

TEORES DE METAIS EM CURSOS HÍDRICOS DE TOLEDO - PR

Andréia da Paz Schiller¹

Daniel Schwantes¹

Affonso Celso Gonçalves Jr.²

Jéssica Manfrin¹

Bruna Thaise Klais¹

Adrielly Fernanda Parrales¹

Adriana Kuhn¹

RESUMO

Os recursos hídricos deterioram-se diariamente com a inserção de contaminantes, sejam orgânicos ou inorgânicos. Dentre a poluição de fontes inorgânicas, a contaminação por metais é preocupante, pois alguns apresentam-se tóxicos mesmo em pequenas quantidades, causando bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica. A presente pesquisa objetivou avaliar os teores de metais e parâmetros físicos e químicos no Arroio Marreco e na Sanga Panambi, cujas nascentes são localizadas na área urbana de Toledo-PR, a fim de avaliar os possíveis impactos causados a esses cursos hídricos. Para tal, foram realizadas determinações mensais quanto aos teores de metais (Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb e Cr), bem como determinações quanto aos parâmetros físicos e químicos (turbidez, o pH, e sólidos dissolvidos totais) em 5 pontos amostrais de dois afluentes com nascentes urbanas de Toledo, PR. Os resultados foram submetidos a comparação com os limites máximos estabelecidos pela CONAMA 357/05, para águas doces de classe 2. Os elementos Cd e Pb atingiram, respectivamente, concentrações de 6,0 e 2,2 vezes superior ao permitido, indicando inserção e contaminação ambiental, possivelmente por atividades agrícolas e urbanas próximas. Além disso, valores obtidos para a turbidez também estão em desacordo com a legislação, se apresentando 1,5 vezes maior aos 100 UNT permitidos. Conclui-se que as más condições dos trechos em estudo são devidas a exposição de ambos corpos hídricos a impactos ambientais negativos causados por atividades antrópicas.

Palavras-chave: Toxicidade de Metais; Qualidade da Água; Monitoramento Ambiental.

ABSTRACT

Metal levels in water courses of Toledo-PR. Water Resources daily suffer with insertion of organic and inorganic contaminants. Among the inorganic sources of pollution, contamination with metals are worrying because some metals are presented toxic even in small amounts, causing bioaccumulation and biomagnification in the food chain. The present research aimed to evaluate the levels of metals and physical-chemical parameters in the Marreco and Panambi rivers, whose fountains are located in the urban area of Toledo -PR, in order to evaluate the possible impacts caused to these water sources. In order to do this, monthly determinations were performed on the metal content (Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb and Cr), as well as determinations on the physico-chemical parameters (turbidity, pH and total dissolved solids) in 5 points sample

¹ Curso de Engenharia Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUCPR, Campus Toledo, PR, Brasil. E-mail para correspondência: andrea.schiller@hotmail.com

² Centro de Ciências Agrárias, UNIOESTE, Campus Marechal Cândido Rondon, PR, Brasil.

of two tributaries with urban springs of Toledo, PR. The results were compared with the maximum limits established by CONAMA 357/05 for Class 2 fresh waters. The results showed that Cd and Pb had concentrations above the allowed, indicating insertion and environmental contamination possibly by agricultural and urban activities nearby. In addition, values obtained for the turbidity are also in disagreement with the legislation, fact related to the sections being studied in urban perimeter, exposed to external influences from the most varied types of anthropic activities.

Keywords: Metal Toxicity; Water Quality; Environmental Monitoring.

INTRODUÇÃO

Com uma área de colonização recente, a ocupação efetiva de Toledo – PR ocorreu nas décadas de 1940 e 1950, e, logo, devido a suas terras férteis, se tornou um dos principais produtores do estado. O desenvolvimento econômico gerou um rápido aumento demográfico, acrescendo também as áreas de plantio. Assim, regiões de mata foram aos poucos se tornando áreas agricultáveis (Morais, 2009).

Essa relação homem e natureza vem se tornando preocupante nas últimas décadas. A pressão sobre novas áreas produtivas no campo, além da expansão urbana sobre áreas verdes, tem estimulado cada vez mais o desmatamento, a poluição ambiental e a degradação dos recursos naturais (Filho *et al.*, 2012), como, por exemplo, os recursos hídricos.

Fatores como a vegetação nas proximidades de um afluente podem influenciar em muitos componentes, como, por exemplo, a concentração dos metais e os resíduos nos cursos d'água (Emmett *et al.*, 1994). Por outro lado, afluentes urbanos que nascem e fluem em áreas urbanizadas, geralmente, possuem baixo índice de mata ciliar, devido principalmente, a ações antrópicas, perdendo a capacidade de proteção ciliar, indicando portanto, a presença de metais pesados e outros tipos de resíduos nesses corpos hídricos.

Diversos metais estão presentes naturalmente na composição básica de plantas e animais (Morgano *et al.*, 2005; Vries *et al.*, 2007; Rocha, 2013). Entretanto, alguns apresentam elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações, tais como o chumbo, cádmio e mercúrio (Alloway, 1995; Rocha, 2013).

Desta forma, o monitoramento das atividades e suas emissões é de grande importância, principalmente no que tange a concentração de metais tóxicos. Os impactos sobre os recursos hídricos são preocupantes, não só no aspecto quantitativo, mas também no qualitativo (Schons *et al.*, 2014). A deterioração da qualidade da água pode ser causada tanto por resultado da pressão antrópica sobre os ambientes aquáticos, em maior escala, como por fatores naturais, em menor escala (Alves *et al.*, 2011).

Associado à baixa qualidade, a disponibilidade desse recurso também é preocupante, tornando-se cada vez mais reduzida a quantidade de mananciais de água em condições de vazão e qualidade compatíveis com o abastecimento da população (Daneluz e Tessaro, 2015).

Desta forma, tem-se procurado integrar a administração da água com a de outros recursos naturais e as atividades antrópicas, procedendo-se o manejo integrado de bacias hidrográficas, considerado como a integração de todos os fatores (biológicos, físicos, culturais e socioeconômicos) envolvidos na complexa relação entre os componentes naturais e antrópicos (Drew, 1986).

Dentre os poluentes mais preocupantes, os metais tóxicos Cd, Pb e Cr apresentam elevada toxicida-

de mesmo em níveis traço. O Cd, quando absorvido pelo organismo humano, pode causar problemas aos sistemas cardiovasculares, gastrointestinal, neurológico, renal, reprodutivo, respiratório, causar problemas de desenvolvimento em embriões, além de ser um agente carcinogênico (Gonçalves Jr. *et al.*, 2014).

Já a contaminação por Pb ocasiona desconforto muscular, dores de cabeça e abdominais fortes, problemas de má formação cerebral em crianças, inibição de enzimas, problemas neurológicos, além de causar diversos tipos de câncer. O Cr afeta o sistema imunológico, renal, respiratório, além de ser considerado carcinogênico (Rahman e Hasegawa, 2012).

Devido aos inúmeros problemas que tais metais tóxicos causam ao homem e ao meio natural, monitorar a contaminação aquática por metais tóxicos, como Cd, Pb e Cr, é de grande importância, a fim de minimização das fontes poluidoras, sejam pontuais ou difusas, agrícolas ou industriais.

