

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a concentração de metais potencialmente tóxicos na cidade de Lages – SC, através da análise de metais no solo de hortas escolares em áreas de afloramento do Aquífero Guarani e no sedimento e água de três rios urbanos que percorrem a cidade.

Orientadora: Dr.^a Aniela Pinto Kempka

Coorientador: Dr.^aMaria Sueli Heberle Mafra

LAGES, 2018

ANO

2018

WILLIAN GALDINO LUNARDI| AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREAS DE AFLORAMENTO DO AQUÍFERO GUARANI NA CIDADE DE LAGES - SC



UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM
ÁREAS DE AFLORAMENTO DO
AQUÍFERO GUARANI NA CIDADE
DE LAGES - SC**

WILLIAN GALDINO LUNARDI

LAGES, 2018

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

WILLIAN GALDINO LUNARDI

**AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM
ÁREAS DE AFLORAMENTO DO AQUÍFERO GUARANI NA CIDADE
DE LAGES - SC**

Lages – SC
2018

WILLIAN GALDINO LUNARDI

**AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM
ÁREAS DE AFLORAMENTO DO AQUÍFERO GUARANI NA CIDADE
DE LAGES - SC**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciências Ambientais do Centro de Ciências
Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa
Catarina, como requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Aniela Pinto Kempka
Co-Orientador: Prof.^aDr.^aMaria Sueli Heberle Mafra

Lages – SC

2018

**Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com
auxílio do programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UDESC**

GALDINO LUNARDI, WILLIAN
AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM
ÁREAS DE AFLORAMENTO DO AQUÍFERO GUARANI NA CIDADE
DE LAGES SC / WILLIAN GALDINO LUNARDI. - Lages ,
2018.
85 p.

Orientador: ANIELA PINTO KEMPKA
Co-orientador: MARIA SUELI HEBERLE MAFRA
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado
de Santa Catarina, Centro de Ciências
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em
Ciências Ambientais, Lages, 2018.

1. AQUÍFERO GUARANI. 2. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL.
3. METAIS TÓXICOS. I. PINTO KEMPKA, ANIELA. II.
HEBERLE MAFRA, MARIA SUELI. , .III. Universidade
do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em
Ciências Ambientais. IV. Título.

WILLIAN GALDINO LUNARDI

**AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREAS
DE AFLORAMENTO DO AQUÍFERO GUARANI NA CIDADE DE
LAGES - SC**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais pela Banca examinadora composta pelos membros:

BANCA EXAMINADORA

Presidente: _____
Prof. Dr. Gilmar Conte
Universidade do Estado de Santa Catarina

Coorientador: _____
Prof.^a Dr.^a Maria Sueli Heberle Mafra

Membro: _____
Prof. Dr. Tássio Dresch Rech
Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina

LAGES - SC, 05 de fevereiro de 2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha família. Minha mãe Edielne Felacio Galdino Lunardi, meu pai Eugênio Grasso Lunardi, pelo apoio incondicional, dedicação, amizade, zelo, amor e carinho.

A minha companheira Fernanda Wingert, principalmente pelo apoio, carinho, amizade e paciência.

À minha orientadora Aniela Pinto

Kempka pela compreensão, ensinamentos e amizade.

À Prof.^a Maria Sueli Herbele Mafra, Ana Emília Siegloch, Ângela Fonseca Rech e Mari Lucia Campos pelo apoio na realização do projeto, por seus ensinamentos e pela amizade.

À Universidade do Estado de Santa Catarina, pela oportunidade de realização do mestrado em Ciências Ambientais.

Ao Fundo de Apoio à manutenção e ao desenvolvimento da educação superior (FUMDES) do governo do estado de Santa Catarina, pela concessão da bolsa de estudos.

A Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI) pelo apoio na realização do projeto.

Agradeço ao projeto Fapesc nº 2015TR1069, vinculado ao Projeto Rede Guarani/Serra Geral e ao apoio da ANA/CNPq/CAIXA/FAPESC, pelo subsídio destinado a execução do projeto.

E por fim, a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“Não encontre falhas, encontre soluções. Qualquer um sabe queixar-se”. **Henry Ford**

RESUMO

LUNARDI, Willian Galdino. Avaliação de metais potencialmente tóxicos em áreas de afloramento do Aquífero Guarani na cidade de Lages - SC. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais – Área: Tecnologia e Modelagem Ambiental). Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Lages – SC, 2018.

Este estudo avaliou a contaminação por metais potencialmente tóxicos em áreas de afloramento do Aquífero Guarani na cidade de Lages – SC. A apresentação dos resultados obtidos foi dividida em três capítulos. No capítulo I avaliou-se a concentração de cobalto (Co), cromo (Cr), Cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) no solo de hortas urbanas. Foram encontradas concentrações de Co na área VSL e de Cu nas áreas ARC, CA e VSL acima dos valores de prevenção definidos pela resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), classificando essas áreas como classe III. A análise de componentes principais (PCA) mostrou o enriquecimento dos metais estudados em algumas áreas. No capítulo II foi avaliada a concentração de alumínio (Al), ferro (Fe) e manganês (Mn) na água e no sedimento de três rios urbanos (Carahá/ Caveiras/ Ponte Grande) na cidade de Lages - SC, nestes foram determinadas as concentrações destes elementos no montante, no centro e na jusante de cada um dos rios. Foi observado um aumento da concentração de alumínio (Al), ferro (Fe) e manganês (Mn) quando comparado com os pontos utilizados como controle ambiental, que podem resultar no aumento significativo de outros elementos mais tóxicos dos que os avaliados neste estudo. O capítulo III apresenta os dados de concentração de cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em águas superficiais e sedimentos nos mesmos rios do capítulo II, nestes também foram determinadas as concentrações destes elementos no montante, no centro e na jusante de cada um dos rios. Foi encontrada concentração de Cr acima do nível II proposto pela legislação 344/2004 do CONAMA na foz do Carahá, sendo que este valor pode trazer efeitos adversos à biota. Os resultados deste estudo mostram que a avaliação de metais tóxicos no sedimento, em período seco, parece uma ferramenta de análise da qualidade da água com maior robustez e precisão que a análise de amostras de água.

Palavras-chave: Aquífero Guarani. Contaminação ambiental. Metais tóxicos.

