

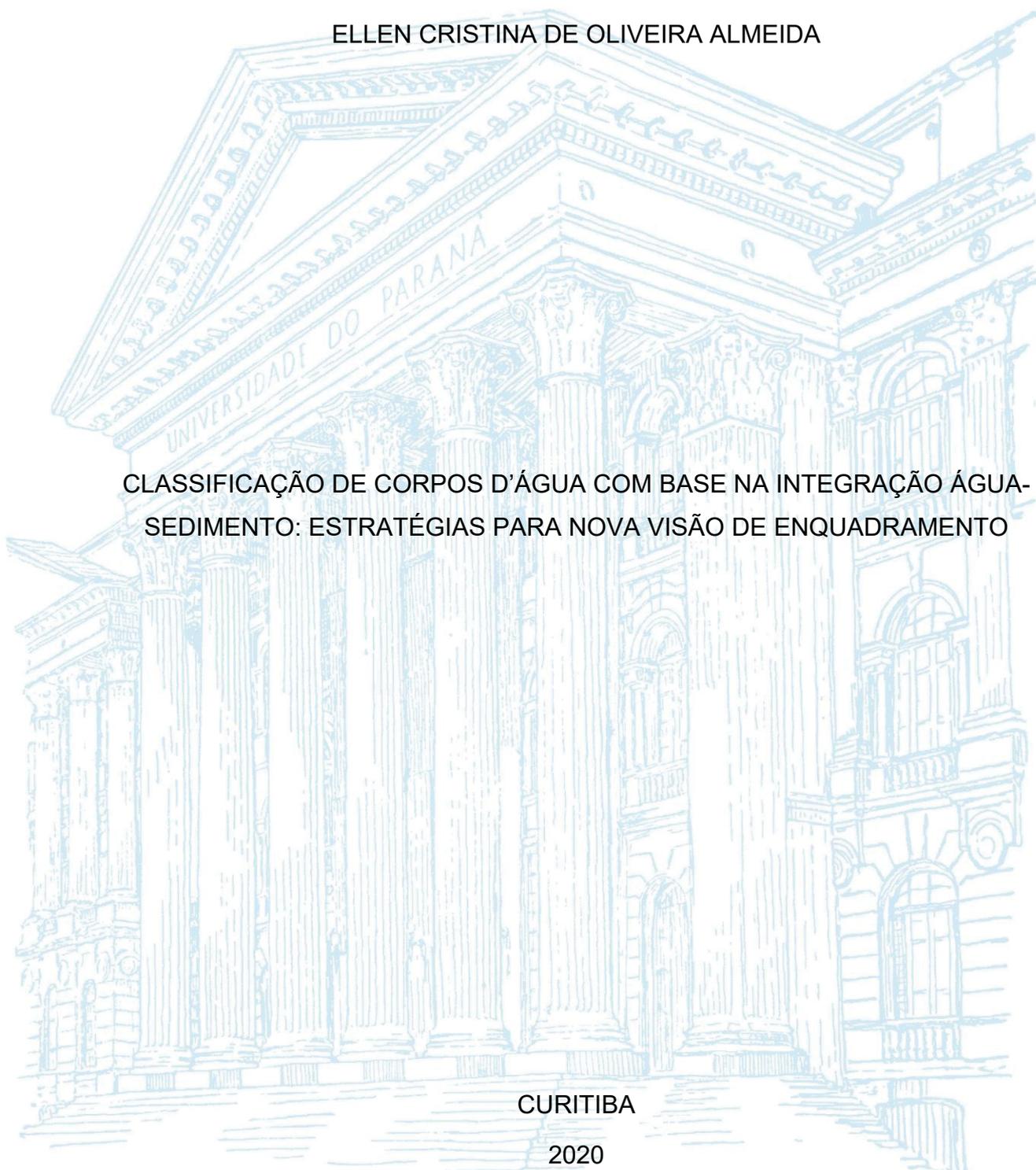
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELLEN CRISTINA DE OLIVEIRA ALMEIDA

CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA COM BASE NA INTEGRAÇÃO ÁGUA-  
SEDIMENTO: ESTRATÉGIAS PARA NOVA VISÃO DE ENQUADRAMENTO

CURITIBA

2020



ELLEN CRISTINA DE OLIVEIRA ALMEIDA

CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA COM BASE NA INTEGRAÇÃO ÁGUA-  
SEDIMENTO: ESTRATÉGIAS PARA NOVA VISÃO DE ENQUADRAMENTO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Cristovão V. S. Fernandes  
Coorientadora: Prof. Dra. Heloise G. Knapik

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A447c

Almeida, Ellen Cristina de Oliveira

Classificação de corpos d'água com base na integração água-sedimento: estratégias para nova visão de enquadramento [recurso eletrônico] / Ellen Cristina de Oliveira Almeida. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2020.

Orientador: Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes.

Coorientadora: Heloise Garcia Knapik.

1. Sedimentos fluviais. 2. Água - Qualidade. 3. bacias hidrográficas.

I. Universidade Federal do Paraná. II. Fernandes, Cristovão Vicente Scapulatempo.

III. Knapik, Heloise Garcia. IV. Título.

CDD: 551.353

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

## TERMO DE APROVAÇÃO

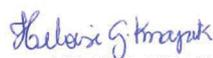
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ELLEN CRISTINA DE OLIVEIRA ALMEIDA**, intitulada: **CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA COM BASE NA INTEGRAÇÃO ÁGUA- SEDIMENTO: ESTRATÉGIAS PARA NOVA VISÃO DE ENQUADRAMENTO**, sob orientação do Prof. Dr. CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de Mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 28 de Fevereiro de 2020.



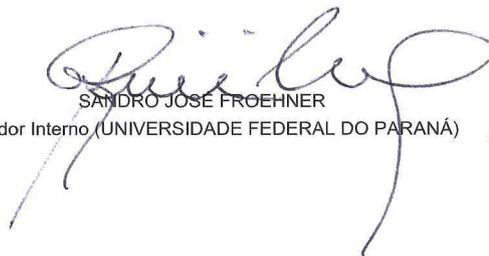
CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES  
Presidente da Banca Examinadora



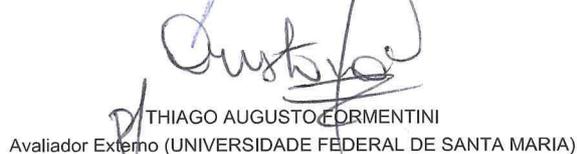
HELOÍSE GARCIA KNAPIK  
Coorientador - Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



TOBIAS BERNWARD BLENINGER  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



SANDRO JOSÉ FROEHNER  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



THIAGO AUGUSTO FORMENTINI  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA)

participou via skype

*Aos meus antepassados, com  
toda admiração e gratidão.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço a Deus pelo dom da vida.*

*À minha mãe, Maria Helena, e meu pai, Valdomiro, por todo esforço, carinho, apoio e compreensão em todas as fases da minha vida... sem vocês eu não seria nada. Minha eterna gratidão e amor a vocês!*

*Aos meus irmãos, Guilherme e Heitor, que mesmo de longe sempre alegraram minha vida, me inspiraram e foram grandes incentivadores.*

*À minha vó Candida por todo amor... sei que torces por mim aí do céu.*

*Ao amor da minha vida, André, por ser sempre minha fonte de calma e segurança. Obrigada por sempre me dizer que vai ficar tudo bem... no final sempre fica tudo bem mesmo! Obrigada por toda paciência, compreensão, carinho, cuidado, e acima de tudo, por todo amor. Obrigada por ser exatamente quem você é.*

*Ao meu orientador Cristovão, por estar comigo em toda essa jornada acadêmica e não acadêmica desde a época da iniciação científica. Muito obrigada pela oportunidade, pela amizade, pelo apoio que ultrapassou as barreiras orientador/orientanda, pelas risadas, pelas filosofadas, pelos cafés, puxões de orelha...por toda essa caminhada de 5 anos!*

*À minha coorientadora Heloise por ser sempre tão querida e prestativa. Vocês formam uma dupla incrível... foi uma honra ser orientanda de vocês!*

*À todos os meus familiares, em especial as minhas tias, Lola e Regina, e aos meus padrinhos, Fáfa e Marcelo, que sempre me ajudaram e torceram por mim quando deixei São Paulo.*

*À minha amiga Mayara por desde o ensino médio estar presente em todas as fases da minha vida, as boas e as não tão boas, me fazendo rir e enxergar o meu máximo.*

*À todos da família 127 por terem cruzado meu caminho e fazerem da minha experiência em Atlanta especial e divertida!*

*À Lu e a Carol por todos os ensinamentos, descobertas e pela oportunidade de aprender com vocês no laboratório!*

*À Pati Dall'Agnol por todo suporte e apoio moral com o sedimento.*

*À Jhenyfer e à Mariana, por todo apoio no laboratório e pela oportunidade de orientá-las como alunas de iniciação científica.*

*À todos os professores do PPGERHA pelos ensinamentos acrescentados ao longo do mestrado.*

*À todos que participaram e ajudaram nas coletas do projeto INTEGRRA em especial, nas coletas de sedimento...sei que não é tarefa fácil!*

*À todos os integrantes do projeto INTEGRRA pelas contribuições, conversas, cafezinhos e experiências ao longo desses 5 anos!*

*À todos os amigos e amigas que fiz ao longo dessa caminhada tornaram minha vida de mestranda mais leve e colorida, em especial as meninas da sala 01: Nani, Lari, Pati, Sabrina e Carolzinha...vocês são incríveis e o mundo precisa de pessoas, pesquisadoras e mulheres como vocês!*

*À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.*

*À todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para que essa pesquisa fosse construída.*

*À todos que torceram por mim!*

*Muito obrigada!*

*"Eu te digo o que a liberdade significa para mim: não ter medo."*

*— Nina Simone*

## RESUMO

O conhecimento sobre as variáveis ambientais e o efeito da ação antrópica sobre os recursos naturais são fatores importantes no processo de tomada de decisão em gestão de recursos hídricos. Esse trabalho visa apresentar uma classificação para rios urbanos a partir da integração das análises realizadas no sedimento e na coluna d'água a fim de subsidiar potenciais alterações para regras de enquadramento de corpos d'água. O planejamento experimental fundamenta-se em plano de monitoramento trimestral (fevereiro, maio e agosto) em cinco pontos de monitoramento na bacia do Alto Iguaçu, na região de Curitiba e Região Metropolitana, nos rios Barigui e Iguaçu. Nas análises de sedimento foram quantificados os seguintes parâmetros: percentual de matéria orgânica (% MO) e carbono orgânico total (COT), fósforo total (PT), fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI), fósforo inorgânico apatítico (PIA), fósforo inorgânico não apatítico (PINA), nitrogênio total (NT) e metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ca, Fe, Mg, K, Mn e As). Para água analisou-se PT, NT, COD e metais. Ao final, criou-se uma nova ferramenta de integração que representa a condição do rio baseada nas análises água - sedimento, visando à manutenção da qualidade dos recursos hídricos, e o auxílio aos gestores na tomada de decisões no âmbito da gestão de recursos hídricos.

Palavras-chave: Sedimento. Qualidade da água. Classificação.

## **ABSTRACT**

Knowledge about environmental variables and the effect of anthropic action on natural resources are important factors in the decision-making process in the management of water resources. This work aims to present a classification for urban rivers based on the integration of the analyzes carried out on the sediment and the water column in order to subsidize potential changes to rules for framing water bodies. The experimental planning is based on the quarterly monitoring plan (February, May and August) at five monitoring points in the Alto Iguaçu basin, in the Curitiba region and in the Metropolitan Region, on the Barigui and Iguaçu rivers. In the sediment analysis, the following parameters were quantified: percentage of organic matter (% MO) and total organic carbon (COT), total phosphorus (PT), organic phosphorus (PO), inorganic phosphorus (PI), apatitic inorganic phosphorus (PIA), non-apatitic inorganic phosphorus (PINA), total nitrogen (NT) and metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ca, Fe, Mg, K, Mn and As). For water column, PT, NT, COD and metals were analyzed. In the end, a new integration tool was created that represents the condition of the river based on water - sediment analyzes, aiming at maintaining the quality of water resources, and assisting managers in making decisions in the context of water resources management.

**Keywords:** Sediment. Water quality. Classification.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - IMPACTO DAS ATIVIDADES HUMANAS DE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO SOBRE OS CORPOS D'ÁGUA. ....	17
FIGURA 2 - GESTÃO INTEGRADA DOS RECURSOS HÍDRICOS COM OUTROS SETORES. ....	23
FIGURA 3 - INSTRUMENTOS DA POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. ....	24
FIGURA 4- FLUXOGRAMA DAS FRAÇÕES DE FÓSFORO. ....	35
FIGURA 5- SÉRIE HISTÓRICA DO LEVANTAMENTO DE DADOS DA BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU. ....	41
FIGURA 6 - MAPA DOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO PROJETO INTEGRA. ....	42
FIGURA 7- MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS ....	43
FIGURA 8- FLUXOGRAMA PARA EXTRAÇÃO DO PI E PO NO SEDIMENTO. ....	51
FIGURA 9 - FLUXOGRAMA PARA EXTRAÇÃO DO PI E PO NO SEDIMENTO. ....	52
FIGURA10– <b>(A)</b> : BOXPLOT DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA (%) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO. LINHA VERDE INFERIOR INDICA % MO IGUAL A 6,4 %; LINHA VERMELHA SUPERIOR INDICA % MO IGUAL A 12,9%; <b>(B)</b> : BOXPLOT DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (mg.Kg <sup>-1</sup> ) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO; <b>(C)</b> : BOXPLOT DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (mg.L <sup>-1</sup> ) NA COLUNA D'ÁGUA PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO. ....	58
FIGURA 11 - <b>(A)</b> : MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA % MO POR PONTO DE MONITORAMENTO PROPOSTO POR DALL'AGNOL (2016); <b>(B)</b> : MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA COT POR PONTO DE MONITORAMENTO; <b>(C)</b> : MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA COD POR PONTO DE MONITORAMENTO. ....	61
FIGURA 12– <b>(A)</b> : BOXPLOT DO FÓSFORO TOTAL (mg.kg <sup>-1</sup> ) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO. LINHA VERDE INFERIOR INDICA CONCENTRAÇÃO DE PT DE 750 mg.kg <sup>-1</sup> ; LINHA VERMELHA SUPERIOR INDICA CONCENTRAÇÃO DE PT DE 1500 mg.kg <sup>-1</sup> ; <b>(B)</b> : BOXPLOT DO FÓSFORO TOTAL (mg.L <sup>-1</sup> ) NA COLUNA D'ÁGUA PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO. LINHA	

VERDE INFERIOR INDICA LIMITE DE PT PARA CLASSE 1 (CONAMA 357);  
LINHA VERMELHA SUPERIOR INDICA LIMITE DE PT PARA CLASSE 3 (CONAMA  
357)..... 62

FIGURA 13 – **(A)**: MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA PT POR  
PONTO DE MONITORAMENTO PROPOSTO POR DALL’AGNOL (2016); **(B)**:  
MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA PARA PT POR PONTO DE  
MONITORAMENTO BASEADO NA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005. .... 64

FIGURA 14 – **(A)**: BOXPLOT DO NITROGÊNIO TOTAL ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ ) NO SEDIMENTO  
PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO. LINHA VERDE INFERIOR INDICA  
CONCENTRAÇÃO DE NT DE  $1.800 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ; LINHA VERMELHA SUPERIOR  
INDICA CONCENTRAÇÃO DE NT DE  $3.600 \text{ mg.Kg}^{-1}$  PROPOSTA POR  
DALL’AGNOL (2016); **(B)**: BOXPLOT DO NITROGÊNIO TOTAL ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) NA  
COLUNA D’ÁGUA PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO..... 66

FIGURA 15–**(A)**: MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA NT POR  
PONTO DE MONITORAMENTO PROPOSTO POR DALL’AGNOL (2016); **(B)**:  
MAPA DA ÁGUA PARA NT POR PONTO DE MONITORAMENTO..... 67

FIGURA 16 - BOX PLOT PARA METAIS NA COLUNA D’ÁGUA ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) COM  
VALORES LIMITES ESTABELECIDOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 357. .... 70

FIGURA 17- BOX PLOT PARA OS METAIS NO SEDIMENTO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) COM  
VALORES LIMITES ESTABELECIDOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 357. .... 71

FIGURA 18 – **(A)**: MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DA COLUNA D’ÁGUA PARA  
METAIS POR PONTO DE MONITORAMENTO CONSIDERANDO VALORES  
LIMITES ESTABELECIDOS PELA CONAMA 357; **(B)**: MAPA DE CLASSIFICAÇÃO  
DA COLUNA D’ÁGUA PARA METAIS BIODISPONIBILIZADOS PELO SEDIMENTO  
POR PONTO DE MONITORAMENTO CONSIDERANDO VALORES LIMITES  
ESTABELECIDOS PELA CONAMA 357. .... 73

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CLASSES E USOS DA ÁGUA CONFORME RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/2005 .....	26
QUADRO 2 - QUADRO DE ARTIGOS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA (CONTINUA).....	30
QUADRO 2 - QUADRO DE ARTIGOS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA (CONCLUSÃO).....	31
QUADRO 3 - CONCENTRAÇÃO DAS FRAÇÕES DE FÓSFORO (mg.Kg <sup>-1</sup> ) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO.....	63
QUADRO 4 - CONCENTRAÇÕES MEDIANAS DE METAIS (mg.Kg <sup>-1</sup> ) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO.....	66

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - FRAÇÕES DE FÓSFORO E SUAS DEFINIÇÕES .....	36
TABELA 2- ELEMENTOS COMUMENTE ENCONTRADOS EM SOLOS E AMBIENTES AQUÁTICOS .....	38
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS PONTOS DE MONITORAMENTO.....	44
TABELA 4 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E MUDANÇAS APLICADAS AS CAMPANHAS 2 E 3 .....	45
TABELA 5 - MÉTODOS DE ANÁLISE PARA OS PARÂMETROS NO SEDIMENTO.....	48
TABELA 6 - MÉTODOS DE ANÁLISE PARA OS PARÂMETROS NA ÁGUA.....	53
TABELA 7 - LIMITES DE CLASSIFICAÇÃO PARA PT, NT E % MO NO SEDIMENTO PROPOSTOS POR DALL'AGNOL (2016).....	55
TABELA 8 - LIMITES DE CLASSIFICAÇÃO PARA PT E NT NA ÁGUA, COD E COT.....	56
TABELA 9 - LIMITES DE CLASSIFICAÇÃO PARA METAIS NO SEDIMENTO PROPOSTOS POR CETESB (2018). .....	56
TABELA 10 - LIMITES DE CLASSIFICAÇÃO PARA METAIS NO SEDIMENTO.....	57
TABELA 11 - TABELA DE CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS DADOS DE SEDIMENTO E ÁGUA PARA CAMPANHA 2. ....	74
TABELA 12 - TABELA DE CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS DADOS DE SEDIMENTO E ÁGUA PARA CAMPANHA 2. ....	76

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
1.1.	HIPÓTESE DE PESQUISA .....	19
1.2.	JUSTIFICATIVA E EVIDÊNCIAS DE INTERESSE .....	19
1.3.	OBJETIVOS .....	20
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
2.1.	DESAFOS QUALI-QUANTITATIVOS DA GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS .....	22
2.2.	POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS .....	23
2.3.	CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA .....	24
2.4.	INTEGRAÇÃO DE DADOS DE QUALIDADE DO SEDIMENTO E CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA .....	27
<b>3.</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	32
3.1.	CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO .....	32
3.2.	NUTRIENTES NO SEDIMENTO .....	33
3.2.1.	Fósforo .....	34
3.2.2.	Nitrogênio .....	36
3.3.	MATÉRIA ORGÂNICA .....	36
3.4.	METAIS .....	37
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
4.1.	BASE DE DADOS .....	41
4.2.	ÁREA DE ESTUDO .....	43
4.3.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	45
4.4.	AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	46
4.4.1.	Sedimento .....	46
4.4.2.	Água .....	47
4.5.	MÉTODOS DE ANÁLISE .....	47
4.5.1.	Sedimento .....	47
4.5.1.1.	<i>pH</i> .....	48

4.5.1.2. Condutividade.....	48
4.5.1.3. Percentual de Matéria Orgânica (% MO).....	49
4.5.1.4. Carbono Orgânico Total (COT) .....	49
4.5.1.5. Nitrogênio Total (NT) .....	50
4.5.1.6. Fósforo e suas Frações.....	50
<b>Fósforo Total (PT)</b> .....	50
<b>Fósforo Inorgânico (PI) e Orgânico (PO)</b> .....	51
<b>Fósforo Inorgânico Não Apatítico (PINA) e Apatítico (PIA)</b> .....	52
4.5.1.7. Metais.....	53
4.5.2. Água .....	53
4.5.2.1. Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	54
4.5.2.2. Fósforo Total (PT) .....	54
4.5.2.3. Metais .....	54
4.6. CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS.....	54
4.7. CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS DADOS .....	57
<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>58</b>
5.1. MATÉRIA ORGÂNICA .....	58
5.2. FOSFORO TOTAL .....	61
5.3. NITROGÊNIO TOTAL .....	65
5.4. METAIS TRAÇOS .....	67
5.5. CORRELAÇÕES ENTRE DADOS ANALISADOS NA ÁGUA E NO SEDIMENTO .....	73
5.6. SÍNTESE DO CAPÍTULO.....	77
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>81</b>

## 1. INTRODUÇÃO

*“O real não está na saída nem na chegada: ele se dispõe para a gente é no meio da travessia.”*

— **Guimarães Rosa**

A dinâmica da ocupação em bacias hidrográficas é um tema atual e desafiador. A existência de indústrias, áreas agricultáveis, espaços urbanos, são exemplos de atividades de uso e ocupação do solo que são realizadas nas bacias hidrográficas e refletem diretamente na qualidade dos corpos hídricos. As fontes de poluição, sejam elas pontuais ou difusas, provocam impactos na biota aquática (eutrofização, contaminação dos sedimentos, aumento da turbidez), impactos econômicos (aumento dos custos para tratamento da água) e impactos socioeconômicos (risco a saúde humana), contribuindo para o aumento de custos na recuperação dos ecossistemas. O esquema apresentado na FIGURA 1 demonstra o impacto das atividades humanas de uso e ocupação do solo sobre os corpos d'água.

