

## Determinação das propriedades químicas de águas e sedimentos em área agrícola utilizando espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva

*Determination of the chemical properties of water and sediments in agricultural land use by using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

Malva Andrea Mancuso<sup>1</sup>, Francéllwika Catharine Gomes de Azevedo<sup>1</sup>, Arci Dirceu Wastowski<sup>1</sup>, Mariele Fioreze<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia e Tecnologia Ambiental, Campus Frederico Westphalen, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Linha Sete de Setembro, s/n, BR 386, km 40, CEP 98400-000, Frederico Westphalen, RS, BR (malvamancuso@ufsm.br; fran-fran.rs@hotmail.com; wastowski@ufsm.br)

<sup>2</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria, RS, BR (mariele.fioreze@gmail.com)

Recebido em 21 de setembro de 2015; aceito em 27 de janeiro de 2016

### Resumo

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) foi aplicada em 29 amostras coletadas em um ano (jun/2012 a jul/2013) de monitoramento de qualidade da água do Rio Lajeado Pardo, afluente de um reservatório de captação de água para abastecimento, para avaliar a qualidade de 4 amostras de solos da floresta circundante e 6 amostras de sedimentos fluviais. Os teores elevados de Fe e Mn têm relação natural com os solos da região, já Cu, Zn, Ba e Cr, apesar de serem micronutrientes naturais do solo, podem ter enriquecimento proveniente do uso de fertilizantes e defensivos agrícolas. Segundo níveis estabelecidos pelas Diretrizes Canadenses de Qualidade dos Sedimentos para a Proteção da Vida Aquática e CONAMA nº 344/2000, as concentrações de Cr e Cu em sedimentos foram superiores ao nível acima do qual são observados efeitos severos à vida aquática. Em água doce, as concentrações de Fe, Zn, Cu e Mn foram superiores ao limite indicado pelas Diretrizes Canadenses de Qualidade da Água para a Proteção da Agricultura e Diretrizes Canadenses de Qualidade da Água para a Proteção de Vida Aquática. Não foram detectados os elementos Al, V, Zr, Sr, Cr, Y e Nb em água doce, estando a presença dos mesmos restrita aos solos e sedimentos de fundo do reservatório. O transporte médio anual de sedimentos foi estimado em 9,59 ton/ano.km<sup>2</sup>. Entretanto, durante evento de precipitação pluviométrica, com vazão observada de 7,38 m<sup>3</sup>/s, se obteve a descarga máxima de 8,09 ton/dia.km<sup>2</sup> de sólidos suspensos totais, um acréscimo de 307 vezes o valor médio diário transportado pelo rio.

**Palavras-chave:** Metais; Abastecimento de água; Sedimento; Solo; Agricultura, EDXRF.

### Abstract

The energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) methodology was applied in 29 samples on a year (Jun/2012 to Jul/2013) of monitoring program to assess freshwater quality of Lajeado Pardo River, the main tributary of a water supply reservoir, and 4 samples of soil from the surrounding forest and 6 samples of river and lake sediments were analyzed. High levels of Fe and Mn have a natural relationship with the soils of the region, while Cu, Zn, Ba and Cr, although natural soil micronutrients, may have enrichment from the use of fertilizers and pesticides. According to the Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life and CONAMA nº 344/2004 regulations, the concentration of Cr and Cu found in the sediments can cause severe effects on aquatic life. In freshwater, the concentration of Fe, Zn, Cu and Mn was higher than the maximum indicated by the Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agriculture and the Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. The elements Al, V, Zr, Sr, Cr, Y and Nb were not detected in fresh water, being restricted to soils and bottom sediments. Mean annual solid discharge in Lajeado Pardo River was estimated in 9.59 ton/year.km<sup>2</sup>. But, on a rainy day, the observed yield was 7.38 m<sup>3</sup>/s and the specific solid discharge was estimated in 8.09 ton/day.km<sup>2</sup>, that is 307 times more than the daily mean discharge.

**Keywords:** Metals; Water supply; Sediment; Soil; Agriculture, EDXRF.

## INTRODUÇÃO

A água é um importante recurso natural, sendo indispensável para a manutenção da vida na Terra. Por mais que já tenha sido vista como um recurso inesgotável e abundante (Pereira e Freire, 2005), hoje é reconhecidamente um bem escasso devido à poluição dos rios, lagos e demais ambientes aquáticos. Nesse sentido, o constante monitoramento e controle da contaminação em corpos d'água se tornam essenciais. Dentre os contaminantes mais tóxicos presentes nesses meios encontram-se os metais, o que justifica a necessidade de avaliação de suas fontes, transporte e destinos (Yabe e Oliveira, 1998).

Há diferentes formas de entradas dos contaminantes inorgânicos, como os metais, nos ambientes aquáticos. Naturalmente, os metais podem ser provenientes dos processos geoquímicos (intemperismo) (Yabe e Oliveira, 1998), sendo exemplo o ferro, um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, cujos compostos podem ser encontrados em todos os corpos hídricos, mesmo que em concentrações reduzidas (Tortora, 2006). Porém, vem ganhando destaque a contribuição atribuída às atividades humanas, como exemplo as relacionadas ao deflúvio superficial em áreas agrícolas, que contribuem com o aporte de agroquímicos e espécies metálicas aos corpos d'água (Merten e Minella, 2002). Assim, parte dos impactos sofridos pelo ecossistema terrestre é refletido em alterações no ecossistema aquático, sendo os sedimentos um importante elo entre esses dois sistemas (Yuan et al., 2014).

Uma vez nos ambientes aquáticos, os metais se distribuem nas fases sólida e líquida. Essa distribuição geralmente está em equilíbrio, com os principais teores concentrados nos sedimentos de fundo (Azevedo et al., 2012). Entretanto, os efeitos tóxicos das espécies metálicas aos seres vivos dependem destes estarem assimiláveis pelos organismos. Assim, a presença de elevados teores totais de metais na água ou nos sedimentos não significa necessariamente que haverá danos aos organismos vivos, mas certamente indica a possibilidade de toxicidade do meio (Fortier, 2001).

Existem diversas técnicas e procedimentos analíticos para o monitoramento da qualidade de águas e sedimentos em reservatórios e cursos d'água. Em se tratando de sedimentos, metodologias abrangentes, que integram variáveis físicas, químicas, biológicas e toxicológicas, são consideradas as melhores alternativas para o estudo de sistemas aquáticos impactados por vias antrópicas (Chapman et al., 1999; Saraiva et al., 2009). Porém, essas técnicas são, muitas vezes, de difícil execução e onerosas em termos de tempo e recursos. Assim, alternativas vêm sendo pesquisadas para obtenção de um diagnóstico inicial, que permita a caracterização da qualidade ambiental considerando otimização de custo e aplicabilidade. No que se refere ao monitoramento de elementos inorgânicos, em especial os metais, este

trabalho aplica a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). Trata-se de uma técnica não destrutiva, que pode ser aplicada diretamente em amostras líquidas e sólidas, sem exigir preparações complexas (Schmidt et al., 2002). A técnica possui baixo custo de análise, baixo consumo de reagentes e vidrarias e resulta na geração de pouco ou nenhum resíduo, além de apresentar simplicidade e segurança atreladas ao seu uso, sendo desta forma ideal para se trabalhar em análises de rotina (Pataca et al., 2005; Schmidt et al., 2002).

A EDXRF vem sendo utilizada em muitos trabalhos como método para caracterização e quantificação de elementos químicos presentes em elevadas concentrações, tanto em amostras de águas como de solos e sedimentos. Em solos e sedimentos, pode ser citada a quantificação dos elementos Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Cd em uma microbacia de Salto, São Paulo, de Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, Na, Ti, P, Sr, Co e Se na região metropolitana de Curitiba, Paraná, de Si, K, Ca, Ti, V, Fe, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb, Al, S, Cl, Bi, Sn, I, Ag, P e Co também em Curitiba e de Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Y, Zr e Nb em pontos turísticos de Guarapuava, Paraná (Ezaki et al., 2011; Schnitzler, 2008; Antunes Jr. et al., 2009; Meger, 2007). Já em relação ao monitoramento de metais em corpos hídricos através de EDXRF, se destaca o monitoramento de As em região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, de Si, K, Ca, Ti, V, Fe, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb, Al, S, Cl, Bi, Sn, I, Ag, P e Co em Curitiba, Paraná, de Fe, Ni e Cu em pontos turísticos de Guarapuava, Paraná, e de Pb, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Br em Bauru, São Paulo (Pataca et al., 2005; Moraes, 2004; Antunes Jr. et al., 2009; Meger, 2007).

Dentro desse contexto, o presente trabalho objetivou a caracterização das propriedades químicas de sedimentos de fundo, solos marginais e da água bruta afluyente ao reservatório de captação de água para abastecimento público do rio Lajeado Pardo, localizado em Frederico Westphalen, Rio Grande do Sul, mediante o emprego da técnica de EDXRF para a quantificação de espécies inorgânicas, auxiliando na avaliação da qualidade ambiental. Além disso, foi possível comparar os resultados obtidos com os limites estabelecidos pelas legislações nacionais e internacionais, a fim de averiguar uma possível condição de contaminação ambiental.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Caracterização da área em estudo

O estudo foi desenvolvido junto ao reservatório do Rio Lajeado Pardo, localizado na Linha Faguense, no município de Frederico Westphalen (latitude 27°21'33" Sul e longitude 53°23'40" Oeste), região norte do Rio Grande do Sul. Esse reservatório está inserido na Bacia Hidrográfica do Rio da

Várzea, a qual integra a Região Hidrográfica do Rio Uruguai. A barragem tem por objetivo principal viabilizar a captação de água pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), que abastece os municípios de Frederico Westphalen e Caiçara, no Rio Grande do Sul. As características fisiográficas da bacia hidrográfica indicam comprimento do Rio Lajeado Pardo de 6,2 km, com declividade de 0,025 m/m e uma densidade de drenagem de 1,55 km/km<sup>2</sup> (dados obtidos na escala 1:50.000, Brasil, 1979).

A área da bacia de contribuição do reservatório do Rio Lajeado Pardo é de 22,08 km<sup>2</sup>, sendo a mesma caracterizada, em termos de uso e ocupação do solo, por intensa atividade agrícola. O uso do solo é caracterizado pela presença de culturas anuais (principalmente soja e milho no verão e trigo e aveia no inverno), sendo ainda verificado que as lavouras se estendem até as margens do Rio Lajeado Pardo, não sendo respeitado o limite legal de floresta ciliar definido pelo Código Florestal (Lei nº 12.651/2012).