ABSTRACT

LUNARDI, Willian Galdino. **Assessment of potentially toxic metals in the outcropof Guarani Aquifer in the city of Lages - SC.** Master's degree (Master's Degree in Environmental Sciences – Area: Tecnology and Environmental Modeling). Universidade do Estado de Santa Catarina, Graduate Program in Environmental Sciences, Lages – SC, 2018.

This study evaluated the contamination by potentially toxic metals in outcrop areas of the Guarani Aquifer in the city of Lages - SC. The presentation of the results obtained was divided into three chapters. In Chapter I was evaluated the concentration of cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn) in soil urban vegetable gardens. Co concentrations were found in the area VSL and Cu in the areas ARC, CA and VSL above the values of prevention defined by Resolution N°420/2009 of the National Council of the Environment (CONAMA), classifying such areas as class III. Principal component analysis (PCA) showed the enrichment of the studied metals in some areas. In Chapter II was evaluated the concentration of aluminum (Al), iron (Fe) and manganese (Mn) in water and sediment of three urban rivers (Carahá, Caveiras e Ponte Grande) in the city of Lages - SC, these were evaluated in the amount, in the center and downstream of each river. An increase in the concentration of aluminum (Al), iron (Fe) and manganese (Mn) was observed when compared with points such as environmental control, which may result in a significant increase in other elements more toxic than those evaluated in this study. Chapter III presents the concentration data of cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb) and zinc (Zn) in water and sediments in the same rivers analyzed in chapter 2. These were also determined in the amount, at the center and downstream of each river. It was found concentrations of Cr above the level II proposed by the legislation 344/2004 CONAMA at the mouth of Carahá, and this value can bring adverse effects to biota. The results of this study show that the evaluation of toxic metals in the sediment, in dry period, seems a tool of water quality analysis with greater robustness and precision than the analysis of water samples.

Keywords: Environmental contamination. Guarani aquifer. Toxic metals.

FIGURAS

Capítulo I.....	32
Figura 1 - Hortas escolares mapeadas em áreas de abrangência do Aquífero Guarani na cidade de Lages –SC	35
Figura 2 - Concentração média com desvio padrão de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, dentro (D) e fora (F) das hortas avaliadas com valores de prevenção (VP) propostos pela resolução n°420/2005 do CONAMA e valores de referência de qualidade de solo (VRQ) para o estado de Santa Catarina propostos por Hugen (2010) e Suppi (2017).	40
Figura 3 - Dendrograma de classificação das amostras de solo em três grupos em função dos teores de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn das dez áreas (hortas) avaliadas.	42
Figura 4 - (a) Análise de componentes principais (PCA) para as hortas avaliadas com elipses de confiança ao nível de 95% de significância.....	44
Capítulo II	50
Figura 1 - Localização dos pontos amostrais (P1 a P9) onde foram coletadas as amostras de água superficial e sedimento para determinação das características físico-químicas e os teores de alumínio, ferro e manganês.	53
Figura 2 - Perfis de alumínio, ferro e manganês obtidos para as águas dos rios Carahá, Caveiras e Ponte Grande da cidade de Lages – SC.	58
Figura 3 - Perfis de alumínio, ferro e manganês obtidos para os sedimentos dos rios Carahá, Caveiras e Ponte Grande da cidade de Lages – SC.	61
Capítulo III.....	67
Figura 1 - Localização dos pontos amostrais (P1 a P9) situados em rios urbanos da cidade de Lages, SC.	70
Figura 2 - Análise de agrupamentos para os parâmetros Cd, Cr, Cr, Pb e Zn mensurados em nove pontos amostrados na água (W) e no sedimento (S), em rios urbanos de Lages, SC....	74
Figuras 3 - Análise de componentes principais para os parâmetros Cd, Cr, Cu, Pb e Zn nos nove pontos avaliados na água e no sedimento em rios urbanos de Lages, SC.	75
Figura 4 - Concentração média (mg kg^{-1}) de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn no sedimento para os pontos amostrados com seu respectivo desvio padrão e nível de probabilidade de efeito adverso a biota pela legislação n° 344/2004 do CONAMA.....	77

Figura 5 - Ordenação NMDS para os parâmetros Cd, Cr, Cu, Pb e Zn no sedimento dos pontos amostrados em rios urbanos da cidade de Lages, SC	79
Figura 6 - Análise de componentes principais para os parâmetros Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, argila (%) e condutividade elétrica para o sedimento dos pontos amostrados.	79
Figura 7 - Concentração média ($\mu\text{mg L}^{-1}$) de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn na água dos pontos amostrados com seus respectivos desvios padrão.....	80
Figura 8 - Análise de agrupamentos para os parâmetros Cd, Cr, Cu, Pb e Zn na água dos pontos amostrados	81

TABELAS

Tabela 1 - Classificação de risco humano, função biológica e toxicidade relativa de metais em plantas e mamíferos	23
Capítulo I	32
Tabela 1 - Teores determinados e certificados dos elementos analisados para amostra referência SRM 2709 e limite de detecção qualitativo do método analítico LDQM – [mg kg ⁻¹]	36
Tabela 2 - Valores de investigação (VI) e prevenção (VP) para diferentes cenários para Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn definidos pelo CONAMA (2009) – (mg kg ⁻¹)	37
Tabela 3 - Valores de referência de qualidade do solo (VRQ) no percentil (75%) (mg kg ⁻¹)	38
Tabela 4 - pH em água, carbono orgânico (C.O %) e argila (%) nas dez hortas avaliadas com distinção entre o local de coleta - (F) fora e (D) dentro	38
Capítulo II	50
Tabela 1 - Quantificação do Material Certificado - Nist San Joaquin Soil 2709	54
Tabela 2 - Limites de concentração para os parâmetros Al, Fe e Mn nas diferentes classes estabelecidas pela Resolução nº 357 do CONAMA de 2005.	55
Tabela 3 - Categorias de poluição para os parâmetros Fe e Mn estabelecidas por THOMAS (1987) em (mg kg ⁻¹)	55
Tabela 4 - Valores de pH, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica da água dos rios urbanos de Lages entre maio e outubro de 2016.	56
Tabela 5 - Concentração média (mg L ⁻¹) de Al, Fe e Mn nas águas dos nove pontos (P1 a P9) dos rios urbanos de Lages – SC.....	57
Tabela 6 - Concentração média (mg kg ⁻¹) de Al, Fe e Mn nos sedimentos dos nove pontos (P1 a P9) dos rios urbanos de Lages – SC.....	60
Tabela 7 - Matriz de Correlação de Pearson com níveis de significância para o teste t para as concentrações de Al, Fe e Mn no sedimento e na água.	62
Capítulo III.....	67
Tabela 1 - Programação de digestão em forno micro-ondas Provecto Analítica (DGT 100) ..	71
Tabela 2 - Níveis de concentração (mg kg ⁻¹) para água doce estabelecidos pela legislação nº344/2004 do CONAMA para os elementos avaliados neste estudo.	71