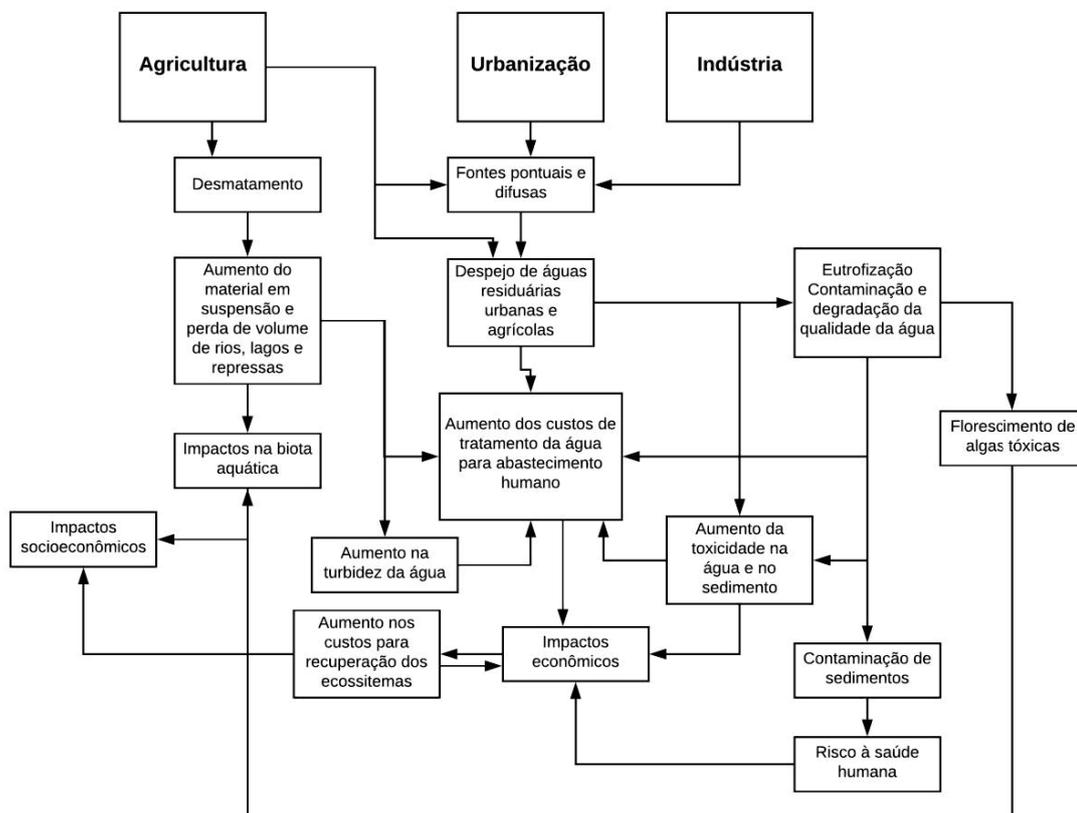


FIGURA 1 - IMPACTO DAS ATIVIDADES HUMANAS DE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO SOBRE OS CORPOS D'ÁGUA.

Com o objetivo de reduzir a degradação e a escassez dos recursos hídricos, algumas medidas normativas e de controle para a preservação e mitigação da poluição nos corpos hídricos foram inseridas no contexto do gerenciamento dos recursos hídricos. Por meio dos instrumentos de gestão, tornou-se possível regular e controlar os usos da água (DALL'AGNOL, 2016). Dentre eles, encontra-se o enquadramento, ferramenta de gestão muito utilizada na classificação de corpos d'água, pois visa atender a qualidade requerida ao uso mais exigente do corpo hídrico em questão (CONAMA, 2005).

Atualmente, os parâmetros analisados na coluna d'água atuam como ferramentas fundamentais para a gestão dos recursos hídricos, monitorando e avaliando as águas superficiais e subterrâneas. Essas análises têm como base as resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), além de outras leis federais, estaduais e municipais. No entanto, ainda não há resoluções ou normativas que tratem da qualidade da água integrando o sedimento como parte importante na definição da qualidade de um corpo hídrico.

Esses parâmetros analisados na coluna d'água indicam a condição da qualidade do corpo hídrico no momento em que as amostras são coletadas, apontando um estado de qualidade de curto prazo. No que concerne as características quali-quantitativas do sedimento pode-se identificar os efeitos da distribuição geográfica, o aporte e o histórico de poluição em longo prazo (LONG & CHAPMAN, 1985; CETESB, 2018). Por conseguinte, é possível inferir sobre o desenvolvimento antrópico da região bem como as alterações do ambiente aquático e suas comunidades biológicas (ESTEVES, 2011). Isso é possível, porque em sua composição os grãos de sedimento possuem características de absorção, adsorção e liberação de substâncias para o corpo hídrico no qual está inserido, podendo agir também como fonte poluidora disponibilizando essas substâncias de acordo com as variações das condições ambientais (BEVILACQUA, 1996; ESTEVES, 2011). A movimentação e o deslocamento desse sedimento também podem causar a ressuspensão e transporte dessas substâncias, disponibilizando para a água esses poluentes que anteriormente estavam agregados ao sedimento.

Além disso, a camada entre a água e o sedimento é onde ocorre a maioria dos processos de oxidação e redução de compostos (ESTEVES, 2011). Desse modo, é possível fazer a seguinte analogia: parâmetros de qualidade analisados na

coluna d'água representam uma fotografia momentânea da condição do ambiente, por outro lado as análises realizadas em amostras de sedimento representam um filme (WHITFIELD, 2001; ESTEVES, 2011). Como resultado desse armazenamento de informações, as comunidades biológicas associadas ao sedimento são amplamente afetadas por poluentes, sendo também importantes bioindicadores da qualidade ambiental (GOULART e CALLISTO, 2003).

O processo de tomada de decisões na gestão de recursos hídricos deve ser baseado no conhecimento sobre as variáveis ambientais e do efeito da ação antrópica sobre os recursos naturais. Investigar se é possível integrar as análises de sedimento com as de qualidade de água para rios urbanos a fim de classificá-los, pode se mostrar uma boa alternativa. Dessa maneira será possível compreender a dinâmica da qualidade da água dos recursos hídricos e seu padrão de comportamento ao longo do espaço e do tempo, analisando as características comportamentais do sedimento, bem como sua interação com a coluna d'água.

### 1.1. HIPÓTESE DE PESQUISA

Os parâmetros analisados na coluna d'água indicam a condição da qualidade do corpo hídrico no momento em que as amostras são coletadas e, portanto, um reflexo peculiar dos efeitos a montante de um ponto de monitoramento. Desse modo, a avaliação de parâmetros de qualidade de água local pode não representar a real situação e condição de qualidade do corpo hídrico, do ponto de vista integral, função das características de transporte de sólidos e sedimentos. Por outro lado, a análise quali-quantitativa dos sedimentos pode caracterizar a distribuição geográfica, o aporte e o histórico de poluição em um prazo maior. Isto posto, é possível integrar as análises de sedimentos com as análises de qualidade de água a fim de classificar corpos d'água visando subsidiar uma nova proposta de enquadramento.

### 1.2. JUSTIFICATIVA E EVIDÊNCIAS DE INTERESSE

A resolução normativa CONAMA nº 357/2005 (CONAMA, 2005), que determina a classificação de corpos hídricos de acordo com os usos previstos para água, traz uma abordagem apenas olhando para parâmetros de qualidade da água.

Uma vez que o enquadramento é um dos instrumentos suportes de gestão para assegurar a qualidade mais apropriada da mesma para cada uso, abordar o sedimento como parte integrante dessa caracterização, trata-se de um campo de pesquisa inovador e ainda pouco explorado.

O sedimento pode ser um indicativo de potencial risco de perda de enquadramento dos corpos hídricos, até mesmo em situações extremas como enchentes e alagamentos. Desse modo, uma abordagem mais integrativa para as análises no sedimento pode gerar impactos positivos para a gestão de recursos hídricos e um novo olhar para o sedimento e seu papel na qualidade da água de corpos hídricos.

Os estudos de qualidade de sedimento estão cada vez mais em evidência, assim a proposta de classificação de rios urbanos com foco no rio Barigui/PR, foi inspirada no que atualmente é feito para as bacias hidrográficas no estado de São Paulo pela Companhia Ambiental do estado (CETESB) e por Dall’Agnol (2016) que realizou uma classificação com base no sedimento para 23 pontos localizados na bacia do Alto e Médio Iguaçu.

### 1.3. OBJETIVOS

O objetivo geral é apresentar uma classificação do sedimento em rios urbanos a partir da integração das análises realizadas no sedimento e na coluna d’água a fim de subsidiar potenciais alterações para regras de enquadramento de corpos d’água.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar no sedimento as concentrações de nitrogênio total (NT), fósforo total (PT) e suas frações: fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI), fósforo inorgânico apatítico (PIA), fósforo inorgânico não apatítico (PINA), carbono orgânico total (COT), percentual de matéria orgânica (%MO);
- Avaliar na água as concentrações de NT, PT, carbono orgânico dissolvido (COD);
- Avaliar as concentrações de metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ca, Fe, Mg, K, Mn e As) no sedimento e na água;
- Verificar se existe relação estatística entre os dados analisados no

sedimento e na água;

- Propor uma estratégia de classificação do enquadramento de rios com as informações no sedimento.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

*“Talvez eu não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes.” — **Marthin Luther King***

### 2.1. DESAFIOS QUALI-QUANTITATIVOS DA GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

O gerenciamento de recursos hídricos objetiva promover a recuperação e a preservação da qualidade e quantidade dos recursos de bacias hidrográficas brasileiras. Alguns dos pilares fundamentais no exercício da gestão de recursos hídricos estão na integração, na descentralização e na participação.

Realizar todas essas tarefas é um grande desafio, especialmente no Brasil onde de maneira geral tem-se uma abundância de recursos hídricos concentrada em regiões pouco habitadas, como a região Amazônica, por exemplo. Apesar da abundância, ainda assim, nem toda população tem acesso à água potável e saneamento básico da maneira como se espera.

A ocupação desordenada dos centros urbanos associada às transformações socioeconômicas refletiu de maneira significativa no uso dos recursos hídricos. Devido à necessidade de buscar água em locais cada vez mais distantes, surgiram problemas de escassez, poluição, ocasionando a disseminação de doenças de veiculação hídrica.

Outro ponto a se considerar é o envolvimento da comunidade em questões ligadas a água. De acordo com *Morais et al. (2018)*, regiões com um maior desenvolvimento, possuem um maior envolvimento da comunidade, conseqüentemente um melhor desempenho dos instrumentos de gestão nessas regiões. Esse fato pode ser considerado um desafio na execução dessa política, pois não é possível estabelecer um único modelo para ser aplicado em todo território nacional, como por exemplo, o estado de São Paulo que possui todos os comitês de bacia para o seu território, enquanto o Maranhão ainda não possui nenhum comitê.

O fato de não haver integração entre as políticas públicas do setor ambiental com a política de recursos hídricos (*PORTO e PORTO, 2008; TUCCI et al., 2000*), dificulta a execução dos mesmos. É indiscutível que há uma atenção maior para a qualidade e disponibilidade da água quando existe um interesse em usos com maior

valor econômico agregado, por exemplo, a geração de hidroenergia, para o qual os parâmetros de quantidade (vazão, disponibilidade de água, queda e altura) ultrapassam os interesses com a manutenção dos parâmetros de qualidade (PORTO e PORTO, 2008).

Diante desses desafios, a gestão de recursos hídricos precisa abranger uma organização e planejamento que viabilize e garanta investimentos necessários para a preservação da água bem como articular ações com as demais políticas de modo a garantir que as gerações futuras possam usufruir conscientemente desse bem, em quantidade e qualidade necessárias à vida, ao bem-estar e ao desenvolvimento de suas atividades (FIGURA 2).

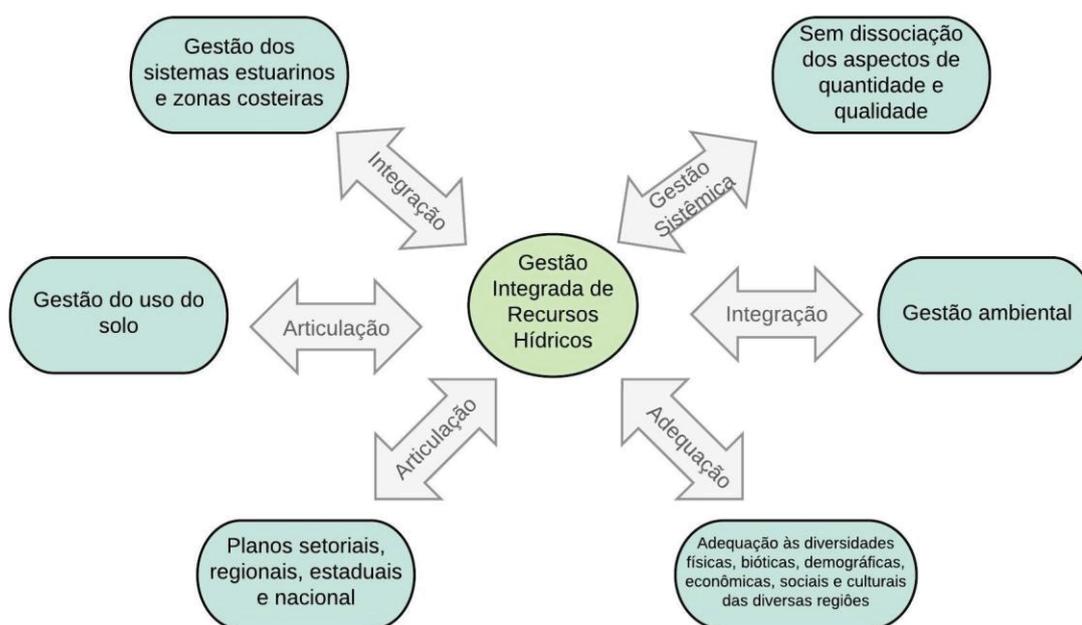


FIGURA 2 - GESTÃO INTEGRADA DOS RECURSOS HÍDRICOS COM OUTROS SETORES.

FONTE: Adaptado de ANA (2013).

## 2.2. POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS

A Lei Federal 9.433/97 instituiu regras importantes para a gestão de recursos hídricos com foco na descentralização de ações, evitando a concentração de poder. Neste contexto, a lei identifica com fundamentos que a água é um bem de domínio público sendo um recurso natural limitado, dotado de valor econômico e que em situações de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais. Segundo a lei, a bacia hidrográfica deve ser a

unidade territorial para implantação da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH), por meio de uma gestão descentralizada e que tenha a participação do poder público, dos usuários e das comunidades.

A lei é disposta em capítulos iniciais que abordam os fundamentos, as diretrizes gerais, os objetivos e os instrumentos. O 5º artigo da Lei 9.433 (BRASIL, 1997) cita os instrumentos para a gestão dos recursos hídricos que aplicados em conjunto, possibilitam um planejamento quanto ao uso dos recursos hídricos, bem como visam o atendimento dos diversos usos da água e a recuperação e manutenção da qualidade e quantidade de água disponível (DALL'AGNOL, 2016). Na FIGURA 3 é possível observar os instrumentos de gestão e suas funções dentro do plano de recursos hídricos.

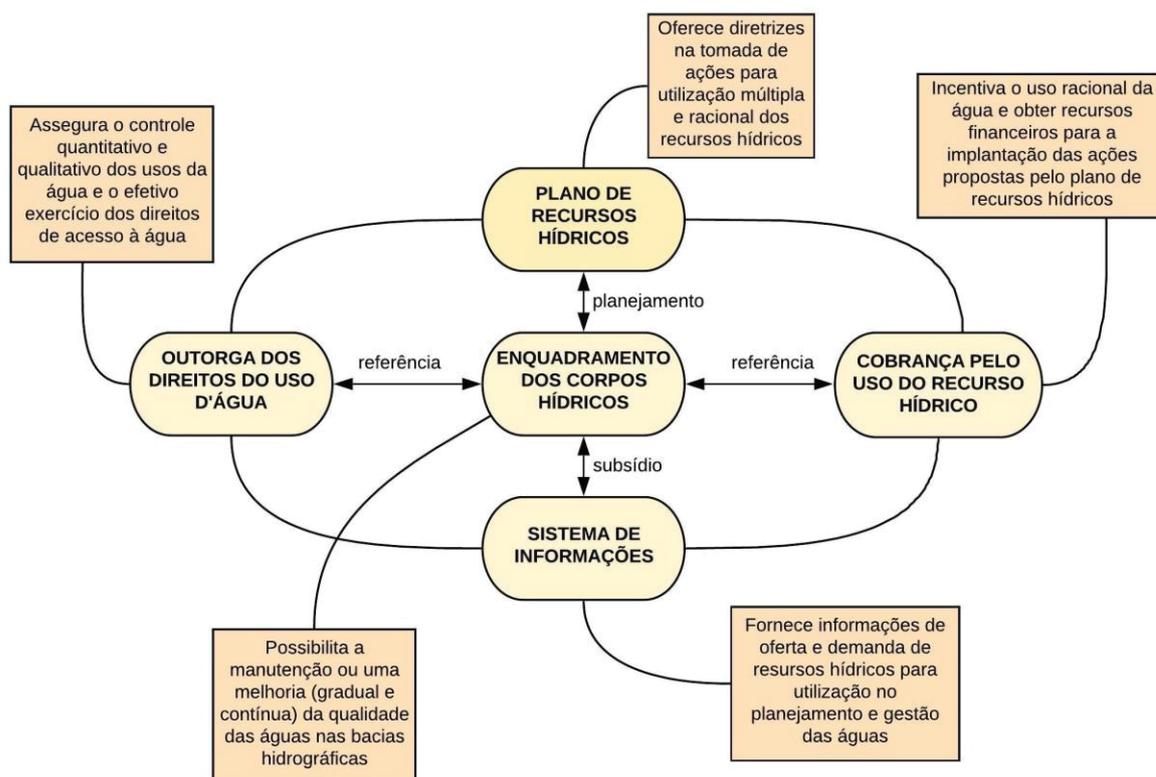


FIGURA 3 - INSTRUMENTOS DA POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS.

FONTE: Adaptado de ANA (2013).

### 2.3. CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA

O enquadramento de corpos d'água é um instrumento de planejamento

ambiental instituído na PNRH.

De acordo com Gallego (2014), instrumentos de gestão podem ser definidos como aqueles voltados para o futuro, que tratam da aplicabilidade dos demais instrumentos ao longo do tempo para atingirem metas de gestão, baseados em decisões no presente.

O objetivo desse instrumento é enquadrar ou classificar um trecho de rio em determinada classe. Atribuindo classe a um rio se estabelece uma meta de qualidade da água a ser obrigatoriamente alcançada ou mantida, ao longo do tempo, de acordo com os principais usos atuais ou almeçados, baseando-se na qualidade que o corpo hídrico deve possuir para atender aos usos mais restritivos (SIGRH, 2014). Para atingir a meta final, podem ser fixadas metas progressivas intermediárias para que haja a concretização da qualidade final.

As classes do enquadramento devem ser realizadas em consenso entre a sociedade e os órgãos gestores competentes, levando sempre em consideração os usos preponderantes (ANA, 2005). De acordo com Leeuwestein e Monteiro (2000), as entidades envolvidas no processo decisório de enquadramento são Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA/MMA), Conselhos Nacional e Estadual de Recursos Hídricos (CNRH e CERH), Secretaria de Recursos Hídricos (SRH/MMA), Agência Nacional de Águas (ANA/MMA), Comitês de Bacia Hidrográfica, Agências de Água, órgãos estaduais de recursos hídricos e de meio ambiente, representantes dos usuários de água e da sociedade civil.

O enquadramento deve ser elaborado de acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005, que divide os corpos hídricos em nove classes de qualidade, sendo as cinco primeiras destinadas a recursos de água doce, as duas seguintes para água salina e as duas últimas para água salobra (QUADRO1).

QUADRO 1 - CLASSES E USOS DA ÁGUA CONFORME RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/2005

	CLASSE	USO
ÁGUAS DOCES	Especial	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;</li> <li>• Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas;</li> <li>• Preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral, conforme definido na Lei nº 9.985/2000.</li> </ul>
	1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;</li> <li>• Proteção das comunidades aquáticas;</li> <li>• Recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho), conforme Resolução CONAMA nº 274/2000;</li> <li>• Irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;</li> <li>• Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.</li> </ul>
	2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;</li> <li>• Proteção das comunidades aquáticas;</li> <li>• Recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho), conforme Resolução CONAMA nº 274/2000;</li> <li>• Irrigação de hortaliças, plantas frutíferas;</li> <li>• Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.</li> </ul>
	3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;</li> <li>• Irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;</li> <li>• Dessedentação de animais.</li> </ul>
	4	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Navegação;</li> <li>• Harmonia paisagística;</li> <li>• Usos menos exigentes.</li> </ul>
ÁGUAS SALOBRAS	5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274/2000;</li> <li>• Proteção das comunidades aquáticas;</li> <li>• Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.</li> </ul>
	6	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Navegação comercial;</li> <li>• Harmonia paisagística;</li> <li>• Recreação de contato secundário.</li> </ul>
ÁGUAS SALGADAS	7	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274/2000;</li> <li>• Proteção das comunidades aquáticas;</li> <li>• Criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.</li> </ul>
	8	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Navegação comercial;</li> <li>• Harmonia paisagística;</li> <li>• Recreação de contato secundário.</li> </ul>

De acordo com Bitencourt (2019), não há uma metodologia ou método consolidado de como elaborar uma proposta de enquadramento, no entanto, a Resolução nº 91/2008 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH, 2008), prevê que a mesma apresente um diagnóstico, um prognóstico, uma proposta de metas e programas de efetivação. Dessa maneira, elaborar as variáveis envolvidas nessas etapas é um desafio para os órgãos envolvidos.

Outros países também dispõem de uma legislação normativa que apresente mecanismos legais que garantam a manutenção da qualidade das águas avaliando parâmetros físicos, químicos e biológicos (SILVA e ALBUQUERQUE, 2018). O Canadá apresenta um conjunto de diretrizes elaboradas em 1990 que apresentam valores máximos permitidos para a qualidade de águas destinadas a recreação, proteção da vida aquática, para usos agrícolas, entre outros (CCMMA, 2014). No Japão, a classificação dos corpos d'água é feita em seis classes de qualidade estabelecidas pela Lei de Meio Ambiente (1992), onde são analisados os parâmetros de DBO, OD, pH, sólido em suspensão e coliformes fecais (PESSOA, 2013). Nos Estados Unidos a Lei da Água limpa (1948), regulamenta as normas de qualidade para águas superficiais e estabelece uma estrutura básica para a descarga de poluentes nas águas do país (ESTADOS UNIDOS, 1972). Em Portugal, o Decreto-Lei nº 236/1998 estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com o intuito de proteger o ecossistema aquático e melhorar a qualidade das águas em função de seus usos preponderantes (PORTUGAL, 1998).

#### 2.4. INTEGRAÇÃO DE DADOS DE QUALIDADE DO SEDIMENTO E CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA

Devido à rápida urbanização, o aumento dos ambientes construídos e a disseminação das atividades antropogênicas, o impacto na qualidade das águas vem se tornando cada vez mais uma questão desafiadora não só para os gestores dos recursos hídricos, mas para toda a sociedade.

Dentro das áreas urbanas, as fontes antropogênicas são as principais responsáveis por gerar cargas substanciais de poluentes, como nutrientes (principalmente de resíduos domésticos e agrícolas) e metais (resíduos industriais e de tráfego de veículos) (Carey *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2018a). Alguns desses poluentes permanecem suspensos ou dissolvidos na coluna de água, porém outros

podem ficar adsorvidos nos sedimentos. Além disso, fatores naturais como eventos de chuvas intensas, correntes e turbulência e fatores antropogênicos podem alterar a estabilidade de rios urbanos influenciando nas interações água-sedimento. Recentemente, as enchentes ocorridas em pelo menos duas cidades ao longo do rio Doce, Governador Valadares (MG) e Linhares (ES), trouxeram para as ruas das cidades toneladas de ferro que estavam depositados no fundo rio, oriundos da lama liberada pelo desmoronamento da barragem da Vale em Mariana (SELEME, 2020).

Trabalhos passados investigaram a qualidade da água e essa interação entre as matrizes. Furlan *et al.* (2007) avaliou a qualidade da água e do sedimento do rio Jacupiranga, no sul do estado de São Paulo. O estudo destacou a influência do uso e da ocupação do solo na qualidade dos dois compartimentos, onde se encontrou maiores concentrações (fósforo e nitrogênio) em ponto localizado próximo a casas ribeirinhas e propriedade de criação de búfalos.

Lima *et al.* (2018), apresenta uma distribuição espacial e sazonal das espécies químicas do fósforo nos sedimentos de três principais rios da cidade de São Roque, SP. Além de fósforo, foram analisados granulometria, pH e MO. O estudo constatou que as concentrações de fósforo inorgânico foram maiores que o de fósforo orgânico para maioria dos pontos monitorados, sugerindo que os sedimentos desses rios apresentam contribuição antrópica por estoque de fósforo.

