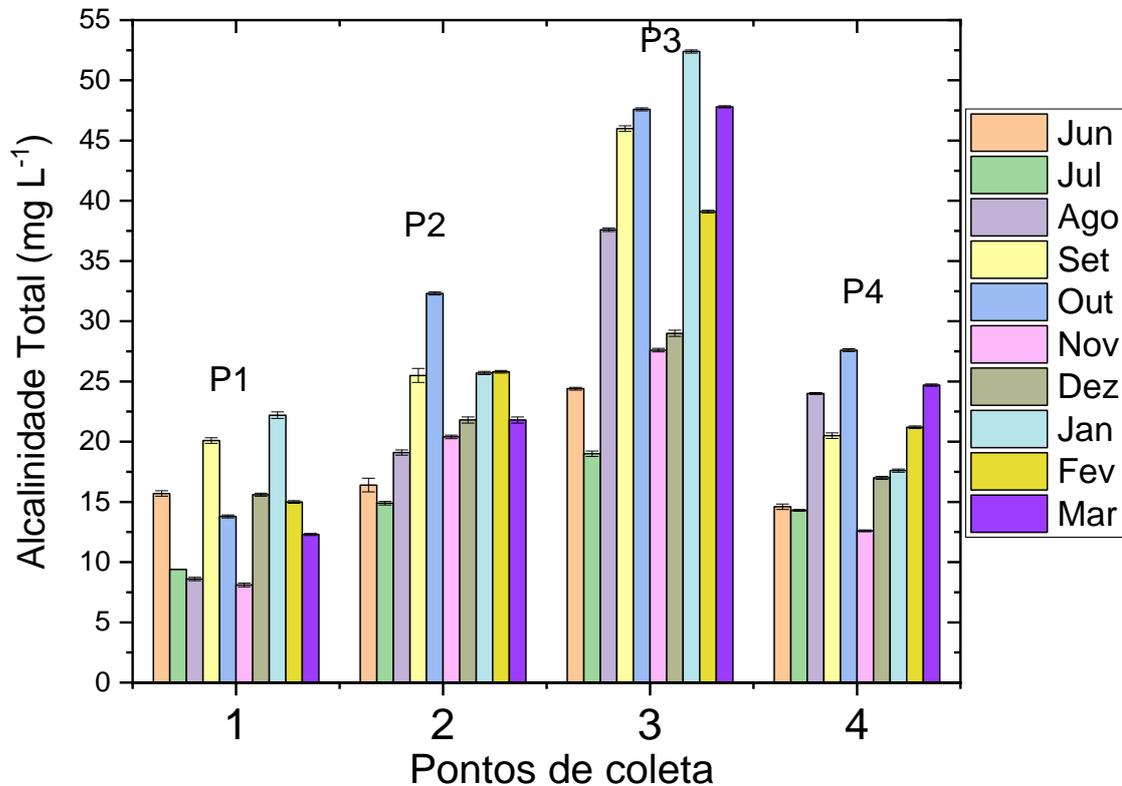
Outro parâmetro que está relacionado com o pH das amostras e pode indicar a qualidade da água é a alcalinidade. A alcalinidade de uma amostra de água pode ser definida como sua capacidade de neutralizar ácidos (MANAHAN, 2013). Essa capacidade de tamponamento ácido de águas naturais deve-se a presença de espécies químicas que aceitam prótons. Os principais componentes da alcalinidade são os sais de ácidos fracos, porém, bases fracas ou fortes também podem contribuir. As principais fontes de alcalinidade em águas naturais são causadas pelos hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos (CETESB, 2016; COSTA, 2018). É importante ressaltar que a ação humana, especialmente devido ao descarte de efluentes ou esgoto tratado ou não tratado em corpos aquáticos, pode elevar os níveis de alcalinidade. Nesse trabalho foi determinada a alcalinidade total que é obtida pela titulação da amostra com uma solução ácida até o segundo ponto de equivalência do ácido carbônico (pH 4,5). Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de alcalinidade determinados para amostras de água coletadas no Rio Cará-Cará durante junho de 2019 a março de 2020.

Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )				
MÊS	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
JUN	15,70 ± 0,23	16,4 ± 0,57	24,4 ± 0,11	14,6 ± 0,23
JUL	9,4 ± 0,01	14,9 ± 0,15	19,0 ± 0,22	14,30 ± 0,07
AGO	8,60 ± 0,14	19,1 ± 0,21	37,6 ± 0,14	24,00 ± 0,07
SET	20,1 ± 0,23	25,5 ± 0,58	46,0 ± 0,23	20,5 ± 0,23
OUT	13,8 ± 0,12	32,3 ± 0,12	47,6 ± 0,12	27,6 ± 0,12
NOV	8,10 ± 0,15	20,4 ± 0,15	27,6 ± 0,15	12,60 ± 0,08
DEZ	15,6 ± 0,13	21,8 ± 0,26	29,0 ± 0,26	17,0 ± 0,13
JAN	22,2 ± 0,27	25,7 ± 0,13	52,4 ± 0,13	17,6 ± 0,13
FEV	15,0 ± 0,11	25,8 ± 0,11	39,1 ± 0,11	21,2 ± 0,11
MAR	12,30 ± 0,09	21,8 ± 0,26	47,80 ± 0,09	24,70 ± 0,09

Para melhor visualização das variações dos valores de alcalinidade nas amostras um gráfico foi construído e está apresentado na Figura 11.

Figura 11. Variação da alcalinidade total nas amostras coletadas em diferentes pontos de amostragem do Rio Cará-Cará e Tibagi determinados durante junho de 2019 a março de 2020.



De modo geral, pode-se observar na Figura 11 as diferenças nos valores de alcalinidade entre as amostras e os meses de coleta. Para o P1, os valores variaram de 8,1 a 22,2 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, para o P2, os valores variaram de 14,9 a 32,3 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, para o P3, os valores variaram de 19,0 a 52,4 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, E para o P4, os valores variaram de 12,6 a 27,6 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Os valores médios para cada ponto de amostragem foram decrescentes na seguinte ordem: Ponto 3 (37,0 ± 11,5 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>), Ponto 2 (22,0 ± 5,1 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>), Ponto 4 (19,0 ± 5,0 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>), e Ponto 1 (14,0 ± 4,7 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>). Para todos os meses, nota-se valores mais elevados para as amostras coletadas no Ponto 3, localizado após influência principalmente da área industrial e urbanizada.

Portanto, os pontos de coleta que podem sofrer maior influência antrópica devido à urbanização e industrialização apresentaram valores mais elevados de alcalinidade, indicando um aporte de águas residuárias.

Outro parâmetro que pode indicar a influência de aporte de esgoto não tratado é a determinação de íons cloreto nas amostras. Nas águas superficiais, as fontes de cloreto advêm principalmente de descargas de esgotos sanitários. A

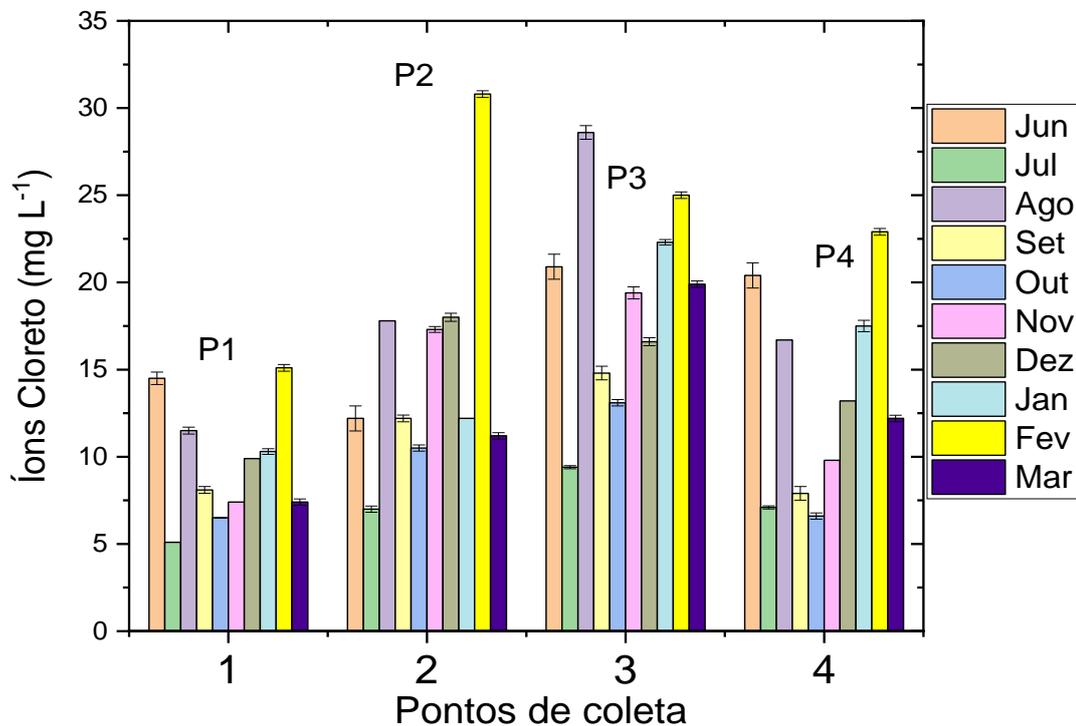
grande parte consumida de cloreto é excretada pela urina, suor e fezes, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca de 4 g de cloreto por dia (WHO, 2008). E através do descarte de efluentes industriais que apresentam concentrações de cloreto elevadas, por exemplo, a indústria do petróleo, algumas indústrias farmacêuticas, curtumes, etc., são aportados níveis consideráveis desse elemento (CETESB, 2016). Os teores dissolvidos de íons cloreto estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Teores dissolvidos de íons cloretos determinados nas amostras de água no período de junho de 2019 a março de 2020.

Íons Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )				
MÊS	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
JUN	14,5 ± 0,4	12,2 ± 0,72	20,9 ± 0,72	20,4 ± 0,72
JUL	5,1 ± 0,01	7,0 ± 0,18	9,4 ± 0,09	7,10 ± 0,09
AGO	11,5 ± 0,2	17,8 ± 0,01	28,6 ± 0,39	16,70 ± 0,01
SET	8,1 ± 0,2	12,2 ± 0,19	14,8 ± 0,39	7,9 ± 0,39
OUT	6,5 ± 0,1	10,5 ± 0,18	13,1 ± 0,18	6,6 ± 0,18
NOV	7,4 ± 0,1	17,3 ± 0,17	19,4 ± 0,35	9,80 ± 0,01
DEZ	9,9 ± 0,1	18,0 ± 0,23	16,6 ± 0,23	13,2 ± 0,01
JAN	10,3 ± 0,2	12,2 ± 0,01	22,3 ± 0,16	17,5 ± 0,33
FEV	15,1 ± 0,2	30,8 ± 0,19	25,0 ± 0,19	22,9 ± 0,19
MAR	7,4 ± 0,2	11,2 ± 0,18	19,90 ± 0,18	12,20 ± 0,18

De acordo com os dados da Tabela 7, os teores de íons cloretos variaram para o ponto 1 de 5,1 ± 0,01 mg L<sup>-1</sup> a 15,1 ± 0,19 mg L<sup>-1</sup>, para o ponto 2 de 7,0 ± 0,1 mg L<sup>-1</sup> a 30,8 ± 0,19 mg L<sup>-1</sup>, ponto 3 de 9,4 ± 0,09 mg L<sup>-1</sup> a 28,6 ± 0,39 mg L<sup>-1</sup> e para o ponto 4 de 6,6 ± 0,18 mg L<sup>-1</sup> a 22,9 ± 0,19 mg L<sup>-1</sup>. Esses valores estão dentro do teor indicado para rios Classe 2, segundo a Resolução CONAMA nº 357/05, que indica teores inferiores a 250 mg L<sup>-1</sup>. Para todos os pontos de coleta foram observadas variações nos teores de íons cloreto em função da época de coleta, conforme Figura 12.

Figura 12. Variação da concentração de íons cloreto nas amostras de água para os pontos de amostragem no período de junho de 2019 a março de 2020.



Nota-se através da Figura 12 que elevadas concentrações de íons cloretos dissolvidos foram determinados nas amostras de água no mês de fevereiro, que apresentou pluviosidade elevada em relação aos demais meses, por exemplo, em fevereiro apresentou 139,9 mm de precipitação acumulada em comparação a agosto que apresentou somente 20 mm acumulado durante o mês (SIMEPAR, 2020), podendo ter ocorrido um arraste maior de esgotos e efluentes para os rios. Avaliando a média dos valores por ponto de amostragem, foi possível observar o mesmo comportamento que a alcalinidade, ou seja, os pontos 2 e 3 apresentaram valores superiores de íons cloreto.

Os valores médios de íons cloreto decresceram na seguinte ordem: Ponto 3 ( $19,0 \pm 5,7 \text{ mg L}^{-1}$ ), Ponto 2 ( $14,9 \pm 6,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), Ponto 4 ( $13,4 \pm 5,7 \text{ mg L}^{-1}$ ), e Ponto 1 ( $9,6 \pm 3,3 \text{ mg L}^{-1}$ ). Para o Rio Cará-Cará, os locais com maiores influências pelo aporte de esgoto foram os pontos 2 e 3.

Em estudo semelhante realizado por Winter et al (2011) no Rio Yellow na China, mostrou-se que a concentração de íons cloreto variando de 19 a 96  $\text{mg L}^{-1}$ . Costa (2018) em estudo no Rio Verde, rio caracterizado sendo classe 2, em Ponta Grossa, encontrou-se concentrações de íons cloreto variando de 4,5 a 21  $\text{mg L}^{-1}$ ,

que apresenta características semelhantes ao Rio Cará-Cará, próximo a áreas agrícolas e urbanizadas.

Além dos íons cloreto dissolvido, existe uma ampla preocupação com aporte de nutrientes nas águas em excesso, principalmente de nitrogênio e fósforo.

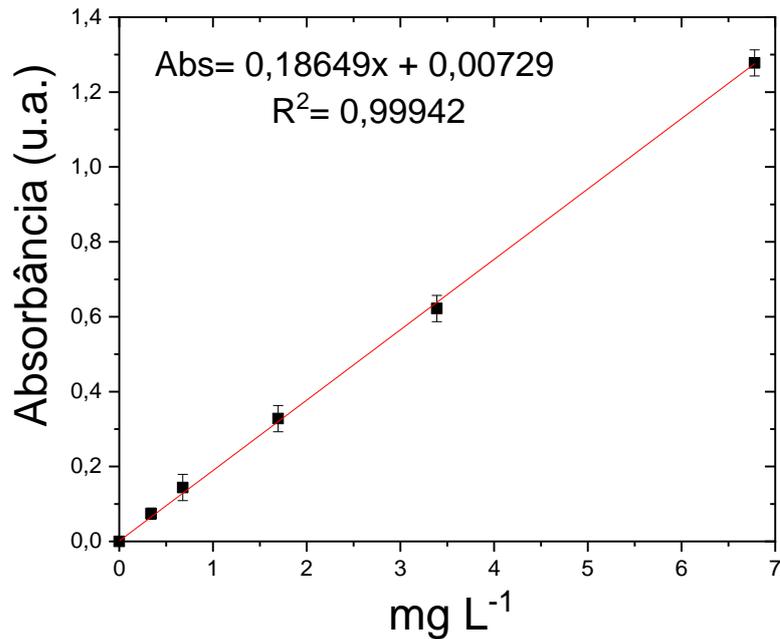
#### 5.1.4 Concentração de Fósforo Total e Nitrogênio Amoniacal

O nitrogênio é um nutriente essencial ao metabolismo dos seres vivos (BRASIL, 2014). Em ambientes aquáticos, quando presente em baixas concentrações atua como nutriente utilizado na produtividade primária (CETESB, 2016). Pode ser encontrado nas águas naturais em diferentes formas e espécies, como na forma molecular, de nitrito, nitrato, na forma dissolvida, particulada, íon amônio e amônia. As fontes de N podem ser naturais e também oriundas das atividades humanas (BRASIL, 2014). Em ambientes aquáticos, os baixos teores de nitrogênio indicam a degradação biológica de matéria orgânica e vegetal. Os esgotos sanitários e efluentes industriais constituem, em geral, as principais fontes de N em corpos aquáticos. Nas áreas agrícolas, os escoamentos das águas pluviais pelos solos fertilizados colaboram também para a presença de diversas formas de nitrogênio na água (CETESB, 2016). Dependendo do estado de oxidação dos compostos de N presente nas águas, podem indicar a idade e o grau de contaminação.

A determinação dos teores de amônia e íons amônio, nitrogênio amoniacal total, é um importante parâmetro de qualidade do recurso hídrico e foi avaliado neste trabalho através do método indofenol. Esse método consiste na formação do composto azul intenso de indofenol, resultante da reação do íon amônio com um composto fenólico, na presença de um agente oxidante e de um catalisador. A determinação é realizada através da Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis) em comprimento de onda 640 nm.

A Figura 13 mostra um gráfico obtido na calibração instrumental por padronização externa com soluções de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  com teores de N na faixa de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  até  $7 \text{ mg L}^{-1}$ , com LQ de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .

Figura 13. Curva analítica representativa da determinação de nitrogênio amoniacal pelo método indofenol.



Na Figura 13 observa-se que o sinal de absorbância aumentou proporcionalmente à concentração de nitrogênio amoniacal. Nota-se que a curva analítica obtida apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,99 indicando uma adequada relação entre absorbância e concentração do padrão ( $r > 0,99$ ). E a Tabela 8 mostra os dados para N amoniacal para todas as amostras.