Tabela 3 - Classes de água doce estabelecidas pela resolução nº357/2005 do CONAMA para os parâmetros avaliados	72
Tabela 4 - Teores determinados e certificados dos elementos analisados para amostra referência Nist San Joaquin Soil SRM 2709a e LQMA – (mg kg ⁻¹)	73
Tabela 5 - Teores determinados e certificados dos elementos analisados para amostra de referência Padrão®1640 ^a - Elementos Traço em Água Natural.e LQMA – (μg L ⁻¹)	73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Metais tóxicos como contaminantes no solo.....	18
2.2	Metais como contaminantes em ambientes aquáticos	20
2.3	Toxicidade dos metais	22
	REFERÊNCIAS.....	23
3	OBJETIVOS	31
3.1	Objetivo geral	31
3.2	Objetivos Específicos	31
	CAPÍTULO I - AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM HORTAS ESCOLARES URBANAS DE LAGES - SC	32
1	INTRODUÇÃO	32
2	METODOLOGIA	34
2.1	Área de estudo	34
2.2	Amostragem e extração dos metais nas amostras.....	35
2.3	Validação do método	36
2.4	Valores de referência para Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn no Solo	37
2.5	Análise dos dados	38
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4	CONCLUSÃO.....	45
	REFERÊNCIAS.....	45
	CAPÍTULO II - CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS EM RIOS URBANOS LOCALIZADOSEM ÁREA DE ABRANGÊNCIA DO AQUÍFERO GUARANI NA CIDADE DE LAGES - SC	50
1	INTRODUÇÃO	50
2	METODOLOGIA	52
2.1	Área de estudo	52
2.2	Amostragem e extração dos metais das amostras	53
2.3	Validação do método	54
2.4	Valores de referência para Al, Fe e Mn	54
2.5	Análise dos dados	55

3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
3.1	Propriedades físico-químicas da água.....	55
3.2	Concentração de Al, Fe e Mn na água dos rios urbanos	56
3.3	Concentração de Al, Fe e Mn no sedimento dos rios urbanos	58
3.4	Correlação de Pearson entre Al, Fe e Mn na água e no sedimento	61
4	CONCLUSÃO.....	62
	REFERENCIAS.....	62
CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM RIOS URBANOS NA CIDADE DE LAGES - SC		67
1	INTRODUÇÃO	67
2	METODOLOGIA	69
2.1	Área de estudo	69
2.2	Amostragem e digestão dos metais nas amostras.....	70
2.3	Valores de referência	71
2.4	Determinação dos metais e análise estatística dos dados	72
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
3.1	Metais no sedimento	75
3.2	Metais na água.....	80
4	CONCLUSÃO.....	81
	REFERÊNCIAS.....	82

1. INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação dos ecossistemas por metais tóxicos é um problema global, por estes serem altamente persistentes, de difícil remediação e não serem biodegradáveis. A contaminação por metais tóxicos do solo e das águas superficiais e subterrâneas pode afetar a biodiversidade e a saúde humana em diferentes formas e graus.

Nos centros urbanos, os solos são uma parte importante do ecossistema, sendo assim, eles têm uma influência direta e indireta sobre a qualidade ambiental (HALECKI E GASIOREK, 2015; SOLGI, 2016). Além disso, os solos nessas áreas são considerados como sumidouros de resíduos químicos e demais resíduos de diversas fontes, por isso são frequentemente ricos em metais pesados (KHAN et al, 2016; KUZMANOSKI et al, 2014). O aumento da urbanização e da industrialização geralmente não é acompanhado por políticas de monitoramento ambiental para reduzir os problemas advindos da disposição de resíduos, o que tem gerado problemas de contaminação ambiental, especialmente da contaminação das águas superficiais e dos solos e em consequência das águas subterrâneas. A falta de políticas de controle ambiental, especialmente em áreas vulnerabilidade natural dos aquíferos e o gerenciamento inadequado das atividades antrópicas, colocam em risco os recursos naturais indispensáveis para a sustentabilidade da humanidade (UECHI et al., 2017).

O Aquífero Guarani representa a maior cisterna natural de água doce do mundo com mais de um milhão de km². Sabe-se que dois terços do aquífero estão em território brasileiro e o restante dividido entre o Paraguai e Uruguai e Argentina. No Brasil, ele abrange os estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Sobre a área de afloramento do Aquífero, onde há exposição natural da rocha que armazena a água, vivem cerca de 3,7 milhões de pessoas (BOGGIANI, 2015).

No planalto serrano, especialmente nos municípios de Urubici, Painel, Lages, São José do Cerrito, Correia Pinto e Ponte Alta, ocorrem áreas de afloramento com recarga direta do Aquífero Guarani, representando assim áreas de grande risco de contaminação de reserva estratégica para o abastecimento de água para o estado de Santa Catarina. A ocorrência de afloramento endentado dos arenitos da Formação Botucatu (Matriz do aquífero Guarani) foi ocasionada pela sobre-elevação do Domo de Lages, sendo que rochas vulcânicas da Serra Geral recobrem a maior parte dos arenitos a oeste do município de Lages (SCHEIBE & HIRATA, 2008).

O crescimento populacional e industrial aumenta o aporte de poluentes em recursos hídricos pelo uso intensivo do solo e de agroquímicos, descarte de resíduos industriais, falta de

saneamento básico, volume de tráfego na região, deposição de poluentes da atmosfera, entre outros (PUSCH et al, 2007).