Aprile *et al.* (2007) realizou o balanço de massa para nitrogênio e fósforo entre os compartimentos água-sedimento para lagoa Dourada, no Espírito Santo. Foi aplicado teste “t” para as variáveis e os resultados confirmaram a evidência do fluxo contínuo de fósforo para a lagoa, bem como a sazonalidade do nitrogênio.

Tiecher *et al.* (2017) avaliou as formas de fósforo em sedimentos em suspensão coletados em dois eventos de chuva em áreas com diferentes intervenções antropogênicas de uma pequena bacia hidrográfica no Rio Grande do Sul. Os resultados mostraram que um aumento na pressão antropogênica leva um aumento na fração inorgânica do fósforo e a diminuição nos níveis de carbono orgânico e fósforo orgânico no sedimento.

Mais recentemente os metais vem sendo incorporados a este tipo de estudo, visto que em ecossistemas aquáticos, o sedimento é um bom indicador da poluição por metais, devido à sua hidrofobicidade e tendência a se acumular no sedimento (Łuczynskaa *et al.*, 2018). Os metais tendem a ser adsorvidos nas partículas

suspensas após a entrada nos sistemas aquáticos, enquanto mais de 90% dos metais se ligam a sólidos suspensos e sedimentos, levando à sua acumulação significativa e enriquecimento em sedimentos em sistemas aquáticos (Wei *et al.*, 2016).

Khan *et al.* (2018) investigou as concentrações de metais (Zn, Pb, Ni, Cu, Mn, Fe, Cr, Cd) na água, no sedimento e a bioacumulação em tecidos de mexilhões de água doce em quatro pontos de monitoramento que sofriam influência de setores industrial, agrícola e residencial ao longo do rio Cabul, no Paquistão. Os resultados apontaram altas concentrações de Cr, Cd, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn e a alta capacidade de bioacumulação dos mesmos, aumentando o risco de poluição no rio.

Betemps *et al.* (2014) analisa a qualidade ambiental do riacho Arroio do Padre, RS, caracterizando-o através de análises físicas e químicas na água e granulometria, COT e metais (Cu, Cr, Pb e Zn) no sedimento. O estudo apontou baixo grau de contaminação por metais no sedimento e baixo impacto ambiental sobre o riacho, que de acordo com a resolução CONAMA 357/05 se enquadra como classe 1.

A compreensão sobre a dinâmica nessa interface ainda é recente e necessita de mais estudos. No entanto, percebe-se uma escassez de trabalhos que utilizem dessa interação água-sedimento para estudar e propor novas abordagens sobre classificação e caracterização de corpos d'água a partir dessa integração. Em pesquisa bibliográfica sobre o assunto em diversos países, percebe-se que as análises realizadas no sedimento possuem diversas vertentes como: modelagem, indicadores biológicos, análises ecotoxicológicas, granulometria. Porém, poucos artigos abordam a interação água-sedimento ou utilizam o sedimento para classificação de corpos d'água.

O Quadro 2 foi construído a partir de artigos publicados sobre sedimento e resume as principais informações de cada artigo sendo: autores, país onde foram coletadas as amostras, os objetivos do estudo, tipo de recurso hídrico analisado, área de drenagem, vazão, número de pontos amostrais, de amostras coletadas, período em que foram realizadas as coletas, metodologias e equipamentos utilizados.





### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.*

**— Albert Einstein**

#### 3.1. CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO

A necessidade de preservação da qualidade de corpos hídricos originou novas técnicas de manejo e conservação do solo e a pesquisa sobre qualidade dos sedimentos. Em geral, a quantidade de sedimento presente em um corpo d'água não indica sua real qualidade, assim tornou-se necessário compreender também o grau de contaminação exercido pelos sedimentos (POLETO e MERTEN, 2013).

O sedimento é definido como todo material não consolidado, formado por partículas de diferentes tamanhos, formas, composição química, transportadas por água, ar ou gelo, distribuído ao longo dos vales de sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante dos processos de intemperismo e erosão (MOREIRA e BOAVENTURA, 2003). Em ambientes aquáticos, os sedimentos estão em contato com a parte inferior da coluna d'água (BAIRD, 2002). São influenciados pela ação da gravidade, onde as partículas em suspensão da coluna d'água depositam-se ao fundo do corpo hídrico, frequentemente com velocidade proporcional ao seu tamanho. Partículas maiores depositam-se mais rapidamente e possuem uma mobilidade horizontal reduzida ao longo do corpo hídrico. Já as partículas menores, possuem baixa velocidade de deposição e por isso podem ser carreadas por longas distâncias, desde o ponto de aporte no corpo d'água (BITTENCOURT, 1978; GARGIONI, 1991).

De acordo com Esteves (1988), o sedimento de ambientes aquáticos é constituído de duas camadas: a camada recente e a camada permanente. A primeira caracteriza-se como a parte do sedimento que está em contato direto com a coluna d'água; possui um alto teor de matéria orgânica, maior densidade de organismos bentônicos e uma grande atividade microbiana. A camada permanente está localizada abaixo da camada recente, e caracteriza-se pelo baixo teor de matéria

orgânica, o que dificulta o desenvolvimento de organismos nesta região.

Devido as suas características de adsorção e absorção, o sedimento é um dos compartimentos mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos continentais (ESTEVES, 1988). Segundo Abessa *et al.* (2006), de maneira geral, um sedimento poluído contém uma combinação de vários poluentes que podem interagir entre si de maneira antagônica ou aditiva, produzindo efeitos conhecidos e desconhecidos sobre o ecossistema.

Adicionalmente à complexidade da matriz, outros poluentes podem ser depositados, incluindo nutrientes, compostos orgânicos (hidrocarbonetos halogenados), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os metais, como: ferro, manganês, chumbo, zinco, cobre, cádmio, entre outros (EPA, 2004). Após atingirem os sedimentos, estes contaminantes podem sofrer processos químicos, físicos e biológicos que podem aumentar ou diminuir seu poder tóxico, ou ainda causar sua liberação ou deposição, tornando-os não só em depósitos, mas também em fontes potenciais, crônicas e não pontuais de contaminantes para as comunidades aquáticas (BURTON, 1992).

É importante destacar também que, o potencial de contaminação dos sedimentos é intensificado pelo transporte desse material ao longo do corpo hídrico. Nessa movimentação, o sedimento muda de ambiente ao longo do corpo d'água podendo encontrar condições favoráveis, como pH ácido e altas vazões, que propiciam a liberação de seus contaminantes e compostos adsorvidos para a coluna d'água.

### 3.2. NUTRIENTES NO SEDIMENTO

Sabe-se que as concentrações de nutrientes em ambientes aquáticos tem-se elevado com o passar dos anos devido aos despejos domésticos, atividades agrícolas e industriais cada vez mais presentes. Outro fator que corrobora para o aumento dessas concentrações nos corpos hídricos é o escoamento superficial. Esse tipo de escoamento carrega consigo sedimentos ricos em matéria orgânica e nutrientes essenciais ao solo, principalmente partículas pequenas, tais como: carbono orgânico do solo, fósforo, nitrogênio e argila, enriquecendo o sedimento erodido (HU *et al.*, 2013). Nutrientes como nitrogênio e fósforo, são imprescindíveis para o desenvolvimento de plantas e nutrição de solos, porém são os grandes

responsáveis pela eutrofização de corpos hídricos. Nos sedimentos, esses nutrientes ficam adsorvidos e passíveis de troca com coluna d'água, principalmente quando a parte inferior do leito do rio encontra-se anóxica.

### 3.2.1. Fósforo

O fósforo é um elemento não metálico e não é encontrado livremente na natureza em virtude de suas características de reatividade. Entretanto, está na composição de mais de 300 tipos de minerais. É o único macronutriente que se encontra apenas na forma sólida apesar de ser o décimo elemento mais abundante na crosta terrestre (MENDES e OLIVEIRA, 2004). É um nutriente essencial e relevante para os sistemas biológicos e todos os ecossistemas, principalmente para os sistemas aquáticos, pois atua como um elemento limitante ao desenvolvimento de organismos. Quando em concentrações excessivas pode ser considerado um poluente, contribuindo para o desequilíbrio do ambiente. Esse elemento pode ser introduzido no meio ambiente por meio de fontes naturais ou antropogênicas, pontuais ou difusas. Em rios, sua concentração é resultado de contribuições externas, tais como: precipitação, escoamento superficial, efluentes industriais e domésticos, e contribuições internas oriundas do fósforo armazenado no sedimento que pode ser novamente liberado para coluna d'água na forma de fosfato, na mesma proporção que fontes externas (MEDEIROS *et al.*, 2005).

O sedimento desempenha um papel muito importante na troca de fósforo em ambientes aquáticos, e vários fatores químicos (pH, oxigênio dissolvido, nitratos, sulfatos,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), físicos (temperatura) e biológicos (atividade bacteriana), influenciam nesse processo (BÖSTROM *et al.*, 1982; GOLTERMAN, 2004). Segundo Boers *et al.* (1998), a retenção de nutrientes em sistemas aquáticos inicia-se com a deposição de compostos em forma de partículas no sedimento e três fatores podem ser significativos para esse mecanismo: (i) velocidade de sedimentação, (ii) transformação dos compostos de fósforo na camada superficial do sedimento e, (iii) imobilização de compostos de fósforo nas camadas mais profundas do sedimento.

O deslocamento do fósforo da fase líquida para a fase sólida é mais intenso devido aos processos de adsorção química ou específica com óxidos de ferro e alumínio, onde os grupos  $OH^-$  e  $OH^{2+}$  ligados monocordenadamente ao metal (Fe ou Al) são trocados pelo fosfato (PARFITT, 1978). Já a liberação do íon fosfato da fase sólida para a fase líquida, ocorre com mais facilidade em condições anóxicas,

condição esta associada frequentemente com valores baixos de potencial redox. Essas características são constantemente observadas quando há estratificação térmica e o íon ferro encontra-se na forma reduzida ( $\text{Fe}^{2+}$ ). O íon  $\text{Fe}^{2+}$  forma hidróxidos solúveis e conseqüentemente promove a liberação de fosfato que antes se encontrava ligado ao óxido-hidróxido de ferro (NUNES, 2013).

Somente analisar a concentração total de fósforo nos sedimentos não possibilita um maior detalhamento sobre os processos biogeoquímicos que interferem na deposição do mesmo. A determinação do fósforo inorgânico e orgânico possibilita uma descrição mais minuciosa sobre a dinâmica deste elemento, porém é insuficiente para avaliar os possíveis impactos deste nutriente no ambiente aquático. O método de Williams modificado por Burrus (Burrus *et al.*, 1990) propõe o fracionamento do fósforo, além de orgânico e inorgânico, em subfrações inorgânicas intituladas apatíticas e não apatíticas (FIGURA 4).

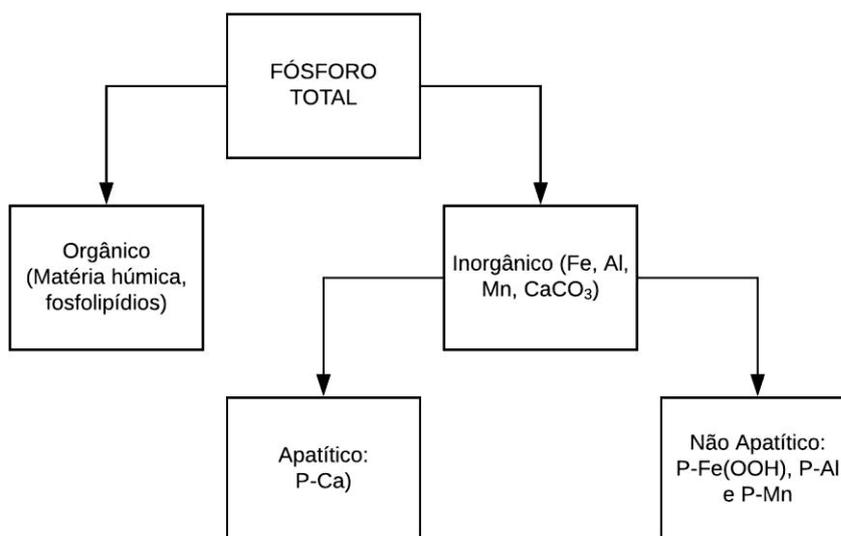


FIGURA 4- FLUXOGRAMA DAS FRAÇÕES DE FÓSFORO.

FONTE: Adaptado de CAVALCANTE (1995).

Os procedimentos para determinação das frações de fósforo vêm fornecendo suporte para o conhecimento da distribuição e mobilidade das diversas formas encontradas no sedimento (CANUTO, 2013). As frações e suas respectivas interpretações são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 - FRAÇÕES DE FÓSFORO E SUAS DEFINIÇÕES

<b>Fração de fósforo</b>	<b>Definição</b>
Fósforo Total (PT)	Indica o estoque de fósforo
Fósforo Orgânico (PO)	Fração disponível
Fósforo Inorgânico Apatítico (PIA)	Fração mais estável e inerte
Fósforo Inorgânico Não Apatítico (PINA)	Fração disponível em meio anóxico
Fósforo Residual (PR)	Fração não disponível em condições do ambiente

FONTE: Adaptado de SPIVAKOV (1999).

### 3.2.2. Nitrogênio

Assim como o fósforo, o nitrogênio é um dos mais importantes nutrientes no metabolismo de sistemas aquáticos, devido a sua atuação na formação de aminoácidos e, conseqüentemente, de enzimas e proteínas, um dos componentes básicos da biomassa (ESTEVES, 1988).

O nitrogênio em águas naturais tem diversas origens. Os esgotos domésticos constituem em geral a primordial fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico devido à presença de proteínas e nitrogênio amoniacal derivado da hidrólise sofrida pela uréia. Alguns efluentes industriais provenientes de indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, farmacêuticas, de conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e curtumes, também contribuem para descarga de nitrogênio orgânico e amoniacal nos corpos d'água (MARTINS e FROEHNER, 2008). Outra fonte importante é a atmosfera devido aos diversos mecanismos: fixação biológica, fixação química, lavagem da atmosfera. O escoamento superficial de áreas agrícolas também contribui para a existência de várias formas de nitrogênio nos corpos d'água.

De acordo com Wetzel (1983), o nitrogênio está presente nos ecossistemas aquáticos sob as seguintes formas: nitrito, nitrato, amônia, íon amônio, óxido nitroso, nitrogênio molecular, nitrogênio orgânico dissolvido e particulado, entre outros.

### 3.3. MATÉRIA ORGÂNICA

Em ecossistemas aquáticos, sedimentos de leito de fundo funcionam como uma armadilha natural eficiente para várias substâncias (incluindo contaminantes) e também como um regulador natural dos processos que ocorrem dentro do corpo hídrico. Eles podem armazenar grandes quantidades de matéria orgânica e afetam o

conteúdo de oxigênio da água do fundo. Esses sedimentos também são fontes de nutrientes para a coluna de água acima deles (JORGENSEN, 1996).

A matéria orgânica sedimentar consiste, principalmente, de macromoléculas insolúveis em água, derivadas diretamente de organismos ou geradas por reações de polimerização ou condensação de moléculas orgânicas menores (RESENDE *et al.*, 2005). Desse modo, o sedimento depositado possui matéria orgânica proveniente de uma mistura complexa de substâncias naturais e antropogênicas de diferentes fontes, que estão em constante mudança e formam diferentes compostos de acordo com sua velocidade de degradação e das variáveis bióticas e abióticas locais.

De acordo com Petrócio e Faria (1998), as maiores fontes de matéria orgânica são provenientes de plantas terrestres e aquáticas, sendo que as razões entre carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) são distintas. Alterações nestas razões estequiométricas podem representar contaminações por esgotos domésticos, por exemplo. As alterações nas concentrações de fósforo e nitrogênio e, principalmente, a razão estequiométrica destes nutrientes são circunstâncias para alterações nos ciclos químicos e biológicos do sistema aquático.

O teor de matéria orgânica e baixos níveis de oxigênio estão geralmente associados aos sedimentos finos devido aos processos biológicos. A presença de partículas finas (silte e argila) também está associada a uma maior área superficial do sedimento, permitindo um acúmulo de matéria orgânica. Percentagens mais altas de partículas finas no sedimento são comumente encontradas em sedimentos com altas concentrações de carbono orgânico e que podem estar relacionadas ao acúmulo de detritos oriundos de fontes antrópicas (EPA, 2007; FILHO, 1996). Já sedimentos majoritariamente arenosos, caracterizam-se por apresentarem reduzida concentração de carbono orgânico (PETRÚCIO e FARIA, 1998).

### 3.4. METAIS

Os elementos químicos que ocorrem em baixas concentrações no solo são chamados de elementos traço. Como boa parte desses elementos pertencem ao grupo dos metais, eles muitas vezes são denominados metais traço ou somente metais. Esses elementos podem ser separados em essenciais, como: zinco (Zn), ferro (Fe), cobre (Cu) e manganês (Mn); e não essenciais, como: chumbo (Pb), mercúrio (Hg), arsênio (As) e cádmio (Cd). Independente de serem ou não

essenciais, todos os metais apresentam caráter tóxico e podem prejudicar os seres vivos quando encontrados em concentrações maiores do que aquelas que os organismos podem tolerar (GUILHERME *et al.*, 2005; ALLEONI *et al.*, 2005).

Os elementos comumente encontrados em solos e ambientes aquáticos superficiais e subsuperficiais são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2- ELEMENTOS COMUMENTE ENCONTRADOS EM SOLOS E AMBIENTES AQUÁTICOS

Elemento	Função biológica	Toxicidade	Limites ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )*
Arsênio (As)	Encontrado em algas e fungos	Alta	10
Boro (B)	Essencial às plantas	Média	-
Cádmio (Cd)	Desconhecida	Baixa	5
Chumbo (Pb)	Desconhecida	Média-Alta	3
Cromo (Cr)	Envolvimento no metabolismo de açúcares dos mamíferos	Alta	50
Cobre (Cu)	Essencial**	Alta ( $\text{Cr}^{6+}$ )	
Bromo (Br)	Desconhecida	Baixa ( $\text{Cr}^{3+}$ )	200
Flúor (F)	Componente dos dentes de mamíferos	Baixa	-
Ferro (Fe)	Essencial	Média-Alta	-
Mercúrio (Hg)	Desconhecida	Média	300
Manganês (Mn)	Essencial	Alta	0,2
Níquel (Ni)	Essencial	Baixa	100
Selênio (Se)	Enzima uréase	Média-Alta	130
Zinco (Zn)	Essencial aos mamíferos	Média-Alta	1
	Essencial	Baixa-Média	100

FONTE: Adaptado de Russel (1994); Macedo (2002); Guilherme *et al.* (2005)

\* Limites de aceitação para consumo humano,  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

\*\* Essencial a todos os organismos vivos.

Os metais geralmente estão associados ao material particulado (sólidos) na coluna d'água em condições naturais, e esses devido à deposição do material particulado, tendem a acumular-se no fundo de rios e lagos. A acumulação desses elementos leva a um enriquecimento natural dos sedimentos de fundo, todavia, a ação antrópica aumenta o fluxo de metais lançados nos corpos hídricos, causando um processo de contaminação do meio aquático.

Em estudo realizado por Schnitzler e Grassi (2005), foi constatado um aumento significativo nos teores de metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) nas camadas

sedimentares mais recentes nos rios Canguiri e Cerado, ambos rios da bacia do Iraí. Dombroski *et al.* (2005) também avaliou a concentração de metais no rio Barigui e detectou um aumento na concentração de Pb em um dos pontos de análise, bem como a variação sazonal e disponibilidade dos metais (Pb e Cr) na água do rio Barigui após dragagem na lagoa do parque. Schnitzler (2008) apontou em seu trabalho que amostras de sedimento provenientes de pontos localizados a jusante da cidade de Curitiba apresentaram níveis mais elevados dos metais, sendo a região industrializada a mais afetada. Pitrat (2010) em estudo ao reservatório e rio Passaúna, PR, constatou concentrações de metais nos sedimentos do rio que permitiram identificar um leve enriquecimento por Cr e um enriquecimento moderado por Pb, Cu e Zn a jusante de um aterro sanitário desativado.

Variações naturais da concentração de metais nos sedimentos podem resultar de diferenças no tamanho do grão, na mineralogia e na redução do sedimento (Nabavi *et al.*, 2013). Partículas mais finas tendem a apresentar uma concentração maior de metais quando comparadas a partículas maiores.

Os processos de movimentação de metais das fontes para os sumidouros, incluindo adsorção, transporte, sedimentação, soterramento ou reciclagem, estão relacionados principalmente às partículas de sedimentos (Bradl, 2004; Liu *et al.*, 2017; Zhuang *et al.*, 2018; Liu *et al.* 2019; Rugner *et al.*, 2019). Portanto, o comportamento dessas partículas desempenha um papel importante na distribuição de metais, especialmente em ambientes com frequentes eventos de ressuspensão de sedimentos, como leitos de rios, canais, lagos rasos e estuários perturbados por ações hidrodinâmicas. Apesar disso, os sedimentos não podem aprisionar metais permanentemente. Sob condições físicas, químicas, biológicas e hidráulicas, esses elementos podem ser liberados no corpo d'água (Jahan e Strezov, 2018). Um dos exemplos de condições químicas de grande relevância é o pH, que controla a mobilização e a biodisponibilidade de metais tanto no sedimento quanto na água, assim baixos valores de pH podem facilitar a liberação desses elementos.

Segundo Zheng *et al.* (2013) e Xie *et al.* (2015), a ressuspensão de sedimento pode ocasionar a liberação ou reabsorção de metais a partir de partículas finas, além do que, diferentes metais apresentam afinidades distintas com base na composição das partículas, como matéria orgânica, óxidos de ferro ou alumínio e minerais de argila (Rashad *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2017; Hu *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018).

Para estudos de qualidade ambiental faz-se necessário avaliar as concentrações de metais com respeito aos valores de referência, possibilitando uma avaliação da extensão da poluição e seus possíveis impactos ecológicos. Tendo em vista a necessidade de gerenciar materiais oriundos de dragagem, agências internacionais desenvolveram e vem desenvolvendo critérios para qualidade dos sedimentos. O primeiro a formular valores de referência foi o Órgão Federal de Administração da Qualidade da Água (EUA) e adotado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1973). Mais tarde, o Ministério de Energia e Meio Ambiente de Ontário, Canadá (OMEE, 1993) desenvolveu um guia com três níveis de efeitos toxicológicos baseados em efeitos crônicos e de longo prazo sobre organismos bentônicos.

Apesar dos benefícios de se estabelecer um guia de referência para avaliar a qualidade dos sedimentos, existem algumas desvantagens, entre elas está o fato da não universalização dos valores. De acordo com Mudroch e Azcue (1995), a maior limitação imposta aos "guidelines" é sua falta de universalização, pois estes são extremamente específicos ao local onde foram desenvolvidos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

— **Madre Teresa de Calcuta**

### 4.1. BASE DE DADOS

O presente trabalho está inserido em uma área de estudo bastante explorada por pesquisas de qualidade da água e gestão de recursos hídricos. Alguns dos pontos de monitoramento escolhidos já foram contemplados em diversos estudos e projetos que integram a base de dados de uma série histórica de 10 anos de monitoramento ao longo do Alto e Médio Iguaçu (Projeto INTEGRA). Nesse projeto foram realizadas 61 campanhas, compiladas através de trabalhos de conclusão de curso de graduação, dissertações, teses e outros projetos (FIGURA 5).