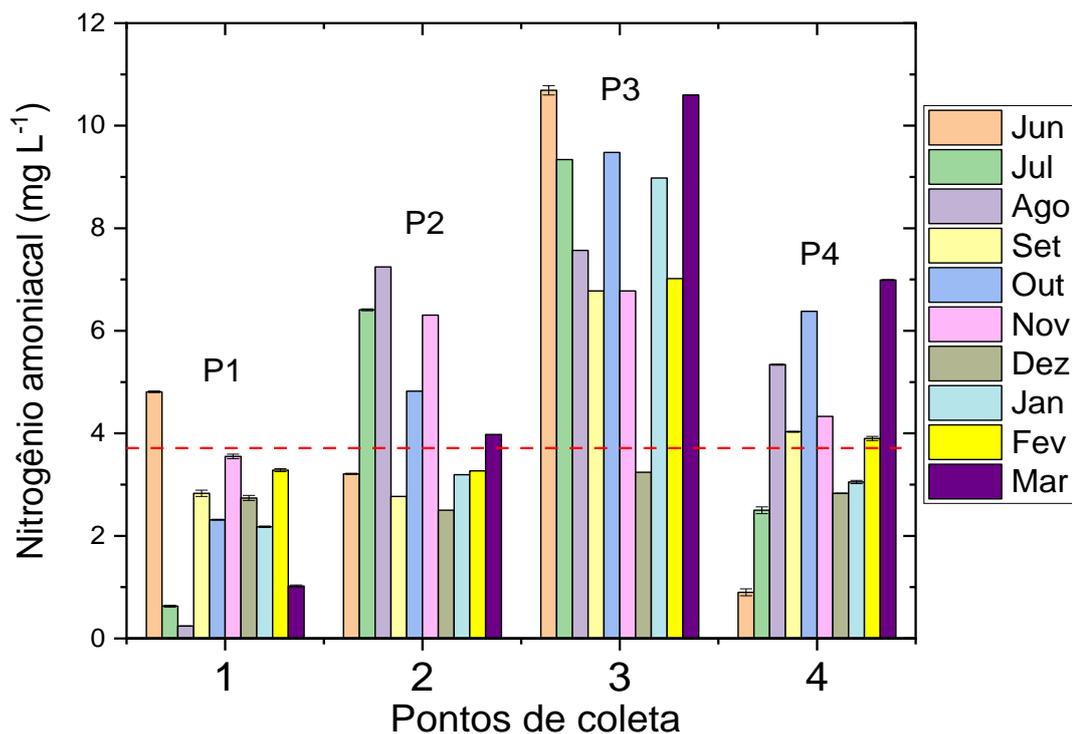
Tabela 8. Teores totais de nitrogênio amoniacal determinado para os pontos de amostragem durante junho de 2019 a março de 2020.

Namoniacal (mg L <sup>-1</sup> )				
MÊS	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
JUN	4,81 ± 0,02	3,21 ± 0,01	10,69 ± 0,09	0,90 ± 0,07
JUL	0,63 ± 0,02	6,41 ± 0,02	9,34 ± 0,01	2,50 ± 0,07
AGO	0,24 ± 0,01	7,25 ± 0,01	7,57 ± 0,01	5,34 ± 0,01
SET	2,83 ± 0,06	2,77 ± 0,01	6,78 ± 0,01	4,03 ± 0,01
OUT	2,32 ± 0,01	4,82 ± 0,01	9,48 ± 0,01	6,38 ± 0,01
NOV	3,5 ± 0,04	6,3 ± 0,01	6,78 ± 0,01	4,33 ± 0,01
DEZ	2,74 ± 0,05	1,9 ± 0,01	3,24 ± 0,01	2,83 ± 0,01
JAN	2,18 ± 0,01	2,5 ± 0,01	8,98 ± 0,01	3,05 ± 0,03
FEV	3,28 ± 0,03	3,2 ± 0,01	7,02 ± 0,01	3,9 ± 0,04
MAR	1,02 ± 0,02	3,98 ± 0,01	10,6 ± 0,01	6,99 ± 0,01

De acordo com a Tabela 8, os teores de Nitrogênio amoniacal variaram entre 0,24 mg L<sup>-1</sup> (Ponto 1/agosto) e 10,6 mg L<sup>-1</sup> (Ponto 3/março). De acordo com Resolução CONAMA nº 357/05, para rios Classe 2, a concentração de N(NH<sub>3</sub>) deve ser inferior a 3,7 mg L<sup>-1</sup> para pH inferior a 7,5. Portanto, alguns dos teores determinados nos meses de coleta para o Rio Cará-Cará foram superiores a esse valor, que pode indicar o aporte de esgotos, e possivelmente a erosão de solo rico em adubos usados na agricultura no rio Cará-Cará e rio Tibagi.

O nitrogênio amoniacal é a forma mais reduzida de nitrogênio e altas concentrações dessa forma de N podem indicar aporte de esgoto e efluentes. A Figura 14 mostra a variação nos teores de nitrogênio amoniacal para as amostras durante os meses de coleta.

Figura 14. Variação de nitrogênio amoniacal nas amostras de água para os pontos de amostragem no período de junho de 2019 a março de 2020.



De modo geral, nota-se na Figura 14 que os teores mais elevados de nitrogênio amoniacal foram determinados nos pontos 2, 3 e 4. Os valores médios de nitrogênio amoniacal foram decrescentes para as amostras coletadas no Ponto 3 > Ponto 2 > Ponto 4 > Ponto 1 com valores de  $8,0 \pm 2,3$  mg L<sup>-1</sup>,  $4,4 \pm 1,7$  mg L<sup>-1</sup>,  $4,0 \pm 1,8$  mg L<sup>-1</sup> e  $2,4 \pm 1,4$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

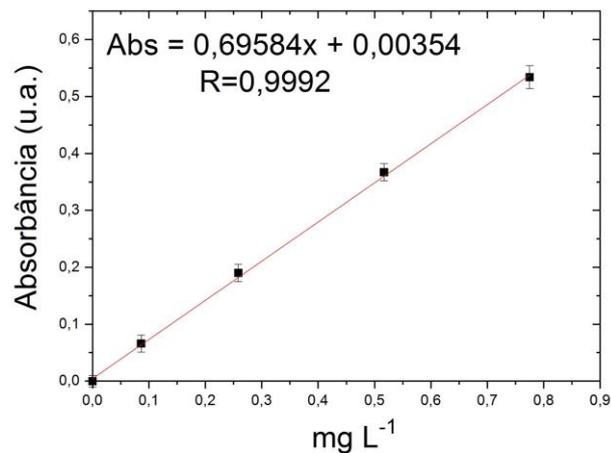
Portanto, nota-se a influência do aporte de esgoto doméstico e efluentes no Rio Cará-Cará nos pontos após a passagem da área urbanizada e agrícola (ponto 2) e zona industrial (ponto 3). Esses resultados estão concordantes com outros parâmetros analisados, tais como oxigênio dissolvido, íons cloreto dissolvidos e fósforo total.

Em estudo realizado por Reis (2016) para o Arroio Ronda em Ponta Grossa (PR), a respeito da quantificação de nitrogênio amoniacal presente nessa água, demonstraram que a média a montante da ETE Ronda é de  $3,61 \text{ mg L}^{-1}$ , que se enquadra na classe 2, e a jusante é de  $12,85 \text{ mg L}^{-1}$ , apresentando um aumento expressivo na quantidade detectada deste parâmetro após o lançamento do esgoto tratado pela ETE no corpo receptor, comprovando assim que esse parâmetro é influenciado pelo aporte de esgoto.

Outro elemento considerado nutriente essencial para plantas e animais é o fósforo. Devido a sua ação nas plantas, muitas vezes é necessário realizar a fertilização de solos em áreas de cultivo. Contudo, o uso em excesso de produtos fosfatados pode contribuir para a lixiviação e aporte desse elemento nos recursos hídricos. Dessa forma, o P pode ter um potencial poluidor em águas naturais, devido à ação em processos de eutrofização e minimização de teores de oxigênio dissolvido. Outra forma de aporte de fósforo em águas naturais é principalmente através de descargas de esgotos sanitários. A matéria orgânica fecal e os detergentes empregados em larga escala domesticamente constituem a principal fonte. Alguns efluentes industriais como de fertilizantes, pesticidas, químicos em geral, alimentícias, frigoríficos e laticínios, etc., apresentam fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais (BRASIL, 1014; CETESB, 2016).

As concentrações de fósforo total foram determinados nas amostras do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi através do método colorimétrico do ácido ascórbico que é baseado na formação do fosfomolibdato, de coloração azul intensa característica, a determinação é realizada através da Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis) em comprimento de onda  $880 \text{ nm}$ . A Figura 15 mostra um gráfico obtido na calibração instrumental por padronização externa com soluções padrão de  $\text{KH}_2\text{PO}_3$  com teores de P na faixa de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  até  $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ .

Figura 15. Curva analítica representativa da determinação de fósforo total em amostras de água do Rio Cará-Cará empregando soluções padrão de  $\text{KH}_2\text{PO}_3$  com teores de P na faixa de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  até  $1 \text{ mg L}^{-1}$ .



Na Figura 15 conforme o esperado, o sinal de absorbância aumentou proporcionalmente à concentração de fósforo. Nota-se que a curva analítica obtida apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,99 indicando uma adequada relação entre absorbância e concentração do padrão ( $r > 0,99$ ). E a Tabela 9 mostra os dados para fósforo total para todas as amostras.

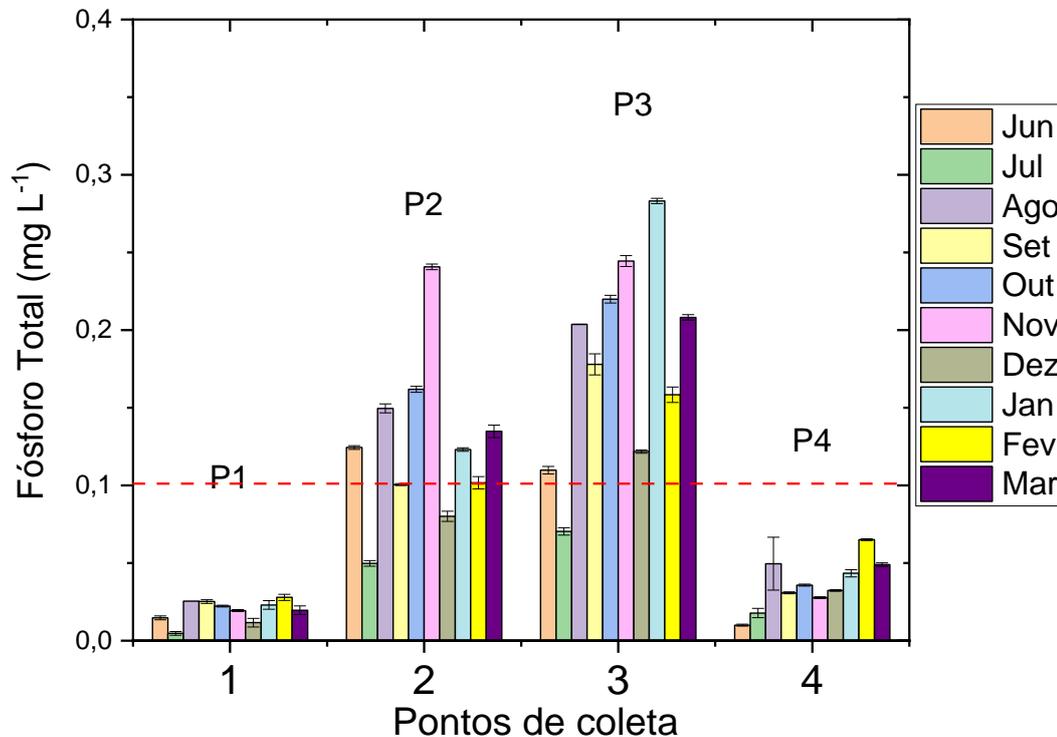
Tabela 9. Teores totais de fósforo total determinado para as amostras de água para os pontos de amostragem no período de junho de 2019 a março de 2020.

MÊS	P total (mg L <sup>-1</sup> )			
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
<b>JUN</b>	0,015 ± 0,0012	0,124 ± 0,0012	0,110 ± 0,0024	0,010 ± 0,01
<b>JUL</b>	0,010 ± 0,01	0,050 ± 0,0018	0,070 ± 0,0024	0,018 ± 0,0030
<b>AGO</b>	0,025 ± 0,0001	0,150 ± 0,0029	0,204 ± 0,0001	0,050 ± 0,0170
<b>SET</b>	0,025 ± 0,0012	0,101 ± 0,0006	0,178 ± 0,0068	0,031 ± 0,0006
<b>OUT</b>	0,022 ± 0,0006	0,162 ± 0,0019	0,220 ± 0,0025	0,036 ± 0,0006
<b>NOV</b>	0,019 ± 0,0006	0,241 ± 0,0018	0,245 ± 0,0035	0,028 ± 0,0006
<b>DEZ</b>	0,010 ± 0,01	0,080 ± 0,0033	0,122 ± 0,0011	0,032 ± 0,0006
<b>JAN</b>	0,023 ± 0,0028	0,123 ± 0,0011	0,283 ± 0,0017	0,043 ± 0,0023
<b>FEV</b>	0,028 ± 0,0020	0,102 ± 0,0040	0,158 ± 0,0050	0,065 ± 0,0006
<b>MAR</b>	0,020 ± 0,0028	0,135 ± 0,0040	0,208 ± 0,0017	0,049 ± 0,0011

De acordo com a Tabela 9, os teores de P total variaram de modo geral entre valores menores que  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  (Ponto 1/ julho e dezembro, e ponto 4/ junho) e  $0,28 \text{ mg L}^{-1}$  (Ponto 3/ janeiro). De modo que para todos os pontos de coleta foram

observadas variações nas concentrações de P total em função da época de coleta, conforme Figura 16.

Figura 16. Variação de fósforo total nas amostras de água para os pontos de amostragem no período de junho de 2019 a março de 2020.



Deste modo, observa-se na Figura 16 que os teores mais elevados de P total foram determinados nos pontos 2 e 3. Os valores médios de P total foram decrescentes para as amostras coletadas no Ponto 3 > Ponto 2 > Ponto 4 > Ponto 1 com valores de  $0,18 \pm 0,07 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0,13 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,04 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,02 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Nesse sentido, observa-se que os resultados de fósforo total estão semelhantes ao nitrogênio amoniacal mostrando que ocorre uma certa influência do aporte desses nutrientes para o Rio Cará-Cará e Rio Tibagi, principalmente posterior a área urbanizada e agrícola (ponto 2) e zona industrial (ponto 3). Ambarita e colaboradores (2016) relataram que em áreas com agricultura intensa os níveis de nutrientes na água de rios próximos podem aumentar devido ao uso de esterco e fertilizantes químicos, e principalmente no final da estação seca, quando os níveis de água estão mais baixos e as concentrações aumentam.

Esse fato, também observou-se no estudo de Zimmermann e colaboradores (2008) no Rio Tibagi da mesma região, Ponta Grossa, notaram que a água do Rio Tibagi no ponto próximo ao setor industrial sofreu com influências de cargas industriais, apresentando baixos valores de oxigênio dissolvido e elevados valores de nitrogênio amoniacal, que pode ser característico de águas que recentemente foram poluídas. Com o acréscimo de nitrogênio amoniacal e seguido da diminuição da concentração de oxigênio dissolvido causam preocupações em relação à preservação da biota aquática.

### 5.1.5 Turbidez e Sólidos Suspensos Totais

A turbidez indica a presença de material em suspensão na água. As fontes de aporte de material em suspensão em águas naturais são a erosão de solos, lançamento de esgotos domésticos e efluentes industriais (HAJKOWICZ, 2002; BRASIL, 2014). Valores elevados de turbidez podem afetar o uso da água, pois influência no processo de tratamento, na presença de biota aquática, etc. Os valores de turbidez foram determinados *in situ* através de um turbidímetro e os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores determinados de turbidez nas amostras de água nos pontos coletados no período de junho de 2019 a março de 2020.

Ponto	Turbidez (NTU)									
	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR
1	37,0	41,0	39,0	33,0	34,0	36,0	33,00	33,0	29,0	31,0
2	47,0	45,0	42,0	33,0	36,0	39,0	38,00	35,0	34,0	33,0
3	43,0	40,0	45,0	41,0	36,0	41,0	40,00	35,0	45,0	45,0
4	50,0	43,0	49,0	49,0	44,0	44,0	52,00	60,0	52,0	41,0

De acordo com a Tabela 10, a turbidez do Ponto 1 variou entre 29 NTU (fevereiro) e 41 NTU (julho), com valor médio de  $34,6 \pm 3,7$ . Para o Ponto 2, os valores variaram entre 33 NTU (setembro e março) e 47 NTU (junho), com valor médio de  $38,2 \pm 5,0$ . Para o Ponto 3, os valores variaram entre 35 NTU (janeiro) e 45 NTU (agosto, fevereiro e março), com valor médio de  $41,1 \pm 3,6$ . Para o Ponto 4, a

turbidez variou entre 41 NTU (março) e 60 NTU (janeiro), com valor médio de  $48,4 \pm 5,6$ .

Os valores determinados foram bastante similares entre os pontos de amostragem e não foram observadas diferenças significativas entre os meses de amostragem, indicando uma baixa erosão de partículas para o rio, como de argila, areia, etc. Esses valores estão concordantes com os valores esperados para rios Classe II, da Resolução CONAMA nº 357/05 que indica valores até 100 unidades de turbidez nefelométrica (NTU).

Além da relação com a transparência da água, a turbidez pode indicar alterações nas condições tróficas de águas naturais, uma vez que a ressuspensão de sedimentos do fundo leva à disponibilização de nutrientes na coluna de água. Assim, a dinâmica dos sólidos suspensos nos rios está fundamentalmente relacionada com fluxo da água, geralmente induzidas pelo vento ou pelo curso natural do rio (LI et al., 2017).