Os ambientes de água doce estão entre os ecossistemas mais ameaçados do mundo, com uma alarmante perda de biodiversidade e irreparável perda de água potável. A degradação causada por atividades antrópicas contribui para a entrada de resíduos no ecossistema, com destaque para os íons metálicos. Altas concentrações de metais na água causam sérios efeitos nas propriedades da água, nas comunidades aquáticas e na saúde da população humana local (LINNIK & ZUBENKO, 2000). Estudos sobre a qualidade da água na região foram iniciados em 2008 no Rio Caveiras, área de abastecimento do município de Lages, com a aprovação do projeto “Rede Guarani Serra Geral”, porém os resultados obtidos ainda são incipientes e restritos a poucas áreas de recarga do aquífero. Em Lages, aumento populacional, o crescimento industrial, a falta de planejamento do crescimento urbano, o escoamento de efluentes não tratados e o descarte inadequado de resíduos sobre áreas de recarga do Aquífero Guarani coloca em risco este importante recurso hídrico. Dados analisados sobre a qualidade da água do reservatório de captação do município, abastecido pela bacia hidrográfica do Rio Caveiras, evidenciam alta concentração de cobre, ferro e fósforo na água (MAZZOLLI & EHRHARDT-BROCARDO, 2013). Antunes et al (2014) observaram alto grau de poluição do Rio Carahá, afluente do Rio Caveiras. Para os autores, o processo de urbanização ao longo do percurso do rio e a falta de informação têm contribuído para o aumento da degradação da qualidade da água.

Os solos urbanos também são comumente contaminados com uma série de metais tóxicos, como resultado de seu acúmulo ao longo do tempo pelas atividades antrópicas. Estes metais tóxicos representam risco à saúde humana no meio urbano devido à alta persistência destes no ambiente (MITCHELL et al., 2014; ZAHRAN et al., 2013). As hortas urbanas podem aumentar o potencial de intoxicação para humanos quando expostos à contaminantes do solo através da ingestão de alimentos contaminados, ressuspensão do solo e inalação e outras vias (ZAHRAN et al., 2013; SPLIETHOFF et al., 2013).

Em Lages, uma das ações para a Educação Ambiental é o projeto Hortas Escolares e Lixo Zero nas escolas, desenvolvidopelo Sistema Municipal de Educação de Lages juntamente com um professor do CAV/UDESC (Centro Agroveterinário da Universidade do Estado de Santa Catarina) e outras instituições parceiras. O projeto foi implantado na maioria das unidades de ensino, totalizando em torno de 80 hortas em escolas municipais, estaduais e particulares.

A implantação de hortas em áreas urbanas, aliada à ausência de inventário de áreas contaminadas pode resultar na presença de metais pesados nos alimentos ali produzidos. Isto

resulta da capacidade de algumas olerículas de absorverem elementos tóxicos do solo e acumularem no tecido vegetal os quais são consumidas na alimentação (CHANG et al., 2014).

Área de escolas, por serem de uso público, tem histórico de ocupação com diferentes finalidades, incluindo estacionamentos, depósitos de materiais, entulhos, antigas serrarias e até mesmo antigos lixões. Assim, o histórico da área e a análise de solo devem ser consideradas para alocação de hortas escolares.

A apresentação dos resultados obtidos neste estudo foi dividida em três capítulos. No capítulo I avaliou-se a concentração de cobalto (Co), cromo (Cr), Cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) no solo de hortas urbanas na cidade de Lages – SC, em área de afloramento do Aquífero Guarani. No capítulo II foram avaliadas as concentrações de alumínio (Al), ferro (Fe) e manganês (Mn) na água e no sedimento de três rios urbanos (Carahá, Caveiras e Ponte Grande) na cidade de Lages - SC, nestes foram determinadas as concentrações destes elementos no montante, no centro e na jusante de cada um dos rios. O capítulo III apresenta os dados de concentração de cadmio (Cd), Cr, Cu, Pb e Zn na água e nos sedimentos nos mesmos rios analisados no capítulo II, no montante, no centro e na jusante de cada um dos rios.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As áreas urbanas estão sujeitos a uma permanente contaminação por metais tóxicos provenientes de várias fontes ao longo do tempo metais potencialmente tóxicos quando em elevadas concentrações, tem efeitos deletérios à saúde humana (ROBINSON et al., 2009; KABATA-PENDIAS, 2011; CAO et al., 2015). São várias as fontes de poluição no meio urbano, que podem vir a comprometer a qualidade do solo e das águas superficiais e subterrâneas tais como: gases de combustão de automóveis, fossas negras, vazamentos de redes de esgotos sanitários; depósitos de lixo a céu aberto ou em aterros sanitários, disposição indevida de esgotos domésticos ou industriais em terrenos, lagoas de estabilização com vazamentos, vazamentos de canalizações e armazenamento de produtos químicos diversos (combustíveis), injeção de esgotos no solo, derramamentos acidentais de produtos nocivos industriais, especialmente de postos de gasolina e oficinas mecânicas, infiltração de águas do escoamento superficial, descartes de resíduos de curtimento de couro (cromo), indústrias de alumínio, galvanização, que podem liberar quantidades significativas de Al (VARENNE, 2003; SIMMLER et al., 2013); a fundição de metais não-ferrosos (Cd, Ni, Pb e Se); a fabricação deferro e aço (Cr, Mo, Sb e Zn) (GUILHERME et al., 2005).

Mazzolli e Ehrhardt-Brocardo (2013) identificaram problemas de escoamento de efluentes não tratados, descarte de lixo e animais mortos nas áreas de afloramento na periferia de Lages. A passagem na área urbana da Rodovia Federal, BR 282, e a rede ferroviária assim como toda a rede viária, constituem igualmente fontes de contaminação na área urbana. O aumento de concentrações de Pb e Zn ao longo de redes viárias também foi relatada por Amaral (2013) na zona urbana de Ponta Delgada em Portugal, assim como verificou que Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em alguns locais apresentaram concentrações acima dos valores referência, podendo em caso de exposição crônica oferecer perigo para a Saúde Pública.

2.1. Metais tóxicos como contaminantes no solo

A distribuição de metais pesados nos solos, sob condições naturais, depende da origem da formação rochosa (GUAGLIARDI et al., 2012). Entretanto, as atividades antrópicas adicionam materiais que contêm esses elementos aos solos, os quais podem atingir concentrações muito altas que comprometem a qualidade dos ecossistemas (HOLMGREN et al., 1993; SIMMLER et al., 2013). Dessa forma, o controle da contaminação no solo é fundamental, e sempre realizado com base na comparação dos teores de metais pesados encontrados em áreas sob suspeita de contaminação com valores de referência (FADIGAS et al., 2006; CETESB, 2010). Os valores de referência de qualidade (VRQ) são valores orientadores que representam a medida da concentração natural de elementos químicos em solos sem influência humana. Contudo, os valores de referência devem ser utilizados de forma criteriosa e em concordância com as especificidades ambientais regionais (FADIGAS et al., 2006).