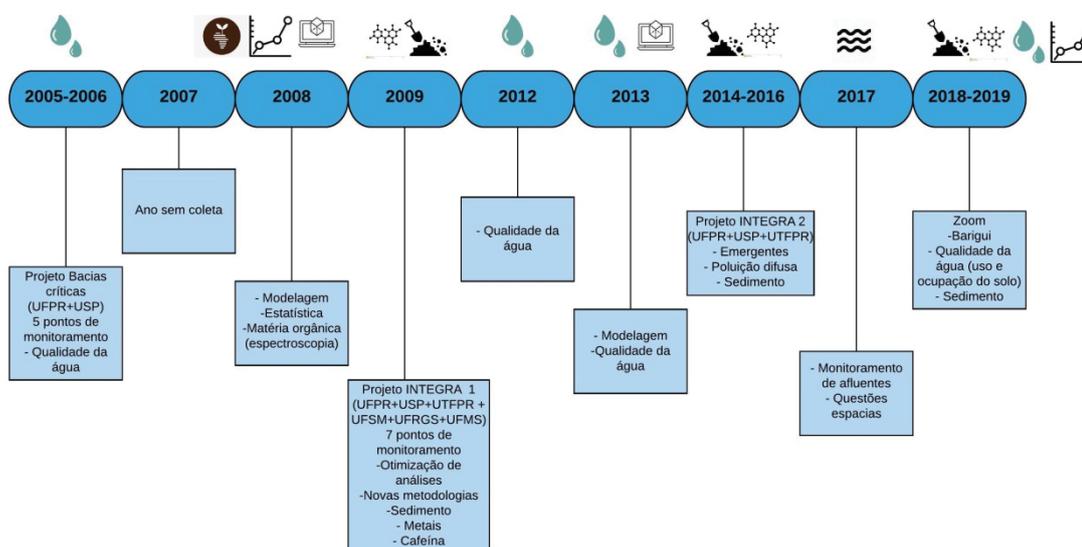


FIGURA 5- SÉRIE HISTÓRICA DO LEVANTAMENTO DE DADOS DA BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU.

Iniciou-se o monitoramento em 2005 em seis pontos ao longo do rio Iguaçu (IG1 ao IG6) (Porto *et al.*, 2007). Em 2012 adicionou-se o ponto IG7 e em 2013 os pontos IG8 e IG9, sendo o primeiro ponto incorporado na Bacia do Médio Iguaçu. Para os afluentes selecionaram-se os rios: Palmital, Atuba, Barigui e Belém, onde

inicialmente, inseriu-se um ponto amostral por rio. Ao longo dos anos e das demais campanhas, novos pontos de monitoramento foram adicionados totalizando 23 pontos, monitorados até o final de 2017 (FIGURA 6).

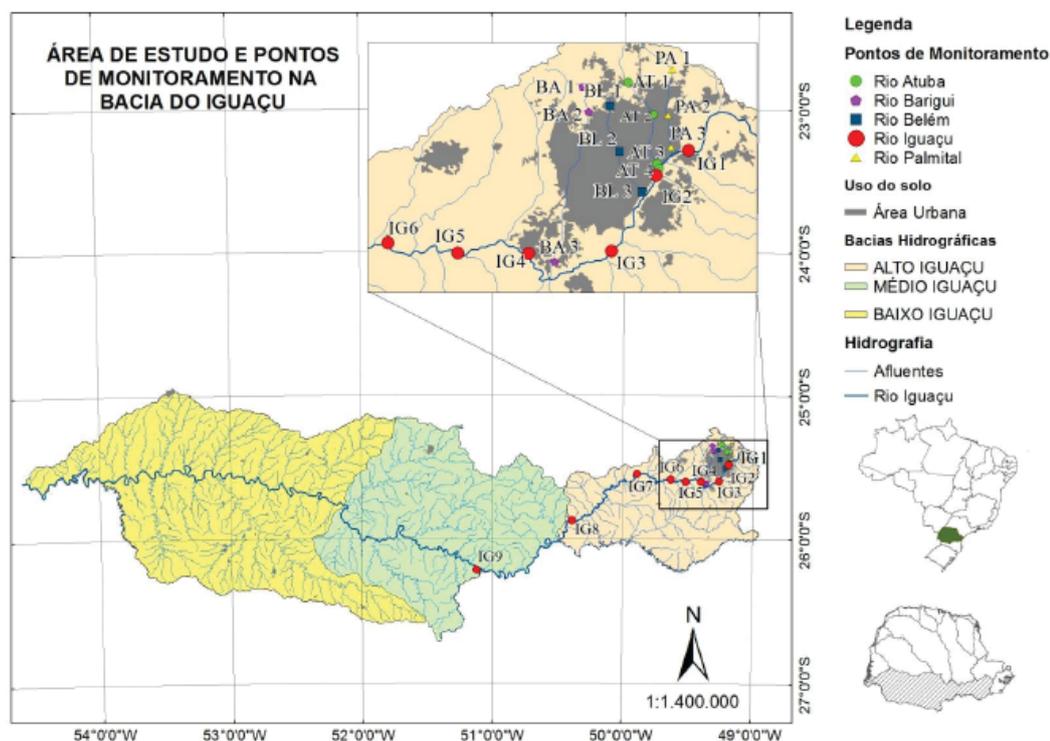


FIGURA 6 - MAPA DOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO PROJETO INTEGRA.  
 FONTE: ADAPTADO DE DALL'AGNOL (2016).

Apesar dos pontos de coleta de água e sedimento serem os mesmos, ao longo das 61 campanhas apenas 25 coletas com amostras simultâneas de água e sedimento foram realizadas. Por demanda de recursos financeiros, laboratoriais e de recursos humanos para realização das coletas, em 2018 os 23 pontos de monitoramento reduziram-se para 15 pontos ao longo do rio Iguaçu e seus afluentes. A essa fase do projeto, adotou-se uma abordagem mais específica para o Rio Barigui, como um novo olhar para os efeitos de contribuição de uma sub-bacia para o rio principal.

Dentro dessa ampliação, em 2019 lançou-se um novo cenário de estudo com um dos olhares para o sedimento e a integração dessa matriz com os parâmetros representativos da coluna d'água.

## 4.2. ÁREA DE ESTUDO

Para coleta de amostras de sedimento e água, foram escolhidos cinco pontos de monitoramento, localizados na bacia do rio Barigui e na bacia do Alto Iguaçu (FIGURA 7).

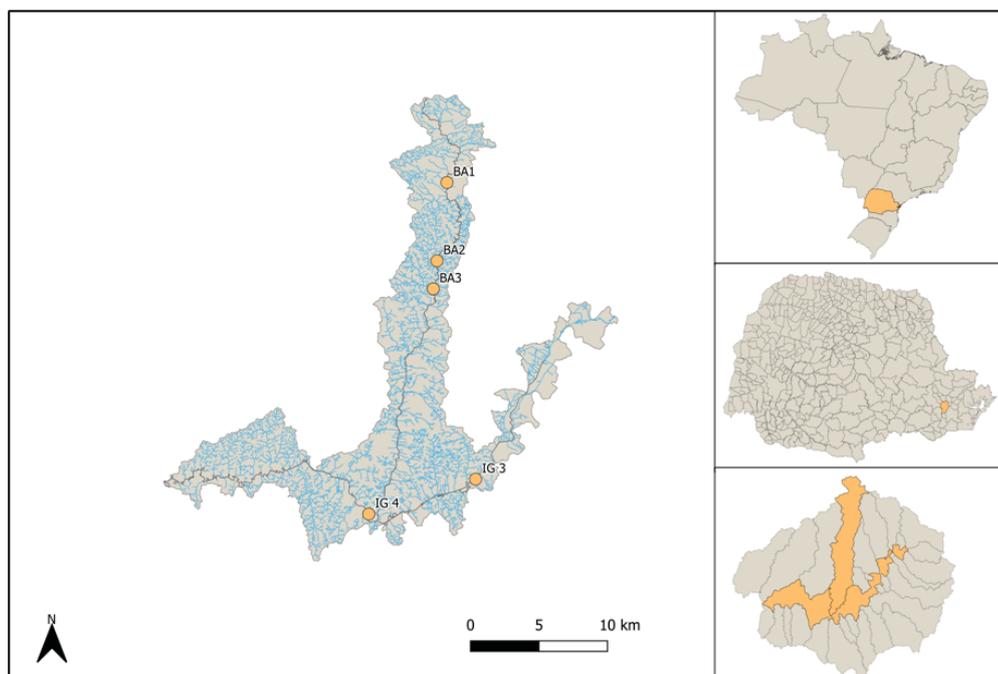


FIGURA 7- MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS

A bacia hidrográfica do rio Barigui está localizada no primeiro planalto paranaense, na Região Metropolitana de Curitiba. Com uma extensão de 67 km e uma área de drenagem de 265 km<sup>2</sup>, o rio Barigui possui sua nascente no município de Almirante Tamandaré, passando pelo município de Curitiba (sua maior extensão), desaguando no rio Iguaçu, no município de Araucária.

Segundo Briski *et al.* (2009), a bacia do rio Barigui é caracterizada por usos urbanos somados aos industriais principalmente no terço intermediário da bacia, onde conseqüentemente observam-se os maiores problemas em relação às características hídricas. Além destes usos prioritários observam-se atividades agropecuárias e porções de cobertura vegetal secundária com predominância de ocorrência no terço superior da bacia.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005, que estabelece as diretrizes para o enquadramento de corpos d'água, o rio Barigui está enquadrado como classe 2 a montante do Parque Barigui, classe 3 até o vertedouro do lago do parque Barigui e classe 4 do vertedouro do lago até sua foz.

Já o rio Iguaçu, possui 1.320 km de extensão desde sua nascente na Serra do Mar até sua foz no rio Paraná. Com uma área de drenagem de 70.799 km<sup>2</sup>, a bacia do rio Iguaçu é dividida em três regiões hidrográficas: alto, médio e baixo Iguaçu (SILVA, BARBOSA e FORMIGA, 2011).

A cidade de Curitiba e parte da Região Metropolitana localizam-se na região do Alto Iguaçu. Nessa porção, o rio Iguaçu atravessa áreas altamente urbanizadas com aproximadamente 3 milhões de habitantes, extensão de 90 km e uma área de drenagem de aproximadamente 3.000 km<sup>2</sup> (SEMA, 2010; FERNANDES *et al.*, 2014).

Nos pontos de monitoramento, o rio Iguaçu enquadra-se na classe 4. Estima-se que aproximadamente 421 km<sup>2</sup> da bacia do Alto Iguaçu encontram-se urbanizados sendo 46% baixa urbanização, 37% média urbanização, 8% alta urbanização e 9% área industrial (FERNANDES, 2014).

O primeiro ponto de monitoramento (BA1) encontra-se em uma pequena aglomeração populacional no município de Almirante Tamandaré. O segundo ponto (BA2) está inserido no interior do Parque Tingui, circundado tanto por áreas de vegetação quanto por residências. O terceiro ponto (BA3) localiza-se no interior do parque Barigui. O quarto ponto (IG3) está situado à jusante de alguns parques (parque Náutico e o parque São José), entretanto nas proximidades localizam-se estações de tratamento de esgoto, como: ETE Belém, ETE Iguaçu I e ETE Padilha Sul (SANEPAR, 2015). O último ponto (IG4) está localizado no final de uma grande área urbana da Região Metropolitana de Curitiba. As informações gerais de cada ponto de monitoramento são apresentadas na A TABELA 3.

TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS PONTOS DE MONITORAMENTO

PONTO	RIO	MUNICÍPIO	ÁREA DRENAGEM (Km <sup>2</sup> )	COORDENADAS	
				S	O
BA1	Barigui	Almirante Tamandaré	60,8	25°18'45"	49°17'43"
BA2		Curitiba	107,0	25°23'18"	49°18'17"
BA3			262,0	25°24'55"	49°18'29"
IG3	Iguaçu	S. J. Pinhais	1.283,7	25°35'56"	49°15'38"
IG4		Araucária	2.122,2	25°38'02"	49°22'25"

### 4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Devido a não consolidação dos métodos aplicados às análises no sedimento, conforme apresentado por Dall’Agnol (2016), realizou-se um planejamento experimental em Fevereiro de 2019. Esse planejamento experimental foi o ponto de partida para decisões metodológicas, como: quais parâmetros analisar, quais métodos utilizar e como realizar as análises, bem como decisões amostrais, como em quais pontos coletar e quando coletar.

Desse modo, as próximas campanhas realizadas em Maio e Agosto de 2019 (campanha 2 e campanha 3, respectivamente), foram organizadas a partir do planejamento experimental.

A TABELA 4 apresenta de modo simplificado o planejamento experimental e as mudanças realizadas nas campanhas 2 e 3.

TABELA 4 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E MUDANÇAS APLICADAS AS CAMPANHAS 2 E 3

	<b>PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>CAMPANHA 2 E 3</b>
<b>Pontos amostrais</b>	BA1, BA2, BA3, CAXIMBA, IG3, IG4	BA1, BA2, BA3, IG3, IG4
<b>Preparação das amostras de sedimento</b>	PENEIRAMENTO VIA ÚMIDA/SECA	PENEIRAMENTO VIA SECA
<b>Parâmetros de análise</b>	% MO, COT, NT, PT, Metais	% MO, COT, NT, PT, PI, PO, PINA, PIA, Metais
<b>Metais</b>	Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb	Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb
<b>Extração dos metais</b>	HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>

A campanha ocorreu no dia 18/02/2019 para amostragem de sedimento e água. Inicialmente, decidiu-se por seis pontos de monitoramento: quatro ao longo do rio Barigui e dois no rio Iguaçu. Nomearam-se os pontos como: BA1, BA2, BA3, CAXIMBA, IG3 e IG4. Logo na coleta das amostras, notou-se a dificuldade de acesso e obtenção de material para análise no ponto CAXIMBA, o que resultou no não monitoramento e exclusão para as coletas seguintes.

Após secagem do material em estufa, decidiu-se por testar dois tipos de peneiramento: por via seca e por via úmida. Primeiramente, realizou-se o peneiramento por via seca, desagregando as amostras em almofariz de porcelana e

passando-as pela peneira. Para o peneiramento por via úmida, adicionou-se água deionizada ao material a ser peneirado com o propósito de facilitar a passagem do material fino através da tela de peneiramento.

O processo de peneiramento por via úmida demandou um tempo maior de processamento das amostras (1 semana por amostra, aproximadamente), mais material disponível (peneiras, almofariz, cápsulas, estufa) e mais força de trabalho no laboratório. Todos esses fatores corroboraram para que fosse selecionado como padrão para as próximas coletas o peneiramento por via seca.

Os parâmetros analisados no sedimento no planejamento experimental foram: % MO, COT, NT, PT e metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn). Para o PT, inicialmente seguiu-se o método de extração proposto por Andersen (1976). O método consiste em digerir em chapa de aquecimento (150 °C) uma massa conhecida de sedimento com HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>. Nesse procedimento o fósforo ligado ao sedimento é disponibilizado na solução e quantificado posteriormente pelo método do ácido ascórbico (APHA 4500 - P E). Essa metodologia não quantifica as frações do fósforo (inorgânico, orgânico, apatítico e não apatítico) apenas a concentração de fósforo total. Por esse motivo, com o intuito de identificar as frações do PT, já verificada a presença de Fe em algumas amostras, adotou-se para coletas seguintes a metodologia de extração do fósforo proposta pelo método Williams (1990).

Para extração dos metais, inicialmente realizou-se a abertura ácida das amostras de sedimento com ácido nítrico, perclórico e sulfúrico em chapa de aquecimento (150°C) até redução da mistura (ROTHERY, 1988). Para quantificação utilizou-se um espectrômetro de emissão óptica (ICP-OES). Observado os resultados, decidiu-se para as próximas campanhas realizar a abertura ácida apenas com ácido nítrico, visto que não houve grandes diferenças de quantificação nas duas aberturas. Adicionou-se também para quantificação os seguintes elementos: Ca, Fe, Mg, K, Mn e As.

#### 4.4. AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

##### 4.4.1. Sedimento

A amostragem do sedimento ocorreu manualmente utilizando draga do tipo *Petersen*. A amostragem foi realizada de modo a não deixar a draga muito próxima à margem do rio, coletando o mais próximo do meio do rio possível. Para cada ponto

de monitoramento, retiraram-se amostras simples que após a coleta foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas em caixas térmicas até a chegada ao laboratório.

Após chegada ao laboratório, as amostras foram homogeneizadas nos sacos de coleta, garantindo a mistura de todo o sedimento. Em seguida, aferiu-se pH e condutividade.

Até a preparação e realização dos ensaios, amostras foram armazenadas em geladeira. Para preparação, separou-se uma alíquota de cada amostra em cápsulas de porcelana que foram colocadas em estufa a 105 - 110 °C até secagem completa. O sedimento seco foi desagregado em almofariz de porcelana e peneirado. Primeiramente utilizou-se de peneiras de maior granulometria (2,00 mm de abertura). Em seguida, utilizou-se a peneira de 0,063 mm para retirada do material fino (silt e argila) que posteriormente foi utilizado na realização das análises químicas.

#### 4.4.2. Água

A coleta das amostras de água ocorreu manualmente utilizando balde de plástico. As amostras foram acondicionadas em garrafas de polietileno e mantidas em caixas térmicas.

Após chegada ao laboratório, aferiu-se pH e condutividade das amostras. Uma alíquota de cada amostra (50 mL) foi filtrada em membrana de acetato de celulose com porosidade 0,45 µm, acidificada com ácido sulfúrico (0,2 ml) e congelada em frasco âmbar para posterior análise de COD.

O restante das amostras foi acondicionado em geladeira para análise dos demais parâmetros (PT, NT e metais).

### 4.5. MÉTODOS DE ANÁLISE

#### 4.5.1. Sedimento

As análises químicas realizadas nas amostras de sedimento seguiram os procedimentos apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 - MÉTODOS DE ANÁLISE PARA OS PARÂMETROS NO SEDIMENTO

PARÂMETRO	METODOLOGIA	REFERÊNCIA
<b>pH</b>	Método de medição do potencial eletronicamente por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão sedimento :líquido (água), 1:2	EMBRAPA (1979); Fassbender (1975); Jackson (1958); Peech (1965); Schofield & Taylor (1955); Vettori (1969).
<b>Condutividade</b>	Condutivímetro portátil	Q795P - Quimis
<b>% MO</b>	Método de estimativa por perda na calcinação	Adaptado de DAVIS, 1974
<b>COT</b>	Método de combustão a alta temperatura e detecção por infravermelho não dispersivo	COT-VCPH Shimadzu Corporation, 2003
<b>NT</b>	Método de digestão por persulfato de potássio	SMART <i>et al.</i> , 1983
<b>PT</b>	Método de extração sequencial das frações do fósforo	WILLIAMS, 1990
<b>Metais</b>	Método de digestão ácida por ácido nítrico e espectrometria de absorção atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	Adaptado de ROTHERY, 1988

#### 4.5.1.1. pH

O pH foi determinado por eletrometria, utilizando um eletrodo de vidro associado a um eletrodo de referência (modelo QX 1500 pH/mV com RS232) imerso em solução sedimento: água, de acordo com metodologia estabelecida pela EMBRAPA (1979).

#### 4.5.1.2. Condutividade

Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos na água, que são partículas carregadas eletricamente. Os resultados foram mensurados em laboratório com o uso de um condutivímetro modelo Q795P - Quimis, devidamente calibrado. O valor se dá através da medida lida pelo sensor e a unidade apresentada como  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.5.1.3. Percentual de Matéria Orgânica (% MO)

Para análise do % MO realizou-se o método da estimativa por perda na ignição/ calcinação, estabelecido por Davies (1974), com as seguintes modificações: secagem prévia das amostras em estufa a 105 - 110 °C, até secagem completa. O método consiste em submeter à amostra ao processo de queima (calcinação) em forno mufla a uma temperatura e tempo controlado, de modo que por análise gravimétrica e quantidade de amostra utilizada, o percentual de matéria orgânica existente no sedimento amostrado pode ser estimado. Pesou-se aproximadamente 0,2 g de sedimento em frascos de vidro e em seguida colocou-se a amostra em forno mufla a 550 °C por um período de 3 horas. Após esfriar, pesou-se a amostra novamente para obter o percentual de MO no sedimento.

#### 4.5.1.4. Carbono Orgânico Total (COT)

A análise de COT foi realizada pelo método da Combustão em alta temperatura e detecção por infravermelho não dispersivo (NDIR) (COT-VCPH Shimadzu Corporation, 2003). Para promover o tratamento das amostras, realizou-se a digestão em chapa de aquecimento (150 °C) com HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e água deionizada. Após secura completa, transferiu-se o material para uma cápsula de porcelana para desagregação do mesmo. A partir do material tratado, pesou-se 0,20 g de amostra em barquinhas de porcelana que foram posicionadas no forno amostrador para sua total combustão (1000°C). Após esse processo, foi realizada a quantificação por um analisador do tipo TOC da marca Shimadzu.

#### 4.5.1.5. Nitrogênio Total (NT)

Para a análise do NT no sedimento, realizou-se o método da digestão por persulfato de potássio (SMART *et al.*, 1983). Pesou-se aproximadamente 0,050 g de sedimento em tubos de vidro para digestão em autoclave e adicionou-se 2,5 ml de solução digestora (persulfato de potássio e hidróxido de sódio). Por um período de 25 minutos após atingir a temperatura de 120 °C e pressão de 14 kg.cm<sup>-2</sup>, as amostras foram digeridas em autoclave para conversão de todas as formas de

nitrogênio presentes a nitrato (N-NO<sub>2</sub>). Após a digestão, os tubos de vidro foram centrifugados e todo extrato foi transferido para balão volumétrico (50 mL). Adicionou-se 2 mL de tampão borato, 10 mL de EDTA e essa mistura foi avolumada. Transferiu-se o volume para uma coluna de cádmio e cobre para a redução de todo N-NO<sub>2</sub> e detecção na forma de nitrito (N-NO<sub>3</sub>). A determinação da concentração de NT foi realizada por leitura em espectrofotômetro UV-Vis a 543nm.

#### 4.5.1.6. Fósforo e suas Frações

Para extração das frações de fósforo no sedimento realizou-se a metodologia estabelecida pela Comissão Europeia em 1996 no protocolo SMT (Standards, Measurements, and Testing), o método analítico de Williams (Burrus *et al.*, 1990). Nesse método foram extraídas as seguintes frações: fósforo total, fósforo inorgânico, fósforo orgânico, fósforo inorgânico apatítico e fósforo inorgânico não apatítico.

O método de determinação aplicado foi o mesmo para todas as frações. Empregou-se o método do ácido ascórbico (APHA 4500-P E) e quantificação por espectrometria de absorção molecular na região do UV-VIS a 880nm.

#### **Fósforo Total (PT)**

Primeiramente pesou-se 0,20 g de sedimento previamente seco em estufa a 105 - 110 °C, e estes foram calcinados a 450 °C em frascos de vidro por 3 horas. Posteriormente, transferiu-se o sedimento para frascos de 50 mL, adicionou-se 20 mL de HCl 3,5 mol.L<sup>-1</sup> e a suspensão foi agitada a 120 rpm por 16 horas. Em seguida, o extrato foi centrifugado por 15 min a 4.000 rpm e uma alíquota foi neutralizada e diluída a volume fixo (50 mL) com água destilada. Logo após, transferiu-se um volume de 10 mL para tubos de polietileno e adicionou-se 2 mL de solução reativa MIX (ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e ácido ascórbico) (APHA 4500-P E). A quantificação da concentração de PT foi realizada por leitura em espectrofotômetro UV-Vis a 880 nm.

#### **Fósforo Inorgânico (PI) e Orgânico (PO)**

Para o PI e o PO, a pesagem, a digestão com de HCl 3,5 mol.L<sup>-1</sup> e o processo de centrifugação seguiram os mesmos procedimentos do PT. Após o material ser centrifugado, separou-se o extrato e o resíduo. O extrato foi utilizado para determinação do PI e o resíduo foi calcinado novamente, digerido com HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e centrifugado. Esse novo extrato foi utilizado para determinação do PO. A quantificação seguiu os mesmos passos apresentados anteriormente. Na Figura 8 é apresentado o fluxograma resumido da análise.