Com relação aos dados de sólidos suspensos totais, os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores determinados de sólidos suspensos totais (SST) nas amostras de água nos pontos coletados no período de junho de 2019 a março de 2020.

SST (mg L <sup>-1</sup> )				
MÊS	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
JUN	$4 \pm 1,3$	$20 \pm 2,8$	$16,5 \pm 0,7$	$15,0 \pm 0,3$
JUL	$0,7 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,6$	$6,1 \pm 0,3$
AGO	$2,1 \pm 0,1$	$9 \pm 1,6$	$9,8 \pm 0,3$	$11 \pm 2,2$
SET	$1,5 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,6$
OUT	$3,1 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$8,7 \pm 0,4$	$8,7 \pm 0,4$
NOV	$1,4 \pm 0,1$	$5 \pm 1,1$	$12 \pm 1,0$	$8,0 \pm 0,2$
DEZ	$3,7 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$	$10,9 \pm 0,1$	$14,5 \pm 0,1$
JAN	$3,1 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,1$	$17,9 \pm 0,1$
FEV	$3,3 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,1$	$16,4 \pm 0,1$
MAR	$2,4 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$	$13,5 \pm 0,1$	$17,7 \pm 0,1$

De acordo com a Tabela 11, a concentração de sólidos suspensos totais do Ponto 1 variou entre  $0,7 \pm 0,2$  mg L<sup>-1</sup> (julho) e  $4 \pm 1,3$  mg L<sup>-1</sup> (junho), com valor médio de  $2,5 \pm 1,1$  mg L<sup>-1</sup>. Para o Ponto 2, os valores variaram entre  $3,3 \pm 0,1$  mg L<sup>-1</sup> (setembro) e  $20 \pm 2,8$  mg L<sup>-1</sup> (junho), com valor médio de  $7,1 \pm 5,0$  mg L<sup>-1</sup>. Para o Ponto 3, os valores variaram entre  $5,7 \pm 0,3$  mg L<sup>-1</sup> (setembro) e  $16,5 \pm 0,7$  mg L<sup>-1</sup> (junho), com valor médio de  $9,9 \pm 3,4$  mg L<sup>-1</sup>. Para o Ponto 4, SST variou entre  $6,1 \pm 0,3$  mg L<sup>-1</sup> (julho) e  $17,9 \pm 0,1$  mg L<sup>-1</sup> (janeiro), com valor médio de  $11,3 \pm 4,2$  mg L<sup>-1</sup>.

Os valores encontrados para os pontos P2, P3 e P4 foram bastante próximos, porém, mostrou-se um aumento gradativo no percurso do Rio Cará-Cará até desaguar no Rio Tibagi, mostrando que pode ocorrer interferência de algum processo de erosão ou aporte de esgotos. O aporte de sólidos na água ocorre geralmente de forma natural (processos erosivos, organismos e detritos orgânicos) ou antropogênica (lançamento de lixo e esgotos). Por um lado, vão revelar a qualidade estética da água, que mesmo microbiologicamente seguras, podem conduzir os consumidores a recorrerem a fontes alternativas menos seguras. Por outro lado, águas com elevado conteúdo de sólidos comprometem a eficiência da desinfecção, ou seja, nesse caso, sólidos podem se mostrar associados à presença de microrganismos (BRASIL, 2006).

Analisando a turbidez e os sólidos suspensos totais (SST) nos pontos de estudo do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi, é possível observar novamente os pontos que estão sofrendo mais impactação são os pontos P2 e P3 (Rio Cará-Cará) juntamente com o P4 (Rio Tibagi), fato esse observado ao apresentar acréscimo gradativo nas concentrações desses parâmetros no percurso natural dos rios. E o fato de encontrar uma baixa ou alta concentração de SST nas águas de rios pode interferir na maneira com que as espécies metálicas estejam dispostas, tendendo a ficar mais na forma dissolvida ou particulada.

## 5.2 DETERMINAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DE Cu, Pb E Cr EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI

A determinação da concentração total dos íons de cobre, chumbo e cromo nas amostras de água do Rio Cará-Cará e Rio Tibagi foram realizadas de modo direto por GF AAS, sem necessidade de realizar procedimentos de abertura de amostra, de acordo com o método 200.9 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (U.S.EPA). Dessa forma, neste trabalho a nomenclatura utilizada foi metal total recuperável (MTR). Os resultados da concentração total recuperável das espécies metálicas de cromo, cobre e chumbo estão apresentados na Tabela 12, para chumbo LOD de  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$  e LOQ de  $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$ , para cromo LOD de  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$  e LOQ de  $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$  e para cobre LOD de  $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$  e LOQ de  $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Tabela 12. Concentração total recuperável das espécies metálicas de cromo, cobre e chumbo em amostra de água no Rio Cará-Cará e Tibagi no período de junho de 2019 a março de 2020.

<b>MTR (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>					
	<b>MÊS</b>	<b>Ponto 1</b>	<b>Ponto 2</b>	<b>Ponto 3</b>	<b>Ponto 4</b>
<b>Cromo</b>	<b>JUN</b>	0,26 ± 0,09	0,37 ± 0,08	< LOQ	0,57 ± 0,05
	<b>JUL</b>	0,37 ± 0,08	0,35 ± 0,07	0,30 ± 0,04	0,31 ± 0,09
	<b>AGO</b>	< LOQ	0,30 ± 0,03	0,78 ± 0,09	0,60 ± 0,09
	<b>SET</b>	1,32 ± 0,27	1,51 ± 0,11	11,8 ± 0,2	2,22 ± 0,16
	<b>OUT</b>	0,69 ± 0,05	1,01 ± 0,03	2,17 ± 0,62	< LOQ
	<b>NOV</b>	1,19 ± 0,03	1,26 ± 0,02	1,90 ± 0,04	1,06 ± 0,05
	<b>DEZ</b>	1,04 ± 0,02	1,31 ± 0,05	1,21 ± 0,04	0,66 ± 0,03
	<b>JAN</b>	1,44 ± 0,03	2,07 ± 0,04	1,88 ± 0,1	1,30 ± 0,03
	<b>FEV</b>	1,10 ± 0,04	1,91 ± 0,06	1,63 ± 0,03	0,97 ± 0,05
	<b>MAR</b>	1,26 ± 0,03	1,54 ± 0,05	1,91 ± 0,03	1,06 ± 0,05
	<b>Cobre</b>	<b>MÊS</b>	<b>Ponto 1</b>	<b>Ponto 2</b>	<b>Ponto 3</b>
<b>JUN</b>		0,76 ± 0,33	1,61 ± 0,08	0,93 ± 0,24	0,82 ± 0,43
<b>JUL</b>		1,67 ± 0,20	0,70 ± 0,1	0,80 ± 0,12	1,42 ± 0,21
<b>AGO</b>		< LOQ	1,46 ± 0,15	1,69 ± 0,40	1,24 ± 0,25
<b>SET</b>		0,69 ± 0,50	2,41 ± 0,67	11,8 ± 0,13	2,91 ± 0,31
<b>OUT</b>		6,46 ± 0,03	2,24 ± 0,07	5,71 ± 0,25	5,81 ± 0,16
<b>NOV</b>		2,91 ± 0,16	1,99 ± 0,10	2,73 ± 0,3	3,22 ± 0,16
<b>DEZ</b>		4,46 ± 0,16	4,33 ± 0,07	4,97 ± 0,19	4,69 ± 0,21
<b>JAN</b>		4,77 ± 0,19	4,67 ± 0,18	4,83 ± 0,13	5,36 ± 0,25
<b>FEV</b>		5,03 ± 0,14	3,40 ± 0,13	4,06 ± 0,16	3,27 ± 0,21
<b>MAR</b>		5,39 ± 0,26	2,77 ± 0,21	2,61 ± 0,29	2,56 ± 0,16
<b>Chumbo</b>	<b>MÊS</b>	<b>Ponto 1</b>	<b>Ponto 2</b>	<b>Ponto 3</b>	<b>Ponto 4</b>
	<b>JUN</b>	3,31 ± 0,06	8,86 ± 0,37	4,20 ± 0,21	2,95 ± 0,51
	<b>JUL</b>	5,16 ± 0,96	1,22 ± 0,36	1,81 ± 0,28	1,14 ± 0,24
	<b>AGO</b>	1,93 ± 0,24	0,48 ± 0,35	0,45 ± 0,13	< LOQ
	<b>SET</b>	1,42 ± 0,04	0,57 ± 0,13	< LOQ	1,54 ± 0,56
	<b>OUT</b>	10,4 ± 0,60	3,83 ± 0,64	5,39 ± 0,21	5,45 ± 0,35
	<b>NOV</b>	4,82 ± 0,29	4,61 ± 0,21	4,61 ± 0,47	5,42 ± 0,31
	<b>DEZ</b>	4,25 ± 0,23	3,40 ± 0,34	4,91 ± 0,30	4,82 ± 0,30
	<b>JAN</b>	5,00 ± 0,29	3,77 ± 0,14	4,37 ± 0,28	3,58 ± 0,28
	<b>FEV</b>	4,91 ± 0,28	3,77 ± 0,37	4,94 ± 0,2	3,89 ± 0,13
	<b>MAR</b>	3,98 ± 0,31	6,30 ± 0,47	3,04 ± 0,21	3,04 ± 0,08

Na Tabela 12, pode-se observar que as concentrações totais recuperáveis de Cr variaram entre  $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$  (P1 – agosto, P3 – junho e P4 – outubro) e  $11,8 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (P3 - setembro). A média das concentrações para cada ponto de amostragem foi  $0,9 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para P1;  $1,2 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$  para P2;  $2 \pm 1,4 \mu\text{g L}^{-1}$  para P3 e  $0,9 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$  para P4, respectivamente. E a ordem crescente foi  $P4 \geq P1 \geq P2 \geq P3$ . Dessa forma, pode-se afirmar que as medidas dos valores não apresentam diferenças significativas entre os pontos de amostragem, conforme teste estatístico T. Para rios Classe II, a Resolução nº 357/2005 do CONAMA (2005) indica que o valor máximo permitido para o cromo total é  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja,  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, os valores determinados no Rio Cará-Cará e no Rio Tibagi estão de acordo com o esperado para rios de Classe II. Em Ponta Grossa, no estudo realizado por Voigt (2015) no Reservatório de Alagados, observou-se valores médios de Cr total de  $23,3 \pm 1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Kulek (2018) determinou o teor de cromo total recuperável em amostras de água do Rio Verde, Rio São Jorge e Rio Pitangui que são rios localizados em Ponta Grossa, PR. As concentrações variaram entre  $0,51 \pm 0,06$  e  $0,58 \pm 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Para cobre, as concentrações totais recuperáveis variaram entre valores menores que o LOQ que foi  $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$  (P1 - agosto) e  $11,8 \pm 0,13 \mu\text{g L}^{-1}$  (P3 - setembro). Os teores médios para Cu foram  $4 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$  para P1;  $3 \pm 1 \mu\text{g L}^{-1}$  para P2;  $4 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$  para P3 e  $3 \pm 1 \mu\text{g L}^{-1}$  para P4, respectivamente. Portanto, não foram observadas diferenças significativas entre os valores médios de cobre total recuperáveis entre os pontos de amostragem, conforme teste estatístico T. Os valores determinados de CuTR estão próximos aos valores encontrados em outros estudos em rios brasileiros. Scheffer, Sodr e e Grassi (2007) encontraram valores de CuTR na faixa de  $2,35 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $31,38 \mu\text{g L}^{-1}$  para os rios Iraí, Iguaçu, Belém e Barigui, que passam por regiões urbanizadas e industriais na cidade de Curitiba, Paraná.

Na Tabela 12, observa-se que as concentrações de PbTR encontram-se na faixa de menor que  $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$  (P3 – setembro e P4 – agosto) e  $10,4 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$  (P1 - outubro). As concentrações médias para Pb foram  $5 \pm 2,4 \mu\text{g L}^{-1}$  para P1;  $4 \pm 2,6 \mu\text{g L}^{-1}$  para P2;  $4 \pm 1,7 \mu\text{g L}^{-1}$  para P3 e  $3 \pm 1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  para P4, respectivamente. Portanto, não são observadas diferenças significativas nas médias das concentrações de PbTR para os quatro pontos de amostragem, conforme teste

estatístico T. Na Resolução nº 357/2005 do CONAMA (2005), o valor permitido para chumbo total em rios Classe II é  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja,  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, as concentrações encontradas no Rio Cará-Cará e no Rio Tibagi estão de acordo com os valores esperados para rios Classe II.

Portanto, de modo geral, as concentrações totais recuperáveis foram inferiores para Cr independente do ponto de amostragem, seguindo do Pb e Cu, respectivamente. Resultados diferentes foram encontrados em Ponta Grossa, em estudo realizado por Voigt (2015) no Reservatório de Alagados. As concentrações totais em média foram  $23 \pm 1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para Cr,  $6 \pm 1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para Cu. O íon Pb não foi detectado nas amostras.

Contudo, é bastante conhecido que não existe uma relação direta entre os teores totais e efeitos tóxicos das espécies metálicas para a biota aquática. Visto que, as espécies metálicas podem estar presentes em formas pouco disponíveis nas amostras devido a associação com material particulado, ou matéria orgânica dissolvida, por exemplo (APLER et al., 2019). Dessa forma, é necessário estimar, no mínimo, as concentrações dos elementos metálicos nas frações dissolvida e particulada para realizar avaliações mais realísticas sobre o comportamento e efeitos tóxicos das espécies metálicas em ambientes aquáticos.

Existe uma grande preocupação em relação à fração dissolvida das espécies metálicas, pois nessa fração, as espécies metálicas podem estar em formas mais disponíveis, por exemplo, com íon livre e podem percorrer uma distância maior na coluna de água e entrar em contato com o ser humano (MONTEIRO et al., 2016). A Tabela 13 apresenta as concentrações de Cu, Pb e Cr na fração dissolvida das amostras de água coletadas em diversos pontos de amostragem no Rio Cará-Cará e no ponto no Rio Tibagi. Nesta fração dissolvida, as concentrações dos íons metálicos foram denominadas como metal total dissolvido (MTD).

Tabela 13. Teores das espécies metálicas de cromo, cobre e chumbo da fração dissolvida (MTD) em amostra de água no Rio Cará-Cará e do Rio Tibagi no período de junho de 2019 a março de 2020.

MTD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )					
	MÊS	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
Cromo	JUN	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,35 $\pm$ 0,06
	JUL	0,31 $\pm$ 0,08	0,32 $\pm$ 0,05	0,26 $\pm$ 0,07	0,26 $\pm$ 0,07
	AGO	< LOQ	< LOQ	0,67 $\pm$ 0,08	0,37 $\pm$ 0,10
	SET	1,16 $\pm$ 0,27	1,46 $\pm$ 0,26	1,01 $\pm$ 0,06	1,46 $\pm$ 0,19
	OUT	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	NOV	0,30 $\pm$ 0,02	0,36 $\pm$ 0,02	0,41 $\pm$ 0,03	0,26 $\pm$ 0,02
	DEZ	0,38 $\pm$ 0,02	0,48 $\pm$ 0,03	0,36 $\pm$ 0,03	0,26 $\pm$ 0,03
	JAN	0,53 $\pm$ 0,03	0,66 $\pm$ 0,03	0,56 $\pm$ 0,08	0,41 $\pm$ 0,02
	FEV	0,27 $\pm$ 0,01	0,57 $\pm$ 0,03	0,34 $\pm$ 0,05	< LOQ
	MAR	0,32 $\pm$ 0,06	0,62 $\pm$ 0,03	0,71 $\pm$ 0,03	0,33 $\pm$ 0,05
	Cobre	MÊS	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
JUN		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
JUL		< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
AGO		< LOQ	1,11 $\pm$ 0,17	0,95 $\pm$ 0,43	1,22 $\pm$ 0,26
SET		< LOQ	2,22 $\pm$ 0,65	1,59 $\pm$ 0,13	0,82 $\pm$ 0,16
OUT		< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,70 $\pm$ 0,15
NOV		< LOQ	1,24 $\pm$ 0,10	1,19 $\pm$ 0,18	0,67 $\pm$ 0,15
DEZ		1,17 $\pm$ 0,15	< LOQ	0,87 $\pm$ 0,13	0,67 $\pm$ 0,27
JAN		0,72 $\pm$ 0,16	< LOQ	0,70 $\pm$ 0,15	1,01 $\pm$ 0,25
FEV		0,79 $\pm$ 0,16	0,94 $\pm$ 0,13	0,71 $\pm$ 0,16	0,81 $\pm$ 0,15
MAR		1,17 $\pm$ 0,24	< LOQ	< LOQ	1,09 $\pm$ 0,16
Chumbo	MÊS	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
	JUN	3,04 $\pm$ 0,11	3,35 $\pm$ 0,03	3,67 $\pm$ 0,22	2,95 $\pm$ 0,51
	JUL	1,33 $\pm$ 0,03	< LOQ	0,90 $\pm$ 0,20	1,06 $\pm$ 0,20
	AGO	0,6 $\pm$ 0,16	< LOQ	< LOQ	< LOQ
	SET	0,33 $\pm$ 0,21	0,36 $\pm$ 0,17	< LOQ	0,81 $\pm$ 0,04
	OUT	4,34 $\pm$ 0,94	0,57 $\pm$ 0,21	0,75 $\pm$ 0,04	1,39 $\pm$ 0,11
	NOV	1,90 $\pm$ 0,32	1,11 $\pm$ 0,55	1,27 $\pm$ 0,55	1,45 $\pm$ 0,51
	DEZ	1,90 $\pm$ 0,27	1,57 $\pm$ 0,33	1,42 $\pm$ 0,38	1,60 $\pm$ 0,27
	JAN	1,90 $\pm$ 0,13	1,39 $\pm$ 0,25	1,51 $\pm$ 0,40	1,36 $\pm$ 0,21
	FEV	2,02 $\pm$ 0,37	1,51 $\pm$ 0,39	1,27 $\pm$ 0,34	1,20 $\pm$ 0,20
MAR	1,05 $\pm$ 0,30	1,11 $\pm$ 0,21	1,17 $\pm$ 0,38	1,39 $\pm$ 0,11	

Na Tabela 13, pode-se observar que os teores de MTD para todas as espécies metálicas estudadas foram bastante inferiores ao MTR, como esperado. CrTD variou entre  $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$  em diversos pontos e meses e  $1,5 \pm 0,26 \mu\text{g L}^{-1}$  (P3 - setembro), CuTD variou entre valores menores que  $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$  em diversos pontos e meses e  $2,2 \pm 0,65 \mu\text{g L}^{-1}$  (P2 - setembro); e PbTD variou entre valores menores que  $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $4,3 \pm 0,94 \mu\text{g L}^{-1}$  (P1 - outubro), respectivamente. É possível notar, também, na Tabela 13, que devido aos valores de MTD serem bastante reduzidos, as estimativas de desvio padrão também foram mais elevadas, o que é comum devido as dificuldades de análise de níveis traço.