Os metais tóxicos no solo aumentaram exponencialmente desde o início do rápido desenvolvimento industrial (JING et al., 2007). Os metais, como o cádmio, o cromo, o cobre, o mercúrio, o chumbo, o níquel, o zinco, e o arsênico, são amplamente utilizados pelas indústrias, na agricultura e consequentemente liberados para o meio ambiente (TCHOUNWOU et al., 2012; CHAUHAN et al., 2015). Os metais tóxicos lançados no solo podem ser encontrados em diferentes formas: como íons metálicos livres, como um complexo de metal solúvel; associado à matéria orgânica do solo, como óxidos, hidróxidos e carbonatos, incorporados na estrutura dos minerais silicatados (CRISTALDI et al., 2017).

Os processos de acumulação e transporte de contaminantes no solo dependem do tipo do solo e do contaminante em questão, pois as propriedades dos resíduos são fatores determinantes na interação com o substrato do solo (BOSCOV, 1997; MONDELI, 2004). Os contaminantes podem se infiltrar no solo e influenciar as propriedades químicas, físicas e

biológicas destes. A condutividade hidráulica ou permeabilidade é uma característica da física do solo mais afetada pelas substâncias químicas dos resíduos. As mudanças na estrutura do solo podem ser ocasionadas pela troca de cátions ou substituição da água adsorvida por fluidos orgânicos percoláveis e a precipitação de metais pesados, sais e carbonatos (MONDELI, 2004).

Os contaminantes podem se apresentar no estado líquido (efluentes) ou resultarem da percolação de águas pluviais contendo resíduos sólidos. A contaminação do solo é a principal responsável pela deterioração das águas subterrâneas (BOSCOV, 1997).

A toxicidade desses metais depende da biodisponibilidade destes que por sua vez, dependem da solubilidade dos metais no solo. Os metais tóxicos no solo, como Cd, Zn, Pb, Ni, Cu, causam doenças em humanos e animais e problemas fitotóxicos para plantas sensíveis (LASAT, 2000). O cádmio de origem natural ou antropogênica encontra-se dissolvido em água ou em complexos insolúveis de compostos inorgânicos e orgânicos (TCHOUNWOU et al., 2012).

O chumbo é um elemento natural presente na litosfera, mas tem muitas aplicações industriais, agrícolas e domésticas diferentes. O chumbo exerce um efeito tóxico em todos os organismos. Comparado com outros poluentes, possui alta persistência no solo devido à baixa solubilidade com vários riscos para os seres humanos e, por esse motivo, foi banido na formulação de gasolina. (HERNBERG, 2000).

O cromo, embora seja relativamente abundante na crosta terrestre, rios, lagos e águas marinhas, tem nas emissões industriais os principais responsáveis pelo aumento no solo e nas águas (KABATA-PENDIAS, 2001). O cobre, o zinco e o níquel estão naturalmente presentes no solo e na água, mas as maiores concentrações são devidas a fontes antropogênicas. O zinco e o níquel têm sido usados em diferentes aplicações industriais e tecnológicas. A mobilidade do zinco no solo depende das propriedades do solo como pH, troca de catiônica e outros elementos químicos. O níquel é retido pelo solo devido a: textura do solo, presença de matéria orgânica, qualidade e quantidade de cristais minerais, pH, água e presença de hidróxidos (BROADLEY et al., 2007).

Quando níveis de metais tóxicos são determinados e considerados acima dos valores de referência, a remediação dos espaços contaminados pode ser feita com a utilização de recursos tecnológicos, incluindo imobilização ou exportação dos metais pesados, entre elas, a biorremediação se apresenta como uma solução alternativa de grande interesse (CASAGRANDE et al., 2008). A utilização de material orgânico como medida mitigadora de solo contaminado pode contribuir na imobilização de alguns poluentes metálicos através do

processo da adsorção na matéria-orgânica umidificada denominado biossorção (RODRIGUES et al., 2006; SANTOS et al., 2011) por outro lado, dependendo sua origem, pode constituir um fator contaminante do ambiente (ZUCCONI et al., 1981).

No Brasil, a resolução nº420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 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 (BRASIL, 2009).

Apesar dos vários benefícios do uso de áreas urbanas para desenvolvimento de agricultura urbana ou hortas, essas podem apresentar alguns problemas de contaminação e poluição. As hortas urbanas traduzem uma forma de utilizar os espaços intersticiais das cidades e permitem: o auto-abastecimento, o incremento da atividade econômica ao gerar postos de trabalho, a disponibilidade de produtos frescos e, se tratar de produção orgânica, de produtos livres de resíduos de agroquímicos. Assim, além de constituírem um complemento da renda familiar e uma relevante fonte de fibras, proteínas e vitaminas. Representam ainda, sobretudo, um processo de aproveitamento mais adequado de recursos disponíveis nos espaços intersticiais dos ecossistemas urbanos (PINTO, 2007).

Porém, é necessário que a implantação de hortas em áreas urbanas seja acompanhada de um inventário de áreas contaminadas no âmbito municipal e a capacidade de acúmulo de metais pesados por plantas (CARNEIRO et al., 2002), especialmente olerícolas, a fim de evitar a entrada de metais tóxicos nos alimentos que podem causar danos à saúde da população que os consome.

2.2. Metais como contaminantes em ambientes aquáticos

Os metais podem ser introduzidos nos ecossistemas aquáticos de maneira natural, por meio do aporte atmosférico e chuvas, pela liberação e transporte a partir da rocha matriz ou por outros compartimentos do solo onde estão naturalmente. Também podem ser inseridos por fontes antropogênicas de diversos tipos como: esgoto de áreas urbanas, efluentes de indústrias, atividades agrícolas entre outros. (PAULA, 2006; GOMES & SATO, 2011; LIMA, 2013).

A agricultura constitui uma fonte significativa de poluição de corpos d'água por metais. As principais fontes são os fertilizantes com potencial para liberação de Cd, Cr, Pb, Zn, os pesticidas que liberam Cu, Pb, Mn, Zn, os preservativos de madeira como: Cu e Cr e da produção intensiva de bovinos, suínos e aves que utilizam Cu e Zn na formulação de rações e condicionantes alimentares (LIMA, 2013; SANTOS, 2002).