Segundo dados do Levantamento do Uso e da Criticidade dos Agrotóxicos Usados no Estado do Rio Grande do Sul (Governo do Estado do Rio Grande do Sul, 2010), os principais princípios ativos utilizados na Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea são o glifosato, em maior quantidade, clorperifós, atrazina, carbendazim, simazina, bifentrina, metamidofós, ertilenoglicol, tiofanato metílico, piretroide picoxystrobina, setoxidim, azoxistrobina, clethodim, piraclostrobina, teflubenzuron e paraquat, utilizados principalmente nas culturas de soja, milho, trigo, feijão, linho, nabo, canola, pêssego, ameixa, laranja e bergamota. Segundo Pereira (2014), a região é a segunda colocada do estado em termos de uso de agrotóxicos críticos (princípios ativos que apresentam maior risco à saúde humana), apresentando uma média de aplicação de 206,26 litros/km<sup>2</sup>/ano.

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos, na região em estudo há predominância do Latossolo Vermelho Distroférrico (IBGE, 2002; Embrapa, 2006; CPRM, 2008), o qual se encontra coberto pela Floresta Subtropical Latifoliada, também denominada Mata Subtropical do Alto

Uruguai, característica da região (Leite e Klein, 1990). Segundo Streck et al. (2008), a porção sudoeste do Rio Grande do Sul possui um embasamento geológico regional do Planalto, formada por uma sucessão de pacotes de rochas vulcânicas (basaltos e riolitos da Formação Serra Geral). Essas rochas se apresentam em um relevo aproximadamente tabular, muito escavado pelos rios em alguns pontos formando escarpas e vales profundos; a sequência de derrames é identificada na forma de patamares nas encostas dos vales.

Em relação ao conteúdo mineralógico, determinações realizadas por Silva et al. (2008a), utilizando as técnicas de difração e de fluorescência de raios X, revelaram a presença principalmente de quartzo (SiO<sub>2</sub>) em maior escala, calcita (CaCO<sub>3</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), limotita (Fe(OH)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O), ortoclásio ou microclínio (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), olivina ((Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), actinolita (Ca<sub>2</sub>(Mg, Fe)<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>), fluorapatita (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>) e augita ((Ca, Mg, Al)<sub>2</sub>(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Os autores ainda determinaram o valor percentual de silício (Si) (6,78 – 36,84%), ferro (Fe) (12,48 – 34,10%), nióbio (Nb) (0,003 – 0,019%) e ítrio (Y) (0,005 – 0,013%), sendo observados também altos índices de alumínio (Al) na forma de óxido (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### Amostragem de solos e sedimentos

A amostragem de solos e sedimentos na área de influência do reservatório de abastecimento de água do Rio Lajeado Pardo foi realizada em julho de 2012, estando os procedimentos adotados de acordo com as orientações do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras e NBR 9.898/1987 (CETESB, 2011; ABNT, 1987).

Foram coletadas seis amostras de sedimentos em uma única campanha de amostragem, sendo quatro do fundo do lago, uma à montante do lago e uma à jusante da barragem (Tabela 1). A coleta dos sedimentos foi realizada utilizando-se um balde ligado a uma corda, mediante o arraste do balde pelo fundo do reservatório. Em função da localização dos bancos

**Tabela 1.** Localização dos pontos de coleta de amostras de solos e sedimentos.

Amostra	Localização		Descrição
	UTM S	UTM W	
FWS1/0.1	6969717,0	259071,2	Solo coletado na margem esquerda do reservatório em zona de floresta, na profundidade 0,1 m
FWS1/0.2	6969717,0	259071,2	Solo coletado na margem esquerda do reservatório em zona de floresta, na profundidade 0,2 m
FWS2/0.1	6969640,0	259069,0	Solo coletado na margem direita do reservatório em zona de floresta, na profundidade 0,1 m
FWS2/0.2	6969640,0	259069,0	Solo coletado na margem direita do reservatório em zona de floresta, na profundidade 0,2 m
FWSed 01	6969705,3	259072,8	Sedimento de fundo do reservatório, margem direita
FWSed 02	6969715,0	259050,4	Sedimento de fundo do reservatório, margem direita, torre de captação de água
FWSed 03	6969668,8	259062,0	Sedimento de fundo do reservatório, zona central do eixo da barragem
FWSed 04	6969724,0	259037,0	Sedimento de fundo do Rio Lajeado Pardo, à jusante do eixo da barragem
FWSed 05	6969714,0	259026,0	Sedimento de fundo do reservatório, margem esquerda da barragem
FWSed 06	6969615,2	259109,8	Sedimento de fundo do Rio Lajeado Pardo, à montante do remanso do reservatório

de sedimentos, as amostras foram coletadas a distintas profundidades, entre 0,50 e 2,0 m, aproximadamente. Os sedimentos foram armazenados em sacos plásticos resistentes, de coloração escura, devidamente identificados, acondicionados em recipiente térmico refrigerado e transportados ao laboratório.

Além dos sedimentos de fundo do reservatório, foram coletadas também duas amostras de solo da margem direita e duas amostras de solo da margem esquerda do lago, à distância de aproximadamente 4 m da margem do lago. Esse procedimento teve por objetivo caracterizar a qualidade do material de arraste, proveniente de área de floresta, que possa contribuir para o assoreamento do reservatório. As coletas de solo foram realizadas entre as profundidades 0,00 – 0,10 m e 0,10 – 0,20 m (Tabela 1). Para a coleta dos solos utilizou-se um trado holandês de inox e pá, nos dois níveis de profundidade referidos. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos resistentes, de coloração escura, devidamente identificadas e acondicionadas em recipiente térmico refrigerado, de forma a evitar contaminação cruzada.

### Amostragem de água bruta afluente ao reservatório

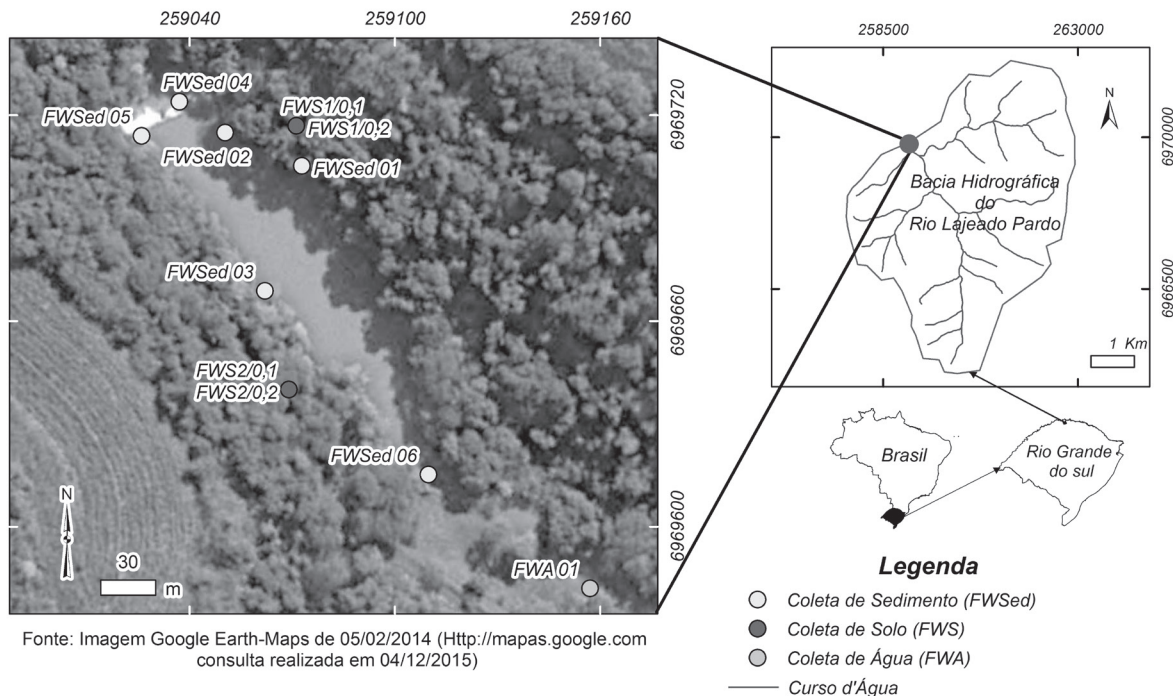
As coletas de água bruta do Rio Lajeado Pardo foram realizadas ao longo de todo um ano hidrológico, no período de junho de 2012 a julho de 2013. As coletas foram realizadas em trecho retilíneo, localizado à montante do remanso do reservatório, nas coordenadas 6969592,8 (UTM S) e 259136,2

(UTM W) (ponto de coleta FWA 01) (Figura 1), em intervalos aproximados de 15 dias, em simultâneo com a aferição de vazão (Q) no trecho de coleta e com o monitoramento da concentração de sólidos em suspensão totais (SST). Para análise e monitoramento de SST foram coletadas 29 amostras de água bruta do Rio Lajeado Pardo entre os dias 26/06/2012 e 17/07/2013. As amostras de água foram coletadas em recipientes de polietileno, no volume total de 1,5 L por campanha, evitando o preenchimento por material flutuante e de arraste de fundo. As coletas foram realizadas sempre no mesmo local, no centro do leito do Lajeado Pardo, a montante do remanso do lago, mas a profundidades variáveis entre 0,50 e 1,30 m (dependendo do nível de água do rio no dia da coleta).

As determinações de SST seguiram metodologia descrita pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, sendo utilizado filtro de Membrana Millipore tipo HA (porosidade de 0,45 µm) (APHA, AWWA, WPC, 2012). Para a aferição de vazão, foi utilizado o método do flutuador, conforme metodologia experimental descrita pela Embrapa (2007), a qual consiste em determinar a velocidade através de objeto flutuante para o registro do tempo de deslocamento entre as seções de montante e jusante.

### Determinação da descarga sólida total

A determinação da descarga sólida se faz importante nos estudos sedimentológicos, por ser representativa do total de sedimentos transportados pelo curso d'água. Esse parâmetro é indicativo das



**Figura 1.** Local de coleta de amostras de solo, sedimento e água bruta. Reservatório do Rio Lajeado Pardo.

perdas de solo e potencialidade de assoreamento do reservatório e zonas de jusante, indicando ainda o potencial de carregamento de elementos químicos nos sedimentos. A quantificação da descarga sólida tem ainda sua importância destacada em função da utilização da água do reservatório para abastecimento público (que é coletada em estação de bombeamento localizada a aproximadamente 50 m do ponto de medição da taxa de SST), o que leva à necessidade de quantificação da taxa de assoreamento do reservatório e caracterização da qualidade dos sedimentos a serem dragados.