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo investigar parâmetros físicos e químicos e toxicológicos (teores de metais) em afluentes com nascentes urbanas em Toledo – PR, e buscar associações entre os parâmetros de qualidade da água e a identificação de prováveis agentes poluidores nesses afluentes.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de Estudo

O Município de Toledo está situado na Região do Oeste do Estado do Paraná, fazendo divisa com os seguintes municípios: NORTE: Maripá e Nova Santa Rosa; SUL: Santa Tereza do Oeste e São Pedro do Iguaçu; LESTE: Assis Chateaubriand, Tupãssi e Cascavel; e OESTE: Quatro Pontes, Marechal Cândido Rondon e Ouro Verde do Oeste. Com colonização recente, sua efetiva ocupação deu-se nas décadas de 1940 e 1950 (Morais, 2009).

O Arroio Marreco e a Sanga Panambi são afluentes pertencentes a Bacia do Paraná 3, possuem nascentes localizadas em Toledo, município do Oeste Paranaense. Ambos afluentes estão localizados na porção entre Noroeste e Norte da cidade, possuindo confluência ainda na área urbana. Após a confluência, o Arroio segue no sentido leste oeste por 38 km, ultrapassando a parte limítrofe do município, fazendo confluência com o rio São Francisco, que desagua no lago de Itaipu, no município de Marechal Cândido Rondon.

De acordo com Morais (2009), o Arroio Marreco tem sua nascente situada no bairro Gisela, passa pelo bairro Vila industrial e se encontra com a Sanga Panambi no bairro Tocantins. A Sanga Panambi, com cerca de 4,8 Km de extensão, possui sua nascente no Centro da cidade. Ao sair desse bairro, segue em direção Oeste dividindo os bairros Vila industrial e Tocantins, até confluir como Arroio Marreco.

Para monitoramento desses afluentes, inicialmente foram selecionados os pontos amostrais, através de reconhecimento da área, e a locação das coordenadas geográficas (Tabela 1). Através do reconhecimento da área em estudo, foram traçadas semelhanças entre as nascentes.

Tabela 1. Coordenadas dos pontos selecionados no Arroio Marreco e Sanga Panambi, Toledo – PR. A e B - Pontos amostrais da Sanga Panambi; 1, 2 e 3 - Pontos amostrais do Arroio Marreco.

PONTOS AMOSTRAIS	COORDENADAS GEOGRÁFICAS
1	24°42'37.14"S/53°44'10.92"O
2	24°42'22.32"S/53°44'29.75"O
3	24°41'37.86"S/53°45'23.82"O
A	24°43'06.61"S/53°44'51.99"O
B	24°42'30.00"S/53°45'04.51"O

Neste sentido, foi verificado que as duas nascentes estão situadas em áreas urbanas e que possuem canalizações e direcionamento dos cursos d'água. A nascente do Arroio Marreco é canalizada para local de interesse, devido a urbanização do seu entorno, e a nascente da Sanga Panambi canalizada do horto municipal para o lago municipal, sendo a água utilizada para recreação. As condições das nascentes desses afluentes podem ser observadas na figura 1 (A a F). No entanto, vale salientar que, em tempos passados, essa localidade (nascente da sanga Panambi) era um lugar alagadiço (banhado). Contudo, foi feita, pela prefeitura do município, drenagem de toda área e direcionamento da nascente para o interior do horto municipal.

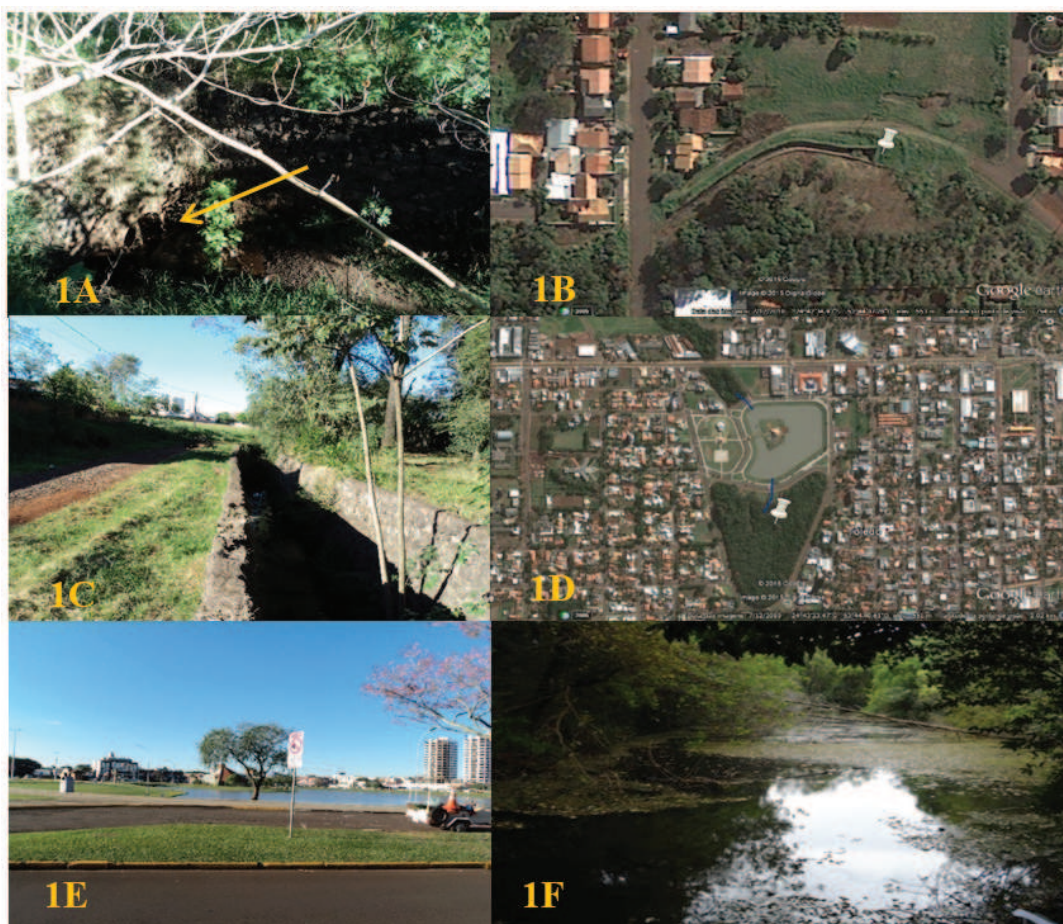


Figura 1. A, B e C. Nascente do Arroio Marreco (1A - Nascente; 1B - Vista superior e canalização da nascente; 1C - Canal que direciona as águas da nascente). D, E e F. Nascente da Sanga Panambi (1D - Vista superior da localização da nascente; 1E - Lago Municipal com uso das águas da nascente; 1F - Nascente da Sanga Panambi).

Pontos Amostrais

Para o monitoramento das nascentes principais do Arroio Marreco e Sanga Panambi, foram escolhidos três pontos amostrais situados no Arroio Marreco e dois da Sanga Panambi, totalizando 5 pontos de amostragem. Cabe salientar que o primeiro ponto de amostragem se situa em cada nascente, sendo os pontos restantes situados ao longo dos cursos hídricos.