A relação entre os processos naturais e as mudanças causadas pela ação antrópica, sobre a disponibilidade geoquímica de metais tóxicos, tem sido uma questão com muitas implicações em várias áreas de conhecimento. Os poluentes metálicos têm recebido considerável atenção, pois possuem baixa biodegradabilidade, sendo fato que os mesmos são transportados pelos rios e adsorvidos de acordo com a capacidade dos sedimentos se associarem a materiais geológicos da bacia de drenagem de origem (BORDON et al, 2011; PAULA FILHO et al, 2014).

Os principais processos que influenciam a distribuição de elementos tóxicos no meio aquático são: a adsorção e dessorção, precipitação, coagulação, floculação e complexação (FÖRSTNER; WHITTMANN, 1983). O comportamento geoquímico de metais tóxicos está associado a condições físico-químicas como pH, potencial redox, salinidade, capacidade de troca catiônica, carbonatos, conteúdo de matéria orgânica (OM) e litologia de sedimentos (ABUCHACRA et al., 2015).

Aspectos como a precipitação, troca catiônica e complexação com moléculas orgânicas, são importantes mecanismos que regulam a biodisponibilidade de metais no meio aquático. O potencial hidrogeniônico (pH), temperatura e oxigênio dissolvido (OD) também influenciam a mobilidade e o potencial de toxicidade do cádmio, cromo, cobre, chumbo e zinco em ambientes aquáticos (LIMA, 2013). Sob condições oxidantes, a um pH próximo à neutralidade, em presença de material particulado em suspensão (MPS), os metais pesados tendem a se associar à fração particulada da coluna d'água (SALOMÃO, 1999; CARVALHO et al., 1999). Assim, no ambiente aquático, os maiores teores de metais tendem a se acumular no sedimento, plantas e nos tecidos da fauna aquática.

Os metais tóxicos citados são contaminantes persistentes no ambiente aquático devido as suas características atômicas como: elevada resistência à degradação química, física e biológica, a sua concentração no ambiente é gradativamente aumentada devido a sua baixa biodegradabilidade e absorvida por organismos aquáticos (RODRIGUES, 2007).

A análise de metais em sedimentos é uma importante ferramenta ambiental para avaliação aquática, pois estes podem acumular concentrações de metais tóxicos mais elevadas do que na coluna da água. Os metais de origem antrópica frequentemente entram no ambiente como complexos inorgânicos ou íons hidratados, o que favorece sua conexão com os sedimentos superficiais através de fracas ligações físico-químicas. Parte desses metais fica na forma biodisponível, tornando a contaminação persistente. Por esses aspectos, ressalta-se a importância do monitoramento dos sedimentos de rios e lagos para proteção dos ecossistemas aquáticos (BORDON et al., 2011).

Em ambientes aquáticos, os metais podem se apresentar como contaminantes quando estão acima dos valores de referência para sedimento e para água. No Brasil, a resolução nº 357, de março de 2005, do Conselho nacional do meio ambiente (CONAMA), 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. O enquadramento de água doce é feito através de quatro classes através de diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos. Para possível enquadramento nas classes I, II, III e IV do CONAMA, os parâmetros dos elementos devem estar abaixo do especificado em cada classe (BRASIL, 2005).

2.3. Toxicidade dos metais

Os elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, entre outros metais tóxicos são as principais substâncias químicas prejudiciais à saúde humana por serem de difícil eliminação pelo organismo. Os efeitos do consumo de produtos ou água com níveis além dos limites de referência podem se apresentar de forma crônica ao longo do tempo sem passar por fases agudas (MEIRELLES, 2008).

Elementos como: Cu, Cr (III), Mn, Ni, Se e Zn são essenciais para o crescimento de alguns tipos de organismos, desde bactérias, plantas até mesmo os seres humanos. No entanto, esses elementos, são requeridos em baixas concentrações (micronutrientes) e podem danificar sistemas biológicos. Por outro lado, para elementos como As, Cr (VI), Cd e Pb não foram identificadas funções biológicas nos organismos (LOPES, 2010).

Sabe-se que quantidades pequenas de determinados metais tóxicos podem causar efeitos deletérios, porém, estes efeitos podem variar com o modo de contaminação, a quantidade e grau da exposição, com o estado nutricional, idade e metabolismo do indivíduo, com o sexo e com a capacidade de desintoxicação (MEIRELLES, 2008). A contaminação é o acúmulo de uma ou mais substâncias que normalmente não estariam presentes, ou pelo menos que estariam num nível mais baixo, e poluição significa que a presença daquelas substâncias pode afetar os organismos, como é o caso da presença de metais pesados nas áreas de recarga sedimento de rios e solo e no ambiente urbano.

A exposição aos metais tóxicos é uma condição de risco a saúde pública (GUILHERME & MARCHI, 2007). O risco para a saúde pública decorrente da contaminação e poluição da água e solo advém do fato da principal fonte de exposição do homem aos metais pesados ser a água e os alimentos, pois a sua taxa vai aumentando com a progressão na cadeia alimentar (MUSARELLA; JACQUEMART, 1994). Entre os efeitos nocivos para a saúde pública da concentração excessiva de metais pesados destacam-se: em curto prazo, intoxicações agudas, e

a médio/longo prazo, caso haja concentração acrescida e prolongada na cadeia alimentar, efeitos cancerígenos. Assim, os metais tóxicos possuem a característica de causar danos (fator intrínseco que representa o perigo da substância), a redução da exposição é a única maneira efetiva de se diminuir o risco para a saúde pública e para o ambiente (GUILHERME & MARCHI, 2007). Portanto, sendo esta exposição potencialmente maior em meio urbano, revela-se pertinente efetuar a avaliação ambiental das áreas de recarga do Aquífero Guarani, representando um modelo para identificar problemas de contaminação e poluição urbana.

Na tabela 1 são apresentados os dados de toxicidade relativa em plantas e mamíferos, classificação de risco a saúde humana e função biológica para os metais avaliados neste estudo.