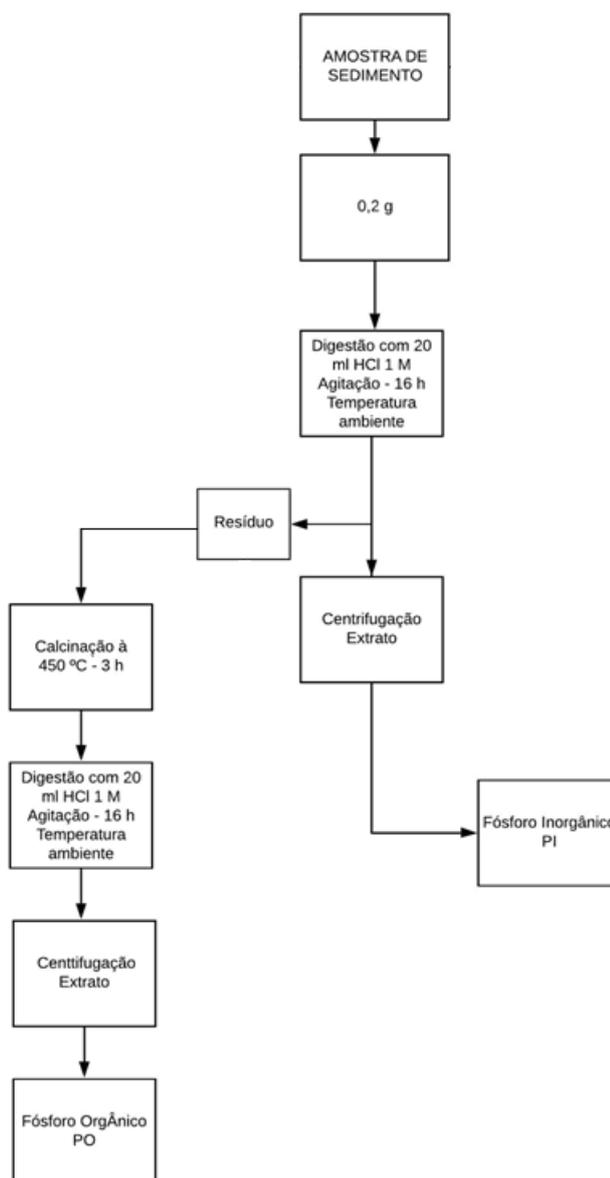


FIGURA 8- FLUXOGRAMA PARA EXTRAÇÃO DO PI E PO NO SEDIMENTO.  
FONTE: ADAPTADO DE NUNES (2013).

## Fósforo Inorgânico Não Apatítico (PINA) e Apatítico (PIA)

Para o fracionamento do PINA e PIA, a pesagem e a digestão com de HCl 3,5 mol.L<sup>-1</sup> seguiram os mesmos procedimentos do PT. Em seguida, o extrato foi separado do resíduo: 10 mL do extrato foram digeridos novamente com HCl 3,5 mol.L<sup>-1</sup> e centrifugado; o resíduo foi digerido novamente com 20 mL de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e centrifugado. A determinação seguiu os mesmos passos apresentados previamente no fracionamento do PT. Na Figura 9 é apresentado o fluxograma resumido da análise.

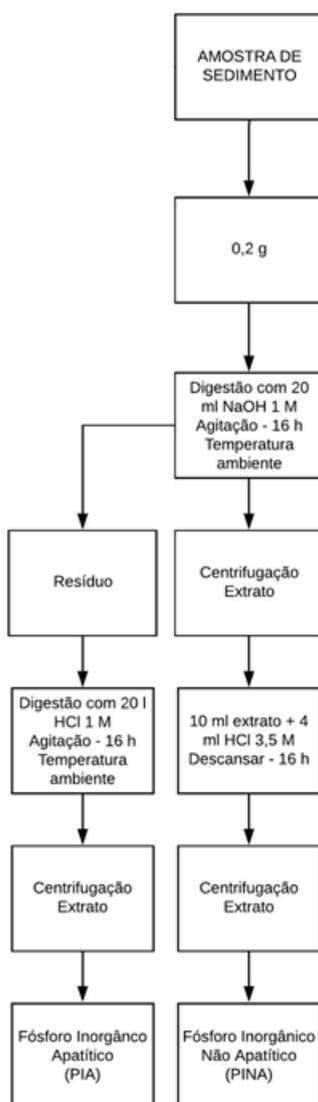


FIGURA 9 - FLUXOGRAMA PARA EXTRAÇÃO DO PI E PO NO SEDIMENTO.  
FONTE: ADAPTADO DE NUNES (2013).

#### 4.5.1.7. Metais

Foram analisados os seguintes metais: As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn pelo método adaptado descrito em Rothery, 1988. Como procedimento, pesou-se 0,50 g de sedimento finamente pulverizado (fração < 63 µm), digeriu-se em chapa de aquecimento (150 °C) utilizando 10 mL de ácido nítrico (1:1) e 5 mL de ácido nítrico (PA), por aproximadamente 1 hora ou até redução da mistura. O material sobrenadante foi filtrado em papel filtro e diluído em balões de 50 mL. Realizou-se a leitura em espectrômetro de absorção atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A técnica analítica da espectrometria de emissão atômica baseia-se na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. Na absorção atômica por plasma acoplado, a ionização dos elementos a serem analisados foi realizada pelo plasma indutivo de argônio. O plasma, que pode ter a temperatura variando entre 7000 K e 10000 K, possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos existentes, possibilitando a quantificação de uma ampla faixa de elementos.

#### 4.5.2. Água

As análises químicas realizadas nas amostras de água seguiram os procedimentos apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 - MÉTODOS DE ANÁLISE PARA OS PARÂMETROS NA ÁGUA

PARÂMETRO	MÉTODO	REFERÊNCIA
pH	pH-metro digital	QX 1500 pH/mV com RS232
Condutividade	Condutímetro portátil	Q795P - Quimis
COD	Método de combustão a alta temperatura e detecção por infravermelho não dispersivo	53010 B (APHA <i>et al.</i> , 2012) COT-VCPH Shimadzu Corporation, 2003
NT	Método da digestão por persulfato de potássio	4500 - N C (APHA <i>et al.</i> , 2012)
PT	Digestão ácida/ácido ascórbico	4500 - P E (APHA <i>et al.</i> , 2012)
Metais	Método de digestão ácida por ácido nítrico e espectrometria de absorção atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	3110 (APHA <i>et al.</i> , 2012)

#### 4.5.2.1. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Inicialmente purgaram-se as amostras já acidificadas com uso de gás nitrogênio, para eliminação do carbono inorgânico. O carbono total foi quantificado pela combustão das amostras a 680°C, que resultou na formação de gás carbônico. A detecção foi realizada em uma célula de detecção infravermelha não dispersiva (NDIR) que gerou um sinal formando um pico. A área desse pico era diretamente proporcional ao carbono presente na amostra e sua quantidade foi determinada de acordo com a curva de calibração de CT previamente construída (LEITHOLD, 2017).

#### 4.5.2.2. Fósforo Total (PT)

O procedimento de digestão do fósforo total na água foi realizado em chapa de aquecimento (150-180°C) pelo método de digestão ácida realizado com HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>. Após a digestão, as amostras foram neutralizadas e avolumadas. A determinação segue a metodologia do ácido ascórbico (APHA, 2012) e quantificação em espectrofotômetro UV-Vis a 880 nm.

#### 4.5.2.3. Metais

Seguindo a metodologia 3110 descrita em APHA (2012), adicionou-se 5 mL de ácido nítrico em 100 mL de amostras bruta que foram reduzidas em chapa de aquecimento (150 °C). Após redução, o material foi filtrado em papel filtro e avolumado em balões volumétricos de 50 ml. Foram analisados os mesmos elementos determinados para as amostras de sedimento. A quantificação foi realizada por ICP-OES.

### 4.6. CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS

Para classificação dos pontos amostrais determinados no trabalho, utilizaram-se como base os valores apresentados pela CETESB, pela resolução CONAMA nº 454/2012 e pela resolução CONAMA nº 357/2005.

Na metodologia proposta por Dall'Agnol (2016) para classificação de trechos no rio Iguaçu, utilizou-se como valor base a concentração de PT para estabelecer os limites de classificação para os demais parâmetros (NT e % MO).

Para o presente trabalho utilizou-se o valor limite estabelecido pela CONAMA nº 454 para concentração de PT no sedimento de 2.000 mg.Kg<sup>-1</sup> e a concentração máxima admitida pela CETESB de 1.500 mg.Kg<sup>-1</sup>. Encontrou-se um fator de segurança para estabelecer as concentrações limites dos demais parâmetros, calculando a diferença entre as concentrações máximas permitidas do PT e dividindo esse valor pela concentração de 2.000 mg.Kg<sup>-1</sup>. Essa razão gerou um fator de segurança de 0,25.

Assim, diminui-se esse fator de segurança das concentrações máximas admitidas pela Resolução CONAMA nº 454 para o PT (2.000 mg.Kg<sup>-1</sup>), NT (4.800 mg.Kg<sup>-1</sup>) e MO (17,25 %), estabelecendo um novo limiar máximo. Três patamares de classificação foram estabelecidos: concentrações medianas acima do limiar máximo (PÉSSIMO), concentrações medianas abaixo da metade do limiar máximo (BOA) e entre o limiar máximo e metade limiar máximo (RUIM). Para cada faixa de classificação vinculou-se uma cor, a qual foi utilizada nos mapas de classificação apresentados no capítulo seguinte. Os limites de classificação são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 - LIMITES DE CLASSIFICAÇÃO PARA PT, NT E % MO NO SEDIMENTO PROPOSTOS POR DALL'AGNOL (2016).

PARÂMETRO	BOA	RUIM	PÉSSIMA
PT (mg.Kg <sup>-1</sup> )	0 – 750	750 – 1.500	> 1.500
NT (mg.Kg <sup>-1</sup> )	0 – 1.800	1.800 – 3.600	> 3.600
MO (%)	0 – 6,4	6,4 – 12,9	> 12,9

FONTE: ADAPTADO DE DALL'AGNOL (2016).

Para o PT na água utilizou-se dos limites já estabelecidos pela resolução CONAMA 357, para águas classe 1 (limite inferior) e classe 3 (limite superior).

Para os parâmetros que não tinham limites já pré-estabelecidos como o NT na água, o COD e o COT estabeleceram-se os seguintes métodos: retirou-se o valor de segurança (0,25) do limite máximo estabelecido para DBO em águas classe 3 (10,0 mg.L<sup>-1</sup>) (CONAMA 357), estabelecendo um novo limiar máximo para o COD; para o NT, somou-se as concentrações máximas permitidas de nitrato (10,0 mg.L<sup>-1</sup>),

nitrito ( $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e nitrogênio amoniacal ( $5,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ) para águas classe 3 (CONAMA 357) e diminui o valor de segurança, criando um novo limiar máximo; para o COT também descontou-se o limite de segurança do valor máximo atribuído para o mesmo na resolução CONAMA 454. Os novos limites de classificação são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 - LIMITES DE CLASSIFICAÇÃO PARA PT E NT NA ÁGUA, COD E COT.

PARÂMETRO	BOA	RUIM	PÉSSIMA
PT ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0 – 0,020	0,020 – 0,05	>0,05
NT ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0 – 6,40	6,40 – 12,75	>12,75
COD ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	0 – 3,75	3,75 – 7,50	>7,50
COT ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )	0 – 3,75	3,75 – 7,50	>7,50

Para os metais utilizaram-se os limites estabelecidos pela CETESB, com base nos valores guias apresentados para TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME).

Nessa classificação mantiveram-se as faixas de classificação apresentadas para o % MO, FT e NT e adicionaram-se mais duas: ÓTIMA e REGULAR.

Os limites de classificação para os metais são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 - LIMITES DE CLASSIFICAÇÃO PARA METAIS NO SEDIMENTO PROPOSTOS POR CETESB (2018).

PARÂMETRO	ÓTIMA	BOA	REGULAR	RUIM	PÉSSIMA
Metais	Todos os contaminantes em concentração inferior a TEL	Concentração acima de TEL, mas inferior 50% da distância entre TEL e PEL	Concentração acima de TEL, superior a 50% da distância entre TEL e PEL, mas inferior a PEL	O pior contaminante com valor entre PEL e até 1,5 PEL	O pior contaminante com valor superando 1,5 PEL

FONTE: ADAPTADO DE CETESB (2018).

Os metais dessorvidos das partículas de sedimento e disponíveis na fase líquida foram quantificados e com base nessas concentrações e nos valores estabelecidos pela CONAMA nº357 para água, uma nova classificação para metais foi estabelecida. A classificação proposta está apresentada na Tabela 10.

TABELA 10 - LIMITES DE CLASSIFICAÇÃO PARA METAIS NO SEDIMENTO.

CLASSIFICAÇÃO	ÓTIMA	BOA	REGULAR	RUIM	PÉSSIMA
CONAMA nº 357/2005	Valores enquadros na Classe 1	Valores enquadros na Classe 2	Valores enquadros na Classe 3	Valores enquadros na Classe 4	Valores acima dos enquadros na Classe 4

Desse modo, foram elaborados mapas de classificação para cada parâmetro analisado no sedimento como base os valores limites apresentados anteriormente.

#### 4.7. CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS DADOS ANÁLISADOS

Os resultados obtidos para os parâmetros analisados na campanha 2 e 3 para água e sedimento foram correlacionados linearmente por meio de análise estatística. Nessa análise todos os dados foram agrupados como se a influência de todos os pontos monitorados estivesse concentrada em um único ponto na bacia.

Utilizou-se a ferramenta “análise de dados” do *software* Excel para obter uma matriz de coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ). Na matriz, cada valor de  $r$  é acompanhado por uma seta verde (↑), uma seta vermelha (↓) ou uma seta amarela na diagonal para cima (↗) ou para baixo (↘). A seta verde e a seta vermelha indicam valores com correlações positivas e negativas fortes (maiores ou iguais a 75%), respectivamente. Já as setas amarelas indicam correlação neutra positiva (entre 75 e 50%) ou negativa (entre 25 e 50%).

Obteve-se uma matriz de coeficientes de correlação de Pearson para cada uma das campanhas (2 e 3).

## 5. RESULTADOS

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

**— Arthur Schopenhauer**

### 5.1. MATÉRIA ORGÂNICA

Nesse item são apresentados os resultados de matéria orgânica nos pontos de monitoramento para as amostras de água (COD) e sedimento (percentual de matéria orgânica e COT). Na Figura 10.A está destacado os resultados para o percentual de MO do sedimento dos pontos amostrais.

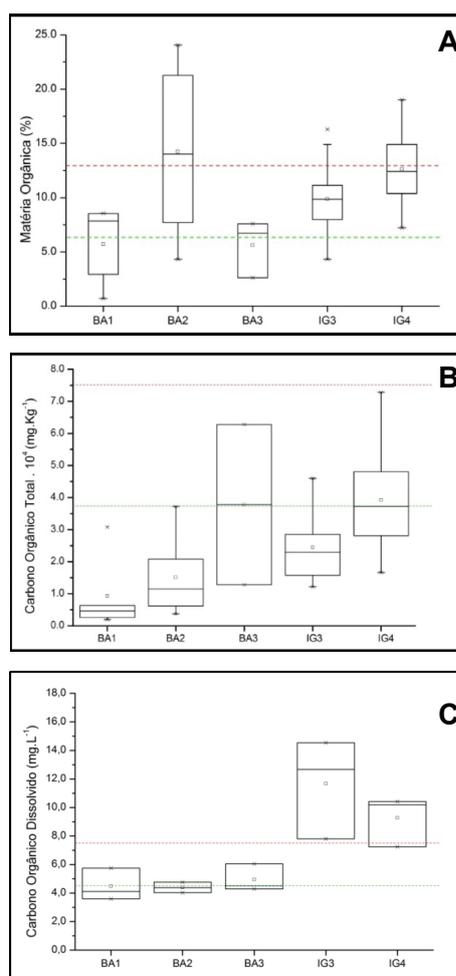


FIGURA10– (A): BOXPLOT DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA (%) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO. LINHA VERDE INFERIOR INDICA % MO IGUAL A 6,4 %; LINHA VERMELHA SUPERIOR INDICA % MO IGUAL A 12,9%; (B): BOXPLOT DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (mg.Kg<sup>-1</sup>) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO; (C): BOXPLOT DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (mg.L<sup>-1</sup>) NA COLUNA D'ÁGUA PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO.

Observa-se que todos os pontos de monitoramento apresentaram valores de mediana de matéria orgânica acima do limite inferior 6,4%. Os pontos BA1, BA3, IG3 e IG4 obtiveram valores entre 6,4% e 12,9% de matéria orgânica. Esses pontos possuem características distintas que podem influenciar na presença de MO. Os pontos BA1 e BA3 mostraram-se amostras de sedimento mais arenosos, o que pode explicar teores mais baixos de MO. A presença de partículas mais finas no sedimento propiciam maior acúmulo de poluentes e um teor de matéria orgânica mais elevado, como observado nos pontos IG3 e IG4.

O ponto BA2 foi o único que apresentou mediana acima do limite 12,9%. Apesar de estar localizado no interior do parque Tingui, percebe-se a influência dos usos do solo a montante desse ponto, onde há presença de áreas urbanas, industriais e a ETE São Jorge. Provavelmente, o teor de matéria orgânica pode estar sendo influenciado por outros fatores que compõe esse parâmetro, como por exemplo, o COT.

Na Figura 10.B são apresentadas as variações do COT do sedimento para os pontos de monitoramento. É possível notar que, comparando as figuras 10.A e 10.B, graficamente existe uma relação entre os padrões de comportamento entre os resultados, sendo o BA1 o ponto com a menor concentração de COT ( $4,64 \cdot 10^4$  mg.Kg<sup>-1</sup>), seguido do BA2 ( $11,47 \cdot 10^4$  mg.Kg<sup>-1</sup>), IG3 ( $22,91 \cdot 10^4$  mg.Kg<sup>-1</sup>) e IG4 ( $37,22 \cdot 10^4$  mg.Kg<sup>-1</sup>). De acordo com Furtado e Petrucio (1998), sedimentos predominantemente arenosos caracterizam-se por apresentarem reduzida concentração de carbono orgânico. Por outro lado, sedimentos constituídos de partículas finas compostas por argila e silte, apresentam maior teor de carbono orgânico e, conseqüentemente, maior tendência de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos hidrofóbicos, como pode ser observado nos pontos IG3 e IG4. Para o COT, o ponto BA3 supera concentrações de pontos mais poluídos, como o IG4, e apresenta uma maior variabilidade entre os dados. Observa-se também que o ponto BA3, é um ponto que recebe uma grande influência urbana residencial ao seu entorno, o que pode ter corroborado para valores altos de COT ( $37,79 \cdot 10^4$  mg.Kg<sup>-1</sup>) no sedimento. Em estudo realizado por Froehner e Martins (2008) para um ponto amostral próximo ao referido como BA3 nessa dissertação, observou-se valores bem próximos de COT ( $4,8 \cdot 10^4$  mg.Kg<sup>-1</sup>) e uma tendência de concentrações

menores para sedimentos de composição predominantemente arenosa e concentrações maiores para sedimentos compostos de silte e argila.

Wang *et. al.* (2011) encontraram valores de carbono orgânico no sedimento que variavam de 8,14 até 43,65 g.Kg<sup>-1</sup>, valores que refletiam o acúmulo de que nutrientes (N, P) e MO no sedimento. Chen e Hur (2015) afirmam que um dos papéis significativos da matéria orgânica sedimentar pode ser atribuído à sua capacidade de complexação com metais e ligação com contaminantes orgânicos hidrofóbicos, e o que irá decidir a especiação, o destino, a biodisponibilidade e o transporte desses poluentes, são quantidade e qualidade da matéria orgânica presente no sedimento.

Para as amostras de água, o COD mostrou-se coerente com o esperado, apresentando um padrão de concentrações menores nos pontos ao longo do rio Barigui e concentrações maiores ao longo do rio Iguaçu, aumentando de montante para jusante (FIGURA 10.C).

Destaca-se o ponto IG3 pela maior concentração média ( $11,7 \pm 3,5 \text{ mgC.L}^{-1}$ ) entre os pontos amostrais. Infere-se que esse valor possa ser oriundo da influência das ETE'S presentes próximas ao ponto de amostragem. Knapik (2014) encontrou valores de  $7,8 \pm 3,4 \text{ mgC.L}^{-1}$  para o ponto IG3 e  $6,8 \pm 3,7 \text{ mgC.L}^{-1}$  para o ponto IG4, com origem provável de fontes autóctone e alóctone antrópico, resultantes de produtividade primária ou esgoto doméstico. Em estudo realizado por Leithold (2017), concluiu-se por meio de análises qualitativas de caracterização da MO que os pontos BA1, BA2, IG3 e IG4 apresentaram matéria orgânica de origem mista, ou seja, características autóctone e alóctone. Para o mesmo estudo, observaram-se valores médios de COD para os pontos: BA1 ( $2,5 \pm 0,2 \text{ mgC.L}^{-1}$ ), BA2 ( $3,7 \pm 0,7 \text{ mgC.L}^{-1}$ ), IG3 ( $6,6 \pm 2,5 \text{ mgC.L}^{-1}$ ) e IG4 ( $7,2 \pm 3,7 \text{ mgC.L}^{-1}$ ). Nota-se que houve um aumento das concentrações de COD de 2017 para 2019 nos pontos BA1 ( $4,5 \pm 1,1 \text{ mgC.L}^{-1}$ ), BA2 ( $4,4 \pm 0,4 \text{ mgC.L}^{-1}$ ) e IG4 ( $9,3 \pm 1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ ), e uma diminuição no ponto IG3 ( $4,9 \pm 1,0 \text{ mgC.L}^{-1}$ ). Chen e Hur (2015), afirmam que é provável que a matéria orgânica presente no sedimento desempenhe um papel maior como meio adsorvente, transportador e sensibilizador ou inibidor na degradação de poluentes em comparação com a matéria orgânica dissolvida na coluna d'água.

De acordo com a classificação proposta por Dall'Agnol (2016) para % MO e a classificação proposta no trabalho para COT e COD, é possível observar o mapa de classificação dos pontos de monitoramento na Figura 11. Os pontos localizados ao longo do rio Barigui possuem grãos maiores, de característica arenosa, desse

modo, obtiveram teores de MO mais baixos entre os pontos de amostragem. Porém, ainda sim, obtiveram classificação RUIIM, semelhante aos pontos IG3 e IG4 de características opostas (FIGURA 11.A). O ponto BA2 obteve classificação PÉSSIMA.

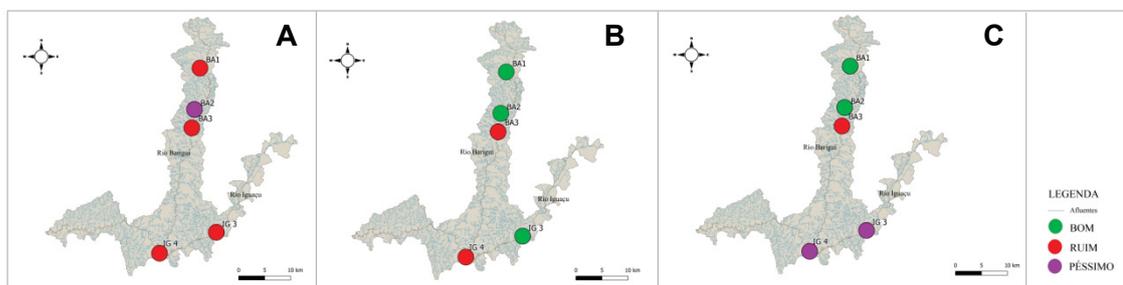


FIGURA 11 - (A): MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA % MO POR PONTO DE MONITORAMENTO PROPOSTO POR DALL'AGNOL (2016); (B): MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA COT POR PONTO DE MONITORAMENTO; (C): MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA COD POR PONTO DE MONITORAMENTO.