Com relação as concentrações médias para MTD e os pontos de amostragem dos rios analisados, nota-se que  $\text{PbTD} > \text{CuTD} \geq \text{CrTD}$ . Os teores médios para CrTD foram  $0,4 \pm 0,31 \mu\text{g L}^{-1}$  para P1,  $0,50 \pm 0,38 \mu\text{g L}^{-1}$  para P2,  $0,45 \pm 0,28 \mu\text{g L}^{-1}$  para P3 e  $0,40 \pm 0,38 \mu\text{g L}^{-1}$  para P4, respectivamente. Para CuTD, as concentrações médias foram  $0,6 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$  para P1,  $0,7 \pm 0,77 \mu\text{g L}^{-1}$  para P2,  $0,8 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$  para P3 e  $0,8 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  para P4, respectivamente. E a média das concentrações de PbTD foram para P1 igual a  $2 \pm 1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ; para o P2 de  $1,1 \pm 0,97 \mu\text{g L}^{-1}$ ; para o P3 de  $1 \pm 1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e no P4 de  $1,3 \pm 0,73 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

A Resolução nº 357/2005 do CONAMA (2005) indica valores máximos permitidos na fração dissolvida para o cobre. Outras espécies metálicas apresentam apenas limites nos teores totais. Para rios de Classe II o valor máximo é de  $0,009 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja  $9 \mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, todas as concentrações determinadas para CuTD, neste trabalho, foram inferiores ao valor do CONAMA. Os valores de CuTD também ficaram abaixo dos encontrados em estudo de Scheffer, Sodré e Grassi (2007) nos rios Iraí, Iguaçu, Belém e Barigui localizados em Curitiba, Paraná. As concentrações de CuTD variaram de  $1,40$  a  $9,23 \mu\text{g L}^{-1}$  para os rios, sendo que o Rio Belém apresentou os maiores teores de CuTD, seguido dos rios Iraí, Iguaçu e Barigui.

Os resultados encontrados para o Rio Cará-Cará e Tibagi ficaram semelhantes ao estudo de Diop e colaboradores (2014). Os autores encontraram valores médios de Cr dissolvido de  $0,5 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , Cu dissolvido  $2 \pm 1,5 \mu\text{g L}^{-1}$  e Pb dissolvido  $0,5 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , para a Costa de Dakar, Senegal. A região é afetada por resíduos urbanos, industriais e agrícolas. A partir dos dados obtidos de metal total recuperável, metal total dissolvido e sólidos suspensos totais foi possível determinar

os teores de metal associado ao material particulado (MPart). As concentrações de metal particulado estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Concentração média das espécies metálicas de cromo, cobre e chumbo da fração particulada (MPart) em amostras de água no Rio Cará-Cará e Rio Tibagi.

<b>MPart (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>					
	<b>MÊS</b>	<b>Ponto 1</b>	<b>Ponto 2</b>	<b>Ponto 3</b>	<b>Ponto 4</b>
<b>Cromo</b>	<b>JUN</b>	---	---	---	14677,1
	<b>JUL</b>	93530,6	4163,7	4307,7	8822,3
	<b>AGO</b>	---	13872,8	11067,3	21386,5
	<b>SET</b>	108225,1	16280,0	1884340,5	91332,8
	<b>OUT</b>	---	---	---	---
	<b>NOV</b>	660201,6	170257,9	123512,5	100945,3
	<b>DEZ</b>	178914,2	202951,4	77696,7	27800,4
	<b>JAN</b>	294665,0	311472,7	197054,7	49884,6
	<b>FEV</b>	254725,2	164300,4	176805,5	---
	<b>MAR</b>	392936,4	156704,4	89526,3	41370,0
	<b>Cobre</b>	<b>JUN</b>	---	---	---
<b>JUL</b>		---	---	---	---
<b>AGO</b>		---	39990,2	75585,8	2484,0
<b>SET</b>		---	56980,1	1791515,8	248803,2
<b>OUT</b>		---	---	---	584415,6
<b>NOV</b>		---	142045,5	127134,6	321612,3
<b>DEZ</b>		888031,1	---	376146,8	276847,3
<b>JAN</b>		1308755,8	---	616204,7	243070,4
<b>FEV</b>		1298836,5	299651,6	457925,6	149825,8
<b>MAR</b>	1755952,4	---	---	83131,6	
<b>Chumbo</b>	<b>JUN</b>	67472,0	270486,7	32596,9	42496,7
	<b>JUL</b>	5630419,5	---	115262,2	13062,5
	<b>AGO</b>	633964,4	---	---	---
	<b>SET</b>	739320,9	64874,88	---	86058,5
	<b>OUT</b>	1943256,9	834105,7	535217,8	464716,0
	<b>NOV</b>	2164212,4	659240,7	277075,2	500113,7
	<b>DEZ</b>	634972,5	448134	320548,2	222268,4
	<b>JAN</b>	1000777,3	528781,8	427081,5	124752,7
	<b>FEV</b>	885175,2	275492,2	503383,4	163458,7
<b>MAR</b>	1217369,5	878088,6	138673,5	93594,7	

De acordo com a Tabela 14, os teores de Cr na fração particulada variaram entre  $4163,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  (julho/ ponto 2) e  $1884340,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  (setembro/ ponto 3); de Cu variam entre  $2484,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  (agosto/ ponto 4) e  $1755952,4 \mu\text{g kg}^{-1}$  (março/ ponto 1); e Pb entre  $13062,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  (julho/ ponto 4) e  $5630419,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  (julho/ ponto 1), respectivamente. Não foi detectado Cr e Cu na fração particulada em agosto (2019) no ponto 1, e para Pb não o foi detectado na fração particulada em setembro (2019) para o ponto 3.

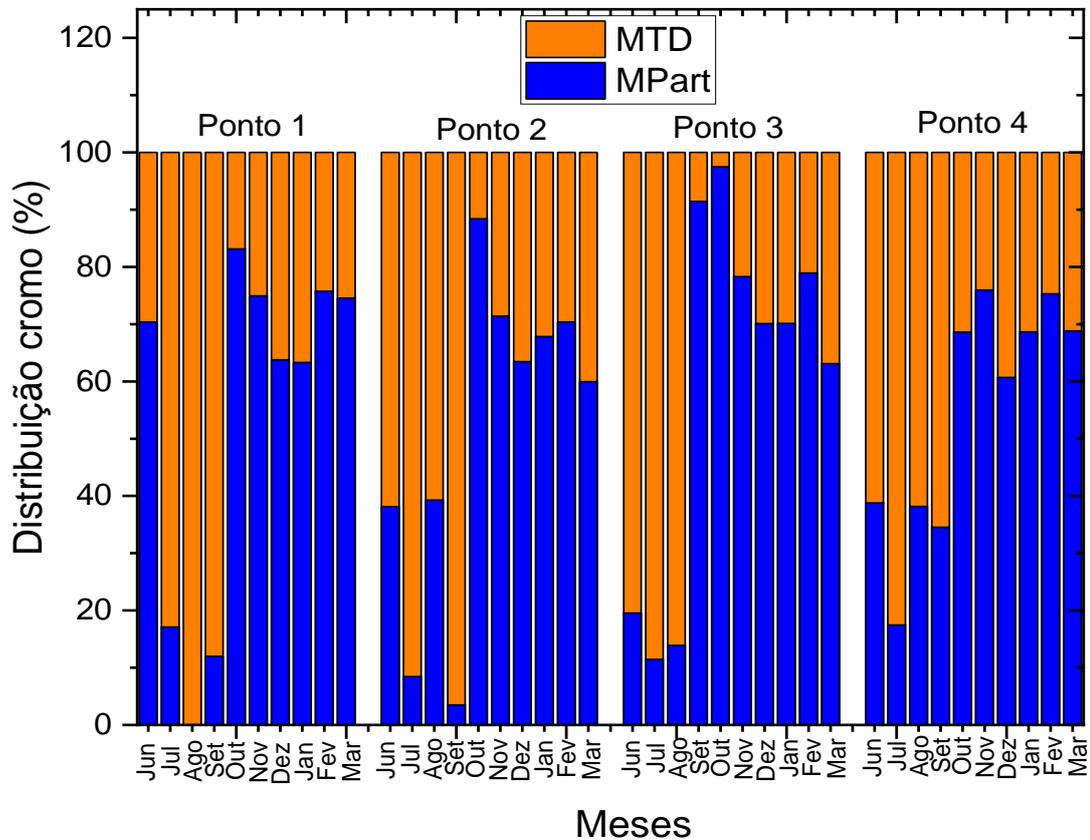
A fração particulada dos metais geralmente está interligada com a adsorção sobre as superfícies das partículas minerais e por reações de precipitação através da formação de sulfeto e hidróxidos (BAIRD, 2002). Os íons metálicos sofrem muita influência do pH, e quando o valor está elevado, reduzem a sua solubilidade pela probabilidade de formação de hidróxidos, beneficiando a imobilidade (SMITH et al., 2016).

A partir dos dados de MTR, MTD e MPart obtidos durante o período de amostragem é possível avaliar a especiação dos metais, que envolve avaliar a distribuição do Cu, Cr e Pb entre a fração dissolvida e particulada.

### 5.3 ESPECIAÇÃO FÍSICA DE Cr, Cu E Pb NO RIO CARÁ-CARÁ E TIBAGI

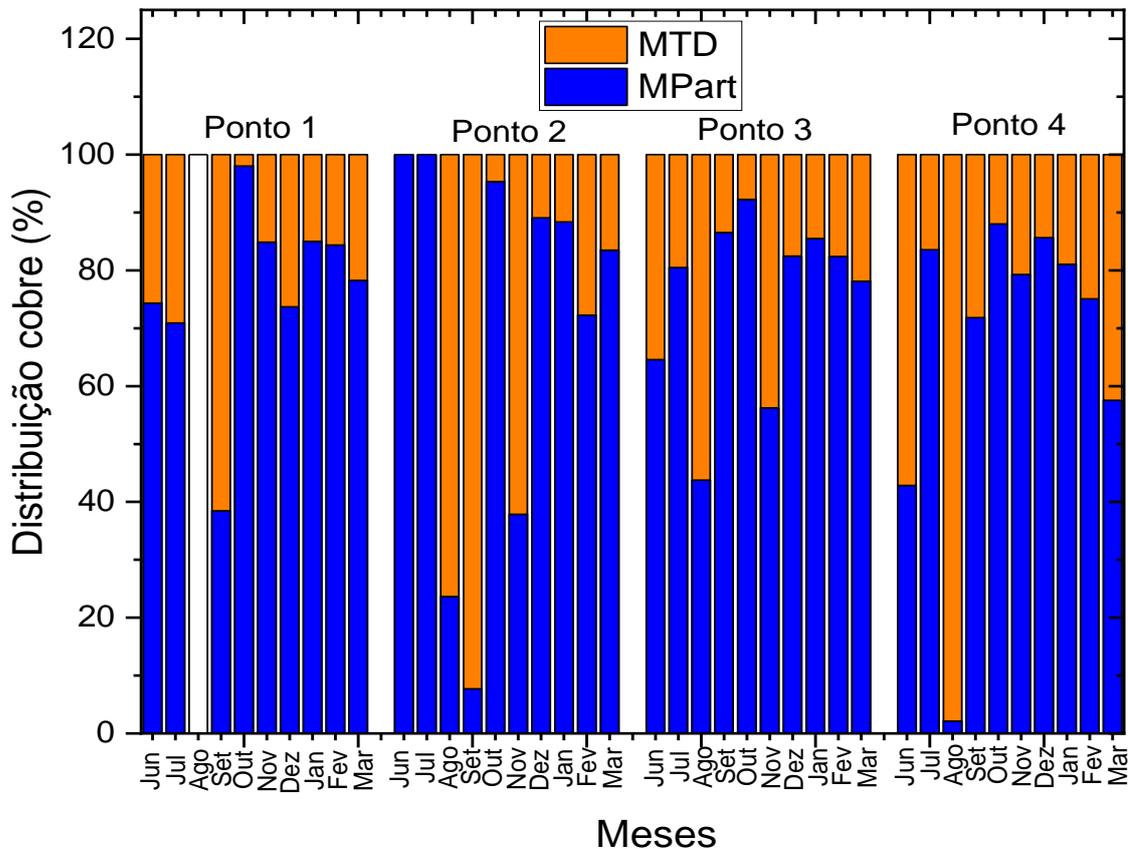
Para determinar a distribuição dos metais entre as frações dissolvida e particulada calculou-se a porcentagem dos metais nessas frações, considerando a concentração total da espécie metálica. As Figuras 17, 18 e 19 mostram a distribuição das espécies metálicas Cr, Cu e Pb nas formas dissolvida e particulada, respectivamente.

Figura 17. Distribuição do íon de Cr entre as frações dissolvida e particulada nas amostras de água do Rio Cará-Cará (P1, P2, P3) e Tibagi (P4).



Na Figura 17, pode-se observar que de modo geral o Cr apresentou-se majoritariamente na fração dissolvida (acima de 60% do teor total) para todos os pontos de amostragem durante os meses de junho até setembro de 2019. Após setembro, mais de 60% do cromo encontra-se associado com o material particulado. Portanto, durante um maior número de meses, o Cr esteve associado ao material particulado nos rios Cará-Cará e Tibagi, que é uma forma menos móvel e com menor possibilidade de causar efeitos tóxicos para a biota aquática, devido a sua remoção da coluna d'água.

Figura 18. Distribuição do íon de Cu entre as frações dissolvida e particulada nas amostras de água do Rio Cará-Cará (P1, P2, P3) e Tibagi (P4).



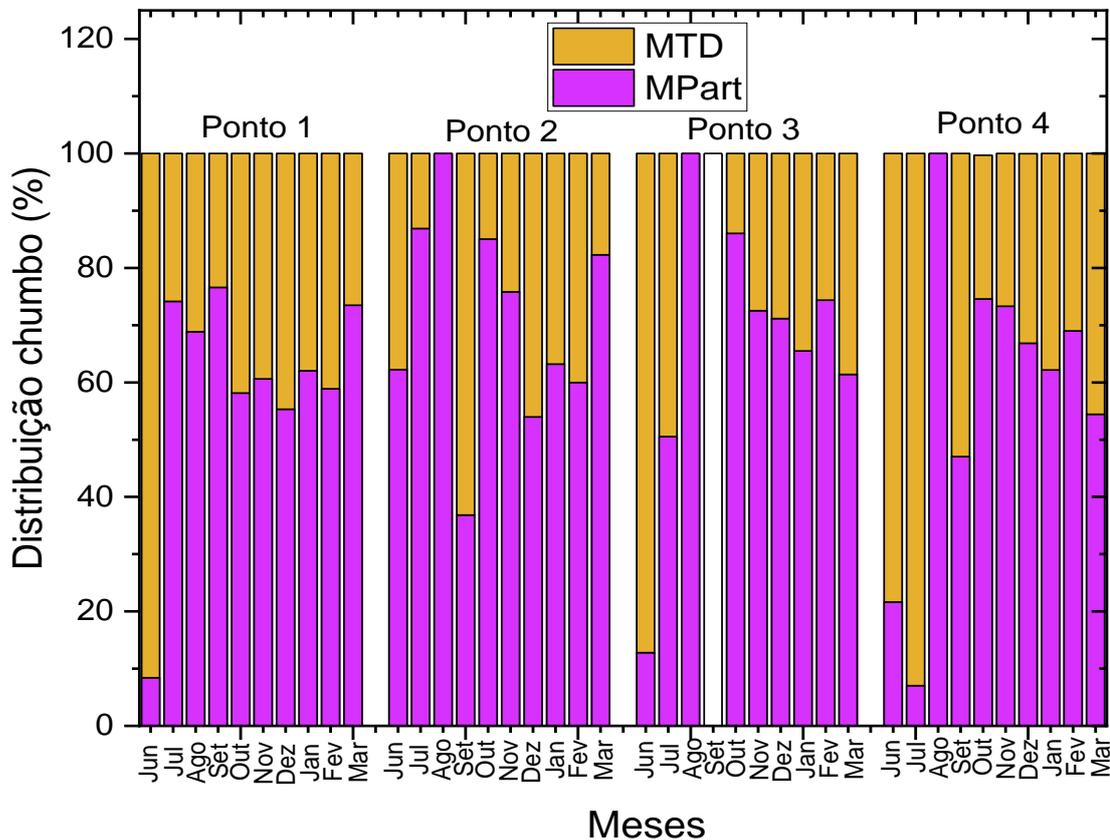
Na Figura 18, pode-se observar que a distribuição do cobre nas frações dissolvida e particulada variaram entre os pontos de amostragem e os meses de estudo. Porém, de um modo geral, para todos os pontos de coleta a fração majoritária foi a particulada. A porcentagem média da fração particulada foi  $69 \pm 29\%$ ,  $70 \pm 34\%$ ,  $75 \pm 15\%$  e  $67 \pm 27\%$  para o P1, P2, P3 e P4, respectivamente. Portanto, o cobre também está em uma forma pouco disponível para a biota aquática, e efeitos tóxicos não devem ser observados devido à presença desse elemento.