Tabela 1 - Classificação de risco humano, função biológica e toxicidade relativa de metais em plantas e mamíferos

Metais	Classificação de Risco (2013)	Função Biológica	Toxicidade Relativa Plantas	Toxicidade Relativa Mamíferos
Al	179	Pode ativar a desidrogenasesuccínica.	M (50-200)	B
Cd	7	Nenhuma conhecida.	MA (5-30)	A
Co	51	Essencial para mamíferos. Co-fator em numerosas enzimas. Importante na fixação simbiótica de N ₂ .	MA (15-50)	M
Cr	66	Parece estar envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos.	MA (5-30)	M:A
Cu	118	Essencial para todos os organismos. Co-fator em enzimas redox e no transporte de O ₂ .	MA (20-100)	M
Fe	-	Essencial para todos os organismos. Co-fatorem muitas enzimas e proteínas heme	B (> 1.000)	B
Mn	139	Essencial para todos os organismos. Co-fatorem muitas enzimas. Envolvido na reação de quebra da água na fotossíntese	BM (300-500)	M
Ni	57	Nenhuma conhecida em mamíferos. Parece ser essencial para plantas. Encontrado na enzima urease.	MA (10-100)	M
Pb	2	Nenhuma conhecida.	M (30-300)	A
Zn	75	Essencial para todos os organismos. Co-fator em muitas enzimas.	BM (100-400)	BM

- (1) Letras classificam a toxicidade como baixa (B), moderada (M) e alta (A).
- (2) Números entre parentes denotam a concentração do elemento no tecido foliar (base seca) que indica toxicidade em plantas que não são sensíveis nem tolerantes.
- (3) Classificação de risco dos elementos citados na lista dos 275 poluentes prioritários publicados pela ATSDR (2013)

Fonte: Dados referentes à função biológica e toxicidade para plantas e mamíferos disponível em Guilherme et al (2005) apud McBride (1994); dados referentes a classificação de risco à saúde humana realizado por ATSDR (2013).

REFERÊNCIAS

ABUCHACRA, P.F.F.; AGUIAR, V.M.C.; ABUCHACRA, R.C.; BAPTISTA NETO, J.A.; OLIVEIRA. A.S. Assessment of bioavailability and potential toxicity of Cu, Zn and Pb, a case study in Jurujuba Sound, Rio de Janeiro, Brazil. Marine Pollution Bulletin 100, 414–425, 2015.

AMARAL, M. A. B. **Poluição dos solos por metais pesados na zona urbana de Ponta Delgada: implicações na saúde pública.** Ponta Delgada: Universidade dos Açores. 2013. XI, 98 p. Dissertação de Mestrado. 2013.

ANTUNES, C.M.M.; BITTENCOURT, S.C.; RECH, T.D.; OLIVEIRA, A.C. de. Qualidade das águas e percepção de moradores sobre um rio urbano. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais** – n. 32, p. 75-87, 2014.

BRASIL. Resolução nº357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em dez. 2017.

BRASIL. Resolução nº420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>> Acesso em dez. 2017.

BOGGIANI, P.C. Aquífero Guarani. Disponível em <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/meio-ambiente/aquifero-guarani>> Copyright © Portal São Francisco. 2015. Acesso em dez. 2017.

BORDON, I.C.A.C.; SARKIS, J.E.S.; GOBBATO, G.M.; HORTELLANIA, M.A.; PEIXOTO, C.M. Metal concentration in sediments from the Santos estuarine system: a recente assessment. **J. Braz. Chem. Soc.** [online]. 2011, vol.22, n.10, pp.1858-1865. ISSN 0103-5053.

BOSCOV, M.E.G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

BROADLEY, M.R., WHITE, P.J., HAMMOND, J.P., ZELKO, I., LUX, A. Zinc in plants. **New Phytologist**, 173, 677–702, 2007.

CAO, S.; DUAN, X.; ZHAO, X.; WANG, B.; MA, J.; FAN, D.; SUN, C.; HE, H.; WEI, F.; JIANG, G. Health risk assessment of various metal(loid)s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China. **Environmental Pollution**, v. 200, p. 16-23, 2015.

CARNEIRO, M.A.C.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, n.11: p.1629-1638, 2002.

CARVALHO, C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; LACERDA, L.D. Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River, R.J., Brazil. **Environmental Geology**. v. 37, n. 4, p.297-302,1999.

CASAGRANDE, G.; ABREU, C.; PIRES, A.; GABOS, M.; COSCIONE, A. Uso de compostos orgânicos para remediar solo contaminado por metais pesados e boro. In: **Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica**, 2008, Campinas. Anais... Campinas: ITAL: IAC; Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2008.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas para o estado de São Paulo, <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo>. 26 mar. 2010.

CRISTALDI, A.; CONTI, G. O.; JHO, E. H.; ZUCCARELLO, P.; GRASSO, A.; COPAT,C.; FERRANTE, M. Phytoremediation of contaminated soils by heavy metal sand PAHs. A briefreview. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 309–326, 2017.

CHANG, C. Y.; YU, H. Y.; CHEN, J. J.; LI, F. B. ZHANG, H. H.; LIU C.P. Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China. **Environ Monit. Assess.** V. 186, n. 3, p. 1547–1560, 2014.

FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. & FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos. **R. Bras. Eng. Agric. Amb.**, v.10, p.699-705, 2006.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**.Springer-Verlag: Heidelberg, 1983. 486 p.

GUAGLIARDI, I., BUTTAFUOCO, G., CICCHELLA, D., ROSA, R. A multivariate approach for anomaly separation of potential lytoxic trace elements in urban and peri-urban soils: na application in a Southern Italyarea. **J. Soils Sediments**, v. 13, p.117-128, 2012.

GOMES, M. V. T.; SATO, Y. Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do Rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, n. 1, p. 24-30, 2011.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M. L. & MARCHI, G.Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R. F.; COOPER, M. SILVA, A.P., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v.4.p.345-390. 2005.

GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. Os Metais Pesados no Solo, DBO, **Agrotecnologia**. Minas Gerais, 20-21, 2007.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: GUIMARÃES, M. A.; SANTANA, T.A. de; SILVA, E.V.; ZENZEN, I.L.; LOUREIRO, M.E. Toxicidade e tolerância ao cádmio às plantas. **Revista Trópica Ciências Agrárias e Biológicas**1, v.3, p.58-68, 2008.

HALECKI, W.; SIOREK, M. Seasonal variability of microbial biomass phosphorusin urban soils. **Sci. Total. Environ.** V.502, p. 42-47, 2015.