O cálculo da descarga sólida total foi realizado segundo o Método Simplificado de Colby (1957 apud Carvalho, 2008, p. 575), de acordo com o sistema métrico proposto por Carvalho (2008) (Equação 1).

$$Q_{ss} = 0,0864 + Q + C_{ss} \quad (1)$$

Em que:

$Q_{ss}$ : descarga sólida total (ton/d);

$Q$ : descarga líquida ou vazão ( $m^3/s$ );

$C_{ss}$ : concentração de sólidos em suspensão ( $mg/dm^3$ ).

### Determinação por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva

A quantificação dos teores totais de elementos inorgânicos presentes nos sedimentos, solos e água bruta afluyente ao reservatório do Rio Lajeado Pardo foram realizadas por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo Shimadzu EDX-720. O equipamento operou segundo as seguintes condições: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) com corrente no tubo de 184 e 25  $\mu A$ , respectivamente; colimador de 10 mm; tempo real de integração de 300 s; tempo morto do detector de 40 e 39% e detector de Si(Li) refrigerado com nitrogênio líquido. Foi empregado o método dos parâmetros fundamentais (PF), que, conforme descrito por Bona et al., (2007), relaciona a intensidade fluorescente teórica calculada e a medida para cada elemento, sendo dessa forma possível determinar a composição do material analisado. A calibração do equipamento foi efetuada utilizando o padrão A-750, composto por alumínio, estanho, magnésio, ferro e cobre, visando à correção dos efeitos de absorção e calibragem das linhas espectrais dos elementos analisados.

Para as determinações em amostras de sedimentos e solos, foram utilizados aproximadamente 3 g de amostra (peso seco, sendo a amostra seca em estufa a 65°C) acondicionadas sob um filme de Mylar® de 6  $\mu m$  de espessura, esticado no fundo de cela de polietileno com 32 mm de diâmetro externo e 23 mm de altura.

Para as determinações em amostras de água bruta, foram utilizados aproximadamente 100 mL de amostra, concentrada

em tubos de evaporação à temperatura de aproximadamente 65°C em banho-maria, utilizando-se injeção de ar comprimido até 1 mL e completando com água destilada até 2 mL. Em sequência, foram acondicionadas sob um filme de Mylar® segundo o mesmo critério adotado para as amostras de sedimentos e solos.

Para todas as determinações, foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC), com três repetições.

### Análise dos dados

Os resultados referentes às determinações de elementos inorgânicos em amostras de sedimentos e solos foram submetidos à análise da variância (ANOVA) e as médias de tratamentos comparadas pelo teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade de erro. O teste de Tukey requer dados balanceados (mesmo número de repetições para todos os tratamentos) para proceder com a comparação de todas as médias duas a duas, sendo considerada significativa toda a diferença entre duas médias de tratamento que for maior do que a diferença mínima significativa (DMS) calculada. Para a análise estatística, foi utilizado o *software* Assistat.

Os resultados da análise da água bruta do Rio Lajeado Pardo foram submetidos à análise do coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ), através do MS Excel (Microsoft Office®, 2013). Como intervalo de magnitude do coeficiente de correlação de Pearson, foi utilizado o descrito por Dancey e Reidy (2005), que apontam valores de  $r$  entre 0,10 e 0,30 como fracos (menor correlação),  $r$  entre 0,40 e 0,60 como moderados e  $r$  entre 0,70 e 1 como fortes (maior correlação).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação das amostras de solos e sedimentos

As determinações de elementos inorgânicos em amostras de solos e sedimentos, por meio da técnica de EDXRF, permitiram verificar 18 elementos químicos na composição das amostras, sendo os metais alumínio (Al), bário (Ba), cálcio (Ca), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), manganês (Mn), nióbio (Nb), estrôncio (Sr), titânio (Ti), vanádio (V), ítrio (Y), zinco (Zn) e zircônio (Zr), o semi-metal silício (Si) e os não metais enxofre (S) e fósforo (P). As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados relativos à quantificação dos teores de elementos químicos nas amostras avaliadas.

Os solos de floresta marginais ao reservatório, classificados como Latossolo Vermelho Distroférico (Embrapa, 2006), apresentaram teores elevados de Cr (entre 136 e 195 mg/kg), Cu (entre 367 e 546 mg/kg) e Zn (entre 146 e 242 mg/kg). Esses valores são superiores aos encontrados em solos derivados de rochas ígneas extrusivas, amostrados em regiões

de Santa Catarina (a norte da área de estudo), onde foram constatados teores médios de Cu e Zn, obtidos com base na análise de 22 amostras, da ordem de 164 e 75 mg/kg, respectivamente (Hugen, 2010). O mesmo autor sugere o teor

médio de 58,6 mg/kg como referência para a presença de Cr em Latossolos no Estado de Santa Catarina. Teores inferiores de Cr, Cu e Zn também foram encontrados nos solos de São Paulo (da ordem de 27, 21 e 31 mg/kg, respectivamente),

**Tabela 2.** Elementos inorgânicos determinados por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva em amostras de solo marginal ao reservatório (valores em mg/kg).

Elementos	Amostras de solo das margens do reservatório			
	FWS1/0,1	FWS1/0,2	FWS2/0,1	FWS2/0,2
Si	232.476,0 a*	337.441,0 a	267.863,0 a	266.322,0 a
Al	162.555,0 a	169.575,0 a	131.631,0 b	136.333,0 b
Fe	219.196,0 a	219.679,0 a	128.605,0 b	127.866,0 b
Ca	10.604,0 b	8.252,0 b	15.428,0 a	13.704,0 a
Ti	44.179,0 a	42.844,0 a	12.139,0 b	12.891,0 b
S	15.546,0 a	13.326,0 ab	8.978,0 b	8.955,0 b
P	10.642,0 ab	10.642,0 a	7.911,0 b	7.386,0 b
K	2.515,0 b	2.364,0 b	5.636,0 a	5.311,0 a
V	1.847,0 a	1.760,0 a	1.048,0 a	964,0 a
Zr	620,0 a	611,0 a	413,0 ab	314,0 b
Zn	242,0 a	236,0 a	146,0 b	163,0 ab
Sr	78,0 b	65,0 b	123,0 a	119,0 a
Cr	183,0 ab	195,0 a	138,0 b	136,0 b
Y	70,0 a	74,0 a	50,0 b	49,0 b
Cu	540,0 a	546,0 a	ND	367,0 a
Nb	57,0 a	55,0 a	ND	ND
Mn	4.251,0 a	4.540,0 a	2.117,0 b	2.371,0 b
Ba	ND	ND	3.930,0 a	3.783,0 a

\*Médias não seguidas pela mesma letra na linha diferem pelo teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade de erro; ND: não detectado.

**Tabela 3.** Elementos inorgânicos determinados por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva em amostras de sedimentos de fundo do reservatório e do Rio Lajeado Pardo (valores em mg/kg)

Elementos	Amostra de sedimento de fundo do reservatório e do Rio Lajeado Pardo					
	FWSed 01	FWSed 02	FWSed 03	FWSed 04	FWSed 05	FWSed 06
Si	272.506,0 b*	299.102,0 ab	277.996,0 b	245.677,0 b	364.795,0 a	289.920,0 ab
Al	128.018,0 b	152.460,0 ab	145.515,0 ab	135.166,0 b	174.941,0 a	156.245,0 ab
Fe	184.297,0 a	174.596,0 a	162.943,0 a	225.381,0 a	187.095,0 a	183.113,0 a
Ca	8.787,0 ab	11.378,0 a	7.626,0 b	8.782,0 ab	10.824,0 ab	8.043,0 b
Ti	30.105,0 ab	22.189,0 b	21.531,0 b	35.589,0 a	34.617,0 a	35.507,0 a
S	10.911,0 ab	11.077,0 ab	6.430,0 b	16.660,0 a	16.922,0 a	8.434,0 b
P	7.970,0 c	8.317,0 bc	8.774,0 abc	10.797,0 ab	11.160,0 a	9.676,0 abc
K	2.730,0 a	3.545,0 a	2.587,0 a	2.356,0 a	3.221,0 a	2.488,0 a
V	1.917,0 a	1.448,0 a	1.619,0 a	2.064,0 a	1.431,0 a	1.821,0 a
Zr	529,0 ab	529,0 ab	506,0 ab	355,0 b	613,0 a	339,0 ab
Zn	220,0 a	226,0 a	245,0 a	224,0 a	232,0 a	188,0 a
Sr	85,0 ab	91,0 ab	58,0 abc	61,0 c	93,0 a	48,0 bc
Cr	106,0 c	130,0 bc	103,0 c	257,0 a	167,0 b	132,0 bc
Y	78,0 a	84,0 a	74,0 a	55,0 a	88,0 a	49,0 a
Cu	476,0 a	496,0 a	444,0 a	465,0 a	514,0 a	452,0 a
Nb	41,0 a	67,0 a	ND	ND	56,0 a	40,0 a
Mn	2.667,0 bc	3.354,0 abc	2371,0 c	3.965,0 a	4.388,0 a	3.601,0 ab
Ba	8.971,0 a	8.040,0 a	8.692,0 a	ND	ND	ND

\*Médias não seguidas pela mesma letra na linha diferem pelo Teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade de erro; ND: não detectado.

Espírito Santo (da ordem de 41, 5 e 26 mg/kg) e Minas Gerais (162, 75 e 36 mg/kg, respectivamente) (CETESB, 2001; Paye, 2008; Caires, 2009).

O material de origem predominante dos solos do sul do Brasil são as rochas basálticas. Esses solos possuem elevadas concentrações naturais de micronutrientes, essenciais às plantas (Bissani et al., 2008). Em solos derivados do basalto, já foram determinadas concentrações elevadas de metais como Cu (174 a 178 mg/kg), Zn (102 a 122 mg/kg) e Mn (791 a 1100 mg/kg) (Ker, 1995), teores esses menores do que os determinados no presente estudo, o que pode ser indicativo da ocorrência de contribuição antrópica dos elementos citados. A contribuição dos três elementos pode ser vinculada ao uso do solo da região para atividades agrícolas, visto que fertilizantes e defensivos de uso na agricultura possuem esses elementos em sua composição (Baird, 2002; Jardim et al., 2009; Paes, 2003).