O cobre é um elemento essencial para o ser humano e organismos aquáticos. O cobre pode aportar nos rios por meio da mineração, ou normalmente através de efluentes industriais, acumula-se no sedimento e pode ser solubilizado novamente através da formação de complexos (KRAMER et al., 2021).

Para o cromo e cobre os resultados demonstram afinidade às partículas suspensas. Apontado principalmente por apresentar maiores porcentagens na fração particulada por maior período de coleta. E assim, estando menos disponível

na coluna de água (SMITH et al., 2016). Semelhante ao observado por Delgado (2019) onde o cromo também mostrou tendência de acumular-se nos sedimentos.

Figura 19. Distribuição do íon de Pb entre as frações dissolvida e particulada nas amostras de água do Rio Cará-Cará (P1, P2, P3) e Tibagi (P4).



Na Figura 19, pode-se observar que nos primeiros meses de coleta, o chumbo encontra-se na forma dissolvida, com exceção do P2. Nesse caso, esse elemento pode estar em formas mais biodisponíveis dependendo da presença de ligantes estáveis, como a matéria orgânica dissolva, para o Pb. As porcentagens médias da fração particulada foram  $60 \pm 20\%$  para o P1,  $61 \pm 26\%$  para o P2,  $49 \pm 33\%$  para o P3 e  $48 \pm 28\%$  para o P4.

O chumbo pode ser encontrado em grande número de produtos como baterias, latão, bronze, radiadores, soldas, cabos, e existe o uso indevido em tintas e corantes, cerâmica, gráfica, entre outros. E sua ocorrência nas águas advém através das descargas de efluentes geralmente dessas indústrias, encontrando-se comumente na forma de sulfeto ou sulfato de chumbo, carbonato de chumbo, entre outras. Sua toxicidade é afetada pelo pH, matéria orgânica, dureza e oxigênio dissolvido (ANDRADE, COSTA e ANDRADE, 2014; DELGADO, 2019).

Hamad e colaboradores (2012) relatam que o pH, oxigênio dissolvido e compostos orgânicos dissolvidos e particulados são as principais propriedades químicas que afetam a distribuição dos metais na coluna de água. A maioria dos metais é menos solúvel em pH alto e são removidos da coluna de água em ambientes com alto pH. O OD tem um grande impacto na distribuição dos metais alterando o estado de oxidação dos elementos, enquanto alguns elementos são fortemente afetados pelos compostos orgânicos dissolvidos e particulados, e a descarga de esgotos e efluentes nos rios geralmente aumenta o impacto sobre esses fatores.

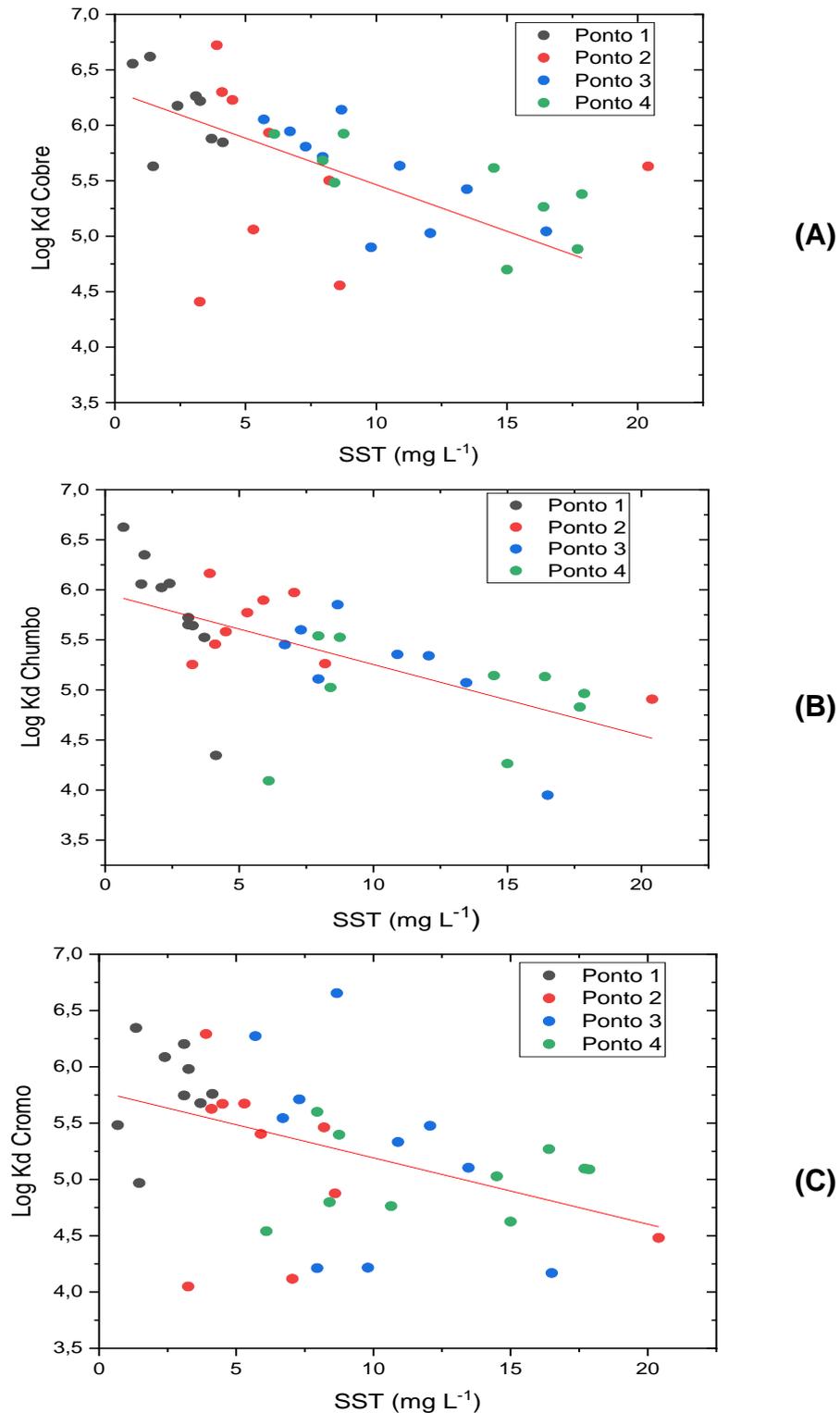
Além da análise de especiação física, o comportamento dos metais também pode ser avaliado pelo coeficiente de partição ( $K_D$ ) que indica a distribuição entre a fração dissolvida e particulada, conforme Equação 1.

#### 5.4. AVALIAÇÕES DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ( $K_D$ ) DE Cu, Pb e Cr NAS AMOSTRAS DO RIO CARÁ-CARA E TIBAGI

O grau de associação de metais ligados ao material particulado e a presença desse metal na fração dissolvida pode ser avaliado através do coeficiente de partição,  $K_D$ . O  $K_D$  admite descrever a remoção de metais traço de uma solução para partículas por vários mecanismos como complexação, adsorção, precipitação etc. Assim, uma forte afinidade entre o metal e as partículas suspensas pode ser revelada por um alto valor de  $K_D$ . Além disso, em águas naturais, os tamanhos das partículas podem influenciar na partição de metais e também existir uma associação do metal aos coloides, e a concentração do metal nos coloides elevar em função do aumento da concentração de SST (BODIN et al, 2013).

A Figura 20 mostra a variação dos valores de  $K_D$  na forma logarítmica em função da concentração de sólidos suspensos totais para amostras dos rios Cará-Cará e Tibagi.

Figura 20. Coeficientes de partição dos íons metálicos ( $K_D$ ) em função dos teores de sólidos suspensos totais nas águas dos rios Cará-Cará (pontos de amostragem 1, 2 e 3) e Tibagi (ponto 4). (A) Cu; (B) Pb; (C) Cr.



Na Figura 20A, pode-se observar que os valores de  $\text{Log } K_D$  para o cobre diminuíram em função do aumento da concentração de material particulado (sólidos suspensos totais – SST). O esperado seria o aumento do coeficiente de partição em

função do aumento de SST, devido ao aumento de sítios de interação e adsorção para o íon metálico. Esse comportamento não esperado pode indicar a presença de material coloidal na fração dissolvida. A presença de coloides em amostras de água natural, normalmente, é contabilizada na fração dissolvida, devido à uma limitação das membranas de filtração em separar esse tipo de material. A separação das frações particulada e dissolvida nas águas naturais é fundamentada principalmente a partir de uma definição operacional, ou seja, uma amostra é filtrada através de uma membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade, sofrendo possíveis limitações. Assim, coloides exibem propriedades semelhantes de materiais sólidos, mas atravessam a membrana no momento da filtração, de tal modo que ao final são contabilizados na fração dissolvida (SODRÉ, 2005). Esse comportamento também já foi observado em outros estudos sobre a partição de metais em rios (BODIN et al, 2013).

De modo geral, o ponto 1 apresenta maiores valores de  $\text{Log } K_D$ , indicando maior afinidade pelo material sólido. Enquanto, alguns dados de P2 apresentaram menores valores de  $\text{Log } K_D$ , indicando maior afinidade pela fração dissolvida.

A Figura 20B mostra a variação do  $\text{Log } K_D$  para o chumbo em função da concentração de sólidos suspensos totais. Novamente, observa-se um comportamento decrescente, indicando a afinidade do chumbo no material coloidal presente na fração dissolvida. Além disso, observa-se na figura maiores valores de  $\text{Log } K_D$  de Pb para o P1, indicando maior afinidade pela fração particulada. Os menores valores foram notados para o P4 (Tibagi) indicando maior afinidade do Pb pela fração dissolvida.

A Figura 20C mostra a variação do  $\text{Log } K_D$  para o cromo em função da concentração de sólidos suspensos totais. O mesmo comportamento foi observado para Cu, Pb e Cr, ou seja, uma diminuição do valor do  $\text{Log } K_D$  em função do aumento do teor de sólidos suspensos. Portanto, o cromo apresenta afinidade com o material coloidal presente na fração dissolvida. Na Figura 20C, nota-se maiores valores de  $\text{Log } K_D$  de Cr para o P1, indicando maior afinidade pela fração particulada. Os menores valores foram notados para P2 e P3 indicando uma afinidade um pouco maior do Cr pela fração dissolvida.

Todos os parâmetros investigados nesse trabalho até o momento foram analisados de modo individualizado. Porém, análises multivariadas se fizeram necessárias devido ao número de parâmetros.

## 5.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) APLICADA À AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E PRESENÇA DE METAIS EM ÁGUAS DO RIO CARÁ-CARÁ E RIO TIBAGI

A Análise de Componentes Principais (ACP) é uma ferramenta de tratamento de dados dentro dos métodos de calibração multivariada que consiste em transformar o conjunto de dados em outro conjunto de variáveis denominadas Componentes Principais (CP) com igual número de dimensões (HONGYU et al., 2015; MILHOMEM et al., 2018).

Cada componente principal gerado é uma combinação linear de todas as variáveis do conjunto de dados originais, são ortogonais e independentes entre si e objetivam reter, em ordem decrescente, o máximo de informação dos dados, essa informação é estimada através da variância contida nos dados (HONGYU et al., 2015). Com essa transformação nos dados, obtêm-se a redução de quantidade dos dados, ou seja, mantêm-se apenas as informações relevantes com a menor perda possível de informação. Essa análise agrupa amostras de acordo com sua variância, ou seja, segundo seu comportamento, e dispõe as amostras analisadas em um gráfico de *scores* que consistem nas novas coordenadas das amostras nos novos eixos dos componentes principais selecionados. A disposição e os agrupamentos observados nos gráficos de *scores* de componentes principais são devidos aos *loadings*, ou seja, o peso que cada variável estudada possui na construção do novo conjunto de eixos (SABIN et al., 2004; MILHOMEM et al., 2018).

Neste trabalho, a PCA foi empregada para encontrar uma relação dos diferentes parâmetros físico-químicos das águas dos rios Cará-Cará e Tibagi e a presença dos metais cobre, chumbo e cromo (fração dissolvida e fração particulada). Os parâmetros utilizados para a análise de componentes principais são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Parâmetros usados na análise de componentes principais.

	<b>Parâmetros (Variáveis)</b>
1.	% Pb dissolvido
2.	% Pb particulado
3.	% Cu dissolvido
4.	% Cu particulado
5.	% Cr dissolvido
6.	% Cr particulado
7.	Concentração de nitrogênio amoniacal
8.	Concentração de fósforo total
9.	Concentração de íons cloretos
10.	Alcalinidade
11.	Concentração de SST
12.	pH
13.	Temperatura ambiente
14.	Temperatura da água
15.	Turbidez
16.	Condutividade
17.	Saturação de Oxigênio
18.	Log $K_D$ Cu
19.	Log $K_D$ Pb
20.	Log $K_D$ Cr

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para facilitar o entendimento e visualização dos dados, permitindo notar semelhanças ou não dos pontos de coleta, buscou-se por agrupamentos segundo o comportamento de cada coleta dentro da população. Esse comportamento representa a variação do conjunto de características que definem cada coleta, ou seja, a variância de todos os parâmetros físico-químicos, bem como a concentração e a fase (particulada ou dissolvida) dos metais determinados. Deste modo, construíram-se vários modelos de ACP. Uma vez que a concentração dos metais em todas as análises foi na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , ou seja, muito menor do que a ordem de grandeza dos valores encontrados na análise dos demais parâmetros físico-químicos estudados, buscou-se expressar essas concentrações em *Log KD* e porcentagem de metal particulado e dissolvido, dessa maneira, facilitou-se a observação de correlações possíveis entre a concentração dos metais em seu meio (dissolvido ou particulado), valores de temperatura (ambiente e da água coletada), pH, turbidez, condutividade, OD, SST, saturação OD, alcalinidade e concentrações de íons cloreto, nitrogênio amoniacal e fósforo total, determinados em quatro pontos das 10 coletas mensais realizadas entre os meses de junho de 2019 a março de 2020.

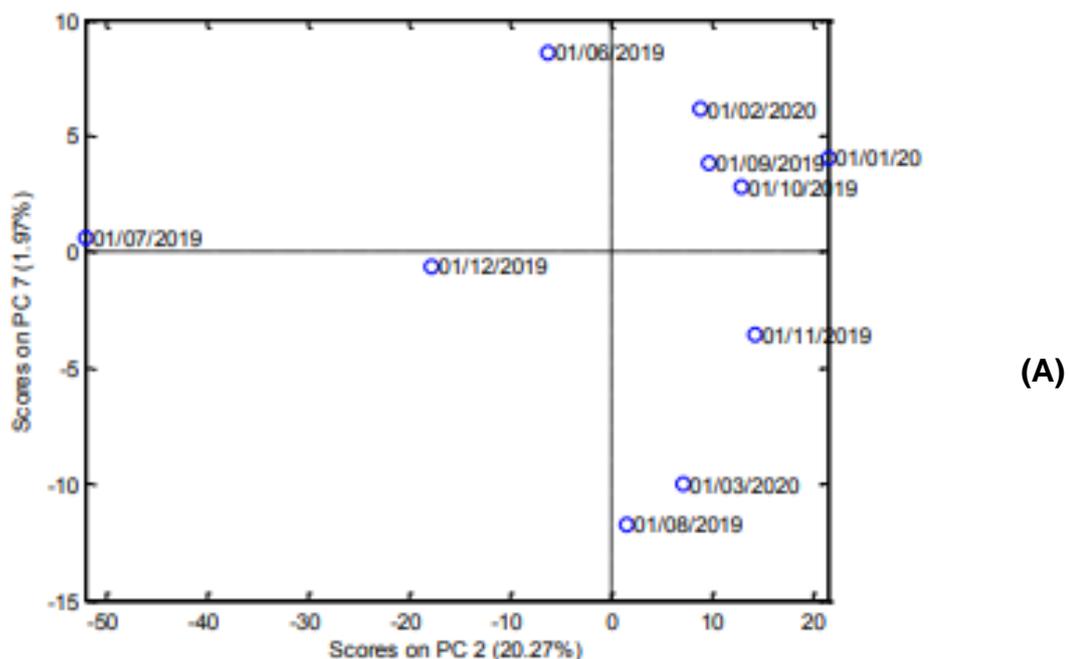
A ACP foi conduzida utilizando diferentes pré-processamentos de dados e avaliando-se os melhores valores de variância explicada pelo modelo e pelos

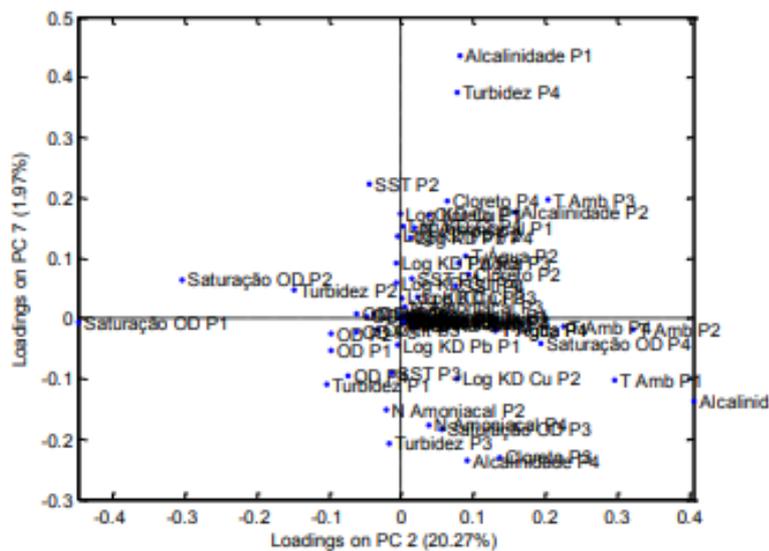
menores valores de erro através do procedimento de validação cruzada *leave one out*, que consiste na retirada de uma das amostras e construção do modelo e, posteriormente, utilizar a amostra retirada para o cálculo dos valores de erro.