Os resultados compilados na Figura 11.A indicam uma tendência para classificação RUIIM da maioria dos pontos, o que sugere um aporte de MO desde o afluente até o rio principal. No entanto, quando se analisa os mapas 11.B e 11.C juntamente com os dados analíticos, percebe-se de maneira geral um aumento de forma crescente da MO dos pontos no sentido do rio afluente para o rio principal, evidenciando a contribuição da bacia dos pontos a montante nos pontos a jusante. Muito provavelmente esse aporte de MO é oriundo da urbanização, da presença de ETE's e da degradação ambiental causada ao longo do trecho em análise.

## 5.2. FÓSFORO TOTAL

Os resultados para fósforo no sedimento e na água para os pontos monitorados estão apresentados na Figura 12.

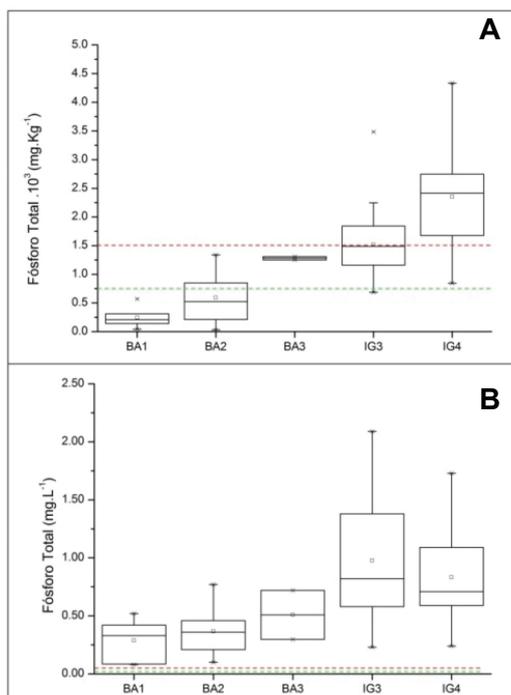


FIGURA 12–(A): BOXPLOT DO FÓSFORO TOTAL ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO. LINHA VERDE INFERIOR INDICA CONCENTRAÇÃO DE PT DE  $750 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; LINHA VERMELHA SUPERIOR INDICA CONCENTRAÇÃO DE PT DE  $1500 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; (B): BOXPLOT DO FÓSFORO TOTAL ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) NA COLUNA D'ÁGUA PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO. LINHA VERDE INFERIOR INDICA LIMITE DE PT PARA CLASSE 1 (CONAMA 357); LINHA VERMELHA SUPERIOR INDICA LIMITE DE PT PARA CLASSE 3 (CONAMA 357).

Analisando a figura 12.A, é possível notar que apenas os pontos BA1 e BA2 apresentaram valores de mediana abaixo do limiar inferior (BOM). Nota-se que no ponto BA1 não há uma grande variação entre os dados e foi o ponto que obteve a menor concentração de PT no sedimento. A característica granulométrica mais grossa (DALL'AGNOL, 2016), justifica as concentrações menores de PT.

O ponto BA3 também apresentou uma baixa variabilidade entre os dados, porém concentrações maiores ( $1,28. 10^3 \text{mg.Kg}^{-1}$ ), entre o limiar inferior e superior. Novamente, observa-se a influência do entorno nesse ponto contribuindo também para o aporte de nutriente como o PT.

Para os pontos ao longo do rio Iguaçu, nota-se a tendência, novamente, do aumento das concentrações. O ponto IG3 apresentou valor mediano ( $1,49. 10^3 \text{mg.Kg}^{-1}$ ) um pouco abaixo do limite superior seguido do ponto IG4 com uma concentração maior ( $2,42. 10^3 \text{mg.Kg}^{-1}$ ).

Para a água (FIGURA 12.B), a concentração do PT também manteve-se com o padrão de valores maiores nos pontos ao longo do rio Iguaçu e menores no rio Barigui. Todos os pontos superaram o valor estabelecido no limiar superior (limite

para classe 2 e 3 na Resolução Conama nº 357/2011), como pode ser observado na Figura 6.

Esse cenário indica um aporte de fósforo de origem antrópica ao longo dos pontos de monitoramento se intensificando no final da bacia do rio Barigui, conseqüentemente, influenciando a bacia do rio Iguaçu. Dombroski *et al.* (2005) concluíram a partir de resultados obtidos para análises de nutrientes e metais ao longo do rio Barigui, que essa bacia é diretamente impactada por atividades antropogênicas a partir de fontes poluidoras como comércios e intensa atividade industrial, aumentando substancialmente a concentração de metais e nutrientes para a biota.

De acordo com Lima *et al.* (2018), somente o teor de PT não é suficiente para determinar a degradação de um sistema aquático, faz-se necessário determinar as formas orgânica e inorgânica, pois estas outras frações desempenham um papel importante no sistema, como por exemplo, o fósforo inorgânico apatítico (PIA). No QUADRO 3 é possível verificar as frações do PT no sedimento para as campanhas realizadas.

QUADRO 3 – CONCENTRAÇÃO DAS FRAÇÕES DE FÓSFORO ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO.

FRAÇÃO ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	PLANO EXPERIMENTAL				CAMPANHA 2			CAMPANHA 3				
	BA1	BA2	IG3	IG4	BA1	IG3	IG4	BA1	BA2	BA3	IG3	IG4
PT	0,55	1,16	0,88	1,55	0,21	1,95	2,13	0,14	1,25	0,85	1,87	3,16
PI	0,009	0,23	0,23	0,48	0,05	0,82	0,91	0,06	1,28	0,74	1,17	2,05
PO	0,08	0,23	0,20	0,24	0,02	0,41	0,38	0,04	0,37	0,26	0,30	0,30
PINA	0,41	0,57	0,31	0,65	0,18	0,63	0,72	0,02	0,53	0,15	0,45	0,67
PIA	0,26	0,85	0,80	1,04	1,21	0,10	0,12	0,02	0,27	0,18	0,25	0,26

LEGENDA: PT (fósforo total); PI (fósforo inorgânico); PO (fósforo orgânico); PINA (fósforo inorgânico não apatítico); PIA (fósforo inorgânico apatítico).

Não foi possível a realização da análise para todos os pontos nas duas primeiras campanhas por quantidade insuficiente de amostra. Percebe-se que na primeira campanha, com exceção do ponto BA1, a maior fração de fósforo nos pontos analisados foi a fração inorgânica apatítica (PIA). A alta concentração de PIA significa que parte razoável do fósforo se encontra de maneira estável nesses pontos, já que essa fração representa os íons de ortofosfato incluídos na estrutura cristalina da apatita não sendo, portanto, biodisponível (LIMA *et al.*, 2018).

Destaca-se também o fato de que se esperava que para o ponto BA1 a concentração de PIA também fosse alta, devido às características geológicas do ponto (localizado no Primeiro Platô do Paraná, sobre rochas pré-cambrianas, com solo do tipo Cambissolo Ca<sub>5</sub>) (GONÇALVES, 2008). Lima *et al.* (2018) em monitoramento realizado em sedimento de rios urbanos na cidade de São Paulo, encontrou valores de 0,046 mg.g<sup>-1</sup> (PT); 0,29 mg.g<sup>-1</sup> (PI); 0,11 mg.g<sup>-1</sup> (PO); 0,25 mg.g<sup>-1</sup> (PIA) e 0,038 mg.g<sup>-1</sup> (PINA) para um ponto a jusante de uma ETE e valores de 0,11 mg.g<sup>-1</sup> (PT); 0,077 mg.g<sup>-1</sup> (PI); 0,035 mg.g<sup>-1</sup> (PO); 0,043 mg.g<sup>-1</sup> (PIA) e 0,011 mg.g<sup>-1</sup> (PINA) para ponto localizado em área de pouca ocupação urbana.

Já na segunda e terceira campanha, todos os pontos tiveram como maior fração o fósforo inorgânico (PI), isento o ponto BA1 na segunda campanha. Tiecher *et al.* (2016) demonstraram em seu trabalho que a expansão antropogênica leva a um aumento do PI e uma diminuição do PO nos sedimentos.

Em geral, do plano experimental (Fevereiro) para campanha 3 (Agosto) houve um aumento das concentração em todos os pontos. A terceira campanha, diferentemente da primeira, ocorreu em um período bastante chuvoso. Em geral o aumento da chuva aumenta a diluição das substâncias presentes no corpo hídrico, no entanto, pode também aumentar o transporte de substâncias alóctones.

O mapa produzido para representação do PT nos pontos de monitoramento pode ser observado na FIGURA 13.

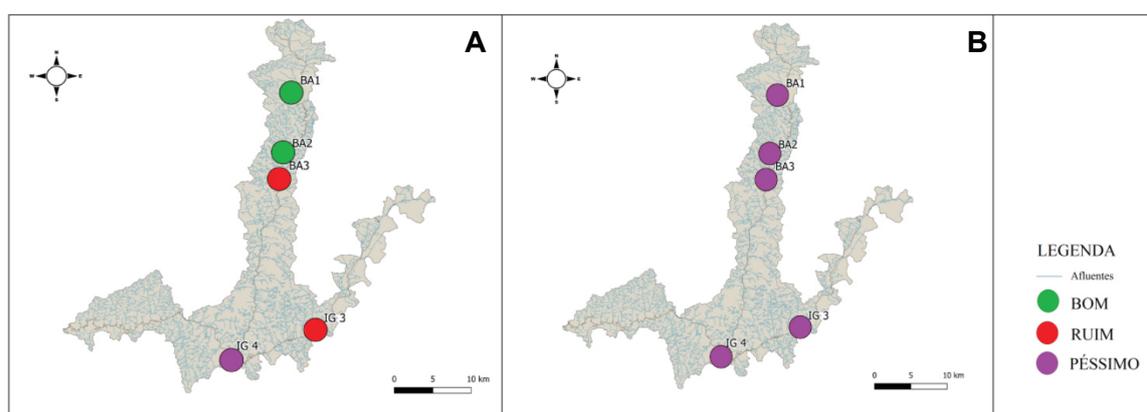


FIGURA 13 – (A): MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA PT POR PONTO DE MONITORAMENTO PROPOSTO POR DALL'AGNOL (2016); (B): MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA PARA PT POR PONTO DE MONITORAMENTO BASEADO NA RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005.

Observa-se na Figura 13.A, que os pontos BA1 e BA2 obtiveram classificação BOA para qualidade do sedimento em relação ao PT. A partir do ponto BA3 a classificação muda para RUIM até o ponto IG3 e PÉSSIMA no ponto IG4. Compreende-se que para o PT a classificação RUIM e PÉSSIMA refletem o uso e a ocupação do solo mais do que as características granulométricas dos pontos, como ocorre com a classificação da MO.

De acordo com a resolução CONAMA nº 454/2012 que dispõem sobre as normas para o licenciamento ambiental de materiais de dragagem e as diretrizes gerais para avaliação desse material, propõem-se como valor alerta para PT a concentração de 2000 mg.Kg<sup>-1</sup>. No entanto, muitos autores discordam desse valor proposto, por se tratar de um valor elevado, afirmam não condizer com a realidade brasileira. Cazati (2010) e Zhang *et al.*, (2008), apresentam os seguintes valores para avaliar o índice de poluição nos sedimentos: não poluído, concentrações menores que 500 mg.kg<sup>-1</sup>; moderadamente poluído, concentrações entre 500 e 1300 mg.kg<sup>-1</sup>; e altamente poluído, concentração maior que 1300 mg.kg<sup>-1</sup>. Com base nessa classificação o ponto BA1 se enquadraria como não poluído, os pontos BA2 e BA3 moderadamente poluído e os pontos IG3 e IG4 altamente poluído. Desse modo, apenas os pontos BA2 e IG3 teriam classificações distintas quando comparados com a classificação proposta no presente trabalho.

### 5.3. NITROGÊNIO TOTAL

Observa-se na Figura 14.A que os valores medianos para o NT no sedimento em todos os pontos ficaram abaixo do limiar inferior de 1.800 mg.Kg<sup>-1</sup>. Na Figura 14.B é possível observar os valores obtidos para NT na água.

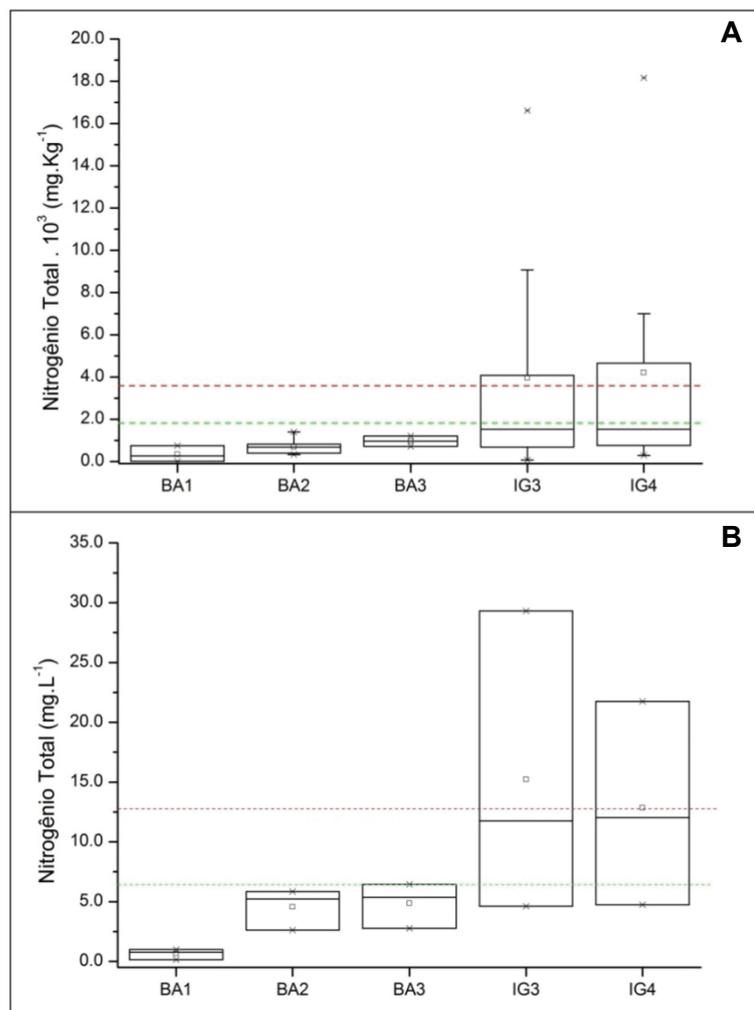


FIGURA 14 – (A): BOXPLOT DO NITROGÊNIO TOTAL ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ ) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO. LINHA VERDE INFERIOR INDICA CONCENTRAÇÃO DE NT DE  $1.800 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ; LINHA VERMELHA SUPERIOR INDICA CONCENTRAÇÃO DE NT DE  $3.600 \text{ mg.Kg}^{-1}$  PROPOSTA POR DALL'AGNOL (2016); (B): BOXPLOT DO NITROGÊNIO TOTAL ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) NA COLUNA D'ÁGUA PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO.

Nota-se que os pontos ao longo do rio Barigui apresentam baixa variabilidade entre os dados e concentrações baixas, variando de  $0,34 \text{ mg.Kg}^{-1}$  até  $0,97 \text{ mg.Kg}^{-1}$ . Já para os pontos no rio Iguaçu, percebe-se uma variabilidade maior dos dados, valores médios acima do limiar superior, porém uma proximidade entre as concentrações.

Na água percebe-se o mesmo padrão identificado anteriormente: concentrações menores no rio Barigui e concentrações maiores no rio Iguaçu. Para NT não há limites estabelecidos na resolução CONAMA nº 357/2005. Wijesiri *et al.* (2019) identificaram em seu estudo uma interdependência negativa entre o NT no sedimento e o NT na água. Desse modo, de acordo com o estudo é mais provável

que o nitrogênio seja transferido da água para o sedimento do que do sedimento para água.

A partir dos dados analíticos geraram-se mapas de classificação para o NT (FIGURA 15).

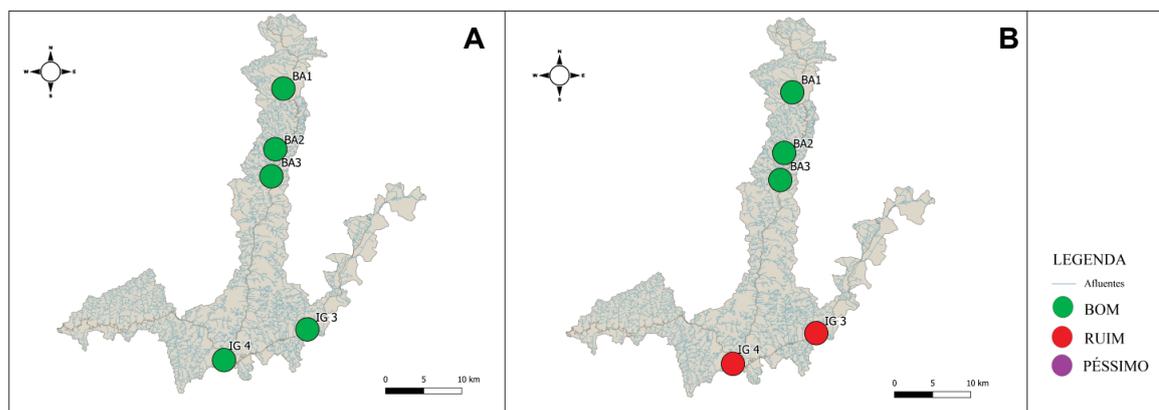


FIGURA 15—(A): MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DO SEDIMENTO PARA NT POR PONTO DE MONITORAMENTO PROPOSTO POR DALL'AGNOL (2016); (B): MAPA DA ÁGUA PARA NT POR PONTO DE MONITORAMENTO.

Percebe-se que para o NT (FIGURA 15.A), tanto os pontos ao longo do rio afluente como do rio principal obtiveram classificação de qualidade do sedimento BOA.

Já na coluna d'água (FIGURA 15.B) os efeitos do NT foram maiores nos pontos IG3 e IG4 ambos com classificação RUIM. Wijesiri *et al.* (2019) concluiu por meio de PCA que NT na água e no sedimento possuem interdependências negativas, ou seja, potencial troca de uma matriz para outra. De acordo com o trabalho é provável que mais nitrogênio seja transferido da água para o sedimento do que do sedimento à água, no entanto, é possível que o nitrogênio ainda possa voltar à água se as condições ambientais nos sedimentos mudam, como pH e erosão excessiva do leito devido ao fluxo de inundação (Asaeda *et al.*, 2016).

#### 5.4. METAIS

Para as duas matrizes, os seguintes metais foram analisados: As, Cr, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Para o sedimento foram exploradas duas abordagens de análise, uma utilizando os valores limites aplicados pela CETESB e outra pela

resolução CONAMA nº 357. Já para a água, utilizou-se apenas os valores limites estabelecidos na resolução CONAMA nº 357. No Quadro 4 estão apresentados os dados para os pontos amostrais.

QUADRO 4 - CONCENTRAÇÕES MEDIANAS DE METAIS (mg.Kg<sup>-1</sup>) NO SEDIMENTO PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO.

Metais (mg.kg <sup>-1</sup> )	BA1	BA2	BA3	IG3	IG4	TEL	PEL
As	0,78*	2,03 ±016	3,81*	1,79± 0,04	2,07± 1,76	5,9	17
Cd	0,11± 0,10	0,56± 0,20	0,83*	0,72± 0,26	0,62± 0,04	0,6	3,5
Pb	24,59± 17,97	52,92*	190,14*	126,76*	73,50± 66,32	35	91,3
Cu	23,87± 25,99	36,16± 3,81	37,18± 26,94	47,12± 6,01	48,44± 6,02	35,7	197
Cr	14,76± 11,78	36,65± 3,68	36,30± 23,29	39,99± 8,56	47,10± 4,20	37,3	90
Fe	9780,7 ± 3959,33	24519,89± 4352,70	24329,24± 16875,90	17075,48± 4556,95	18272,72± 433,58	-	-
Mn	67,66± 25,91	542,00± 58,70	398,41± 257,25	212,85± 21,46	184,89± 18,25	-	-
Ni	3,89± 3,14	12,61± 1,38	21,51± 21,10	14,32± 2,39	18,67± 0,35	18	35,9
Zn	130,54*	86,13± 32,13	181,49*	219,24± 46,27	234,56± 6,98	123	315

LEGENDA: TEL (Threshold Effect Level); PEL (Probable Effect Level); \*Erro superior ao valor absoluto.

Observam-se concentrações mais baixas para o ponto BA1 e concentrações mais altas nos pontos BA3 (As, Cd, Pb, Ni) e IG4 (Cu, Cr, Zn). De acordo com a classificação aplicada pela CETESB, onde leva-se em consideração os valores de PEL e TEL, o ponto BA3 é o de situação mais crítica, contendo concentrações elevadas de metais que apresentam grandes riscos ambientais devido ao seu intenso uso industrial.

Em todos os pontos analisados, constatou-se a presença de Cd, um elemento traço de alta toxicidade. Nota-se que as concentrações maiores foram obtidas nos pontos com maiores teores de carbono orgânico.

Froehner e Martins (2008) encontram valores para Zn (16,0 mg.kg<sup>-1</sup> e 48,8 mg.kg<sup>-1</sup>), Pb (4,6 mg.kg<sup>-1</sup> e 12,0 mg.kg<sup>-1</sup>), Ni (2,2 mg.kg<sup>-1</sup> e 12,0 mg.kg<sup>-1</sup>), Cr (6,2 mg.kg<sup>-1</sup> e 22,4 mg.kg<sup>-1</sup>) e Cd (<0,1 mg.kg<sup>-1</sup> e < 0,1 mg.kg<sup>-1</sup>) para os pontos BA1 e BA2, respectivamente. Percebe-se que em 12 anos houve um aumento significativo das concentrações para todos os metais, provavelmente devido ao uso e ocupação do solo da região que vem se tornando cada vez mais urbanizado, e,

consequentemente, fonte de poluição antropogênica para os corpos d'água no entorno.

Para os pontos analisados, de maneira geral, a concentração de metais no sedimento segue a seguinte ordem: Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > As > Cd. Em estudo realizado no Paquistão em rio urbano que recebia efluentes de fontes industriais, domésticas e de agricultura, conclui que nos sedimentos a ordem de concentração dos metais é Fe > Zn > Cr > Ni > Mn > Pb > Cu > Cd (KHAN *et al.*, 2018).

Olhando para coluna d'água construiu-se gráficos box plot para os metais como limite os valores estabelecidos na resolução CONAMA 357 (FIGURA 16).

Considerando um cenário em que haja uma queda abrupta de pH e todos os metais adsorvidos nos grãos de sedimento fossem liberadas para coluna d'água, construiu-se os gráficos box plot, com os valores limites também apresentados na resolução CONAMA 357 (FIGURA 17).