A periodicidade das amostragens foi mensal, com período mínimo, entre as coletas, de 20 e máximo de 45 dias. Essa diferença foi estabelecida basicamente devido as chuvas ocorridas durante o período de estudo. Ao total, foram realizadas oito coletas, totalizando 40 amostras ao longo de oito meses. Os pontos de coleta e área de estudo estão representados nas figuras 2 e 3. A figura 3 demonstra as duas microbacias em estudo e suas influências urbanas e rurais.



Figura 2. A - Área urbana do município de Toledo – PR. B - Localização das nascentes e pontos amostrais.

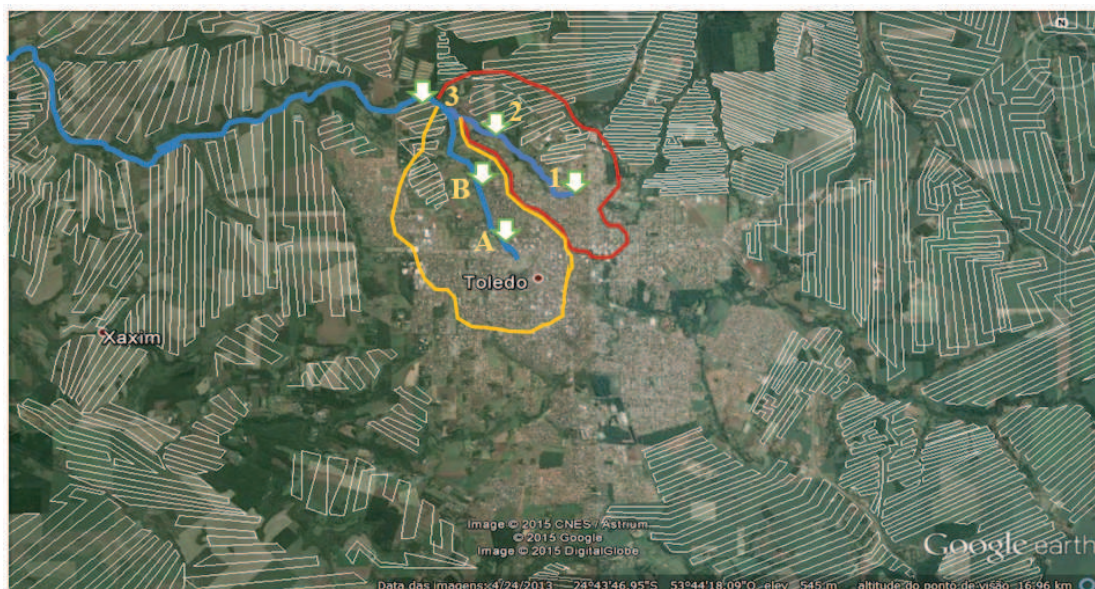


Figura 3. Município de Toledo. Representação das áreas agricultáveis (linhas em branco) existentes no seu entorno e representação dos pontos de coleta; Linha em amarelo – Limite da microbacia da Sanga Panambi; Linha Vermelha – Limite da microbacia do Arroio Marreco.

Parâmetros Físicos e Químicos, e Metais Pesados Avaliados

Com auxílio de um multiparâmetro portátil, da marca Hanna Instruments, foram avaliados a campo os parâmetros: pH, temperatura da água (T), turbidez (Turb), e sólidos totais dissolvidos (SDT). Amostras do afluente foram levadas ao laboratório de análises ambientais da Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUC-PR), Campus Toledo, e acondicionadas em freezer, durante o período de coleta para posterior análise toxicológica.

As análises toxicológicas foram realizadas na Universidade Estadual do Paraná (Unioeste), Campus Marechal Cândido Rondon, que disponibilizou seu laboratório de Química Ambiental e Instrumental, para determinação dos teores de metais (Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb e Cr) por espectrometria de absorção atômica modalidade chama (EAA/Chama) (Welz e Sperling, 1999).

Cabe ainda salientar que os dados obtidos foram confrontados com a Instrução Normativa do CONAMA 357/2005 (Brasil, 2005) para a classe 2 de águas doces, pois a Portaria da Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente – SUREHMA n° 004 de 20 de março de 1991 (Paraná, 1991) enquadra o Arroio Marreco e a Sanga Panambi na Classe 2 de águas doces.

Além disso, os dados obtidos também foram confrontados com dados pluviométricos durante o período de estudo. A precipitação nos meses de amostragem está representada na figura 4.

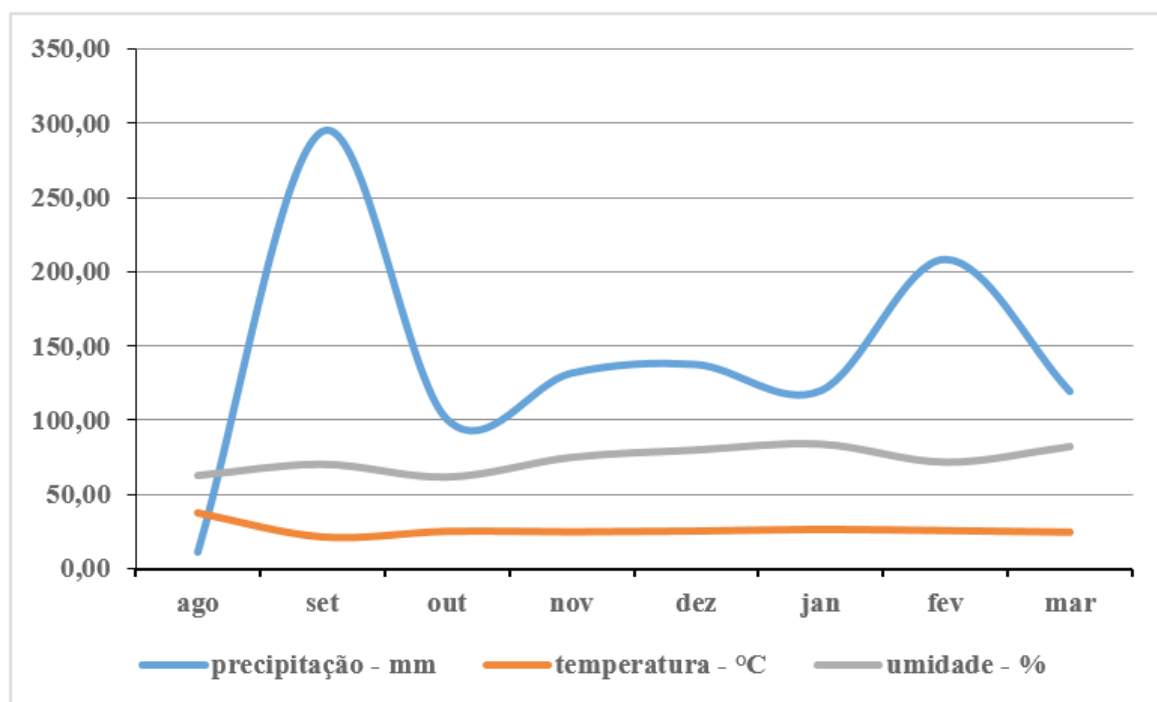


Figura 4. Precipitação mensal, temperatura e umidade nos meses compreendidos entre agosto de 2014 e março de 2015 (Fonte: Sistema Meteorológico do Paraná – SIMEPAR).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros Físicos e Químicos Avaliados

Na tabela 2, estão ilustrados os resultados médios obtidos para os parâmetros físicos e químicos, avaliados nas nascentes urbanas do Arroio Marreco e Sanga Panambi, durante agosto de 2014 e março de 2015, sendo os pontos de 1 a 3 pertencentes ao Arroio Marreco, os pontos de A e B, a Sanga Panambi e os pontos 1 e A os mais próximos a nascente, como descrito na figura 2B.