Dentre todos os modelos construídos e otimizados, foram selecionados aqueles que melhor representaram informações de correlação, e estes serão discutidos abaixo.

O primeiro modelo a ser considerado, foi construído utilizando dados de *Log de KD* dos metais e todos os demais parâmetros físico-químicos. Para este modelo, utilizou-se dados centrados na média que é um processamento de dados que consiste em calcular a média dos valores para cada variável e subtrair cada valor da variável do valor médio obtido. Desta maneira, cada variável passará a ter média zero, ou seja, as coordenadas são movidas para o centro dos dados, permitindo que diferenças nas intensidades relativas das variáveis sejam mais fáceis de perceber. Para este modelo, foram selecionados 06 componentes principais, explicando 98,64% da variância dos dados.

Figura 21. (A) Scores e (B) loadings do modelo de análise de componentes principais construídos utilizando os dados centrados na média e 06 CPs para todos os parâmetros físico-químicos e a concentração dos metais representados pelo log de Kd.





(B)

Dentre a avaliação dos gráficos de *scores* e *loadings*, destacam-se os obtidos entre as CP 2 e CP 7 e são mostrados na Figura 21.

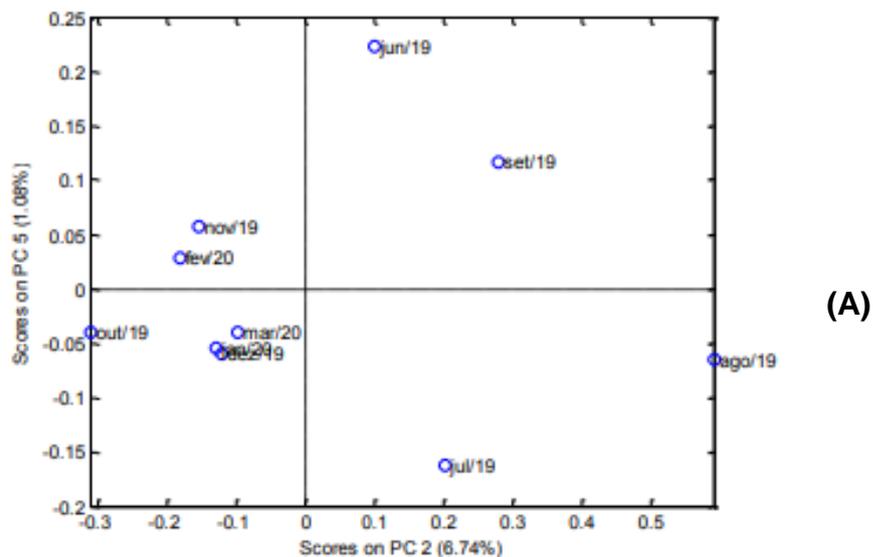
Na Figura 21, através da projeção de PC2 em função do PC7, nota-se que a PC2 modela 20,27% da variância da matriz de dados e a PC7 1,97%. Na figura de *scores* (a), observa-se que a componente principal PC7 diferencia meses de setembro (2019), outubro (2019), janeiro (2020) e fevereiro (2020) que apresentaram um volume superior de chuvas e meses de junho (2019) e julho (2019) onde o rio sofreu com influências de um elevado volume de chuvas de meses anteriores, principalmente de maio (2019) até início de junho (2019) na parte positiva da PC7 (SIMEPAR, 2020), e meses de agosto (2019), novembro (2019), dezembro (2019) e março (2020) com pluviosidade baixa ou média na parte negativa da PC7 (SIMEPAR, 2020).

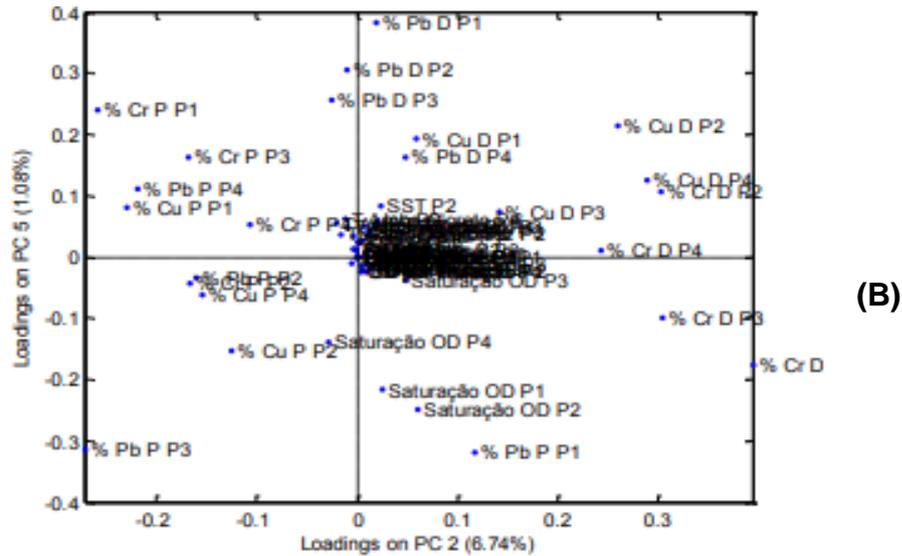
Pelo gráfico de *loadings* (b), observa-se que no segundo quadrante há destaque para alcalinidade (P1), turbidez (P4), íons cloreto (P4), que, no gráfico de *scores* pode-se observar um agrupamento entre os meses de janeiro e fevereiro provavelmente pela influência da chuva, acarretado do aporte de esgoto e escoamento superficial causando aumento nos valores desses parâmetros, sendo diferente do esperado de uma possível diluição e queda das concentrações. Na parte positiva de PC2 e negativa de PC7 do gráfico de *scores*, observam-se meses com escassez de chuvas, assim o rio não sofre o efeito de diluição ou

autodepuração. Quando analisamos esse mesmo quadrante no gráfico de *loadings* nota-se agrupamento de N-amoniaco (P2), alcalinidade (P4) e íons cloreto (P3) com concentrações elevadas, juntamente com a diminuição da saturação de oxigênio (P3). Esse fato pode interferir na partição dos metais, pois a variável log de Kd de cobre (P2) está próximo desse agrupamento, e assim, essas características de coletas realizadas em meses com menor índice de pluviosidade podem estar interferindo para que o cobre seja encontrado majoritariamente na fração particulada, assim como também no aumento dos valores das variáveis citadas acima.

Construiu-se também um modelo com os dados normalizados, utilizou-se esse processamento de dados com o objetivo de reduzir o efeito de valores muito discrepantes da média. Essa normalização de dados é realizada pela divisão de cada variável pela soma dos valores absolutos de todas as variáveis para uma dada amostra. Neste modelo utilizamos 05 componentes principais (CP), que explicou 98,57% da variância dos dados, neste caso, expressou-se a concentração dos metais na forma de porcentagem de distribuição dos metais na fase dissolvida e particulada, segue a análise dos principais agrupamentos na Figura 22.

Figura 22. (A) Scores e (B) loadings do modelo ACP usando porcentagem dos metais na fração particulada e dissolvida e demais variáveis determinadas utilizando 05 CP e com dados normalizados.





Na Figura 22, através da projeção de PC2 em função do PC5, observou-se que PC2 modela 6,74% da variância da matriz de dados e a PC5 1,08%. Na figura de *scores* (a), considerando meses de novembro e fevereiro com pluviosidade média e elevada ficaram dispostos no primeiro quadrante, enquanto meses de junho (2019) e setembro (2019) com pluviosidade média de chuvas ficaram no segundo quadrante. No terceiro quadrante notam-se meses de outubro (2019), dezembro (2019) e janeiro (2020) de pluviosidade média ou elevada, exceção de março (2020). No quarto quadrante mostram-se os meses de julho (2019) e agosto (2019) com pluviosidade baixa.

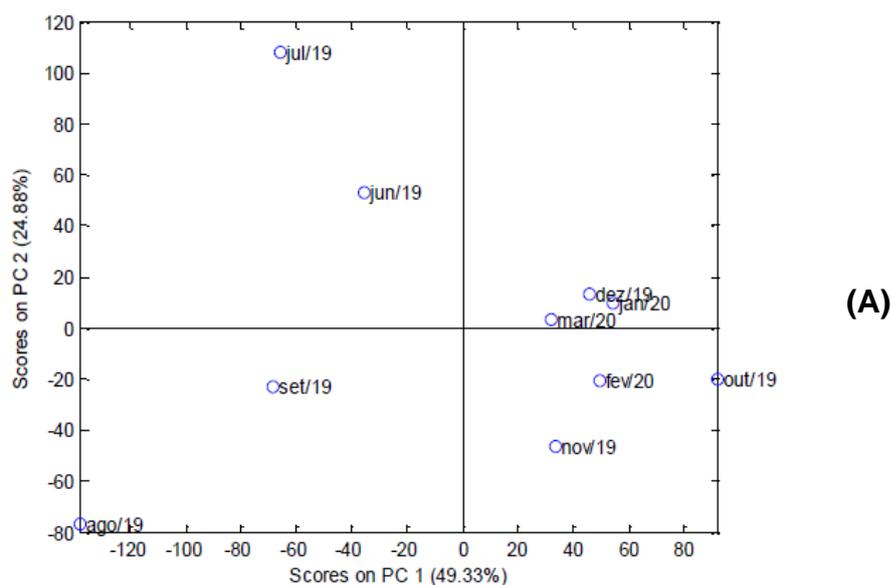
Na Figura 22 de *loading* (b), nota-se que PC2 diferencia as frações particulada e dissolvida dos metais. O chumbo, cromo e cobre na fração particulada encontram-se à esquerda, na parte negativa, e chumbo, cromo e cobre na fração dissolvida, na parte positiva, à direita. Semelhantemente, acontece uma separação por PC5 de fração particulada e dissolvida do cobre, nota-se que a fração particulada do cobre tende a ficar na parte negativa, abaixo de PC5. Enquanto que na parte positiva de PC5, acima, segundo quadrante encontra-se, predominantemente a fração dissolvida do cobre. Além disso, as saturações de OD que ficaram comprometidas, principalmente em declínio, localizam-se no quarto quadrante.

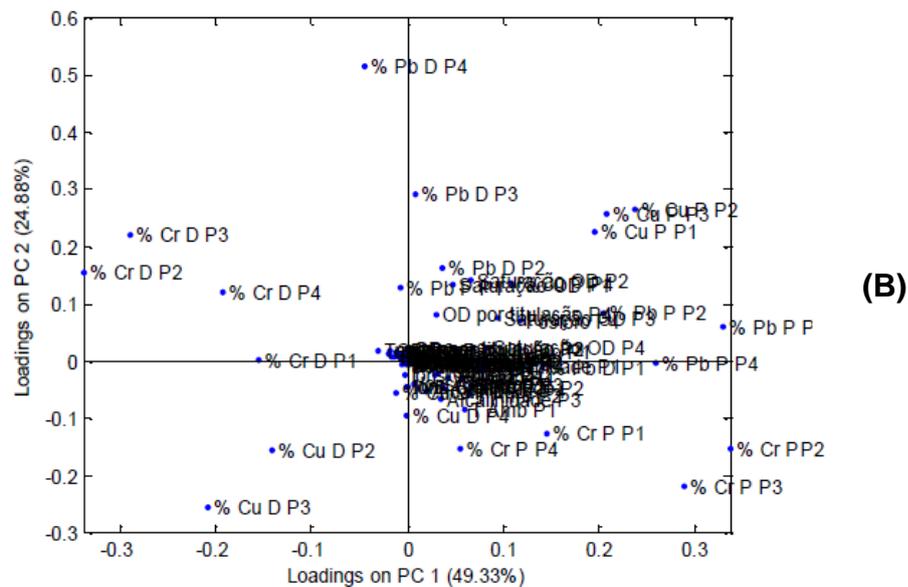
Uma possível explicação para essa separação das frações dissolvida e particulada é a maior possibilidade de arraste de partículas para o rio em meses de pluviosidade elevada. Consequentemente, como é o caso de novembro e fevereiro,

houve maior porcentagem dos metais tendendo a ficarem na fração particulada, possivelmente ao fato de maior escoamento superficial e erosão do solo. Meses mais escassos de chuvas, com menor índice de vazão de água e apresentando menos partículas dispersas na água do rio, pode-se destacar que os metais tenderam a encontrar-se na fração dissolvida.

Utilizou-se também um modelo com dados centrados na média e 1° derivada este último processamento de dados acentua os valores mais altos obtidos nas variáveis, bem como a relação entre eles. Desta forma, remove-se os valores próximos à zero e evidenciam-se os valores mais altos encontrados. Neste processamento de dados utilizou-se o algoritmo Savitzky-Golay para o cálculo das derivadas por ser o mais comum e disponível no pacote PLS\_toolbox utilizado. Além disso, embora seja muito comum, a aplicação de filtros para a realização de alisamentos não foi utilizada, por entender que os pequenos picos gerados após a derivação tratam-se de informações relevantes e não apenas ruídos experimentais. Neste modelo, a análise dos metais foi realizada em termos de porcentagem de distribuição na fase dissolvida e particulada, com 7 CP, explica 99,25% da variância de dados. Esse modelo destacou-se pela melhor separação entre porcentagens de chumbo, cromo e cobre como mostra a Figura 23.

Figura 23. (A) Scores e (B) loadings do modelo ACP usando porcentagem dos metais na fração particulada e dissolvida e demais variáveis determinadas utilizando 07 CP e com dados centrados na média e 1ª derivada.





Na Figura 23, através da projeção de PC1 em função PC2, observou-se que PC1 modela 49,33% da variância da matriz de dados e a PC2 24,88%. Na figura de *scores* (a), observa-se que a componente principal PC1 diferencia meses de junho (2019), julho (2019) e agosto (2019) que apresentam pluviosidade baixa, setembro (2019) de pluviosidade média, e meses de outubro (2019), novembro (2019), dezembro (2019), janeiro (2020) e fevereiro (2020) com pluviosidade médio-elevada, exceção de março (2020) com pluviosidade relativamente menor.

Em março (2020), uma exceção no agrupamento, por ser um mês mais escasso de chuvas, as espécies metálicas no rio podem ter sofrido interferência de fontes de aporte de esgoto doméstico ou efluentes industriais em excesso, aumentando a quantidade de matéria orgânica e inorgânica presente, de modo, que os metais ficassem mais distribuídos na fração particulada. Sendo assim uma possível explicação do agrupamento de março (2020) com dezembro (2019) e janeiro (2020).

Na Figura 23 de *loading* (b), nota-se que PC1 separa cromo e cobre, a fração dissolvida desses metais encontra-se na esquerda, parte negativa de PC1, e a fração particulada, na parte positiva de PC1. Separação semelhante que ocorreu com os meses de escassez e chuvosos, nota-se que pela maior possibilidade de arraste de partículas ao rio em meses de pluviosidade elevada há uma maior afinidade de cobre e cromo a fração particulada, meses com maior escassez de chuva apresentando menos partículas dispersas na água do rio, destacou-se

novamente que os metais tenderam a localizar-se na fração dissolvida. O chumbo exibiu comportamento semelhante.

O escoamento superficial das águas de chuva torna-se o principal meio de transporte dos metais presentes no solo para os rios. Muitos produtos empregados na atividade agropecuária, quanto aos fertilizantes (com presença de Cd, Cr, Pb, Zn), os pesticidas (que apresentam de Cu, Pb, Mn, Zn), os preservativos de madeira (com presença de Cu, Cr) e dejetos de produção intensiva de bovinos, suínos e aves (com presença de Cu, Mn e Zn) são as principais fontes de metais potencialmente tóxicos (MAGALHÃES et al, 2016; MARTINS et al, 2017).

Nascimento e colaboradores (2015) ao compararem as concentrações de cobre e chumbo na fração dissolvida em águas superficiais do Riacho Capivara, Imperatriz - MA, observaram que as concentrações desses metais também aumentaram após o corpo hídrico atravessar uma área urbana, possivelmente relacionado as atividades antrópicas, como os esgotos domésticos e comerciais, escoamento superficial urbano sendo lixiviado para o corpo hídrico.

Em estudo de Zimmermann e colaboradores (2008) no Rio Tibagi, através da análise de PCA observaram que os pontos estudados se separaram por período de pluviosidade. Quando maior pluviosidade, os parâmetros ambientais originados de fontes difusas se elevaram, como DBO, coliformes fecais, íons cloreto e nitrogênio total, principalmente no ponto posterior ao setor industrial. Comparando com o período de menor pluviosidade, observou-se que ocorreu a separação das amostras pelo aumento dos teores de oxigênio dissolvido, demonstrando que neste período os pontos amostrados não sofreram influências pontuais a montante e a jusante da cidade de Ponta Grossa.