Em determinação da composição química em duas amostras de pó de basalto, Knapk (2005) evidenciou que mais de 99% do volume das amostras era composto por  $\text{SiO}_2$  (53,62 a 52,70%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13,47 a 13,74%),  $\text{TiO}_2$  (1,19 a 1,15%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11,20 a 11,85%),  $\text{CaO}$  (9,00 a 8,96%),  $\text{MgO}$  (4,83 a 5,04%),  $\text{K}_2\text{O}$  (1,17 a 1,11%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (2,95 a 3,03%),  $\text{MnO}$  (0,19 a 0,18%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,20 a 0,20%), S (139 a 135 mg/dm<sup>3</sup>), Zr (1 mg/dm<sup>3</sup>), Nb (31 mg/dm<sup>3</sup>), Y (12 mg/dm<sup>3</sup>), Rb (< 0,001 a 18 mg/dm<sup>3</sup>), Ba (169 a 132 mg/dm<sup>3</sup>), Cu (71 a 31 mg/dm<sup>3</sup>) e Zn (93 a 105 mg/dm<sup>3</sup>), demonstrando que em solos originados de basalto podem ocorrer concentrações naturais desses elementos.

Em estudo sobre a proposição de valores de referência para a concentração natural de alguns metais em solo, Fadigas et al. (2006) propuseram os teores de 114 mg/kg para Cr, 283 mg/kg para Cu e 149 mg/kg para Zn como limite máximo em grupo de solos onde se inclui o Latossolo Vermelho Distroférico. Segundo os autores, concentrações superiores a esse limite seriam indicativas de que dada amostra não apresenta mais a concentração natural. A Portaria FEPAM nº 85, de 05/09/2014 (Rio Grande do Sul, 2014), também indica para as rochas vulcânicas do Planalto do Rio Grande do Sul, valores de referência de qualidade (VRQ, no percentil 90) para os elementos Cu (203 mg/kg), Zn (120 mg/kg) Cr (94 mg/kg) e V (567 mg/kg). Entretanto, pode ser observado que as amostras em estudo apresentaram concentrações superiores aos limites propostos para os elementos citados, indicando assim a ocorrência destes em concentrações superiores às consideradas naturais para a tipologia de solos da região.

Os elevados teores de ferro e manganês podem ter relação com os solos da região, ricos em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), olivina ( $(\text{Mg Fe})_2\text{SiO}_4$ ), limotita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), entre outros (Silva et al., 2008a) e birnessita ( $\text{Mn}^{2+}$ ) (Kämpf e Azevedo, 1993). Os resultados das determinações em amostras de solo marginal ao reservatório indicaram valores de

Fe entre 127.866 mg/kg (FWS2) e 219.679 mg/kg (FWS1), e valores de Mn entre 4.540 mg/kg (FWS1) e 2.117 mg/kg (FWS2). Dentre os metais já avaliados em solos na mesma região por Wastowski et al. (2010), o Fe e Mn apresentaram as maiores concentrações em ambas as profundidades, sendo observado para Fe teores entre 161.320 mg/kg na profundidade 0,0 a 0,1 m e 166.190 mg/kg na profundidade 0,1 a 0,2 m, e para Mn teores entre 3.660 mg/kg na profundidade 0,0 a 0,1 m e 3.410 mg/kg na profundidade 0,1 a 0,2 m, indicando a influência dos minerais ricos nesses elementos na constituição do material de origem do solo. Os teores de Fe e Mn em sedimento são, de maneira geral, inferiores aos determinados em solo marginal ao reservatório, comprovando que não houve incremento das concentrações médias desses elementos e indicando que a presença em sedimentos também pode estar associada ao processo de intemperismo natural dos derrames basálticos. As amostras FWSed 02 e FWSed 04 apresentaram maior variabilidade nos resultados de Fe e Mn durante a análise, indicando a maior heterogeneidade na distribuição desses elementos entre os solos e sedimentos coletados (Figuras 2 e 3).

Em relação a Ba e Cr, é observado que houve enriquecimento das concentrações em sedimentos, quando comparadas aos teores encontrados em solo (Figuras 4 e 5). As concentrações de Ba em solo variaram de não detectado (FWS1) a 3.930 mg/kg (FWS2), enquanto que em sedimento os teores se distribuíram abaixo do limite de detecção (FWSed 04, 05 e 06) a 8.971 mg/kg (FWSed 01). Em relação a Cr, os teores variaram em solo de 136 mg/kg (FWS2) a 195 mg/kg (FWS1), e em sedimento de 103 mg/kg (FWSed 03) a 257 mg/kg (FWSed 04). Igualmente ao observado com Cu, Zn e Mn, o Ba e o Cr também podem ter contribuição relacionada ao uso do solo da região para atividades agrícolas, sendo ambos componentes utilizados em fungicidas e fertilizantes (Jardim et al., 2009; Silva, 2009).

A Resolução CONAMA nº 420/2009, que dispõe sobre os critérios e valores orientadores de qualidade do solo, estabelece o valor de prevenção (VP) como sendo a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais (Brasil, 2009). Segundo essa resolução, são fixados VP para os elementos Ba (150 mg/kg), Cr (75 mg/kg), Cu (60 mg/kg) e Zn (300 mg/kg). É observado que todos os valores determinados de Cu, Cr e Ba em solo ficaram acima do VP, sendo que para Ba as amostras FWS2/0,1 e FWS2/0,2 apresentaram valores que excedem 60 vezes esse limite. Já para Zn, todos os valores se apresentam abaixo do VP, não indicando comprometimento das funções do solo em relação a esse elemento.

O Conselho Canadense para o Meio Ambiente (CCME) estabelece as Diretrizes Canadenses para a Qualidade do Solo para a Proteção da Saúde Ambiental e Humana (*Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*), fixando limites, em solo de áreas de

agricultura, para os elementos S (500 mg/kg), V (130 mg/kg), Cr (64 mg/kg), Cu (63 mg/kg), Ba (750 mg/kg) e Zn (200 mg/kg) (CCME, 1999). Conforme os resultados obtidos neste estudo, é observado que os solos avaliados apresentaram teores acima dos limites de qualidade do solo estabelecidos para S, V, Cr, Cu e Ba. Para Zn, as amostras FWS1/0,1 e FWS1/0,2 também resultaram acima do limite estabelecido.

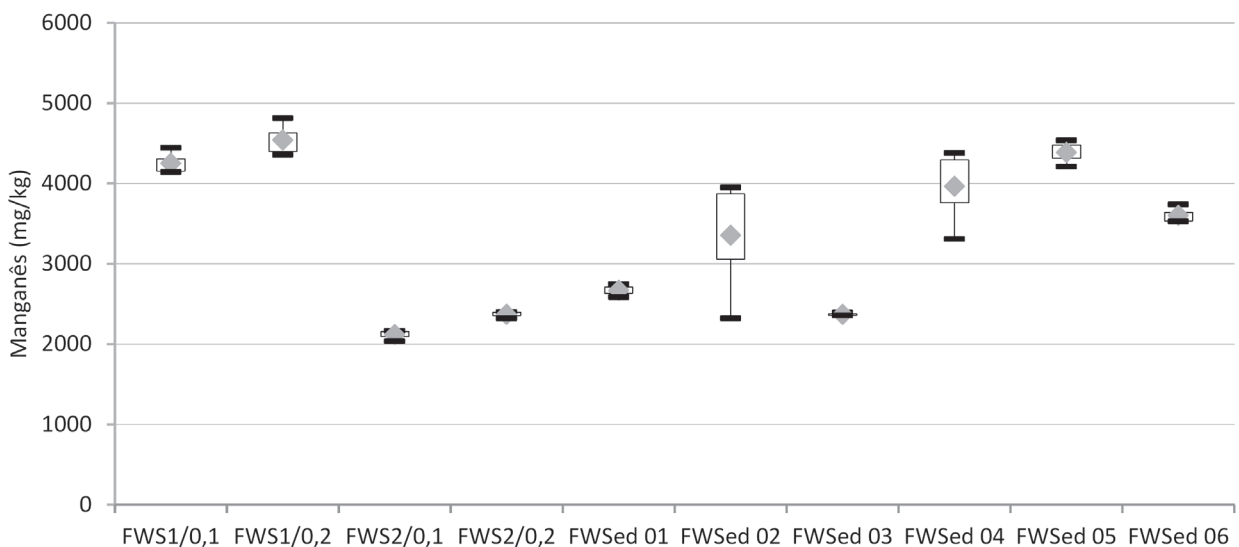
A introdução de agentes químicos nas áreas agricultáveis da região em estudo também pode contribuir para o enriquecimento de elementos inorgânicos como Ba, P, Fe, Cu, Cr, Zn e Mn (Baird, 2002; Jardim et al., 2009; Paes, 2003; Silva, 2009).

Em relação aos sedimentos, a Resolução CONAMA nº 344/2004 estabelece as diretrizes gerais e procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado, visando ao gerenciamento de sua disposição em águas jurisdicionais brasileiras (Brasil, 2004). Essa resolução estabelece como Nível 1 o limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, e como Nível 2 o limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota, sendo fixados limites para os metais Cu (Nível 1 de 35,7 mg/kg e Nível 2 de 197 mg/kg), Cr (Nível 1 de 37,3 mg/kg e Nível 2 de 90 mg/kg) e Zn (Nível 1 de 123 mg/kg e Nível 2 de 315 mg/kg). Conforme os resultados obtidos, é observado



Linhas superiores e inferiores representam, respectivamente, os valores máximos e mínimos, sendo destacada a média entre os percentis 25 e 75.

**Figura 2.** Box-plot percentil das concentrações de ferro em solos e sedimentos.



Linhas superiores e inferiores representam, respectivamente, os valores máximos e mínimos, sendo destacada a média entre os percentis 25 e 75.