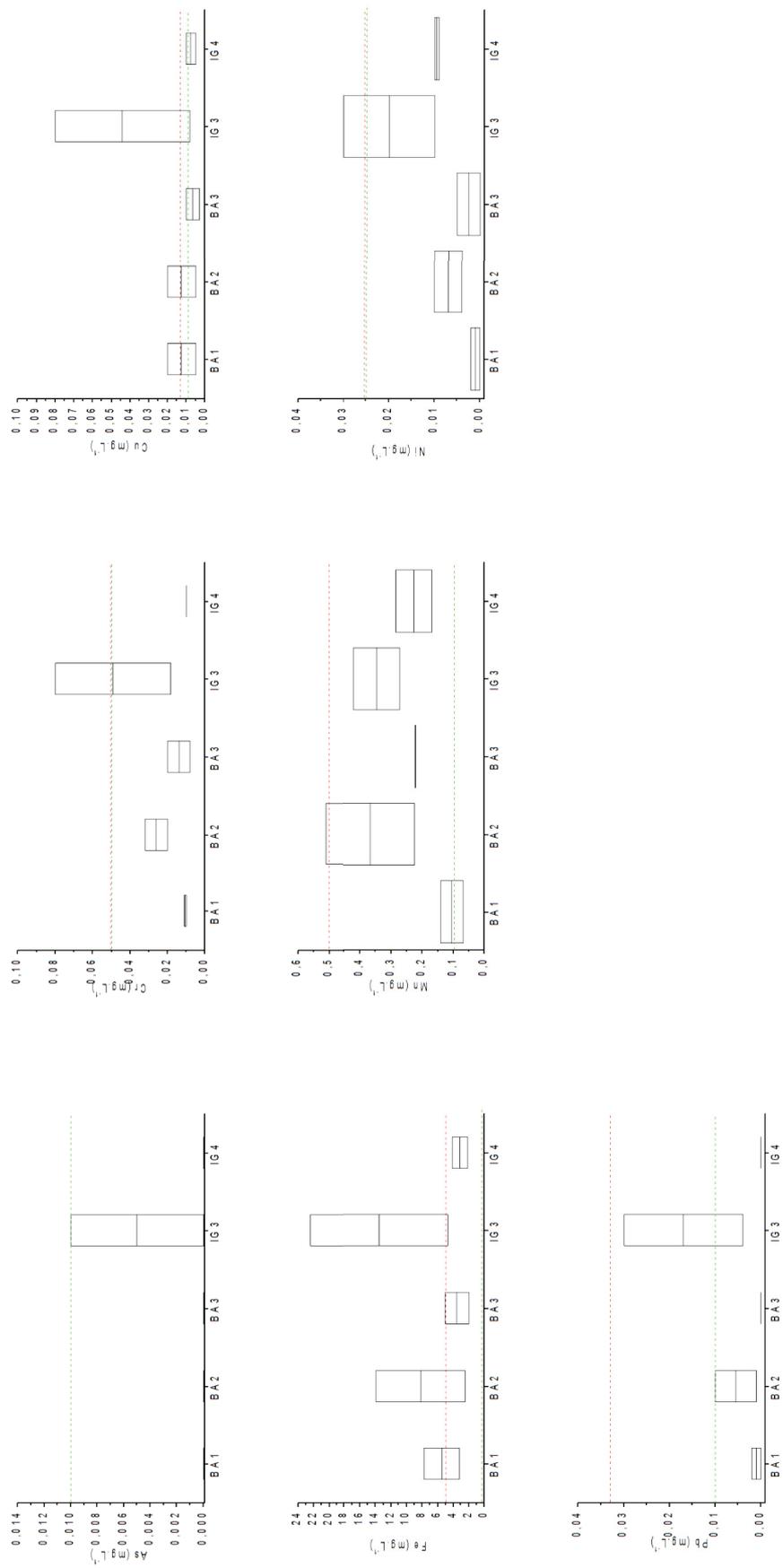


FIGURA 16 - BOX PLOT PARA OS METAIS NA COLUNA D'ÁGUA (mg.L<sup>-1</sup>) COM VALORES LIMITES ESTABELECIDOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 357.

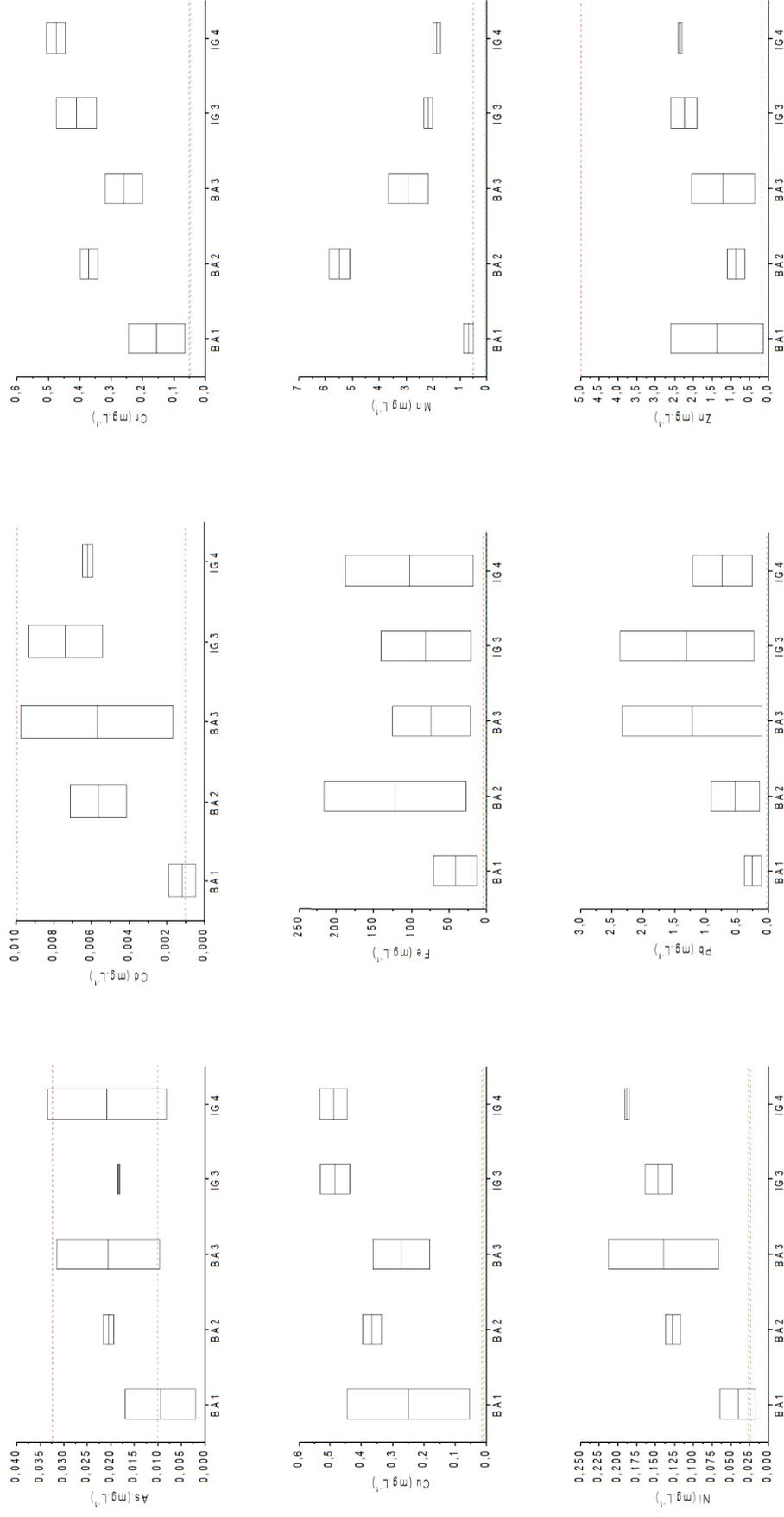


FIGURA 17- BOX PLOT PARA OS METAIS NO SEDIMENTO (mg.L<sup>-1</sup>) COM VALORES LIMITES ESTABELECIDOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 357.

Percebe-se que para a água apenas o ponto IG3 para o Cu e Fe e o ponto BA2 para o Fe superam o valor limite estabelecido para classe 3. De maneira geral, quando olha-se para coluna d'água todos os pontos estão enquadrados dentro do limite estabelecido para classe 3 de acordo com os metais. No entanto, quando levado em consideração o sedimento e sua contribuição para metais, percebe-se uma mudança considerável nas concentrações. Com exceção do ponto BA1 para As, todos os pontos ficam com valores medianos acima do limite para classe 2 para Zn e Cd, e acima do limite para classe 3 para Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb.

Segundo Wijesiri *et al.* (2019), metais extraídos do sedimento com ácidos fracos são metais mais biodisponíveis e que tem fortes relações com o uso da terra, enquanto os metais totais estão menos relacionados ao uso da terra. Isso destaca a importância das atividades antropogênicas na geração de metais mais facilmente extraíveis, aumentando assim a probabilidade de sofrerem interações entre as fases líquidas e sólidas no interior do rio.

Para classificação considerou-se as duas abordagens. Na Figura 18 observa-se a classificação de acordo com os limites estabelecidos pela CETESB.

Percebe-se que no rio Barigui os pontos com menor influência urbana e com característica granulométricas mais arenosas obtiveram classificação REGULAR. O BA3 mostrou-se o mais impactado pelas altas concentrações de metais recebendo classificação PÉSSIMA. Destacam-se o ponto IG3 com classificação RUIM e ponto IG4 com classificação REGULAR, apesar das altas concentrações de metais de fonte antropogênica.

Analisando as Figuras 18.A e 18.B, nota-se uma mudança na classificação quando consideremos apenas a coluna d'água e quando olhamos para o sedimento conjuntamente.

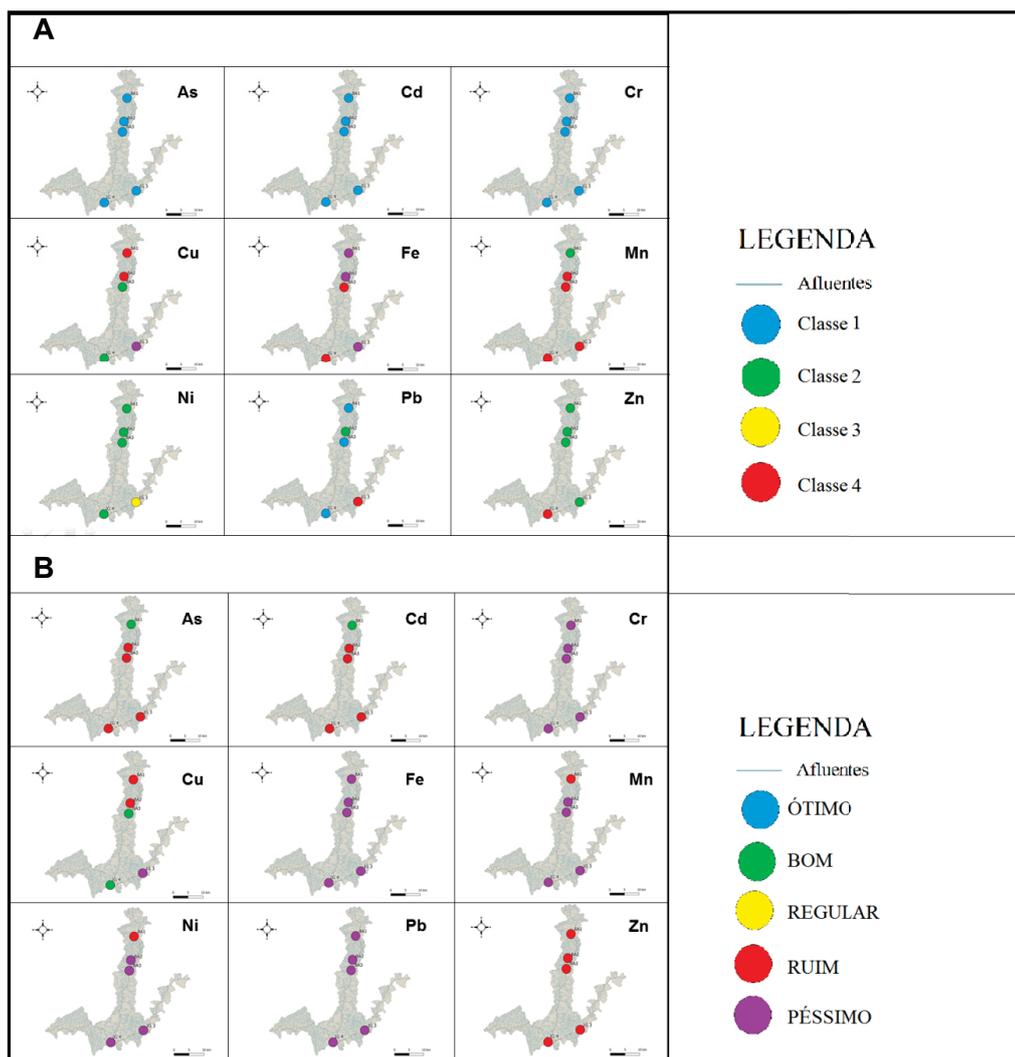


FIGURA 18 – (A): MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DA COLUNA D'ÁGUA PARA METAIS POR PONTO DE MONITORAMENTO CONSIDERANDO VALORES LIMITES ESTABELECIDOS PELA CONAMA 357; (B): MAPA DE CLASSIFICAÇÃO DA COLUNA D'ÁGUA PARA METAIS BIODISPONIBILIZADOS PELO SEDIMENTO POR PONTO DE MONITORAMENTO CONSIDERANDO VALORES LIMITES ESTABELECIDOS PELA CONAMA 357.

## 5.5. CORRELAÇÕES ENTRE DADOS ANALISADOS NA ÁGUA E NO SEDIMENTO

A matriz dos coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) para a campanha 2 está apresentada na Tabela 11.

TABELA 11 - TABELA DE CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS DADOS DE SEDIMENTO E ÁGUA PARA CAMPANHA 2.

	%MO	COT	NT	pH	Con.	COD	PT	NT	pH	Con.	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	
%MO																						
COT	↘ -0,27																					
NT	↘ 0,18	↘ 0,13																				
pH	↘ -0,48	↘ -0,15	↘ -0,49																			
Con.	↘ 0,47	↘ 0,43	↘ 0,79	↘ -0,82																		
COD	↗ 0,66	↗ 0,49	↗ 0,39	↗ -0,38	↗ 0,73																	
PT	↗ 0,60	↗ 0,56	↗ 0,52	↘ -0,67	↗ 0,90	↗ 0,93																
NT	↗ 0,55	↗ 0,64	↗ 0,38	↘ -0,62	↗ 0,83	↗ 0,93	↗ 0,98															
pH	↘ -0,48	↘ -0,68	↘ -0,49	↗ 0,63	↘ -0,88	↘ -0,91	↘ -0,99	↘ -0,99														
Con.	↘ -0,95	↘ 0,00	↘ -0,33	↘ -0,21	↘ -0,26	↘ -0,70	↘ -0,44	↘ -0,38	↘ 0,37													
As	↘ -0,14	↘ 0,54	↘ -0,03	↘ 0,39	↘ -0,24	↘ -0,39	↘ -0,33	↘ -0,27	↘ 0,19	↘ 0,41												
Ca	↘ -0,63	↘ 0,85	↘ 0,32	↘ -0,07	↘ 0,32	↘ 0,10	↘ 0,24	↘ -0,20	↘ 0,13	↘ 0,59	↘ 0,03											
Cd	↘ -0,30	↘ 0,93	↘ 0,39	↘ -0,38	↘ 0,60	↘ 0,41	↘ 0,58	↘ 0,62	↘ -0,69	↘ 0,14	↘ 0,83	↘ 0,09										
Cr	↘ -0,52	↘ 0,82	↘ 0,13	↘ 0,37	↘ 0,09	↘ 0,28	↘ 0,20	↘ 0,26	↘ -0,32	↘ -0,21	↘ 0,74	↘ -0,46	↘ 0,92									
Cu	↘ -0,77	↘ 0,57	↘ 0,30	↘ -0,15	↘ 0,19	↘ 0,28	↘ 0,04	↘ -0,03	↘ -0,08	↘ 0,58	↘ 0,85	↘ 0,47	↘ 0,82	↘ 0,70								
Fe	↘ -0,88	↘ 0,66	↘ -0,13	↘ 0,44	↘ -0,24	↘ -0,25	↘ -0,24	↘ -0,15	↘ 0,09	↘ 0,31	↘ 0,97	↘ -0,17	↘ 0,84	↘ 0,60	↘ 0,53	↘ 0,76						
K	↘ -0,23	↘ -0,20	↘ 0,46	↘ -0,57	↘ 0,29	↘ -0,44	↘ -0,12	↘ -0,20	↘ 0,12	↘ 0,64	↘ 0,13	↘ 0,99	↘ 0,19	↘ 0,15	↘ -0,37	↘ 0,56	↘ -0,07					
Mg	↘ -0,68	↘ 0,45	↘ 0,36	↘ -0,30	↘ 0,26	↘ -0,32	↘ -0,03	↘ -0,04	↘ -0,07	↘ 0,65	↘ 0,73	↘ 0,64	↘ 0,80	↘ 0,68	↘ 0,34	↘ 0,98	↘ 0,61	↘ 0,72				
Mn	↘ -0,71	↘ 0,86	↘ 0,01	↘ 0,04	↘ 0,11	↘ -0,01	↘ 0,11	↘ 0,20	↘ -0,26	↘ 0,39	↘ 0,87	↘ -0,03	↘ 0,95	↘ 0,86	↘ 0,80	↘ 0,85	↘ 0,91	↘ 0,07	↘ 0,74			
Ni	↘ -0,63	↘ 0,86	↘ 0,25	↘ 0,14	↘ 0,21	↘ 0,17	↘ 0,21	↘ 0,26	↘ -0,35	↘ 0,05	↘ 0,84	↘ -0,15	↘ 0,96	↘ 0,85	↘ 0,94	↘ 0,77	↘ 0,88	↘ -0,05	↘ 0,63	↘ 0,92		
Pb	↘ -0,46	↘ 0,60	↘ -0,36	↘ 0,69	↘ -0,34	↘ 0,14	↘ -0,07	↘ 0,04	↘ -0,04	↘ -0,24	↘ 0,60	↘ -0,78	↘ 0,47	↘ 0,33	↘ 0,85	↘ 0,17	↘ 0,74	↘ -0,71	↘ -0,05	↘ 0,58		
Zn																						

LEGENDA: ■ : ÁGUA ■ : SEDIMENTO

Conforme discutido anteriormente, nota-se uma correlação positiva entre o %MO e o COD bem como os nutrientes (PT e NT). Percebe-se que entre o COT e o COD há uma correlação mais baixa (0,49) visto que o aumento da concentração em uma matriz diminui a concentração na outra. A interação entre o COT é positiva para quase todos os metais, corroborando com o que foi apresentado anteriormente. Palma *et al.* (2013) também encontrou correlações positivas para metais e carbono orgânico no sedimento e altas correlações negativas para metais e percentual de matéria orgânica. Para os metais, como já era esperado, há uma alta correlação positiva entre eles, com exceção do Ca e o Zn e o K e o Zn, que apresentam correlações negativas.

Para os parâmetros físicos, o pH do sedimento e da coluna d'água mostraram-se positivamente correlacionados, porém negativamente correlacionados com a presença de NT e PT na coluna d'água. A condutividade do sedimento apresentou alta correlação com o COD, PT e NT na água.

Já para campanha 3, as correlações tiveram algumas mudanças. Na Tabela 12 estão apresentados os coeficientes de correlação de Pearson para cada parâmetro.

TABELA 12 - TABELA DE CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS DADOS DE SEDIMENTO E ÁGUA PARA CAMPANHA 2.

	%MO	COT	PT	NT	pH	Con.	COD	PT	NT	pH	Con.	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	
%MO																							
COT	↑ 0,65																						
PT	↑ 0,94	↑ 0,84																					
NT	↑ 0,07	↓ -1,00	↓ -0,09																				
pH	↑ 0,13	↑ 0,05	↑ 0,11	↑ -0,41																			
Con.	↑ 0,60	↑ 0,96	↑ 0,58	↓ -0,67	↑ 0,32																		
COD	↑ 0,70	↑ 0,81	↑ 0,58	↓ -0,46	↑ 0,37	↑ 0,95																	
PT	↑ 0,88	↑ 0,94	↑ 0,80	↓ -0,24	↑ 0,06	↑ 0,86	↑ 0,91																
NT	↑ 0,83	↑ 0,90	↑ 0,73	↓ -0,31	↑ 0,16	↑ 0,91	↑ 0,96	↑ 0,99															
pH	↓ -0,64	↓ -0,97	↓ -0,78	↓ -0,10	↑ 0,51	↓ -0,54	↓ -0,42																
Con.	↓ -0,12	↓ 0,26	↓ 0,05	↓ 0,36	↓ -0,87	↓ -0,46	↓ -0,57	↓ -0,22	↓ -0,35	↓ -0,65													
As	↑ 0,78	↑ 0,99	↑ 0,87	↓ -0,01	↓ -0,38	↑ 0,47	↑ 0,42	↑ 0,75	↑ 0,65	↓ -0,96	↑ 0,44												
Ca	↓ -0,48	↓ -0,43	↓ -0,50	↓ 0,53	↓ -0,90	↓ -0,64	↓ -0,65	↓ -0,45	↓ -0,52	↓ -0,12	↑ 0,76	↓ -0,05											
Cd	↑ 0,79	↑ 0,98	↑ 0,80	↓ -0,16	↑ 0,31	↑ 0,71	↑ 0,68	↑ 0,91	↑ 0,84	↓ -0,81	↑ 0,21	↑ 0,93	↓ -0,10										
Cr	↑ 0,82	↑ 1,00	↑ 0,88	↓ -0,02	↓ -0,34	↑ 0,53	↑ 0,50	↑ 0,81	↑ 0,72	↓ -0,93	↑ 0,37	↑ 1,00	↓ -0,10	↑ 0,96									
Cu	↑ 0,85	↑ 1,00	↑ 0,87	↓ -0,13	↓ -0,25	↑ 0,68	↑ 0,66	↑ 0,91	↑ 0,84	↓ -0,84	↑ 0,21	↑ 0,96	↓ -0,19	↑ 0,99	↑ 0,98								
Fe	↑ 0,47	↑ 0,59	↑ 0,51	↓ 0,32	↓ -0,80	↑ 0,08	↑ 0,04	↑ 0,44	↑ 0,31	↓ -0,90	↑ 0,77	↑ 0,85	↑ 0,47	↑ 0,75	↑ 0,83	↑ 0,75							
K	↑ 0,89	↑ 1,00	↑ 0,85	↓ -0,12	↓ -0,16	↑ 0,75	↑ 0,77	↑ 0,96	↑ 0,91	↓ -0,74	↑ 0,05	↑ 0,89	↓ -0,27	↑ 0,98	↑ 0,93	↑ 0,98	↑ 0,66						
Mg	↓ -0,55	↓ -0,63	↓ -0,60	↓ 0,64	↓ -0,79	↓ -0,76	↓ -0,73	↓ -0,57	↓ -0,63	↑ 0,05	↑ 0,65	↓ -0,22	↑ 0,97	↓ -0,31	↓ -0,26	↓ -0,36	↑ 0,32	↓ -0,42					
Mn	↓ -0,12	↓ -0,20	↓ -0,14	↓ 0,52	↓ -0,99	↓ -0,37	↓ -0,37	↓ -0,07	↓ -0,17	↓ -0,45	↑ 0,82	↑ 0,33	↑ 0,92	↑ 0,27	↑ 0,30	↑ 0,21	↑ 0,77	↑ 0,14	↑ 0,83				
Ni	↑ 0,84	↑ 1,00	↑ 0,90	↓ -0,07	↓ -0,28	↑ 0,58	↑ 0,55	↑ 0,83	↑ 0,75	↓ -0,91	↑ 0,31	↑ 0,99	↓ -0,16	↑ 0,96	↑ 1,00	↑ 0,99	↑ 0,79	↑ 0,94	↑ 0,83	↓ -0,33	↑ 0,24		
Pb	↑ 0,77	↑ 0,99	↑ 0,83	↓ -0,49	↑ 0,05	↑ 0,89	↑ 0,81	↑ 0,92	↑ 0,89	↓ -0,66	↓ -0,07	↑ 0,81	↓ -0,48	↑ 0,91	↑ 0,85	↑ 0,92	↑ 0,46	↑ 0,92	↓ -0,65	↓ -0,65	↓ -0,11	↑ 0,88	
Zn	↑ 0,87	↑ 0,96	↑ 0,91	↓ -0,38	↑ 0,10	↑ 0,85	↑ 0,81	↑ 0,94	↑ 0,91	↓ -0,68	↓ -0,09	↑ 0,84	↓ -0,53	↑ 0,91	↑ 0,87	↑ 0,93	↑ 0,46	↑ 0,94	↓ -0,67	↓ -0,67	↓ -0,15	↑ 0,90	

LEGENDA: ■ : ÁGUA ■ : SEDIMENTO

O % MO apresentou correlação positiva com quase todos os metais, com exceção do Mg (-0,55). O COT manteve correlação positiva com os mesmos parâmetros, exceto com o NT total no sedimento (-1,00). O PT no sedimento também apresentou uma boa correlação entre os parâmetros COD, PT, NT (coluna d'água) e condutividade e metais (sedimento). Destaca-se a interação positiva entre o Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn analisados no sedimento e o PT, NT, COD na água. Esse comportamento também foi semelhante ao encontrado pelos autores Chen e Hur (2015) e Palma *et al.* (2013). O pH do sedimento mostrou-se correlacionado negativamente com a maioria dos metais analisados. Esse fato evidencia a influência do pH sobre esses elementos.