Tabela 2. Médias dos parâmetros físico-químicos dos pontos amostrais do Arroio Marreco e Sanga Panambi durante o período de estudo.

Ponto de amostragem	Temp. da água (°C)	pH	Turb (UNT)	SDT (mg L ⁻¹)
1	21,2	6,7	60,9	65,6
2	20,8	6,8	102,6	75,9
3	20,9	6,8	148,0	74,0
A	20,7	6,8	49,0	44,8
B	20,7	6,8	30,4	47,1

Dentre os parâmetros físicos e químicos analisados, o pH apresentou médias próximas para todos os pontos, entre 6,7 e 6,8, os córregos apresentaram altos valores para a turbidez (Turb), e valores médios de SDT entre 44,8 e 75,9. Valores inferiores a 500 mg L⁻¹ para esse parâmetro são considerados em normalidade pela IN CONAMA 357/2005 (Brasil, 2005).

Um dos parâmetros mais importantes da qualidade da água, de acordo com Ward *et al.* (2013), é a

temperatura, pois ela influencia as taxas e os processos biogeoquímicos e controla o consumo de nutrientes. A IN CONAMA 430/2011 (Brasil, 2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, determina que não pode ocorrer lançamento de efluentes com temperatura superior a 40° C no corpo hídrico, sem ainda que ocorra variação maior do que 3° C na zona de mistura, a fim de não impactar no afluente.

Isto ocorre porque a temperatura afeta uma série de fatores biológicos e químicos no corpo hídrico receptor, tais como solubilidade de substâncias, gases, organismos e microrganismos, entre outros.

Valores semelhantes para a temperatura, durante o período de estudo, foram encontrados em uma mesma coleta para todos os pontos. Esse fato pode estar intrinsecamente ligado com a localização dos pontos de coleta, a ausência de espessa mata ciliar e a temperatura média do ar. A Cetesb (2009) explica que variações de temperatura são parte do regime climático normal e corpos de água naturais apresentam variações diurnas, e a temperatura superficial é influenciada por fatores tais como período do dia e taxa de fluxo e profundidade. A elevação da temperatura em um corpo d'água geralmente é provocada por despejos industriais (Cetesb, 2009).

Portanto, apesar de serem duas nascentes, elas são relativamente próximas uma da outra (2 km em linha reta), e a temperatura do ar (clima) interfere diretamente na temperatura da água, a mata ciliar funciona como um isolante térmico que possibilita com que as trocas de calor sejam gradativas e não bruscas. Como todas as coletas foram feitas com intervalo curto de tempo uma da outra, não ocorreu tempo o suficiente para variações significativas influenciadas pelo incremento da temperatura do ar na água, resultando em temperaturas muito próximas nas duas nascentes e pontos estudados.

Segundo a IN CONAMA 357/2005, o pH deve se manter entre 6,0 e 9,0, sendo que, nas amostras avaliadas, o pH variou entre 6,2 e 7,2, mantendo médias por ponto de coleta entre 6,7 e 6,8, atendendo a legislação vigente. Daneluz e Tessaro (2015) encontraram uma maior variação para valores de pH, no estudo de 45 nascentes no sudoeste do Paraná, com valores entre 6,1 e 8,3, ainda assim, atendendo aos padrões da legislação. No entanto, os autores ressaltam que a maioria das bactérias no meio aquático se desenvolve melhor com o pH entre 6,5 e 7,5 (pH ótimo). Vale ressaltar que grandes variações de pH prejudicam o equilíbrio químico e biológico dos recursos hídricos (Marmotel e Rodriguez, 2015).

Altas médias foram encontradas para a turbidez durante o período de monitoramento. As médias dos pontos 2 e 3 do Arroio Marreco ultrapassaram o máximo recomendado, para esse parâmetro, pela CONAMA 357/2005, sendo que o maior valor isolado observado alcançou razão de 5,09 em relação aos 100 UNT permitidos.

Valores elevados de turbidez foram também encontrados por Alves *et al.* (2011). Esses autores encontraram razão de 9 vezes em relação ao permitido, e associaram menores valores do parâmetro a maiores índices de pluviosidade e consequente diluição. Para Daneluz e Tessaro (2015), duas das 45 nascentes estudadas ficaram fora do padrão recomendado, esses autores alertam para o fato de altos valores de turbidez estarem associados à presença de patógenos.

No entanto, de acordo com Zanette *et al.* (2007), em Toledo - PR, ocorre a predominância de Latossolos com textura argilosa. Barbosa (2015) frisa que solos argilosos podem causar altos valores de turbidez

em águas superficiais, pois neles, conforme com Bernál (2013), vários compostos do solo podem diluir-se facilmente no meio líquido.

As médias de SDT encontradas se mostraram maiores em meses com menores índices de pluviosidade (figura 4). Contudo, estiveram de acordo com o exigido pela legislação vigente. A resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005) estabelece os limites para concentração de SDT em 500 mg L^{-1} .

Resultados semelhantes foram encontrados por Alves *et al.* (2011) no rio Arari, na Ilha do Marajó (Norte do Brasil), e Moreira (2008). No estudo de caso do Arroio Dilúvio, em Porto Alegre – RS, os resultados encontrados por esses autores demonstraram independência em relação a localização geográfica dos afluentes e de sazonalidades com a concentração de STD. Em geral, a concentração de sólidos totais dissolvidos diminui nos meses mais chuvosos, fato associado ao efeito da diluição de água de chuva (Christofletti, 2015).

Concentração de Metais em Águas

Os metais estudados apontaram idiosincrasia espacial e temporal conforme a avaliação realizada. É observável que alguns elementos tiveram comportamento distinto conforme o passar dos meses de coleta, apresentando variações acentuadas e quedas bruscas nos níveis de concentração, tais como os metais Cd, Pb e Cr. Isso possivelmente indica relação às fontes difusas de poluição. Em contrapartida, outros elementos químicos avaliados mantiveram-se em concentrações mais altas em determinados pontos, indicando fontes pontuais de contaminação.

Novamente, com relação aos metais Pb, Cd e Cr, não houve demonstração de relação com os diferentes períodos estudados, não houve relação da concentração dos elementos com a pluviosidade mensal ou com os outros parâmetros em análise, exceto pelo fato de tanto parâmetros físicos e químicos quanto o Cd e o Pb terem ultrapassado os limites permissíveis, previstos na Conama 357/2005, que é de $0,001$ e $0,010 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente (Brasil, 2005), relação que pode ser observada na tabela 1.