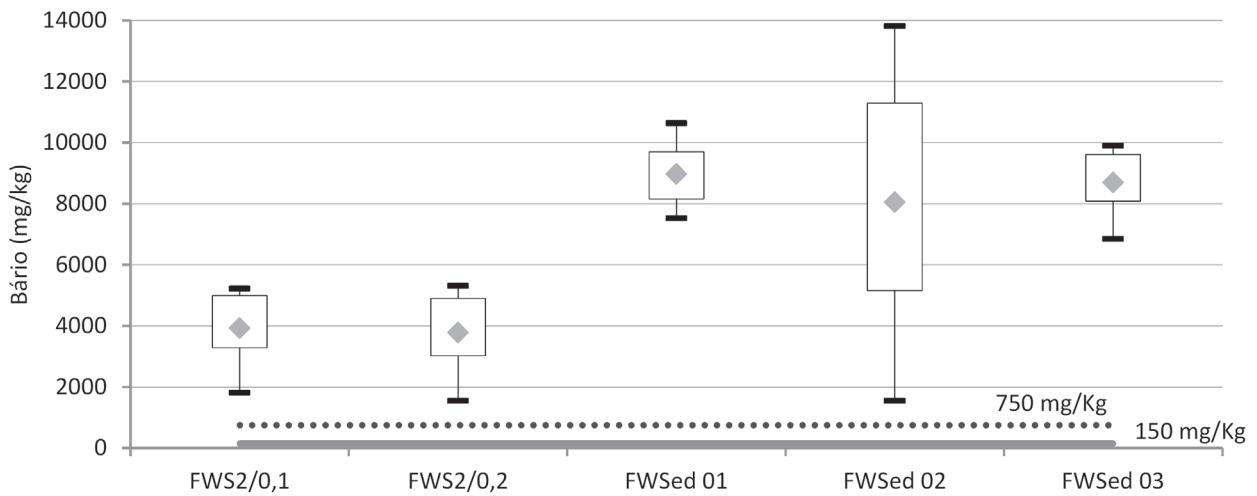
**Figura 3.** Box-plot percentil das concentrações de manganês em solos e sedimentos.



que os teores de Cu e Cr determinados em sedimentos estão acima do Nível 2. No que se refere aos teores de Zn, também todas as amostras apresentaram valores superiores ao Nível 1, porém inferiores ao Nível 2.

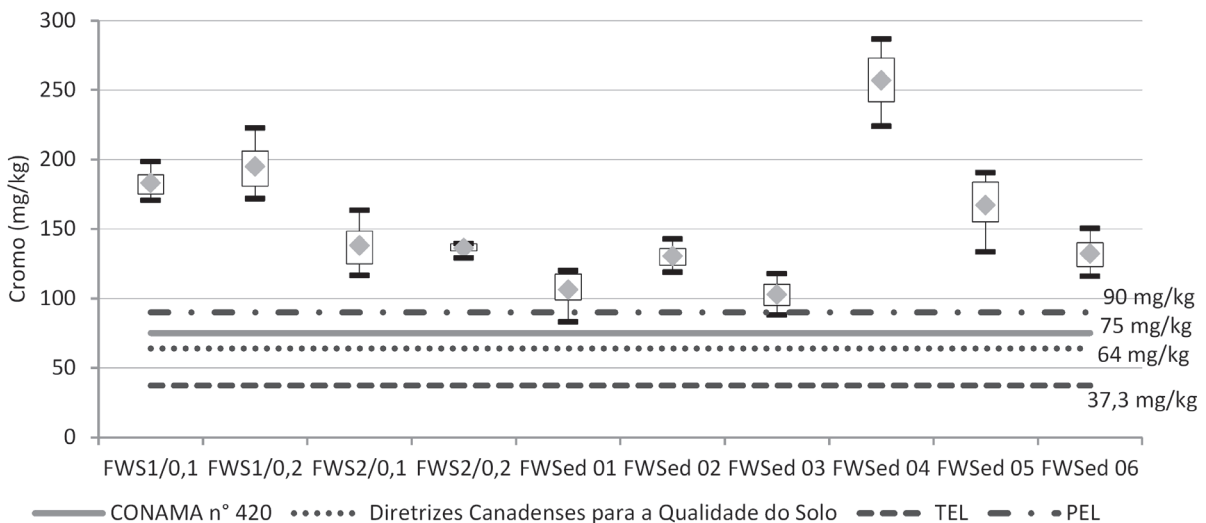
A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) propõe um método para avaliação da toxicidade de espécies metálicas presentes em sedimentos de fundo fluvial, através da comparação das concentrações totais de metais com os valores-guia de qualidade de sedimentos (VGQS) propostos pelo CCME, conforme as Diretrizes Canadenses de Qualidade dos Sedimentos para a Proteção da Vida Aquática (*Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of*

*Aquatic Life*) (Cunha e Calijuri, 2008; Moraes et al., 2011). Os valores-guia adotados pelo CCME são: *threshold effect level* (TEL), nível de efeito limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica, sendo os contaminantes associados ao sedimento que estiverem dentro desta faixa de concentração não são considerados como efeito significativo para os organismos aquáticos; e *probable effect level* (PEL), nível de efeito provável à ocorrência de efeitos adversos, representando o limite inferior da faixa de concentração de poluentes químicos que usualmente, ou sempre, estão associados com efeitos adversos à biota (CCME, 1995; Moraes et al., 2011). Dessa forma, são estabelecidos limites para os



Linhas superiores e inferiores representam, respectivamente, os valores máximos e mínimos, sendo destacada a média entre os percentis 25 e 75.

**Figura 4.** Box-plot percentil das concentrações de bário em solos e sedimentos.



Linhas superiores e inferiores representam, respectivamente, os valores máximos e mínimos, sendo destacada a média entre os percentis 25 e 75; TEL: *threshold effect level*; PEL: *probable effect level*

**Figura 5.** Box-plot percentil das concentrações de cromo em solos e sedimentos.

metais Zn (123 mg/kg para TEL e 315 mg/kg para PEL), Cr (37,3 mg/kg para TEL e 90 mg/kg para PEL) e Cu (35,7 mg/kg para TEL e 197 mg/kg para PEL) (CCME, 1999), similares aos da Resolução CONAMA nº 344/2004. Conforme os resultados obtidos neste estudo, os valores de Zn ficaram acima do valor de TEL, porém abaixo do valor de PEL, indicando a possibilidade de não ocorrência de efeito significativo oriundo desse elemento aos organismos aquáticos. Porém, para os elementos Cr e Cu, todos os resultados obtidos neste estudo ficaram acima dos dois limites estabelecidos pela agência canadense, indicando a possibilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática.

Rodrigues (2001), em avaliação da qualidade de sedimentos na Bacia do Alto Jacaré-Guaçu, São Paulo, evidenciou concentrações de metais em sedimentos consideradas superiores às naturais, sendo determinados os valores máximos biodisponíveis de Pb (2,33 mg/kg), Co (10,93 mg/kg), Cu (10,48 mg/kg), Fe (936 mg/kg), Ni (2,55 mg/kg) e Zn (24,89 mg/kg), o que sugere uma alta probabilidade de retorno desses metais para o compartimento aquático e um possível risco de toxicidade ou bioacumulação para a biota que se supre dela. Já Soares (2012), em estudo da distribuição de metais em água, sedimentos e organismos aquáticos em rios e reservatórios pertencentes à rede de monitoramento da CETESB, São Paulo, verificou concentrações dos metais Cd, Cu, Pb e Ni em muitas amostras de invertebrados bentônicos, demonstrando o potencial de absorção e bioacumulação desses elementos por parte dos organismos expostos, também evidenciando concentrações de alguns elementos avaliados acima do TEL e PEL estabelecidos pelo CCME. Esses estudos citados, juntamente com o presente trabalho, alertam quanto ao eventual risco associado à presença de elevadas concentrações de metais em sedimentos fluviais, o que requer atenção uma vez que os mesmos podem vir a se tornar disponíveis caso ocorra a solubilização e retorno para a coluna d'água. Estudos envolvendo o monitoramento dos teores de metais e o seu comportamento em sedimentos e no ambiente envolvente (água-solo) são importantes para avaliar o risco dos ecossistemas (Yuan et al., 2014).

### **Avaliação das amostras de água bruta afluente ao reservatório**

O resultado das amostras de água bruta evidenciou a presença de 11 elementos químicos, sendo os metais cobre (Cu), ferro (Fe) e cálcio (Ca); e os não metais silício (Si), enxofre (S) e fósforo (P) (Tabela 4, Figura 6). Os metais titânio (Ti), bário (Ba), manganês (Mn), potássio (K) e zinco (Zn) foram identificados apenas na amostra coletada em 06 de julho de 2012, que foi a única amostragem realizada durante um evento de precipitação pluviométrica. As concentrações médias de Ti, Ba, Mn, K e Zn, nesse evento, foram de 178,6 mg/dm<sup>3</sup>, 19,9 mg/dm<sup>3</sup>, 9,0 mg/dm<sup>3</sup>, 8,6 mg/dm<sup>3</sup> e 0,4 mg/dm<sup>3</sup>, respectivamente.

Foi observado que alguns dos metais presentes nos solos e sedimentos não foram detectados nas amostras de água afluente ao reservatório, sendo eles Al, V, Zr, Sr, Cr, Y e Nb.

Além disso, os teores de elementos químicos em água são consideravelmente inferiores aos verificados em solos e sedimentos. Estudos sugerem que a maior fração de metais é imobilizada nos sedimentos, sob a forma não biodisponível, o que leva a um decréscimo na concentração disponível para a biota e se configura como fator positivo para os organismos que vivem na coluna d'água, porém negativo às comunidades bentônicas (Calmano, 1996; Lacerda, 1998; Tam e Wong, 1995). Estudos realizados por Sampaio (2003) também constataram teores elevados de Cr (0,025 mg/dm<sup>3</sup>), Co (0,029 mg/dm<sup>3</sup>), Cu (0,039 mg/dm<sup>3</sup>), Fe (34,9 mg/dm<sup>3</sup>), Mn (0,94 mg/dm<sup>3</sup>), Cd (0,012 mg/dm<sup>3</sup>), Zn (0,332 mg/dm<sup>3</sup>), Pb (0,376 mg/dm<sup>3</sup>) e Ni (0,039 mg/dm<sup>3</sup>) nas águas da Bacia do Alto Paraguai, nos estados brasileiros de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul.

Na Tabela 4 se observam resultados das determinações de Sólidos Suspensos Totais (SST) e vazão (Q), aferidos juntamente com as coletas de amostras de água bruta.

O maior valor observado de SST foi o obtido na amostragem realizada durante um evento de precipitação pluviométrica, de 280 mg/dm<sup>3</sup> para uma vazão de 7,38 m<sup>3</sup>/s, indicando que o carregamento de sedimentos em suspensão aumenta consideravelmente durante o evento de precipitação, fato esse já evidenciado por outros estudos (Basso et al., 2011; Silva et al., 2008b). Excetuando-se essa coleta, é observado que os maiores valores de SST foram registrados em novembro de 2012 e março de 2013.