De maneira geral, notam-se alguns comportamentos diferentes entre a campanha 2 e campanha 3. Deve-se ressaltar o fato de que as campanhas foram realizadas em meses diferentes (Maio e Agosto, respectivamente) com características climáticas que podem ter interferido nas concentrações dos parâmetros analisados. A primeira campanha ocorreu sem chuva no dia da coleta das amostras, já na segunda campanha a precipitação foi intensa. Desse modo, verificar e considerar as interferências sazonais é importante.

## 5.6. SÍNTESE DO CAPÍTULO

Para matéria orgânica, tanto na água como no sedimento percebe-se altas concentrações tanto nos pontos ao longo do rio Barigui quanto para os pontos ao longo do rio Iguaçu. Para COT e COD os pontos BA1 e BA2 foram os que obtiveram as melhores classificações, já os pontos BA3, IG3 e IG4 obtiveram classificações entre RUIM e PÉSSIMO.

Em relação ao fósforo total, nota-se uma maior sensibilidade na coluna d'água, com concentrações altas em todos os pontos. Para o sedimento, identificaram-se concentrações menores nos pontos BA1 e BA2 e concentrações maiores nos pontos BA3, IG3 e IG4. O fósforo inorgânico apatítico foi a fração mais presente em todos os pontos, com exceção do ponto BA1.

Para o nitrogênio no sedimento todos os pontos obtiveram classificação BOA, já para a água os pontos IG3 e IG4 foram classificados como RUIM.

Para os metais, nota-se uma alta de concentração no sedimento de praticamente todos os metais analisados onde todos os pontos foram classificados

de RUIM a PÉSSIMO, com exceção do ponto BA1 para o metal As. Já na água, os metais As, Cd e Cr obtiveram classificação ÓTIMA em todos os pontos. Ni, Zn e Pb obtiveram classificação de ÓTIMA a BOM e Mn, Fe e Cu obtiveram classificação de RUIM a PÉSSIMA nos pontos ao longo do rio Barigui. Destaca-se o ponto IG4 com classificação RUIM para Pb o que demonstra a influência industrial e das ETEs a montante do ponto.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

*“E se tem uma coisa que eu sei, é que um muro é apenas um muro e nada, além disso. Ele pode ser derrubado... E eu acredito que um navio perdido, conduzido por navegantes cansados e mareados, ainda pode ser guiado para atracar em casa.”*

**— Assata Shakur**

De modo geral, constatou-se que é possível correlacionar os parâmetros de qualidade da água com os do sedimento a fim de classificar um corpo hídrico. As limitações destacadas por trabalhos anteriores e por essa dissertação corroboram para um estudo mais aprofundado do sedimento e suas peculiaridades, como: capacidade adsorptiva, tamanho dos grãos, transporte, entre outras questões importantes para o entendimento dessa matriz.

Percebe-se ao longo do trabalho, a não padronização de métodos de análises para o sedimento do mesmo modo que se verifica para a água, muito embora, existam manuais de metodologias para algumas análises e procedimentos, como os estabelecidos pela EMBRAPA e EPA. A necessidade de adaptação dos procedimentos para cada tipo de especificidade acaba tornado mais difícil a consolidação de métodos analíticos e de extração para o sedimento.

Com respeito aos dados obtidos, observa-se o padrão esperado e encontrado por trabalhos anteriores da influência do uso e ocupação do solo e tamanho dos grãos na qualidade do sedimento de rios urbanos. Nos pontos ao longo do rio Barigui, nota-se uma tendência de concentrações menores para pontos mais a montante e concentrações maiores para pontos mais a jusante, devido à influência urbana e industrial sofrida por esses pontos. Já ao longo do rio Iguaçu, comprova-se a influência do rio afluente nos pontos ao longo do rio principal, os quais apresentaram as maiores concentrações de fósforo, nitrogênio e matéria orgânica.

Para os metais, constate-se a alta capacidade de adsorção dos mesmos no sedimento devido às altas concentrações encontradas. Faz-se necessário um olhar mais atento para identificação das possíveis fontes (naturais, industriais) e os possíveis efeitos desses elementos não só na biota aquática, mas também na saúde humana.

A avaliação das concentrações de poluentes em corpos hídricos faz parte das normativas apresentadas para classificação e enquadramento dos mesmos, entretanto essa não pode ser a única forma de verificação dos efeitos negativos quando se fala da gestão desses recursos hídricos. Pensando nisso, a inserção de análises de parâmetros ecotoxicológicos e microbiológicos no sedimento, pode ser também uma boa alternativa para o aprofundamento dessa questão e estudos futuros.

Por meio dos mapas é possível ter uma visualização espacial da influência do sedimento na coluna d'água e também do aporte de poluentes de acordo com o local no qual o ponto de monitoramento está inserido. Observam-se também as altas concentrações encontradas para alguns parâmetros como PT e MO, tanto na água como no sedimento, o que sugere um intenso aporte desses poluentes que podem ser identificados nas duas matrizes.

Algumas considerações podem ser conduzidas sobre o monitoramento e classificação dos sedimentos. A seleção dos pontos bem como a frequência de coleta e os parâmetros de interesse a serem avaliados, são fatores importantes a serem definidos. Os pontos monitorados pelo trabalho possibilitaram um bom entendimento da área de estudo, apesar das características granulométricas não tão favoráveis dos pontos ao longo do rio Barigui. A frequência de análise trimestral possibilitou a verificação das interferências sazonais e a criação do início de uma série histórica para parâmetros que antes não haviam sido monitorados, como os metais, por exemplo.

A criação de novas faixas de classificação para as variáveis no sedimento a partir de valores já estabelecidos pelas resoluções CONAMA 357, CONAMA 454 e pela CETESB, mostrou-se uma ferramenta bem visual e de fácil entendimento, identificando os pontos críticos para cada parâmetro analisado. Juntamente com os parâmetros de qualidade da água é uma forma de identificar pontos ou áreas que merecem mais atenção ou que em eventos extremos (enchentes, alagamentos) podem significar uma perda de qualidade do corpo hídrico.

Isto posto, conclui-se que há uma necessidade de incorporar os parâmetros de qualidade do sedimento na classificação dos corpos hídricos a fim de construir um instrumento de gestão mais integralizado, visto que sedimento e água são matrizes complementares que estão intimamente ligadas.

## REFERÊNCIAS

ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M.; TOMMASI, L. R. Utilização de testes de toxicidade na avaliação da qualidade de sedimentos marinhos. **Revista de Geologia**, São Paulo, v. 19, p. 253-261. 2006.

ALLEONI, L. R. F; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. **Tópicos em Ciências do Solo**, Viçosa, v. 4, p. 1-42. 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Panorama do enquadramento dos corpos d'água. Brasília: Cadernos de recursos hídricos, 2005-2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil: 2012. Brasília: Cadernos de recursos hídricos, 2012-2013.

ANDERSEN, J. M. Na ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. **Water Resources**, v. 10, p. 329-331. 1976.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington-DC, 1998-2012.

ASAEDA, T., RASHID, M.H., OHTA, K.J.E. Nitrogen Fixation by Pueraria Lobata as a Nitrogen Source in the Midstream Sediment Bar of a River. **Ecohydrology**, v. 9, p. 995 e 1005. 2016.

BETEMPS, G.R.; SANCHES FILHO, P.J.; KERSTNER, T. Caracterização físico-química da água e determinação de metais pesados (Cr, Cu, Pb e Zn) no sedimento do riacho Arroio do Padre (Arroio do Padre, Brasil/RS. **Revista Thema**, Rio Grande do Sul, v. 2, p.11-20. 2014.

BEVILACQUA, J.E. **Estudos sobre a caracterização e estabilidade de amostras de sedimentos do Rio Tietê, SP**. 171 f. Tese (Doutorado em química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

BITENCOURT, C.C.A.; **Integração de análise estatística multivariada e geoprocessamento: aplicação para estudos de enquadramento de corpos d'água**. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

BOERS, C. M. P.; VAN RAASPHORTS, W. VAN DER MOLEN, D. T. Phosphorus retention in sediments. **Water Science and Technology**, Alemanha, v. 37, p. 31-39. 1998.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1-18. 2004.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997. Instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Brasília, DF, 13 mar. 1990. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/LEIS/L9433.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm)>. Acesso em: 06 ago. 2019.

BRISKI, S. J.; GÓES, C. T.; JUNIOR, F. S. J.; KURTA, J. Análise quali-quantitativa da bacia do rio Barigui para verificação de seu estado hidrológico e ambiental. In: XIII Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada, 2009, Viçosa, Anais: Geografia Física aplicada a as dinâmicas de apropriação da natureza. Viçosa: GEOUSP, 2009. p. 1-18 .

BURRUS, D. R. L.; THOMAS, J.; DOMINIK, J. P. Seasonal delivery of the particulate forms of phosphorus to lake geneva from the upper Rhone river. **Aquatic Science**, Vernet, v. 52, p. 221-235. 1990.

BURONE, L.; MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil). In: Academia Brasileira de Ciências, 2003, São Paulo, Anais da Academia Brasileira de Ciências. São Paulo: AABC, 2003. p. 77-90.

BURTON, G. A. Assessing contaminated aquatic sediments. **Environmental Science e Technology**, v. 26, p. 1862-1863. 1992.

CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciências do Solo**, Viçosa, v. 4, p. 345-390. 2005.

CAVALCANTE, P. R. S. **Etude sur la mobilisation de phosphore, des formes et azotées et de quelques métaux associés dans les vases eutophes: expérimentation sur les vases de l'Erdre 'in situ' et laboratoire.** 162f. Tese (Doutorado em Geociência) – Universidade de Nantes, França, 1995.

CAZATI, C. A.; MACHADO, E. C. **Fracionamento de fósforo em sedimentos superficiais do complexo estuarino de Paranaguá**. 95 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Campus Pontal do Paraná, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2010.

Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCMMA). Canadá: Diretrizes Canadenses de Qualidade Ambiental, 2014.

Companhia Estadual do estado de São Paulo (CETESB). São Paulo: Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo, 2018.

CHEN, M.; HUR, J. Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: A review. **Water Research**, Coréia do Sul, v. 79, p. 10-25. 2015.

CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS (CNRH). Resolução nº 91 de 5 de novembro de 2008. Dispõe sobre os procedimentos gerais para o enquadramento dos corpos d'água superficiais e subterrâneos. Brasília, 05 nov. 2008. Disponível em: <[http://piranhasacu.ana.gov.br/resolucoes/resolucaoCNRH\\_91\\_2008.pdf](http://piranhasacu.ana.gov.br/resolucoes/resolucaoCNRH_91_2008.pdf)>. Acesso em: 06 ago. 2019.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes. Brasília, n. 53, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 06 ago. 2019.

DALL'AGNOL, P. **Proposta de classificação de corpos d'água através da análise de dados conjuntos de qualidade da água e de sedimentos: aplicação na região metropolitana de Curitiba**. 122 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

DAVIES, B. E. Loss on ignition as an estimate of soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, v. 38, p. 347-353. 1974.

DOMBROSKI L. F.; DUARTE, M. A. S.; PAGIORO, T. A.; AZEVEDO, J. C. R. Avaliação da disponibilidade de metais pesados e nutrientes na água do rio Barigui, Curitiba – Paraná. **Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas, v. 25, p. 1-1. 2005.

DOMBROSKI, L.F.; FERNANDES, C.V.S.; SIQUEIRA, M. Monitoring the behavior and distribution of particle size, organic carbon, nutrients and metals in bottom sediments of the Iguaçu River: implication for sediment quality data. In: X ENES - Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos, 2012, Foz do Iguaçu, Anais do X ENES - Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos. Foz do Iguaçu: RBRH, 2012, p. 1-7.

EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Rio de Janeiro: Manual de métodos de análise de solo, 1979.

ESTADOS UNIDOS. United States Environmental Protection Agency. Estados Unidos: Summary of the Clean Water Act., 1972.

ESTEVEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

ESTEVEVES, F. D. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FASSBENDER, H.W. **Química de suelos con enfase en suelos de América Latina**. Turrialba: IICA, 1975.

FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.; PORTO, M. F. A. INTEGRA 2: Bases Técnicas para a Integração de Instrumentos de Gestão de Recursos Hídricos: Estudo de caso da Bacia do Alto Iguaçu e da bacia do Alto Tietê. Relatório Parcial. Curitiba: UFPR-USP-UTFPR, 2014.

FILHO, E. P. **A geomorfologia e o manejo do ecossistema**. v. 1. Florianópolis: UFSC, 1996.

FURLAN, N.; CALIJURI, M. C.; CUNHA, C. A. G. Qualidade da água e do sedimento avaliada a partir da concentração de nutrientes totais. **Minerva**, São Paulo, v. 4, p. 91-98. 2007.

FURTADO, A. L. S.; PETRUCIO, M. M. Concentração de nitrogênio e fósforo na coluna d'água da Lagoa Imboassica. In: ESTEVEVES, F. A. **Ecologia das Lagoas Costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ)**. Rio de Janeiro: NUPEM/UFRJ, 1998. p. 359-371.

GALLEGO, C. E. C. **Nova visão sobre o uso integrado de instrumentos para o aumento da efetividade da gestão de recursos hídricos.** 163f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GONÇALVES, M. F. **Variação temporal e espacial da presença dos metais pesados Cd, Cr, Ni, Pb, Zn na bacia do Rio Barigui e identificação de suas fontes potenciais.** 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2008.

GOULART, M. D.; CALLISTO, M. Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. **Revista da FAPAM**, v. 2, n. 1, p. 156-164. 2003.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P. **Tópicos em ciência do solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. p. 345-390.

HU, B., WANG, P., WANG, C., QIAN, J., BAO, T., SHI, Y. Investigating spectroscopic and copper-binding characteristics of organic matter derived from sediments and suspended particles using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional fluorescence/ FTIR correlation analyses. **Chemosphere**, China v. 219, p. 45-53. 2019.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis.** 2. ed. New York: Prentice Hall, 1958.

KHAN, M. I.; KHISROON, M.; KHAN, A.; GULFAM, N.; SIRAJ, M.; ZADIDI, F.; FATIMA, S. H.; NOREEN, S.; SHAN, Z. A.; QADIR, F. Bioaccumulation of Heavy Metals in Water, Sediments, and Tissues and Their Histopathological Effects on *Anodonta cygnea* (Linea, 1876) in Kabul River, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **Hindawi**, Paquistão, v. 2018, p. 1-10. 2018.

KNAPIK, H. G. **Organic matter characterization and modeling in polluted rivers for water quality planning and management.** 281 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

LEEUWESTEIN, J.M.; MONTEIRO, R.A. **Procedimentos técnicos para enquadramento de corpos de água – documento orientativo.** 47p. Brasília, 2000.

LEITHOLD, J. **Variabilidade espacial e temporal da matéria orgânica no ecossistema aquático nas bacias hidrográficas do alto e médio Iguaçu**. 181 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

LIMA, S. R. M.; FAUSTINO, E. D. S.; SILVA, T. B. S.C.; PIRES, M. A. F.; COTRIM, M. E. B. Determinação das frações de fósforo no sedimento superficial dos principais rios da cidade de São Roque/SP. In: 18º SILUBESA, 2018, Porto, Anais do 18º SILUBESA. APESB, 2018, p. 1-8.

LIU, G., WANG, J., XUE, W., ZHAO, J., WANG, J., LIU, X. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption. **Journal Soils Sediments**, v. 17, p. 2810-2821. 2017.

LIU, M., FAN, D., BI, N., SUN, X., TIAN, Y. Impact of water-sediment regulation on the transport of heavy metals from the Yellow River to the sea in 2015. **Science Total Environmental**, China, v. 658, p. 268-279. 2019.

LONG, E.R.; CHAPMAN, P.M. A sediment quality triad: measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. **Marine Pollution Bulletin**, Washington-DC, v. 16, p. 405-415. 1985.

MACEDO, J. A. B. **Introdução à química ambiental**. 1. ed. Juiz de Fora: Química e Meio Ambiente e Sociedade, 2002.

MADUREIRA, L.A.S.; MATER, L.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, F.A. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, vol. 15, p. 725-734. 2004.

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

MORAIS, J. L. M.; FADUL, E.; CERQUEIRA, L. S. Limites e desafios na gestão de recursos hídricos por comitês de bacias hidrográficas: um estudo nos estados do nordeste do Brasil. **Revista Eletrônica de Administração**, Porto Alegre, v. 24, p. 238-264. 2018.

MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos do Lago Paranoá – DF. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 812-820. 2003.

MUDROCH, A.; AZCUE, J. M. 1. ed. **Manual of aquatic sediment sampling**. Florida: CRC-Press, 1995.

NUNES, M. L. F. **Distribuição das frações do fósforo nos sedimentos dos rios Bacanga e Anil na ilha do Maranhão**. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, 2013.

ONTARIO MINISTRY OF THE ENVIRONMENT AND ENERGY (OMEE). Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Toronto, 1993.

PARFIT, R. L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**. San Diego, v. 30, p. 1-50. 1978.

PEECH, M. Hydrogen-Ion Activity. In: BLACK, C.A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965a. part 2, p. 914-926.

PESSÔA, Z. B. **Efetivação do enquadramento de corpos d'água para fins de consumo humano em regiões semiáridas: avaliação conforme resolução Conama 357/2005 e portaria 2914/2011**. 124 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador, 2013.

PETRUCIO, M. M., FARIA, B. M. Concentrações de carbono orgânico, nitrogênio total e fósforo disponível no sedimento das Lagoas Cabiúnas e Comprida. In: ESTEVES, F. A. **Ecologia das Lagoas Costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ)**. Rio de Janeiro: NUPEM/UFRJ, 1998. p. 359-371.

PITRAT, D. M. J. J. **Avaliação da contaminação por metais em rios: estudo de caso da bacia do rio Passaúna**. 231 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2010.

POLETO, C.; MERTEN, G.H. **Qualidade dos Sedimentos**. 2. ed. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH, 2013.

PORTO, M. F. A.; PORTO, R L. L. Gestão de bacias hidrográficas. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 22, n. 63, p. 43-60. 2008.

PORTUGAL. **Decreto-Lei nº 236 de 1998**. Ministério do Ambiente. Monitorização/Normas de Qualidade. Diário da República, 1998.

RASHAD, M., ELNAGGAR, E., ASSAAD, F.F. Readily dispersible clay and its role in the mobility of transition metals Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in an alkaline alluvial soil. **Environmental Earth Science**. Egito, v. 71, p. 3855-3864. 2013.

RUGNER, H., SCHWIENSTEK, M., MILACIC, R., ZULIANI, T. Particle bound pollutants in rivers: results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins. **Science Total Environmental**. v. 647, p. 645-652. 2019.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ (SANEPAR). Base de Dados para Saneamento (SANEGIS). Paraná, 2015.

SCHNITZLER, D. C.; GRASSI, M. T. Avaliação da Presença de Metais em Sedimentos da Bacia do Iraí, Curitiba – PR. **Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas, v. 25, p. 1-2. 2005.

SCHNITZLER, D. C. **Avaliação da qualidade de sedimentos de rios da região de Curitiba com ênfase em espécies metálicas**. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

SCHOFIELD, R.K.; TAYLOR, A.W. Measurement of the activities of bases in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.6, p.137-146. 1955.

SELEME, A. A democracia não é mais aquela. **Jornal O Globo**, Rio de Janeiro, 01 fev. 2020. Disponível em: <<https://oglobo.globo.com/brasil/a-democracia-nao-mais-aquela-24224272>>. Acesso em: 05/02/2020.

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DO PARANÁ (SEMA); INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ(IAP). Elaboração do plano estadual de Recursos Hídricos: Produto 1.1 : Diagnóstico das demandas e disponibilidades hídricas superficiais (Definição do balanço entre Disponibilidades e demandas). Curitiba, 2010.

SISTEMA INTEGRADO DE GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE SÃO PAULO (SIGRH). Enquadramento dos corpos de água em classes segundo os usos preponderantes. São Paulo, 2014.

SILVA, N. R.; ALBUQUERQUE, T. N. Enquadramento de corpos de água: um instrumento da Política Nacional de Recursos Hídricos. **Revista Eletrônica do Curso de Geografia**, Goiás, v. 32, p. 1-13. 2018.

SHIMADZU. **TOC-Control V Software User Manual**, 2003.

SMART, Miles M.; RADA, Ronald G.; DONNERMEYER, Gary N. Determination of total nitrogen in sediments and plants using persulfate digestion. An evaluation and comparison with the Kjeldahl procedure. **Water research**, v. 17, n. 9, p. 1207-1211. 1983.

SPIVAKOV, B. Y. A.; MARYUTINA, T. A.; MUNTAU, H. Phosphorus speciation in water and sediments. **Pure Appl. Chem.**, Great Britain, v. 71, p. 2161-2176. 1999.

TIECHER, T., SCHENATO R. B., SANTANNA, M. A., CANER, L., RHEINHEIMER, D. S. Phosphorus forms in sediments as indicators of anthropic pressures in an agricultural catchment in southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 41, p. 1-17, 2017.

TUCCI, C. E. M.; HESPANHOL, I. ; NETTO, O. M. C. Gestão da água no Brasil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 5, n. 3, p. 31-43. 2000.

VETTORI, L. **Métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro: Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969.

WANG, S.; JIAO, L.; YANG, S.; JIN, X.; LIANG, H.; WU, F. Organic matter compositions and DOM release from the sediments of the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China. **Applied geochemistry**, China, v. 26, n. 8, p. 1458-1463. 2011.

WEI, X., HAN, L., GAO, B., ZHOU, H., LU, J., WAN, X. Distribution, bioavailability, and potential risk assessment of the metals in tributary sediments of Three Gorges Reservoir: the impact of water impoundment. **Ecol. Indic.**, China, v. 61, p. 667-675. 2016.

WETZEL, R. G. **Limnology**. 2. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1983,

WHITFIELD, J. Vital signs. **Nature**, v. 411, p. 989-990. 2001.

WIJESIRI, B.; LIU, A.; DEILAMI, K.; HE, B.; HONG, N.; YANG, B.; ZHAO, X.;  
AYOKO, G.; GOONETILEKE, A. Nutrients and metals interactions between water  
and sediment phases: An urban river case study. **Environmental Pollution**, China,  
v. 251, p. 354-362. 2019.

ZHANG, R. Y. Characteristics of organic phosphorus fraction in different trophic  
sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze river region and  
Southwestern Plateau, China. **Environmental Pollution**, China, v. 152, p. 366-  
372. 2008.

ZHUANG, Q., LI, G., LIU, Z. Distribution, source and pollution level of heavy metals  
in river sediments from South China. **Catena**, China, v. 170, p. 386-396. 2018.