## 6 CONCLUSÕES

Levando-se em conta que o processo de distribuição de espécies metálicas é uma questão fundamental e varia entre os diferentes rios, devido aos diversos fatores ambientais de cada local, processos de transporte, tempo de residência, entre outros. Conseqüentemente, não existe um padrão universal do comportamento das espécies metálicas na coluna de água sendo essencial esse estudo do Rio Cará-Cará.

Ao longo das dez campanhas de amostragem de águas realizadas no Rio Cará-Cará, na região de Ponta Grossa, revelaram, com base nos resultados obtidos das determinações dos parâmetros físico-químicos, que o rio está sofrendo com o aporte de esgotos domésticos e industriais durante o percurso do rio, especialmente para os pontos amostrais 2 e 3, fato especialmente comprovado pelo aumento de concentrações de fósforo total e nitrogênio amoniacal, ainda dentro dos padrões, mas serve muito de alerta, pois, alguns meses excedem as concentrações.

No que diz respeito à análise das concentrações das espécies metálicas nas formas dissolvida e particulada presentes na água, constatou-se que, de maneira geral, as maiores concentrações das espécies metálicas estavam na fração particulada. Entretanto, para o chumbo (Pb), observou-se para alguns meses nos diferentes pontos de amostragem uma maior porcentagem na fração dissolvida, apesar de estar presente em baixas concentrações, encontra-se mais disponível, e desta forma é preocupante, podendo vir a causar efeitos nocivos à saúde de quem utilizar dessa água. Por outro lado, o cobre (Cu) e cromo (Cr) estão menos disponíveis, devido a maior fração constar predominantemente associados na fração particulada.

A análise de componentes principais permitiu investigar interferências de meses com maior e menor pluviometria em relação à fração dissolvida e particulada dos metais. Durante os períodos de maior pluviometria, registrou-se a elevação da porcentagem dos metais tendendo a localizarem na fração particulada nas águas do Rio Cará-Cará. Por outro lado, meses de menor pluviometria, os metais tenderam a estarem mais na fração dissolvida, possivelmente pela menor presença de partículas e matéria orgânica suspensa na água.

Por fim, este estudo mostrou-se de grande relevância, principalmente ao fornecer diversas informações detalhadas sobre o rio, pois apresentou desde as

concentrações totais das espécies metálicas até os teores nas frações dissolvida e particulada, permitindo uma compreensão mais profunda de como essas espécies metálicas estarão distribuídas nos rios Cará-Cará e Tibagi. Além disso, os resultados destacam a importância de monitorar e mitigar a poluição nas bacias hidrográficas para garantir a qualidade da água e a saúde pública.

## REFERÊNCIAS

- ALAHABADI, A. MALVANDI, H. Contamination and ecological risk assessment of heavy metals and metalloids in surface sediments of the Tajan River, Iran. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 741 – 749, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X18304272>. Acesso em: 25 fev 2020.
- ALVES, R. I. S.; TONANI, K. A. A.; NIKAIDO, M.; CARDOSO, O. de O.; TREVILATO, T. M. B.; MUNOZ, S. I. S. Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimentos do Córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeirão Preto, SP. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 5, n. 30, 2010. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/237042247\\_Avaliacao\\_das\\_concentracoes\\_de\\_metais\\_pesados\\_em\\_aguas\\_superficiais\\_e\\_sedimentos\\_do\\_Corrego\\_Monte\\_Alegre\\_e\\_afluentes\\_Ribeirao\\_Preto\\_SP\\_Brasil](https://www.researchgate.net/publication/237042247_Avaliacao_das_concentracoes_de_metais_pesados_em_aguas_superficiais_e_sedimentos_do_Corrego_Monte_Alegre_e_afluentes_Ribeirao_Preto_SP_Brasil). Acesso em: 25 jan 2020.
- ALVES, R.; SAMPAIO, C. F.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; MUÑOZ, S. I. Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: Human health risks. **Environmental Research**, v. 133, p. 149-155, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S00139351-14001662?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jan 2021.
- AMBARITA, M. N. D.; LOCK, K.; BOETS, P.; EVERAERT, G.; NGUYEN, T. H. T.; FORIO, M. A. E.; et al. Ecological water quality analysis of the Guayas river basin (Ecuador) based on macroinvertebrates indices. **Limnologica**, v.57, p. 27-59, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007595111600-0050?via%3Dihub>. Acesso em: 20 de jan 2020.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Portal da qualidade das águas**. ANA, 2019. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/noticias-antigas/ana-lanassa-pnqa-e-portal-da-qualidadedas-aguas.2019-03-15.3251065579>. Acesso em: 17 set. 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA. **Indicadores de Qualidade de Água**. ANA, 2021. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/panoramdasaguas/qualidadedaagua/indicadoresdequalidade>. Acesso em: 10 out 2021.
- ANDRADE, M. B.; COSTA, W.; ANDRADE, A. V. C. Caracterização e estudo da lixiviação de metais de escórias provenientes da reciclagem de baterias de chumbo-ácido. **HOLOS**, v. 5, p. 361 - 371, 2014. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:109776084>. Acesso em: 23 jan 2020.
- ANJOS, V. É. **Desenvolvimento e avaliação de sensores baseados em Difusão em Filmes Finos por Gradiente de concentração (DGT) para estudo de especiação de metais em águas naturais**. Tese de doutorado (Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/26350>. Acesso em: 15 jun 2019.
- APHA; AWWA; WEF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, 20th ed., Washington, 2000.

Disponível em: <https://www.standardmethods.org/doi/book/10.2105/SMWW.2882>. Acesso em: 15 jun 2019.

APLER, A.; SNOWBALL, I.; KOCKUM, P. F.; JOSEFSSON, S. Distribution and dispersal of metals in contaminated fibrous sediments of industrial origin. **Chemosphere**, v. 215, p. 470 – 481, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.010>. Acesso em: 22 jan 2020.

AZEVEDO, E. B. Poluição e Tratamento de Água. **Química e Sociedade**, n. 10, 1999. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc10/quimsoc.pdf>. Acesso em: 30 set 2018.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.

BASTOS, L. R. S.; BASTOS, L. P.; CARNEIRO, P. C. F.; GUILOSKI, I. C.; ASSIS, H. C. S.; PADIAL, A. A.; FREIRE, C. A. Evaluation of the water quality of the upper reaches of the main Southern Brazil river (Iguaçu river) through *in situ* exposure of the native siluriform *Rhamdia quelen* in cages. **Environmental Pollution**, v. 231, n. 2, p. 1245-1255, 2017.

BHAT, S. A.; PANDIT, A. K. Surface Water Quality Assessment of Wular Lake, A Ramsar Site in Kashmir Himalaya, Using Discriminant Analysis and WQI. **Journal of Ecosystems**, v. 2014, p. 1 - 18, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2014/724728>. Acesso em: 20 dez 2019.

BIZANI, D.; SPAGIARI, M. S. Avaliação da cinética de comportamento e capacidade de redução de cromo por linhagens bacterianas padrão. **Ciência e Natura**, v.38, n.2, p. 648 – 655, 2016. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/ciencia-enatura/article/view/20196/pdf>. Acesso em: 13 dez 2019.

BODIN, N.; N'GOM-KÂ, R.; KÂ, S.; THIAW, O. T.; MORAIS, L. T.; LOC'H, F. L.; CHARTIER, E. R.; AUGER, D.; CHIFFOLEAU, J. F. Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa. **Chemosphere**, v. 90, p. 150–157, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004565351200803X?via%3Dihub>. Acesso em: 13 dez 2019.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. 2ª ed. São Paulo: Prentice Hall, 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 357**. Diário Oficial da União de 18/03/2005. Brasília, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde, Brasília, Funasa, 2014.

BRITO, I. A.; GARCIA, J. R. E.; SALAROLI, A. B.; FIGUEIRA, R. C. L.; MARTINS, C. C.; NETO, A. C.; GUSSO-CHOUERI, P. K.; CHOUERI, R. B.; ARAUJO, S. B. L.; RIBEIRO, C. A. O. Embryo toxicity assay in the fish species *Rhamdia quelen* (Teleostei, Heptaridae) to assess water quality in the Upper Iguaçu basin (Parana,

Brazil). **Chemosphere**, v. 208, p. 207 – 218, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653518308518>. Acesso em: 16 dez 2019.

BRITO, N. R. B. de. **Efeito de metais na alga *Pseudokirchneriella subcapitata***. Dissertação de mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal, 2011. Disponível em: [https://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/2558/1/DM\\_NunoBrito\\_2011\\_MEQ.pdf](https://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/2558/1/DM_NunoBrito_2011_MEQ.pdf). Acesso em: 17 dez 2019.

CERVI, A.C., LINSINGEN, L.V. A vegetação do Parque Estadual de Vila Velha, município de Ponta Grossa, Paraná, Brasil. **Boletim do Museu Botânico Municipal**, n. 69, p.1-52, 2007. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/313642957\\_A\\_vegetacao\\_do\\_Parque\\_Estadual\\_de\\_Vila\\_Velha\\_Municipio\\_de\\_Ponta\\_Grossa\\_Parana\\_Brasil](https://www.researchgate.net/publication/313642957_A_vegetacao_do_Parque_Estadual_de_Vila_Velha_Municipio_de_Ponta_Grossa_Parana_Brasil). Acesso em: 15 dez 2019.

CETESB, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Significado Ambiental e Sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br> Acesso em: 10 de out 2019.

CHAVES, H. S.; MORAIS, D. G.; DANTAS FILHO, H. A.; DANTAS, K. G. F.; BEIRAO, A. T. M.; SILVA, K. P.; SILVA, J. N.; SILVA, V. F. A.; SILVA, P. A.; CARVALHO, F. I. M. Multivariate statistical application for the evaluation physicochemical in groundwater quality from the city of Parauapebas (Southeast of State Pará). **Ibero-American Journal of Environmental Sciences**, v. 11, n. 5, p. 261-272, 2020. Disponível em: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2020.003.0011>. Acesso em: 14 dez 2021.

CHAVES, L.C.; NAVONI, J.A.; FERREIRA, D. de M.; MEDEIROS, S. B. de; COSTA, T. F. da; *et al.* Water mutagenic potential assessment on a semiarid aquatic ecosystem under influence of heavy metals and natural radioactivity using micronuclei test **Environ. Sci. Pollut. Res. Int.**, n. 23, v. 8, p. 7572-7581, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5993-2>. Acesso em: 10 nov 2019.

CHENG, B.; XIA, R.; ZHANG, Y.; YANG, Z.; HU, S.; GUO, F.; MA, S. Characterization and causes analysis for algae blooms in large river system. **Sustainable Cities and Society**, v. 51, 2019.

CHIAPPETTA, J. M. M.; MACHADO, W.; SANTOS, J. M.; LESSA, J. A. Trace metal bioavailability in sediments from a reference site, Ribeira Bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, p. 395 – 399, 2016.

CIAZELA, J.; SIEPAK, M.; WOJTOWICZ, P. Tracking heavy metal contamination in a complex river-oxbow lake system: Middle Odra Valley, Germany/Poland. **Science of the Total Environment**, v. 616, p. 996–1006, 2018.

CINDRIC, A.M.; GARNIER C.; OURSEL B.; PIZETA, I.; OMANOVIC, D. Evidencing the natural and anthropogenic processes controlling trace metals dynamic in a highly

stratified estuary: the Krka River estuary (Adriatic, Croatia). **Mar. Pollut. Bull.**, v. 94, p. 199-216, 2015.

COSTA, K. A. **Avaliação da qualidade da água do Rio Verde, Ponta Grossa, PR, através de análise multivariada e aplicação de índices de qualidade.** Dissertação de mestrado (Pós-Graduação em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2018. Disponível em: <https://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2508>. Acesso em: 20 dez 2019.

CRUZ, A. C. F.; CHOUERI, P. G.; ARAUJO, G. S.; CAMPOS, B. G.; ABESSA, MD. M. S. Levels of metals and toxicity in sediments from a Ramsar site influenced by former mining activities. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 171, p. 162 – 172, 2019.

DELGADO, J. F. **Avaliação do impacto da atividade antropogênica na dinâmica dos metais pesados na Baía de São Marcos - São Luís/MA.** Dissertação de mestrado (Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra) – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <https://dot.uff.br/wp-content/uploads/sites/476/2023/06/315-DISSERT-Jessica-Freitas-2019.pdf>. Acesso em: 20 jun 2020.

DIAS, A. P. CALEGAR, D.; COSTA, F. A. C.; ALENCAR, M. F. L.; IGNACIO, C. F.; SILVA, M. E. C.; NETO, A. H. A. M. Assessing the Influence of Water Management and Rainfall Seasonality on Water Quality and Intestinal Parasitism in Rural Northeastern Brazil. **Journal of Tropical Medicine**, v. 2018, p. 1 – 10, 2018.

DINIZ, L. C. C. **Avaliação do impacto do chorume produzido pelo aterro sanitário da cidade de Ponta Grossa na qualidade das águas da bacia do Rio Cará-Cará.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016. Disponível em: [https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/16523/2/PG\\_COENQ\\_2016\\_2\\_11](https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/16523/2/PG_COENQ_2016_2_11). Acesso em: 19 jun 2020.

DIOP, C.; DEWAELE, D.; DIOP, M.; TOURÉ, A.; CABRAL, M.; CAZIER, F.; FALL, M.; DIOUF, A.; OUDDANE, B. Assessment of contamination, distribution and chemical speciation of trace metals in water column in the Dakar coast and the Saint Louis estuary from Senegal, West Africa. **Marine Pollution Bulletin**, v.86, p. 539–546, 2014.

DOBROWOLSKI, R.; PAWLOWSKA-KAPUSTA, I.; DOBRZYNSKA, J. Chromium determination in food by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using classical and permanent modifiers. **Food Chemistry**, v. 132, p. 597–602. 2012.

DUMMEE, V.; KRUATRACHUE, M.; TRINACHARTVANIT W.; TANHAN P.; POKETHITIYOOK, P.; DAMRONGPHOL, P. Bioaccumulation of heavy metals in water, sediments, aquatic plant and histopathological effects on the golden apple snail in Beung Boraphet reservoir, Thailand. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 86, p. 204-212, 2012.

DUNCA, A. M. Water Pollution and Water Quality Assessment of Major Transboundary Rivers from Banat (Romania). **Journal of Chemistry**, v. 2018, p. 1 - 8, 2018.

ENVIRONMENTAL LEARNING CENTER. Fondriest. **Dissolved Oxygen**. Fundamentals of Environmental Measurements. ELC, 2022. Disponível em: <https://www.fondriest.com/environmentalmeasurements/parameters/waterquality/dissolved-oxygen/>. Acesso em: 06 ago 2022.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. PRADO, R. B.; FIGUEIREDO, R. de O.; CRUZ, M. A. S.; PARRON, L. M.; FELIZZOLA, J. F.; FRITZSONS, E.; FIDALGO, E. C. C.; PEDREIRA, B. da C. C. G.; CRUZ, P. P. N. da. **Pesquisas Sobre os Impactos do Uso e Cobertura da Terra nos Recursos Hídricos**: Caracterização, Estado da Arte, Limitações e Perspectivas Futuras. EMBRAPA, Rio de Janeiro, 2017.

ERNST, C.; GULLICK, R.; NIXON, K. **Conserving forests to protect water**. **American Water Works Association**, v. 30, n. 5, p. 1-7, 2004.

FERREIRA, L. C. de . A. **Variação da qualidade da água do escoamento superficial de duas bacias de drenagem de Natal/RN - Brasil**. Dissertação de mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15955/1/LeoneteCAF.pdf>. Acesso em: 15 dez 2020.

FRANÇOZO, M. de O., OLIVERIA, T. M. N. de; RESSEL, K. Análise da presença de metais e sua toxicidade nos sedimentos do Rio Cachoeira – Joinville, SC. **Energia e Ambiente**, 2014. Disponível em: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/index.php/rbgfe/article/view/254844/43193>. Acesso em: 10 jan 2020.

FREITAS, A. R. da; CARVALHO, S. M. O uso da terra e a legislação: o caso da bacia hidrográfica do rio Cará-cará, Ponta Grossa – PR. **Terr@ Plural**, Ponta Grossa - PR, v. 1, n. 2, p 111-118, 2007. Disponível em: [https://www-researchgate.net/publication/279667955\\_O\\_uso\\_da\\_terra\\_e\\_a\\_legislacao\\_o\\_caso\\_da\\_bacia\\_hidrografica\\_do\\_rio\\_Cara-cara\\_Ponta\\_Grossa\\_-\\_PR](https://www-researchgate.net/publication/279667955_O_uso_da_terra_e_a_legislacao_o_caso_da_bacia_hidrografica_do_rio_Cara-cara_Ponta_Grossa_-_PR). Acesso em: 11 fev 2020.

GABRIELIAN, A. V.; SHAHNAZARYAN, G. A.; MINASYAN, S. H. Distribution and Identification of Sources of Heavy Metals in the Voghji River Basin Impacted by Mining Activities (Armenia). **Journal of Chemistry**, v. 2018, p. 1 - 9, 2018.

GASHI, F.; BILINSKI, S. F.; BILINSKI, H.; SHALA, A.; GASHI, A. Impact of Kishnica and Badovci Flotation Tailing Dams on Levels of Heavy Metals in Water of Graçanica River (Kosovo). **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1 - 10, 2017.

GURGEL, P. M.; NAVONI, J. A.; FERREIRA, D. M.; AMARAL, V. S. do. Ecotoxicological water assessment of an estuarine river from the Brazilian Northeast, potentially affected by industrial wastewater discharge. **Science of The Total Environment**, v. 572, p. 324-332, 2016.