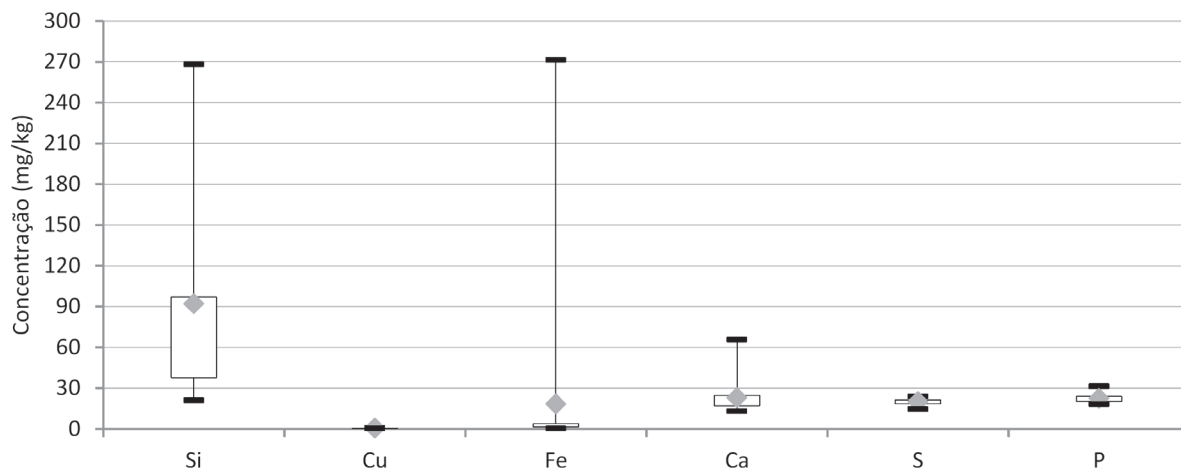
Assim como para solos e sedimentos, o CCME estabelece limites para metais em águas doces, através das Diretrizes Canadenses de Qualidade da Água para a Proteção de Vida Aquática (*Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*). Através dessas diretrizes, são estabelecidos limites para Fe (0,3 mg/dm<sup>3</sup>) e Zn (0,03 mg/dm<sup>3</sup>) (CCME, 1999). De acordo com os resultados obtidos, é observado que nas determinações em que houve a detecção dos referidos elementos, ambos apresentaram concentrações superiores ao limite estabelecido, o que sugere um possível efeito adverso à biota que vive na coluna d'água.

Também são estabelecidas pelo CCME as Diretrizes Canadenses de Qualidade da Água para a Proteção da Agricultura (*Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agriculture*), com diferentes limites para metais conforme os usos do recurso hídrico (CCME, 1999). Segundo os resultados obtidos neste estudo, as amostras de 06/07/2012 e 03/01/2013 ficaram acima do limite estabelecido para Fe (5 mg/dm<sup>3</sup>) quando do uso da água para irrigação. Para o elemento Ca, todos os valores ficaram abaixo do limite estabelecido para a pecuária (1.000 mg/dm<sup>3</sup>). Para Cu, todos os resultados estão acima do limite estabelecido para irrigação de cereais (0,2 mg/dm<sup>3</sup>), porém abaixo do limite para irrigação de culturas tolerantes (1,0 mg/dm<sup>3</sup>). Ainda para Cu,

**Tabela 4.** Resultado dos parâmetros estudados no Rio Lajeado Pardo: vazão (Q) afluyente ao reservatório, sólidos suspensos totais (SST) e teores de metais na água.

Data da coleta	Elementos químicos (mg/dm <sup>3</sup> )						SST mg/dm <sup>3</sup>	Q m <sup>3</sup> /s
	Si	Cu	Fe	Ca	S	P		
28/06/2012	ND	0,57	0,44	23,69	20,57	24,12	4,04	0,17
06/07/2012	268,07	0,94	271,21	31,93	ND	24,15	280,00	7,38
18/07/2012	ND	0,50	ND	24,60	19,93	20,20	1,97	0,29
01/08/2012	ND	0,51	ND	14,20	20,50	18,29	2,68	0,71
14/08/2012	ND	0,46	ND	18,88	17,94	19,71	2,81	0,17
29/08/2012	ND	0,46	ND	32,39	16,22	20,01	2,90	0,10
11/09/2012	ND	0,48	ND	17,53	17,94	18,69	0,59	0,11
28/09/2012	ND	0,44	ND	13,15	14,94	20,20	0,12	0,12
09/10/2012	ND	0,44	1,77	15,37	15,46	19,13	1,18	0,40
24/10/2012	ND	0,96	3,97	23,15	19,21	21,20	1,78	0,79
09/11/2012	ND	0,46	ND	15,94	20,25	18,45	4,01	0,29
22/11/2012	21,11	0,46	1,28	26,10	14,49	20,50	5,08	0,16
02/12/2012	ND	0,46	1,67	17,59	17,72	18,12	4,10	0,12
17/12/2012	ND	0,81	5,53	19,32	21,41	23,98	2,89	0,32
03/01/2013	ND	0,49	7,08	15,46	21,49	23,42	2,54	0,59
15/01/2013	ND	0,55	1,65	15,87	ND	23,61	1,11	0,31
28/01/2013	ND	0,52	2,17	22,34	23,97	23,99	0,98	0,09
15/02/2013	ND	0,51	0,61	17,10	20,88	24,15	1,18	0,13
01/03/2013	34,00	0,53	3,93	33,66	19,64	25,43	2,26	0,08
15/03/2013	104,27	0,54	3,82	21,17	23,41	21,91	7,44	0,60
27/03/2013	ND	0,55	ND	18,21	20,47	23,86	4,67	0,36
08/04/2013	ND	0,45	ND	16,47	21,83	23,22	4,50	0,51
23/04/2013	ND	0,56	1,39	21,43	23,03	23,98	2,57	0,28
07/05/2013	ND	0,52	1,50	20,81	19,22	22,16	2,42	0,18
21/05/2013	48,34	0,46	4,06	36,41	21,38	25,25	0,23	0,76
04/06/2013	ND	0,56	ND	24,85	20,93	24,55	0,49	0,25
18/06/2013	ND	0,52	ND	25,67	20,99	23,14	0,92	0,22
02/07/2013	75,88	0,57	ND	65,56	22,07	31,38	1,47	0,49
16/07/2013	ND	0,53	0,58	19,55	23,36	23,38	0,79	0,28
Valor médio	91,95	0,54	17,43	23,05	19,97	22,42	11,99	0,56
Valor máximo	268,07	0,96	271,21	65,56	23,97	31,38	280,00	1,33
Valor mínimo	21,11	0,43	0,44	13,15	14,49	18,12	0,12	7,38
CONAMA (Classe II)		0,009	0,30			0,1	500,00	

SST: sólidos em suspensão totais; Q: vazão; ND: não detectado. Limite de detecção: Si (0,88), Fe (0,003), S (0,48).



Linhas superiores e inferiores representam, respectivamente, os valores máximos e mínimos, sendo destacada a média entre os percentis 25 e 75.

**Figura 6.** Box-plot percentil das concentrações de Si, Cu, Fe, Ca, S e P em amostras de água afluyente ao reservatório, durante o ano hidrológico de monitoramento.

em relação ao uso da água para atividades de pecuária, a maioria dos resultados obtidos estão acima do limite estabelecido para pecuária de ovinos (0,5 mg/dm<sup>3</sup>), porém abaixo dos limites para pecuária bovina (1,0 mg/dm<sup>3</sup>) e de suínos e aves (5,0 mg/dm<sup>3</sup>). Já os resultados relativos à amostra coletada durante um evento de precipitação pluviométrica, revela teores de Zn na água (0,4 mg/dm<sup>3</sup>), sendo inferiores ao limite máximo indicado para uso da água na atividade de pecuária (50 mg/dm<sup>3</sup>) e de irrigação (5 mg/dm<sup>3</sup>), enquanto que para Mn os teores observados nesse mesmo evento de precipitação (0,901 mg/dm<sup>3</sup>), são superiores ao limite para irrigação (0,2 mg/dm<sup>3</sup>).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece limites de concentração de alguns elementos inorgânicos, com vistas ao enquadramento dos corpos d'água. Segundo essa resolução, para corpos d'água Classe II são estabelecidos limites para SST (500 mg/dm<sup>3</sup>), P total (0,1 mg/dm<sup>3</sup> para ambientes lóticos e 0,025 mg/dm<sup>3</sup> para ambientes intermediários), Cu (0,009 mg/dm<sup>3</sup>), Zn total (0,18 mg/dm<sup>3</sup>), Mn total (0,1 mg/dm<sup>3</sup>) e Ba total (0,7 mg/dm<sup>3</sup>) (Brasil, 2005). Os resultados obtidos neste estudo demonstram que o Rio Lajeado Pardo, no trecho avaliado, não cumpre com os limites para enquadramento como Classe II, principalmente para o elemento P total, que apresentou todos os resultados acima do limite estipulado tanto para ambiente intermediário quanto para ambiente lótico.

As elevadas concentrações de metais em água requerem atenção, uma vez que o reservatório é utilizado para abastecimento doméstico de dois municípios da região norte do Rio Grande do Sul. Outros estudos já demonstraram o potencial de contaminação de reservatórios de armazenamento devido à presença de metais. Como exemplo, Annuniação (2008), em avaliação comparativa de dois açudes no Rio Grande do Norte, demonstrou que o açude localizado em área de alta incidência de câncer se diferencia do açude localizado em área com baixa incidência de câncer devido às cargas de Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn e Te, inferindo que possivelmente a incidência de câncer na população abastecida está associada à qualidade da água consumida.

Na Tabela 5 é apresentada a análise do coeficiente de correlação de Pearson. Observa-se correlação positiva entre os parâmetros: Cu e Si (0,97), Fe e Si (0,95), S e Si (0,85), SST e Si (0,95), Q e Si (0,96), SST e Fe (1,00), Q e Fe (0,99) e Q e SST (0,99).

Vale destacar as fortes correlações positivas, encontradas entre a vazão, os SST e os elementos Si e Fe, indicando que, com o aumento de vazão do Lajeado Pardo na amostra coletada durante o período de precipitação (de até 9 vezes, em relação ao máximo observado durante o restante do ano), também ocorre o aumento de SST no curso de água (em até 37 vezes), e da presença de elementos como o Si e o Fe (em até 2,5 e 38 vezes, respectivamente), que são derivados dos processos erosivos de solos e rochas basálticas, que ocorrem na bacia de contribuição.