As concentrações médias dos metais analisados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn), nos pontos amostrados no Arroio Marreco e Sanga Panambi, juntamente com os valores máximos permissíveis, estão descritos na tabela 3.

Tabela 3. Média das concentrações de metais avaliados nos pontos de amostragem e limite estabelecido pela legislação vigente CONAMA 357 (Brasil, 2005).

Ponto Amostrado	Metais avaliados (mg L^{-1})						
	Cu	Zn	Fe	Mn	Cd	Pb	Cr
1	0,000	0,006	0,100	0,027	0,004	0,005	0,002
2	0,000	0,011	0,103	0,037	0,004	0,002	0,000
3	0,000	0,002	0,117	0,030	0,004	0,011	0,000
A	0,000	0,009	0,119	0,022	0,002	0,011	0,000
B	0,000	0,002	0,089	0,027	0,000	0,000	0,000
Limite Conama 357/2005	0,009	0,180	0,300	0,100	0,001	0,010	0,050

Quando avaliado isoladamente, o elemento Cd foi o metal tóxico que superou o maior número de vezes o valor máximo permitido, totalizando nove infrações, com valores até 20 vezes acima do valor máximo permitido. Nesse referido caso, o elemento Cd atingiu médias de até 3,7 vezes acima do permitido pela CONAMA 357 (Tabela 3 e Figura 5), totalizando, em média, quando avaliado por ponto de amostragem, quatro infrações do limite estabelecido (Brasil, 2005).

Concentrações muito semelhantes de Cd foram encontrados por Alves *et al.* (2012), no córrego Monte Alegre e afluentes no município de Ribeirão Preto – SP. Os autores encontraram média de 0,003 mg L⁻¹ do elemento no período chuvoso. Os mesmos autores ressaltam a gravidade de concentrações muito superiores às máximas permitidas, consideradas neurotóxicas, capazes de induzir disfunções neurais ou causar lesões no sistema nervoso central ou periférico dos organismos aquáticos, por meio da bioacumulação do metal nesses tecidos vivos.

Quando analisadas as médias dos teores de Pb das amostragens realizadas, os valores obtidos ultrapassaram em duas vezes o valor máximo recomendado, de 0,01 mg L⁻¹ (Brasil, 2005), (Tabela 1 e Figura 5). Esta é uma situação alarmante, pois o Pb é classificado como metal tóxico e perigoso, mesmo em pequenas concentrações no ambiente (Rodríguez, 2012). O Pb acumula-se nos tecidos vivos, podendo alcançar concentrações muito mais elevadas se comparadas a sua concentração em meio líquido. Vale ressaltar que, para os organismos vivos, o Pb não apresenta nenhuma função metabólica conhecida (Pereira, 2004; Rodríguez, 2012).

Valores elevados do metal foram também encontrados na avaliação dos metais pesados no Lago de Sobradinho – BA, por Menezes *et al.* (2012). Os autores explicam que o intenso uso de fertilizantes fosfatados contaminados por Pb pode ser uma das fontes de difusão desse metal na água, o que explicaria o excesso de Pb nesses afluentes.

Toledo é um município com intensa atividade agrícola e, embora as nascentes estudadas sejam urbanas, o município é cercado por áreas com uso estritamente agrícolas (Figura 3), podendo ocorrer, portanto, o carreamento de partículas, para os afluentes, contendo fertilizantes fosfatados contaminados com Pb ou outras fontes fertilizantes contaminadas (Freitas *et al.*, 2009; Gonçalves Jr *et al.*, 2014). Sendo essa uma das possíveis explicações para a elevação dos níveis deste metal nesses corpos hídricos, diversos autores, tais como Hatfield (1993), Hatfield *et al.* (1995) e Sperling (1996), evidenciam que a poluição oriunda da atividade agrícola é considerada do tipo difusa, de difícil identificação, monitoramento e, conseqüentemente, de difícil controle e remediação.

Os metais pesados incorporados por insumos agrícolas se acumulam principalmente na camada superficial do solo, o que os torna potencialmente disponíveis à absorção pelas plantas, situação que se agrava quando a quantidade de metal acumulada excede a capacidade de retenção do solo, tornando-os facilmente lixiviáveis ou percoláveis (Stigliani, 1988).

Um outro motivo para altos valores da concentração de Pb refere-se a presença do elemento, em concentrações consideráveis, no meio urbano, e sua conseqüente lixiviação para os córregos estudados (Repula *et al.*, 2012). No entanto, a concentração de Pb não demonstrou relação com a precipitação pluviométrica durante o período de estudo.

Teores elevados de Cd e Pb podem ainda estar diretamente relacionados ao pH. As altas concentrações desses metais nas águas do Arroio Marreco e Sanga Panambi podem também ser explicadas pela predominância de formas solúveis desses elementos na água, como representado na figura 6.

Além do Cd e Pb, o único elemento que apresentou superação de valor estabelecido pela legislação foi o Fe. Analisando individualmente cada amostragem, ocorreu uma superação do valor máximo permitido. No entanto, todas as médias por ponto mantiveram-se abaixo do limite estabelecido para águas de classe 1 que é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (Brasil, 2005).

Filho *et al.* (2012), no sudoeste de Paraná, encontraram na microbacia hidrográfica do Rio Santa Rosa, município de Francisco Beltrão, valores para concentrações de Fe acima do permitido pela CONAMA 357 (Brasil, 2005). O autor explica que, devido à intemperização, solos originários de regiões tropicais (caso do Oeste Paranaense) possuem alta concentração de Fe, principalmente na forma de óxidos de Fe.

O Fe é um dos constituintes essenciais do solo. Altos teores desse elemento estão associados aos fenômenos de erosão e lixiviação (Cetesb, 2009). A Cetesb (2015) explica que a concentração de Fe aumenta nas águas conforme as precipitações, pois elas geram, além do arraste de solos, erosão das margens, ocasionando um carregamento de partículas para o leito do rio, explicando a presença dele na água.

Além do mais, esse metal é o segundo mais comum na crosta terrestre, podendo ocorrer sob diversas formas químicas, e, frequentemente, aparece associado ao Mn (Schimith e Freitas, 2003). Portanto, boa parte das concentrações de Fe e Mn em águas da nossa região se deve à composição do solo, rico em óxidos de Fe e Mn.

Curiosamente, Fe, Mn e Zn apresentaram teores não tão expressivos em setembro, mês que apresentou maiores precipitações pluviométricas. Esse fato se deu devido a coleta ter sido feita no início do referido mês e as precipitações terem ocorrido após a coleta do afluente. Para o Mn e o Fe, parece que há uma tendência de terem um aumento da concentração nos períodos de maior precipitação. Esta observação pode ser reforçada pelo fato de que os solos da região são em maior parte argilosos com altas concentrações de Fe e Mn (Schneider *et al.*, 2009).

Assim como o Fe, e diferentemente do Cd e Pb, que apresentaram juntos seis médias acima do valor máximo permitido, ao observarmos as médias referente a 8 amostragens nas concentrações dos elementos Cu, Cr, Fe, Mn e Zn, não se observa desrespeito aos limites estabelecidos pela Conama 357, de respectivamente 0,009; 0,05; 0,3; 0,1 e $0,18 \text{ mg L}^{-1}$, para classe 2 (Brasil, 2005). Sendo que neste estudo não foram encontrados teores de Cu em nenhuma das amostras coletadas.