HAIKOWICZ, S.A.. Value of returns to land and water and costs of degradation. In: A Consultancy Report to the National Land and Water Resources Audit, **CSIRO Land and Water**, Canberra, 2002.

HAMAD, S. H.; SHAUER, J. J.; SHAFER, M. M.; AL-RAHEEM, E. A.; SATAR, H. The Distribution between the Dissolved and the Particulate Forms of 49 Metals across the Tigris River, Baghdad, Iraq. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 1-13, 2012.

HELSON, J. E.; WILLIAMS, D. D. Development of a macroinvertebrate multimetric index for the assessment of low-land streams in the neotropics. **Ecol. Indic.**, v. 29, p. 167-178, 2013.

HONGYU, K.; SANDANIELO, V. L. M.; JUNIOR, G. J. O. Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. **Engineering and Science**, v. 1, n. 5, p. 83 – 90, 2015.

HOU, W.; SUN, S.; WANG, M.; LI, X.; ZHANG, N.; XIN, X.; SUN, L.; LI, W.; JIA, R. Assessing water quality of five typical reservoirs in lower reaches of Yellow River, China: Using a water quality index method. **Ecological Indicators**, v. 61, p. 309 – 316, 2016.

HUANG, X.; ZHAO, F.; YU, G.; SONG, C.; GENG, Z.; ZHUANG, P. Removal of Cu, Zn, Pb, and Cr from Yangtze Estuary Using the *Phragmites australis* Artificial Floating Wetlands. **BioMed Research International**, v. 2017, p 1 – 10, 2017.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Qualidade das águas**. IAP, 2017. Disponível em: [http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Qualidade\\_das\\_aguas/RE-latoriofinal](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Qualidade_das_aguas/RE-latoriofinal). Acesso em: 10 out 2019.

KIBENA, J.; HNAPI, I.; GUMINDOGA, W. Assessing the relationship between water quality parameters and changes in land use patterns in the Upper Manyame River, Zimbabwe. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 67–69, p. 153-163, 2014.

KIM, H. G.; HONG, S.; JEONG, K. S.; KIM, D. K.; JOO, G. J. Determination of sensitive variables regardless of hydrological alteration in artificial neural network model of chlorophyll a: Case study of Nakdong River. **Ecological Modelling**, v. 398, p. 67-76, 2019.

KRAMER, D. G.; JUNIOR, G. B. C.; SOUZA, A. M.; COSTA, J. B. Análise fatorial da adsorção de cobre em solução aquosa por hidroxiapatita. **Eng Sanit Ambient**, v. 26, n. 5, p. 877-881, 2021.

LEITE, C. V. **Avaliação sazonal das características físico-químicas e elementos traços no Rio do Antônio, no município de Brumado-BA**. Dissertação de mestrado (Pós-Graduação em Genética, Biodiversidade e Conservação) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Vitória da Conquista, 2012. Disponível em: <http://www2.uesb.br/ppg/ppggbc2/wpcontent/uploads/2017/12/Disserta%C3%A7%C3%A3o-CAMILA-watermark.pdf>.

LERMONTOV, A.; YOKOYAMA, L.; LERMONTOV, M.; MACHADO, M. A. S. M. River quality analysis using fuzzy water quality index: Ribeira do Iguape river watershed, Brazil. **Ecological Indicators**, v. 9, n. 6, p. 1188-1197, 2009.

LI, S.; ZHANG, Q. Assessing the water quality in the water source area of the middle route of the South to North Water Transfer Project (Danjiangkou Reservoir) using a water quality index method. **Res. Environ. Sci.**, v. 21, p. 61-68, 2008.

LI, Y.; TANG, C.; WANG, J.; ACHARYA K.; DU, W.; GAO, X.; LUO, L.; LI, H.; DAI, S.; MERCY, J.; YU, Z.; PAN, B.; Effect of wave-current interactions on sediment resuspension in large shallow Lake Taihu, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 4029–4039, 2017.

LU, Y.; SONG, S.; WANG, R.; LIU, Z.; MENG, J.; SWEETMAN, A.J.; *et al.* Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China. **Environ. Int.**, v. 77, pp. 5-15, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Panorama**. Ponta Grossa: IBGE, 2022, Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/ponta-grossa/panorama>. Acesso em 20 de outubro de 2022.

MACHADO, C. S.; ALVES, R. I. S.; FREGONESI, B. M.; TONANI, K. A. A.; MASTINIS, B. S.; SIERRA, J.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; MUNOZ, S. S. Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**, v. 162, p. 230 – 237, 2016.

MAGALHÃES, G. C.; CRUZ, I. F. ZEILHOFER, P. DORES, E. F. G. C. Metais potencialmente tóxicos em rios a montante do Pantanal Norte. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 4, p. 833-850, 2016.

MANAHAN, Stanley E. **Química ambiental**. 9º Ed. Porto Alegre. Bookman, 2013.

MARTINS, R. O.; BRAIT, C. H. H.; SANTOS, F. F. Avaliação do teor de metais tóxicos e de parâmetros físico-químicos da água e sedimento do lago Bonsucesso, Jataí – GO. **Geoambiente**, n. 29, 2017.

MECHE, A.; MARTINS, M. C.; LOFRANO, B. E. S. N.; HARDAWAY, C. J. MERCHANT, M.; VERDADE, L. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry in fish from the Piracicaba River in Southern Brazil. **Microchemical Journal**, v. 94, p. 171 – 174, 2010.

MIARA, M. A. **Análises têmporo-espaciais da fragilidade ambiental da bacia hidrográfica do rio Cará-Cará**, Ponta Grossa – PR. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Geografia, UFPR, Curitiba, 2006.

MIARA, M. A.; OKA-FIORI, C. Uso de geotecnologias para identificação de diferentes padrões de ocupação urbana da bacia hidrográfica do rio Cará-Cará – Ponta Grossa-PR. **Geosul**, Florianópolis, v. 24, n. 47, p 49-68, 2009.

MILHOMEM, F. O.; SILVEIRA, M. A. C. W.; SOUZA, T. F.; COTA, T. G.; PEREIRA, T. M.; RODRIGUES, O. M. Análise de Componentes Principais aplicada à flotação de minério de ferro. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, v. 15, n. 4, p. 429 – 433, 2018.

MING, L.; DEIJANG, F.; NAISHUANG, B. XUESHI, S.; YUAN, T. Impact of water-sediment regulation on the transport of heavy metals from the Yellow River to the sea in 2015. **Science of the Total Environment**, v. 658, p. 268–279, 2019.

MOFOR, N. A.; NJOYIM, E. B. T.; MVONDO-ZÉ, A. D. Quality Assessment of Some Springs in the Awing Community, Northwest Cameroon, and Their Health Implications. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1 - 11, 2017.

MOHEBBI, M.R.; SAEEDI, R.; MONTAZERI, A.; VAGHEFI, K.A.; LABBAFI, S.; OKTAIE, S.; ABTAHI, M.; MOHAGHEGHIAN, A. Assessment of water quality in groundwater resources of Iran using a modified drinking water quality index (DWQI). **Ecol. Indic.**, v. 30, p. 28-34, 2013.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MONTEIRO, A. S. C. M.; PARAT, C.; ROSA, A. H.; PINHEIRO, J. P. Towards field trace metal speciation using electroanalytical techniques and tangential ultrafiltration, **Talanta**, v. 152, p. 112-118, 2016.

MORAIS, C. R.; CARVALHO, S. M.; ARAUJO, G. R.; SOUTO, H. N.; BONETTI, A. M.; MORELLI, S.; JUNIOR, E. O. C. Assessment of water quality and genotoxic impact by toxic metals in *Geophagus brasiliensis*. **Chemosphere**, v. 152, p. 328 – 334, 2016.

NASCIMENTO, B. L. M.; GOMES, D. R. C. de S.; COSTA, G. P.; ARAÚJO, S. S.; SANTOS, L. C. A. dos; OLIVEIRA, J. D. Comportamento e avaliação de metais potencialmente tóxicos - Cu(II), Cr(III), Pb(II) e Fe(III) em águas superficiais dos Riachos Capivara e Bacuri Imperatriz - MA, Brasil. **Eng Sanit Ambient**, v. 20, n. 3, p. 369 – 378, 2015.

OLIVEIRA, D. C.; LAFON, J. M.; LIMA, M. O. Distribution of trace metals and Pb isotopes in bottom sediments of the Murucupi River, North Brazil. **International Journal of Sediment Research**, v. 31, p. 226 – 236, 2016.

OLIVEIRA, M. D. de; REZENDE, L. T. de; FONSECA, J. F. R.; LIBÂNIO, M. Evaluating the surface Water quality index fuzzy and its influence on water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, 2019.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Water Sanitation and Health (WSH)**. OMS, 2019. Disponível em: [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/water-quality/en/](https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/en/) Acesso em 10 out 2019.

PACA, J. M.; SANTOS, F. M.; PIRES, J. CM.; Leitão, A. A.; BOAVENTURA, R. AR. Quality assessment of water intended for human consumption from Kwanza, Dande and Bengo rivers (Angola). **Environmental Pollution**, v. 254, n. 2, 2019.

PLANO MUNICIPAL DE SANEAMENTO BÁSICO. **Abastecimento de Água e Esgoto Sanitário**. PMSB, 2017. Disponível em: [http://www.pontagrossa.pr.gov.br/files/smmba/-pmsb\\_rev\\_2017-01.pdf](http://www.pontagrossa.pr.gov.br/files/smmba/-pmsb_rev_2017-01.pdf). Acesso em: 10 out 2019.

RAHMANIAM, N.; ALI, S. H. B.; HOMAYOONFARD, M.; ALI, N. J.; REHAN, M.; SAFED, Y.; NIZAMI, A. S. Analysis of Physiochemical Parameters to Evaluate the Drinking Water Quality in the State of Perak, Malaysia. **Journal of Chemistry**, v. 2015, p. 1 - 10, 2015.

REIS, E. R. M. P. **Avaliação da capacidade de suporte do Arroio da Ronda na cidade de Ponta Grossa**. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016. Disponível em: [https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/16479/1/PG\\_COENQ\\_2016\\_1\\_03](https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/16479/1/PG_COENQ_2016_1_03). Acesso em: 20 fev 2020.

RIBEIRO, D. R. G.; FACCIN, H.; MOLIM, T. R. D.; CARVALHO, L. M. de; AMADO, L. Metal and metalloid distribution in different environmental compartments of the middle Xingu River in the Amazon, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 605–606, p. 66-74, 2017.

SABIN, J. G.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 40, n. 3, 2004.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ. **Relatório anual da qualidade da água 2021**. SANEPAR, 2022. Disponível em: <https://relatorioqualidadeagua.sanepar.com.br/2021/-133.pdf>. Acesso: 02 jan 2022.

SALEEM, M.; IQBAL, J.; SHAH, M. Dissolved Concentrations, Sources, and Risk Evaluation of Selected Metals in Surface Water from Mangla Lake, Pakistan. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p 1 – 12, 2014.

SCHEFFER, E. W.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. Fatores que governam a especiação do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição de sulfetos solúveis. **Quím. Nova**, v. 30, n. 2, p. 332-338, 2007.

SECRETARIA DO ESTADO DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. Instituto Água e Terra. **Qualidade das Águas da Bacia do Tibagi**. Paraná: SEMA, 2023.

SILVA, G. C. das V. **Avaliação Crítica da Qualidade das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Joanes**. Tese de doutorado (Pós-Graduação em Ciências) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/20285/1/Tese%20-%20Gildete.pdf>. Acesso em: 19 fev 2020.

SILVA, Y. J. A. B.; CANTALICE, J. R. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SINGH, V. P.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, C. M. C. A. C.; SILVA, M. O.; GUERRA, S. M. S. Bedload as an indicator of heavy metal contamination in a Brazilian anthropized watershed. **Catena**, v. 153, p. 106 – 113, 2017.

SIM, S. F.; LING, T. Y.; NYANTI, L.; GERUNSIN, N.; WONG, Y. E.; KHO, L. P. Assessment of Heavy Metals in Water, Sediment, and Fishes of a Large Tropical Hydroelectric Dam in Sarawak, Malaysia. **Journal of Chemistry**, v. 2016, p. 1 - 10, 2016.

SIM, S. F.; LING, T. Y.; NYANTI, L.; LEE, T. Z. E.; LU, N. A. L. M. I.; BAKEH, T. Distribution of Major and Trace Elements in a Tropical Hydroelectric Reservoir in Sarawak, Malaysia. **International Scholarly Research Notices**, v. 2014, p. 1 – 12, 2014.

SISTEMA METEOROLÓGICO DO PARANÁ. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Sustentável. **Boletim climatológico**. SIMEPAR, 2020. Disponível em: [http://www.simepar.br/prognozweb-/simepar/timeline/boletim\\_climatologico](http://www.simepar.br/prognozweb-/simepar/timeline/boletim_climatologico). Acesso em: 20 nov 2020.

SINGH, K. P.; MALIK, A.; SINHA, S. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques - a case study. **Anal. Chim. Acta**, v. 538, p. 355-374, 2005.

SMITH, J. G.; BAKER, T. F.; MURPHY, C. A.; JETT, R. T. Spatial and temporal trends in contaminant concentrations in Hexagenia nymphs following a coal ash spill at the Tennessee Valley Authority's Kingston Fossil Plant. **Environ. Toxicol. Chem**, v. 35, n. 5, p. 1159-1171, 2016.

SODRÉ, F. F. **Especiação do cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização**. Tese de doutorado (Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: <https://dokumen.tips/documents/especiao-do-cobre-em-guas-naturais-influncia-de-.html?page=13>. Acesso em: 20 set 2019.

SODRÉ, F. F. Fontes Difusas de Poluição da Água: Características e métodos de controle. **Artigos Temáticos do AQQUA**, v. 1, p. 09 – 16, 2012.

SOUZA, A. O. de; PEREIRA, C. C.; JADO, B. M.; ORESTE, E. Q.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; VENDRUSCOLO, C. T.; NUNES, A. M. Determinação de Cd e Pb em amostras de goma xantana por GF AAS. **Quím. Nova**, v. 38, n. 2, pg 209-213, 2015.

SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. C.; HELING, A. I.; ORESTE, E. Q.; CADORE, S.; RIBEIRO, A. I.; VIEIRA, M. A. Determination of total concentration and bioaccessible fraction of metals in infant cereals by MIP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 77, p.60 – 65, 2019.

SUTADIAN, A.D.; MUTTIL, N.; YILMAZ, A.G.; PERERA, B.J.C. Development of river water quality indices-a review. **Environ. Monit. Assess.**, v. 188, 2016.

TIAN, Y.; JIANG, Y.; LIU, Q.; DONG, M.; XU, D.; LIU, L.; XU, X. Using a water quality index to assess the water quality of the upper and middle streams of the Luanhe River, northern China. **Science of the Total Environment**, v. 667, p. 142 –151, 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Method 1669. Sampling ambient water for determination of trace metals at EPA Water Quality Criteria level*. Office of Science and Technology Eng. And Analysis Division. Washington, DC: US.EPA, 1996.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Method 200.9. Determination of Trace Elements by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption*. Environmental monitoring systems laboratory office of research and development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio: US.EPA, 1994.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Dissolved Oxygen**. US.EPA, 2022. Disponível em: <https://www.epa.gov/caddis-vol2/dissolved-oxygen>. Acesso em: 06 ago 2022.

UZAIRU, A.; OKUNOLA, O. J.; WAKAWA, R. J.; ADEWUSI, S. G. Bioavailability Studies of Metals in Surface Water of River Challawa, Nigeria. **Journal of Applied Chemistry**, v. 2014, p. 1 – 9, 2014.

VOIGT, C. L. **Quantificação de metais em peixes (*Geophagus Brasiliensis*, *Cyprinus Carpio*), água e sedimento do reservatório de alagados em Ponta Grossa/PR e avaliação da bioconcentração e bioacumulação**. Tese de doutorado (Pós-Graduação em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015. Disponível em: <https://tede2.uepg.br/jspui/bitstream/prefix/6/1/-CARMEN%20LUCIA%20VOIGT.pdf>. Acesso em: 21 dez 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.

WHITEHEAD, P.G.; BUSSI, G.; BOWES, M. J.; READ, D. S.; HUTCHINS, M. G.; J.A. ELLIOTT, J. A.; et al. Dynamic modelling of multiple phytoplankton groups in rivers with an application to the Thames river system in the UK. **Environmental Modelling & Software**, v. 74, p. 75-91, 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality Third edition incorporating the first and second addenda**, v. 1. WHO, 2008. Disponível em: [www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/fulltext](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext). Acesso em 10 de out 2019.

WINTER, J.G.; LANDRE; LEMBCKE, A. D.; O'CONNOR, E.M.; YOUNG. J.D. Increasing chloride concentrations in Lake Simcoe and its tributaries. **Water Qual. Res. J. Can.**, v. 46, p. 157-165, 2011.

WU, Z.; WANG, X.; CHEN, Y.; CAI, Y.; DENG, J. Assessing river water quality using water quality index in Lake Taihu Basin, China. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 914 – 922, 2018.

YANG, Z.; XU, P.; LIU, D.; MA, J.; JI, D.; CUI, Y. Hydrodynamic mechanisms underlying periodic algal blooms in the tributary bay of a subtropical reservoir. **Ecological Engineering**, v.120, p. 6-13, 2018.

ZIMMERMANN, C. M.; GUIMARÃES, O. M.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Avaliação da qualidade do corpo hídrico do Rio Tibagi na região de Ponta Grossa utilizando Análise de Componentes Principais (PCA). **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1727-1732, 2008.