A forte correlação entre Q e SST já foi evidenciado por outros trabalhos (Toledo e Niconella, 2002; Vanzela et al., 2010), os quais também demonstraram a influência das áreas agricultáveis no aporte de sólidos e sedimentos para corpos hídricos. Segundo Vanzela et al. (2010), embora as lavouras sejam bem manejadas e proporcionem boa cobertura do solo, é observada menor infiltração de água no solo quando comparadas com a vegetação natural.

A correlação entre Fe e Si, e as correlações entre SST e Si, Q e Si, SST e Fe, e Q e Fe, podem ser resultado do intemperismo do mineral nesossilicato olivina ((MgFe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), assim como de outros minerais com elevados teores de ferro presentes nos solos da região, conforme já mencionado.

O aumento de teores de Cu e S ocorrem em concordância com o aumento dos teores de Si, naturalmente presentes no solo derivados de basalto. Os teores de Ca e P também apresentaram correlação positiva significativa. Os elementos S, Ca e P também estão presentes em adubos químicos e em lodos aplicados nos sistemas agrícolas.

Considerando Q<sub>média</sub> de 0,56 m<sup>3</sup>/s e a área da bacia de contribuição de 22,08 km<sup>2</sup>, observa-se o transporte médio de: 73,54 ton/ano.km<sup>2</sup> de Si; 0,44 ton/ano.km<sup>2</sup> de Cu; 14,7 ton/ano.km<sup>2</sup> de Fe; 18,43 ton/ano.km<sup>2</sup> de Ca; 15,97 ton/ano.km<sup>2</sup> de S e 17,93 ton/ano.km<sup>2</sup> de P, em água bruta. No período de precipitação pluviométrica constatou-se um aumento significativo do transporte de Si (38 vezes), Cu (22 vezes), Fe (194 vezes), Ca (18 vezes) e P (14 vezes).

A análise comparativa dos resultados obtidos nas amostras coletadas em períodos sem precipitação, com a coletada durante a precipitação, destaca a importância do Lajeado no transporte de sedimentos e elementos químicos presentes nas vertentes das drenagens que o alimentam. De acordo com Silva et al. (2008a), Si, Fe, Ca, K e P estão presentes no conteúdo mineralógico dos solos da região, portanto, o aumento significativo dos teores desses elementos, durante o evento de precipitação, pode estar vinculado às características naturais dos solos. Em relação aos teores de Cu, a Portaria FEPAM nº 85 de 05/09/2014 (Rio Grande do Sul, 2014)

**Tabela 5.** Matriz de correlação, segundo Coeficiente de Pearson, para os elementos químicos, sólidos suspensos totais (SST) e vazão (Q) da água bruta do Rio Lajeado Pardo.

	Si	Cu	Fe	Ca	S	P	SST	Q
Si	1,00							
Cu	0,97*	1,00						
Fe	0,95*	0,58	1,00					
Ca	-0,08	0,17	0,39	1,00				
S	0,85*	0,25	0,18	0,15	1,00			
P	0,00	0,27	0,17	0,69	0,57	1,00		
SST	0,95*	0,57	1,00*	0,16	0,04	0,11	1,00	
Q	0,96*	0,61	0,99*	0,18	0,32	0,14	0,99*	1,00

SST: sólidos em suspensão totais; Q: vazão; \*destacadas as correlações significativas para  $r \geq 0,70$ .

indica, que para as rochas vulcânicas do Planalto do Rio Grande do Sul, o VRQ (percentil 90), é de 203 mg/kg de Cu, sendo esse 5,5 vezes superior aos VRQ indicados para os outros quatro grupos de solos originados das províncias geomorfológicas/geológicas do estado.

### Descarga sólida total

Com base no método simplificado de Colby, foi realizada a estimativa da descarga sólida total. Para tal, foram utilizados os dados extremos observados durante o monitoramento do Rio Lajeado Pardo, quando da ocorrência de um evento extremo de precipitação pluviométrica, em que se obteve Q de 7,38 m<sup>3</sup>/s e SST de 280 mg/dm<sup>3</sup>, resultando na descarga sólida total para o evento considerado de 178,54 ton/dia. Considerando a área da bacia de contribuição, de 22,08 km<sup>2</sup>, foi possível estimar a descarga sólida específica em 8,09 ton/dia.km<sup>2</sup>.

Quando aplicado o método simplificado de Colby aos valores médios observados durante o ano hidrológico de monitoramento, sendo Q<sub>média</sub> de 0,56 m<sup>3</sup>/s e SST<sub>média</sub> de 11,99 mg/dm<sup>3</sup>, é observada uma Q<sub>ss</sub> média para o período de 0,58 ton/dia, com a correspondente descarga sólida específica média do período de 0,026 ton/dia.km<sup>2</sup> ou uma perda de solo da bacia de 9,59 ton/ano.km<sup>2</sup>. Como a maior parte da descarga sólida em ambientes lóticos é representada pela parcela de sedimentos em suspensão (podendo chegar a 95% da descarga sólida total, quando também consideradas as parcelas de arrasto e saltante), essa pode ser considerada representativa do total de descarga sólida em uma bacia de contribuição (Carvalho e Filizola Jr., 2000). Entretanto, foi observada a vazão máxima de 7,38 m<sup>3</sup>/s, durante um evento de precipitação pluviométrica, quando se obteve a descarga máxima de sólidos suspensos totais de 280 mg/dm<sup>3</sup>, o equivalente a 8,09 ton/dia.km<sup>2</sup> (ou fator multiplicativo de 307 vezes o valor médio diário transportado pelo rio).

### CONCLUSÕES

As determinações analíticas permitiram identificar os elementos Si, Al, Fe, Ca, Ti, S, P, K, V, Zr, Zn, Sr, Cr, Y, Cu, Nb, Mn e Ba na composição de sedimentos de fundo e solos marginais ao reservatório. Elevadas concentrações de Fe e Mn têm relação com a mineralogia dos solos da região, enquanto que Cu, Zn, Ba e Cr, apesar de serem micronutrientes naturais do solo, podem ter enriquecimento proveniente do uso de fertilizantes e defensivos agrícolas das culturas anuais de soja, milho, trigo e aveia, predominantes na região.

Em relação aos limites de qualidade estipulados pelas legislações, os elementos Cr e Cu em sedimentos estão acima do estabelecido pela Resolução CONAMA n° 344/2004 e pela *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*, indicando a possibilidade de ocorrência de

efeitos adversos à biota aquática. Já para solos, as concentrações encontradas para os elementos S, V, Zn, Cr, Cu e Ba superam os limites impostos pelo CONAMA n° 420/2009 e *Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*, indicando a possibilidade de comprometimento das funções do solo, o que pode ser atribuído ao manejo inadequado ou introdução de agentes químicos nas áreas agricultáveis da região.

A avaliação da água bruta do rio Lajeado Pardo, afluente ao reservatório de captação, detectou a presença de Si, Cu, Fe, Ca, S e P ao longo de todo o ano hidrológico, e Ti, Ba, Mn, K e Zn foram detectados apenas durante um evento de precipitação pluviométrica extrema. Não foram detectados os elementos Al, V, Zr, Sr, Cr, Y e Nb nas águas do Lajeado Pardo. Os teores de Fe, Zn, Cu, P e Mn foram observados acima dos limites estabelecidos por legislações nacionais e internacionais (CONAMA n° 357/2005, *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agriculture* e *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*), sendo ainda evidenciado que o corpo d'água não atende aos critérios para enquadramento como Classe II.

A presença de diferentes elementos químicos em amostras de água e sedimentos caracteriza o Rio Lajeado Pardo como importante transportador de íons, em especial Cr, Cu, Fe, Zn, Sr, Y e Nb, que foram detectados acima dos limites indicados pelas legislações. Além disso, demonstram possível toxicidade do meio, caso estes venham a estar biodisponíveis e assimiláveis aos organismos aquáticos.

Os SST apresentaram correlação com os parâmetros Si, Fe e Q, sendo que SST-Fe e SST-Q apresentaram elevada correlação positiva, indicando que o aumento ou incremento em uma das variáveis gera impacto semelhante na outra variável envolvida.

A EDXRF apresentou resultados satisfatórios quanto à sua aplicação para determinação de elementos inorgânicos, em especial metais, que compõem amostras de solo e sedimentos e que se fazem presentes na coluna d'água. As principais vantagens observadas incluem a possibilidade de aplicação da técnica tanto nas amostras sólidas quanto líquidas sem necessidade de preparações complexas, a simplicidade na execução das determinações e a facilidade e rapidez de aquisição e leitura dos resultados. Tais fatos demonstram a potencialidade de aplicação da EDXRF para o monitoramento de elementos que apresentam elevadas concentrações em diferentes ambientes.

### REFERÊNCIAS

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation (APHA, AWWA, WPC). (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22a ed.). Washington: APHA, AWWA, WPC.