O Cu, apesar de ser considerado um micronutriente essencial para várias funções biológicas (Torres, 2009), quando presente em concentrações elevadas, pode apresentar efeitos tóxicos.

Ladeira *et al.* (2014) salientam que a toxicidade, a biodisponibilidade e a mobilidade do Cu, em águas naturais, são afetadas mais pela especiação química do que pelo seu teor. Sendo que, segundo o referido autor, o Cu é facilmente precipitado, ou permanece junto ao sedimento por adsorção aos floculados e substâncias húmicas.

O Cu associa-se às frações silicáticas das argilas quando a matéria orgânica está presente no meio em baixas concentrações, com abundância de matéria orgânica, e aos sulfetos e à própria matéria orgânica. Devido a essa adsorção, formam-se moléculas mais pesadas, causando a precipitação para os sedimentos

(Garlipp, 2006). É possível associar, portanto, esse comportamento à baixa concentração e/ou ausência de Cu em água. No caso deste estudo, não foram encontrados teores de Cu em nenhum dos pontos de coleta.

Quando observamos as médias dos teores de metais (Figura 5), verifica-se que sete médias ultrapassam os limites permitidos pela CONAMA 357 para águas da classe 2 (Brasil, 2005), sendo ainda todas as médias pertencentes a valores de Cd e Pb, tendo a razão máxima de 6 vezes para o Cd e 2,2 para o Pb, em relação aos teores permitidos pela legislação.

É possível perceber, na Figura 5, de forma nítida, o comportamento mensal dos elementos em estudo, sendo que Fe, Mn e Zn, por exemplo, apresentaram teores mais elevados no mês de janeiro, mês que apresentou altos índices de pluviosidade. Não foram encontrados teores de Cu nas amostras analisadas.

Outro fator importante a ser observado é a influência do pH, no que diz respeito aos teores de metais nas águas, pois ele exerce grande influência sobre as concentrações dos metais em água, que podem retratar, dependendo da faixa de valores, formas iônicas ou formas mais complexas (Figura 6), precipitando e constituindo o leito do rio.

Nesse sentido, o pH terá grande influência no destino dos metais pesados na coluna d'água. Para cátions metálicos, a concentração na forma dissolvida decresce com o aumento do pH, já que as formas precipitadas e dissolvidas são favorecidas em faixas de pH mais básicos (Guilherme *et al.*, 2002; Soares, 2006). Alguns elementos dependentes do pH, como Zn(II), Pb(II), Cd(II), tendem a diminuir sua concentração residual com aumento do pH (Soares, 2006).

O Cr, por exemplo, foi encontrado apenas no ponto 1, todos os outros pontos de amostragem demonstraram ausência desse elemento, obtendo média abaixo do valor máximo permitido. Baixas concentrações foram encontradas também por Souza *et al.* (2014), no Canal São Francisco, que, apesar de receber grande contribuição das águas do Rio Paraíba do Sul (com altos valores de cromo encontrados pelos autores), apresentou um valor baixo para o Cr. Os autores associaram a baixa concentração ao processo de simples diluição, retirada de cromo por macrófitas aquáticas e modificação das características físicas e químicas das águas, pelos reservatórios a montante do Canal de São Francisco.

De forma inversa, Bertolo *et al.* (2009) encontraram na **água** subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia - SP altas concentrações de Cr total (fato comum naquela região), e explicou que a concentração e a mobilidade do cromo nas águas estão diretamente relacionadas com a especiação, que é controlada pelas características químicas e físicas da água, mas principalmente pelas condições de pH.

Comumente, o Cr ocorre em minerais na forma trivalente, formando óxidos e hidróxidos insolúveis, o que explica a pouca frequência com que é detectado nas análises químicas de água (Bertolo *et al.*, 2009). Portanto, considerando que os valores de pH, no presente estudo, mantiveram-se numa faixa entre 6,2 e 7,2 (médias entre 6,7 e 6,8), a ausência de Cr nas águas, de setembro de 2014 até março de 2015, pode ser explicada por provável predominância de formas insolúveis desse elemento na água relacionado aos índices de pH. Essa relação de especiação química é facilmente observável na figura 6, que mostra, de igual forma, a especiação teórica do Cd, Pb e Cr em função do pH em meio aquoso.

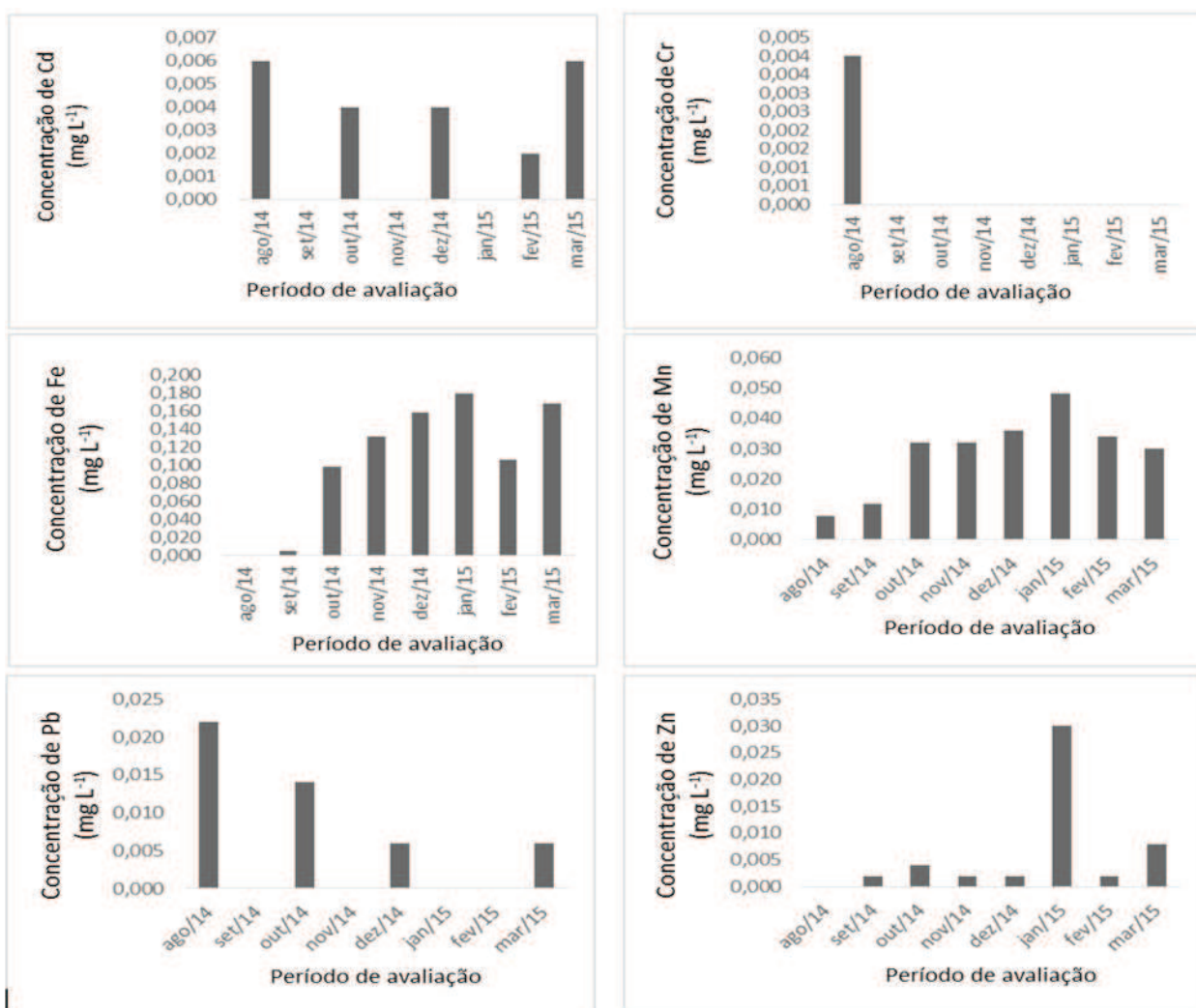


Figura 5. Média mensal (por coleta), das concentrações de metais avaliadas.

Observa-se, na Figura 6, que, para faixas de pH superiores a 7,0, ocorre predominância de hidróxidos de Cd, e, para faixas de pH abaixo desse valor, ocorre predominância do cátion Cd(II). Com relação ao metal tóxico Pb, em faixas de pH superiores a 5,1, outras formas tornam-se predominantes, tais como complexos na forma $Pb(OH)_2$. Já para o metal tóxico Cr, em pH mais ácido, predominam formas solúveis como Cr(III) e hidróxidos, como o $Cr_3(OH)_4^{5+}$ e o $Cr_2(OH)_2^{4+}$, enquanto que, em faixas mais alcalinas, predominam óxidos como o Cr_2O_3 , insolúveis ou pouco solúveis.

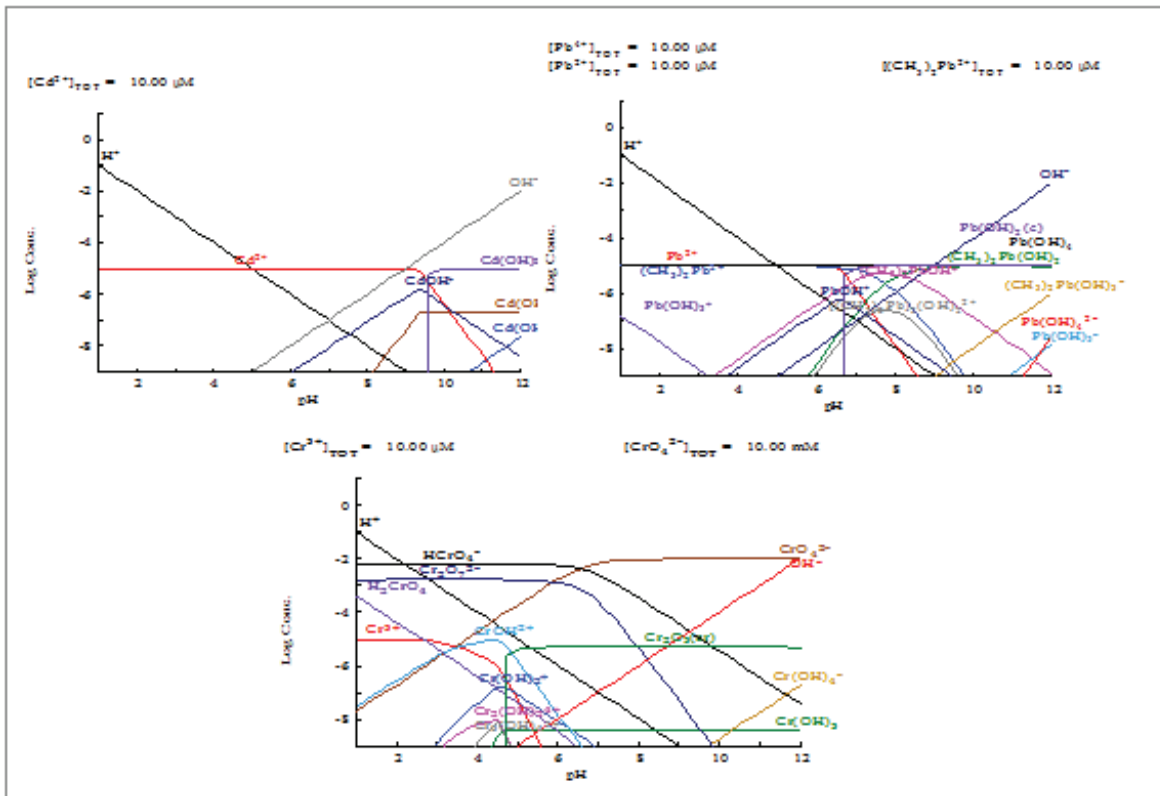


Figura 6. Especificação teórica para Cr, Cd e Pb em função do pH conforme Software Hydra/Medusa.

Tais comparações são preocupantes, pois sugerem que boa parte dos metais tóxicos precipita em formas complexas para os sedimentos, podendo, dessa forma, entrar na cadeia trófica, pois tais sedimentos são o habitat de muitos organismos e microrganismos aquáticos, podendo ocasionar bioacumulação e biomagnificação, conforme ilustra a figura 7.

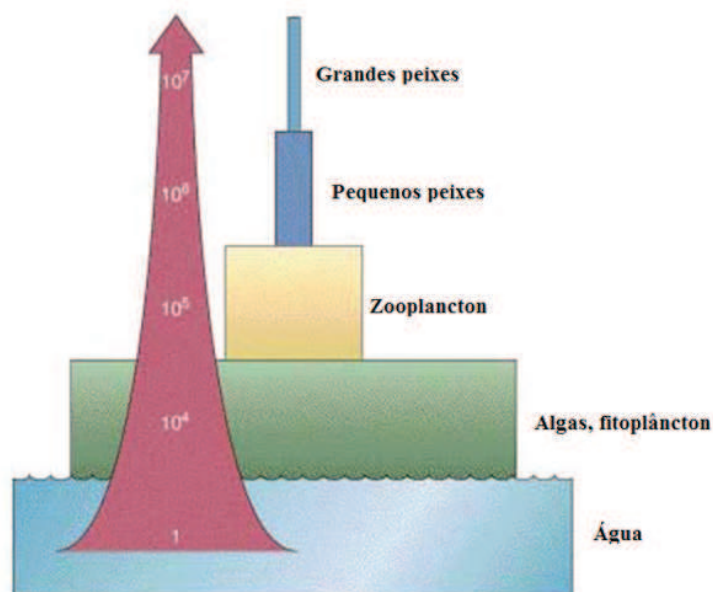


Figura 7. Bioacumulação e biomagnificação de poluentes na cadeia trófica (valores meramente ilustrativos).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos levam a concluir que os corpos hídricos avaliados, Arroio Marreco e sanga Panambi, vêm sofrendo impactos principalmente no que tange ao acúmulo de metais tóxicos, como Cd e Pb, oriundos possivelmente das atividades agrícolas, tais como o uso de fertilizantes contaminados e agro-químicos que contenham tais elementos em sua composição.