- Annuniação, D. L. R. (2008). *Análise de elementos maiores, menores e traço, em amostras de cabelo, aplicado a triagem populacional com elevada incidência de câncer*. Dissertação (Mestrado). Brasília: Universidade de Brasília – UnB.
- Antunes Jr., O. R., Biasi, G. E. V., Melquiades, F. L., Quinaia, S. P. (2009). Análise de água e sedimento de pontos turísticos da cidade de Guarapuava, PR por Fluorescência de Raios X com Dispersão em Energia (EDXRF). *Revista Ciências Exatas e Naturais*, 11(2), 177-189.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). (1987). *NBR 9898: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – procedimento*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Azevedo, F. C. G. (2014). *Qualidade da água e dos sedimentos do Rio Lajeado Pardo no reservatório de captação de água para abastecimento*. Trabalho (Conclusão de Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária). Frederico Westphalen: Engenharia Ambiental – UFSM.
- Azevedo, F. C. G., Mancuso, M. A., Wastowaki, A. D. (2012). Concentração de metais em sedimentos de fundo do reservatório de abastecimento público do Rio Lajeado Pardo (RS). *X Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos - X ENES*. Foz de Iguaçu: ABRH.
- Baird, C. (2002). *Química Ambiental* (2a ed.). Porto Alegre: Bookman.
- Basso, L. A., Moreira, L. G. R., Pizzato, F. (2011). A influência da precipitação na concentração e carga de sólidos em cursos d'água urbanos: o caso do arroio Dilúvio, Porto Alegre-RS. *Geosul*, 26(52), 145-163.
- Bissani, C. A., Gianello, C., Camargo, F. A. O., Tedesco, M. J. (2008). *Fertilidade dos solos e manejo da adubação das culturas* (2a ed.). Porto Alegre: Metrópole.
- Bona, I. A. T., Sarkis, J. E. S., Salvador, V. L. R., Soares, A. L. R., Klamt, S. C. (2007). Análise arqueométrica de cerâmica tupiguarani da região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). *Química Nova*, 30(4), 785-790.
- Brasil. (1979). Ministério do Exército. Diretoria de Serviços Geográficos (DSG). *Folha Topográfica Frederico Westphalen*, Rio Grande do Sul. Carta Topográfica: folha SG.22-Y-C-II-3/MI:2885/3. Escala 1:50.000. Brasília: GEOCARTA S.A.
- Brasil. (2004). Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. *Resolução nº 344 de 25 de março de 2004*. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. Brasília: Diário Oficial da União.
- Brasil. (2005). Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. *Resolução nº 357 de 17 de março de 2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília: Diário Oficial da União.
- Brasil. (2009). Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. *Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009*. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília: Diário Oficial da União.
- Caires, S. M. (2009). *Determinação dos teores de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade*. Tese (Doutorado). Viçosa: Programa de Pós-graduação em Solo e Nutrição de Plantas – UFV.
- Calmano, W. (1996). Metals in sediments: remobilization and environmental hazards. In: M. Muayar, G. Dave (Eds.), *Development and progress in sediment quality assessment: rationale, challenges, techniques and strategies*. Amsterdam: SPB Academic Publishing.
- Carvalho, N. O. (2008). *Hidrossedimentologia prática* (2a ed.). Rio de Janeiro: Interciência.
- Carvalho, N. O., Filizola Jr., N. P. (2000). *Guia de práticas sedimentométricas*. Brasília: ANEEL.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). (1995). *Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Ottawa: CCME.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). (1999). *Canadian Environmental Quality Guidelines*. Canada: InTech.
- Chapman, P. M., Wang, F., Adams, W. J., Green, A. (1999). Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environmental Science & Technology*, 33(22), 3937-3941.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM). (2008). *Mapa de Geologia e Recursos Minerais do Estado de Rio Grande do Sul*. Escala 1:750.000. Brasil: InTech, <[http://www.cprm.gov.br/publique/media/mapa\\_rio\\_grande\\_sul.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/mapa_rio_grande_sul.pdf)>.

- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). (2001). *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo: Série Relatórios Ambientais.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). (2011). *Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA.
- Cunha, D. G. F., Calijuri, M. C. (2008). Comparação entre os teores de matéria orgânica e as concentrações de nutrientes e metais pesados no sedimento de dois sistemas lóticos do Vale do Ribeira de Iguape, SP. *Revista de Engenharia Ambiental*, 5(2), 24-40.
- Dancey, C., Reidy, J. (2005). *Estatística sem Matemática para Psicologia: usando SPSS para Windows*. Porto Alegre: Artmed.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). (2006). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos* (2a ed.). Rio de Janeiro: Embrapa.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). (2007). Medição da vazão em rios pelo método do flutuador. *Comunicado Técnico n° 455*, 1-4.
- Ezaki, S., Hypolito, R., Pérez-Aguilar, A., Moschini, F. A. (2011). Avaliação da qualidade das águas e sedimentos na microbacia hidrográfica do Córrego do Ajudante, Salto (SP). *Geociências*, 30(3), 415-430.
- Fadigas, F. S., Sobrinho, N. M. B. A., Mazur, N., Anjos, L. H. C., Freixo, A. A. (2006). Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 10(3), 699-705.
- Fortier, A. H. (2001). Contaminação por metais e elementos-traços. In: E. S. B. Ferraz, L. A. Martinelli, R. L. Victória (coord.), *Coletânea do Notícias Pira Cena: a bacia do rio Piracicaba*. Piracicaba: C.N.
- Governo do Estado do Rio Grande do Sul. (2010). *Levantamento do uso e da criticidade dos agrotóxicos usados no Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: Talha-Mar Soluções Ambientais. Acesso em 23 de novembro de 2015, <[http://www.saude.rs.gov.br/upload/1347629815\\_Relatorio\\_final\\_Agrotoxicos\\_anexos.pdf](http://www.saude.rs.gov.br/upload/1347629815_Relatorio_final_Agrotoxicos_anexos.pdf)>.
- Hugen, C. (2010). *Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do estado de Santa Catarina*. Dissertação (Mestrado). Lages: Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). (2002). *Mapa exploratório de solos do Rio Grande do Sul*. Escala 1:100.000. Rio de Janeiro: IBGE.
- Jardim, I. C. S. F., Andrade, J. A., Queiroz, S. C. N. (2009). Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - um enfoque às maçãs. *Química Nova*, 32(4), 996-1012.
- Kämpf, N., Azevedo, A. C. (1993). Óxidos de Mn em solos do Rio Grande do Sul. *XXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, 239-240. Goiânia: SBCS.
- Ker, J. C. (1995). *Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil*. Tese (Doutorado). Viçosa: Departamento de Solos – UFV.
- Knapk, J. G. (2005). *Utilização do pó de basalto como alternativa à adubação convencional na produção de mudas de Mimosa scabrella BENTH e Prunus sellowii KOEHNE*. Dissertação (Mestrado). Curitiba: Ciências Agrárias – UFPR.
- Lacerda, L. D. (1998). Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems. *Mangrove Ecosystems Occasional Papers n. 2*. Okinawa: International Society for Mangrove Ecosystems.
- Leite, P. F., Klein, R. M. (1990). Vegetação. In: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (Ed.), *Geografia do Brasil* (v. 2, Região Sul). Rio de Janeiro: IBGE.
- Meger, D. G. (2007). *Material particulado suspenso e macroconstituintes iônicos em um reservatório de abastecimento: o caso do Rio Passaúna, Curitiba, Paraná, Brasil*. Dissertação (Mestrado). Curitiba: Programa de Mestrado em Gestão Ambiental – UNICENP.
- Merten, G. H., Minella, J. P. (2002). Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. *Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável*, 3(4), 33-38.
- Moraes, G. M. de, Mortatti, J., Lopes, R. A. (2011). Utilização de diferentes critérios para avaliação do potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo do alto Tietê (São Paulo). *Revista Brasileira de Geociências*, 41(3), 463-471.
- Moraes, L. M. B. (2004). *Utilização de duas variantes na fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos*. Dissertação (Mestrado). Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura – USP.

- Paes, R. F. C. (2003). *Caracterização do chorume produzido no aterro da Muribeca - PE*. Dissertação (Mestrado). Campina Grande: Engenharia de Recursos Hídricos e Sanitária – URCG.
- Pataca, L. C. M., Bortoleto, G. G., Bueno, M. I. M. S. (2005). Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por Energia dispersiva. *Química Nova*, 28(4), 579-582.
- Paye, H. S. (2008). *Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo*. Dissertação (Mestrado). Viçosa: Departamento de Solos – UFV.
- Pereira, J. P. (2014). *Espacialização do uso de agrotóxicos por região de saúde no RS*. Monografia (Graduação). Porto Alegre: Instituto de Geociências – UFRGS.
- Pereira, W. S., Freire R. S. (2005). Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, 28(1), 130-136.
- Rio Grande do Sul. (2014). Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM). *Portaria FEPAM N° 85 DE 05/09/2014*. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul. p. 44-45.
- Rodríguez, M. P. (2001). *Avaliação da qualidade da água da Bacia do Alto Jacaré-Guaçu/SP (Ribeirão do Feijão e Rio do Monjolinho) através de variáveis físicas, químicas e biológicas*. Tese (Doutorado). São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos – USP.
- Sampaio, A. C. S. (2003). *Metais pesados na água e sedimentos dos rios da Bacia do Alto Paraguai*. Dissertação (Mestrado). Campo Grande: Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UFMS.
- Saraiva, V.K., Nascimento, M. R. L., Palmieri, H. E. L., Jacomino, V. M. F. (2009). Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do ribeirão Espírito Santo, afluente do rio São Francisco. *Química Nova*, 32(8), 1995-2002.
- Schmidt, F., Bueno, M. I. M. S., Poppi, R. J. (2002). Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-x de energia dispersiva. *Química Nova*, 25(6), 949-956.
- Schnitzler, D. C. (2008). *Avaliação da qualidade de sedimentos de rios da região metropolitana de Curitiba com ênfase em espécies metálicas*. Tese (Doutorado). Curitiba: Programa de Pós-graduação em Ciências Exatas – UFPR.
- Silva, R. V., Vendruscolo, R., Santos, A. T., Andrade, A. M. H. (2008a). Caracterização mineralógica de solos na região de Frederico Westphalen, RS. *XX Salão de Iniciação Científica*. Porto Alegre: UFRGS.
- Silva, A. E. P., Angelis, C. F., Machado, L. A. T., Waichaman, A. V. (2008b). Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus. *Acta Amazonica*, 38(4), 733-742.
- Silva, H. D. (2009). *Metais e agrotóxicos no fruto de melancia (citrullus lanatus) oriundos dos estados do Tocantins e Goiás*. Dissertação (Mestrado). Gurupi: Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal – UFT.
- Soares, W. A. A. (2012). *Estudo da distribuição de metais em água, sedimento e organismos aquáticos de rios e reservatórios pertencentes à rede de monitoramento da qualidade dos sedimentos do estado de São Paulo, Brasil*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP.
- Streck, E. V., Kämpf, N., Dalmolin, R. S. D., Klamt, E., Nascimento, P. C., Schneider, P., Giasson, E., Pinto L. F. S. (2008). *Solos do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: Emater/RS.
- Tam, N. F. Y., Wong, Y. S. (1995). Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4-12), 254-261.
- Toledo, L. G., Niconella, G. (2002). Índice de qualidade de água em microbacia sob uso agrícola e urbano. *Scientia Agricola*, 59(1), 181-186.
- Tortora, G. J. (2006). *Microbiologia* (8a ed.). Porto Alegre: Artmed.
- Vanzela, L. S., Hernandez, F. B. T., Franco, R. A. M. (2010). Influência do uso e ocupação do solo nos recursos hídricos do Córrego Três Barras, Marinópolis. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14(1), 55-64.
- Wastowski, A. D., Rosa, G. M., Cherubin, M. R., Rigon, J. P. G. (2010). Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva. *Química Nova*, 33(7), 1449-1452.
- Yabe, M. J. S., Oliveira, E. (1998). Heavy metals in fresh waters for evaluation of hydrographic basins. *Química Nova*, 21(5), 551-556.
- Yuan, X., Zhang, L., Li, J., Wang, C., Ji, J. (2014). Sediment properties and heavy metal pollution assessment in the river, estuary and lake environments of a fluvial plain, China. *Catena*, 119, 52-60.