Além disso, ao correlacionar os valores de pH obtidos com os teores de metais em água, observa-se que é grande a possibilidade de que a maior parte dos metais tóxicos, como Cd, Pb e Cr ali presentes, tenham complexado e precipitado para os sedimentos, onde são possivelmente inseridos na cadeia trófica pelos organismos e microrganismos que ali habitam, ou seja, causando um problema ambiental de ordem maior.

A qualidade das águas nesses afluentes está em desacordo com o recomendado pela Conama 357/2005, sendo afetada diretamente pelas atividades antrópicas realizadas em seu entorno, principalmente no que diz respeito aos teores de Cd e Pb e a Turbidez, pois tais parâmetros se apresentaram acima dos máximos estabelecidos pela legislação vigente para águas doces de Classe II.

REFERÊNCIAS

- ALVES et al. 2011. Qualidade das águas superficiais e avaliação do estado trófico do Rio Arari (Ilha de Marajó, norte do Brasil). *Acta Amazônica*, 42(1):115-124.
- BARBOSA, L. P. J. L. 2015. **Avaliação da toxicidade de cianobactérias na água e da presença de microcistinas nos tecidos de peixes de viveiros em Macapá**. Tese (Mestrado em Ciências da Saúde) - Universidade Federal do Amapá, 111p.
- BERNÁL, F. H. 2013. **Determinação de parâmetros para avaliação para estabilidade de Taludes marginais em beira de rio**. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, 109p.
- BERTOLO, R. A.; MARCOLAN, L. N. O.; BEUROTTE, C. L. M. 2009. Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Revista do instituto de Geociências*, 9(2):47-62.
- BRASIL. 2005. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 02 jul. 2016.
- BRASIL. 2011. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 02 jul. 2016.
- CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2015. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2014. Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/agua-doce-parte1-corrigido.pdf>>. Acesso em: 04 jul. 2016.
- _____. 2009. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2009. Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em: 04 jul. 2016.
- CHRISTOFOLETTI, S. R.; CONCEIÇÃO, F. T.; SPATTI Jr. E, P. 2015. Relações hidroquímicas aplicadas à avaliação da qualidade da água na bacia do córrego Ibitinga, Rio Claro (SP). *Geociências*, 34(2):224-237.
- DANELUZ, D.; TESSARO, D. 2015. Padrão físico-químico e microbiológico da água de nascentes e poços rasos de propriedades rurais da região sudoeste do Paraná. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/aib/v82/1808-1657-aib-1808-1657000072013.pdf>>. Acesso em: 18 jul. 2016.

- DREW, D. 1986. **Processos interativos homem-meio ambiente**. São Paulo: Difel, 224p.
- EMMETT, B. A. et al. 1994. The impact of a riparian wetland on streamwater quality in a recently afforested upland catchment. **Journal of Hydrology**, **162**(3):337-353.
- FILHO, P. C. O.; DUTRA, A. M.; CERUTI, F. C. 2012. Qualidade das águas superficiais e o uso da terra: estudo de caso pontual em bacia hidrográfica do oeste do Paraná. **Floresta e Ambiente**, **19**(1):32-43.
- FREITAS, E. V. S. et al. 2009. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, **33**(6):1899-1907.
- GARLIPP, A. B.; 2006. **Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do Rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto**. Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 110p.
- GONÇALVES Jr., A. C. et al. 2014. Heavy metal contamination in brazilian agricultural soils due to application of fertilizers. *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*, **1**(1):105-135.
- LADEIRA, A. C. Q. et al. 2014. Especificação química e sua importância nos processos de extração mineral e de remediação ambiental. **Química Nova na Escola**, **8**(1):18-23.
- MARMOTEL, C. V. F.; RODRIGUEZ, V. A. 2015. Parâmetros indicativos para qualidade da água em nascentes com diferentes coberturas de terra e conservação da vegetação ciliar. **Floresta e Ambiente**, **22**(2):171-181.
- MENEZES, F. J. S. 2014. **Teores de metais pesados na região do entorno do Lago de Sobradinho- BA**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, 60p.
- MORAIS, C. D. 2009. O professor pde e os desafios da escola pública paranaense 2009. A produção social do espaço urbano: Estudo do bairro jardim Coopagro em Toledo/Paraná. Disponível em: <http://www.diaadiaeducacao.pr.gov.br/portals/cadernos/pdebusca/producoes_pde/2009_unioeste_geografia_md_cleunice_dias_de_morais.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2016.
- PARANÁ. 1991. Superintendência de Recursos Hídricos. Portaria Suhema nº 004 de 21 de março de 1991. Disponível em: <<http://www.recursoshidricos.pr.gov.br/arquivos/File/enquadramento-b-pirapo.pdf>>. Acesso em: 03 jul. 2016.
- RAHMAN, M. A.; HASEGAWA, H.; LIM P. R. 2012. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. **Environmental Research**, **116**(1):118-135.
- REPULA, C. M. M. et al. 2012. Biomonitoramento de Cr e Pb em peixes de água doce. **Química Nova**, **35**(5):905-909.
- ROCHA, C. et al. 2013. Metais poluentes em sedimentos fluviais de cursos d'água sob influência de pecuária leiteira no estado de Goiás, Brasil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, **18**(4):267-278.
- RODRIGUES, S. M. 2012. **Determinação dos teores de metais-traço: Cobre, Chumbo e Zinco nos sedimentos superficiais de uma bacia de pequeno porte do cerrado piauiense**. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) - Universidade Federal do Piauí, 56p.
- SCHNEIDER, R. M. et al. 2009. Determinação de metais pesados em águas superficiais da bacia do ribeirão Maringá, Maringá – PR. In: XVIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 2009. p. 1-14.
- SCHONS, D. C. et al. 2014. Monitoramento da qualidade das águas do rio do Ouro, em Ouro Verde do Oeste- PR: análises toxicológicas. **Revista Agrogeoambiental**, **2**(1):11-18.
- SOARES, C. R. A. 2006. **Concentrações de metais pesados em sedimento, águas e macrófitas aquáticas em duas represas de viçosa, MG**. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 206p.
- SOUZA, M. D. C. et al. 2014. Fracionamento de cromo em águas superficiais por ultrafiltração tangencial. **Geochimica Brasiliensis**, **28**(1):2-12.
- SPERLING, V. M. 1996. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: Desa, 243p.

- STIGLIANI, W. M. 1988. Changes in valued “capacities” of soils and sediments as indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. **Environmental Monitoring Assessment**, 10(3):245-307.
- TORRES, R. F. 2009. **Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura**. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará, 134p.
- WARD, N. D. et al. 2013. Degradation of terrestrially derived macromolecules in the Amazon river. **Nature Geoscience**, 6(6):500-533.
- WELZ, B.; SPERLING, M. 1999. **Atomic absorption spectrometry**. 3. ed. Weinheim: Wiley - vch, 965p.
- ZANETTE, S. V. et al. 2007. Análise espacial da umidade do solo cultivado com soja sob dois sistemas de manejo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 11(3):239-247.