HERNBERG, S. Lead poisoning in a historical perspective. **American Journal of Industrial Medicine**, London, v. 38, n. 3, p. 244-254, 2000.

HOLMGREN, G.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L.; DANIELS, R.B. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. **J. Environ. Qual.**, v.22, p. 335-348, 1993.

JING, Y.D.; HE, Z.L.; YANG, X.E. Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils. **J. Zhejiang Univ. Sci. B.** v. 8, n. 3, p.192-207, 2007.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants.** 4rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 534p.

KHAN, S., MUNIR, S., SAJJAD, M., LI, G., Urban park soil contamination by potentially harmful element sand human health risk in Peshawar City, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **J. Geochemical. Exploration**, v.165 p. 102-110,2016.

KUZMANOSKI, M.; TODOROVIC, M.; ANICIC-UROSEVIC, M.; RAJSIC, S. Heavy metal contente of soil in urban parks of Belgrade. **Hemiszkaindustrija**. v. 68, p. 643-651, 2014.

LIMA, D. P. **Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do rio cassiporé, estado do Amapá, Amazônia, Brasil.** Dissertação (Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Biodiversidade Tropical como requisito para obtenção do título de Mestre em Biodiversidade Tropical). 2013.

LINNIK, P.M.; ZUBENKO, I.B. Role of Bottom Sediments in the Secondary Pollution of Aquatic Environmentsby Heavy Metal Compounds: Lakes and Reservoirs. **Research and Management**, v. 5, p. 11-21,2000.

LOPES, D. Plantas nativas do cerrado uma alternativa para fitorremediação. **Estudos**, 37, 3/4: 419-437, 2010.

MAZZOLLI, M.; EHRHARDT-BROCARDO, N. C. M. Ocupação irregular em áreas de recarga do Aquífero Guarani e vegetação ripária em Lages-SC. **Geosul**, v. 28, p. 163-180, 2012.

MEIRELLES, L. Os metais tóxicos e seus efeitos deletérios. 2004. Disponível em: <<http://www.nutriçãolmdiets@estadao.com.br/>>. Acesso em: 28 08.2016.

MITCHELL, R.G., SPLIETHOFF, H.M., RIBAUDO, L.N., LOPP, D.M., SHAYLER, H.A., MARQUEZ-BRAVO, L.G., LAMBERT, V.T., FERENZ, G.S., RUSSELL-ANELLI, J.M., STONE, E.B., MCBRIDE, M.B. Lead (Pb) and other metals in New York City community garden soils: factors influencing contaminant distributions. **Environ. Pollut.** 187C, p. 162-169,2014.

MONDELI, G. M. **Investigação geoambiental em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos utilizando a tecnologia do Piezocone.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2004

MUSARELLA, P.; JACQUEMART, P. AlimentaçãoPoluição e Habitat: Vencer as Doenças do Nossa Meio Ambiente .Instituto Piaget, Lisboa, Portugal, 1994.

PAULA, M. Inimigo invisível: metais pesados e a saúde humana. **Tchê-Química**, v. 3, n. 6, p. 37-44, 2006.

PAULA FILHO, F.J. de; MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; AGUIAR, J.E.; PERES, T.F. Background values for evaluationof heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. **Marine Pollution Bulletin**.Elsevier, 3 out. p. 424-428, 2014.

PINTO, R. **Hortas Urbanas: Espaços para o Desenvolvimento Sustentável de Braga**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Municipal, Departamento de Civil, Escola deEngenharia, Universidade do Minho, Braga, 2007.

ROBINSON, B.H., BANUELOS, G., CONESA, H.M., EVANGELOU, M.W.H., SCHULIN, R. The phytomanagement of trace elements in soil. Crit. Rev. **Plant Sci.** v. 28, p. 240-266, 2009.

RODRIGUES, M. L. K. **Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais em ambiente fluvial impactado por curtumes.** Tese (Doutorado em Geociências) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre, 2007.

RODRIGUES, R. F.; TREVEZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido nítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, p.21-26, 2006.

SALOMÃO, M. S. M. B. **Dinâmica de metais pesados nas frações particuladas edissolvida na porção inferior do rio Paraíba do Sul, RJ.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Tese de mestrado emBiociências e Biotecnologia, 1999, 82 p.

SANTOS, A.; ALONSO, E.; CALLEJÓN, M.; JIMÉNEZ, J. C. Distribution of Zn, Cd, Pb and Cu metals in ground water of the Guadarrama river basin. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 134, p. 275-286, 2002.

SANTOS, V. C. G. DOS; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C., Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natural and chemically modified. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 216, p. 351-359, 2011.

SCHEIBE, L. F.; HIRATA, R. O contexto tectônico dos Sistemas Aquíferos Guarani e Serra Geral em Santa Catarina: uma revisão. In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008, Natal, RN. Anais do XV **Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**. Curitiba: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2008. v. único. p. 01-14. 2008.

SIMMLER, M.; CIADAMIDARO, L.; SCHULIN, R.; MADEJON, P.; REISER, R.; CLUCAS, L.; WEBER, P.; ROBINSON, B. Lignite reduces the solubility and plant uptake of cadmium in pasture lands. **Environ. Sci. Technol.** V. 47, p. 4497-4504, 2013.

SOLGI, E. Contamination of two heavy metals in topsoil of the urban parks. Asadabad, Iran 2013. **Arch. Hyg. Sci.** V. 5, p. 92-10, 2016.

SPLIETHOFF, H.M.; RIBAUDO, L.N.; SHAYLER, H.A.; MCBRIDE, M.B.; STONE, E.; MARQUEZ-BRAVO, L.G.; LOPP, D.; RUSSELL-ANELLI, J.; FERENZ, G.; LAMBERT, V.; BROOKS, L. Healthy Soils, Healthy Communities: Preliminary results for lead and other metals in New York City community Garden soils, in: Presented at 139th Annual Meeting of the American Public Health Association; Washington DC. 2011.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A.K.; SUTTON, D.J. Heavy metals toxicity and the environment. **Exs.**, v. 111, supl., p. 133-164, 2012.

UECHI, D. A.; GABAS, S. G.; LASTORIA, G. Análise de metais pesados no Sistema Aquífero Bauru em Mato Grosso do Sul. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 22 n. 1, 155-167, 2017.

VARENNES, A. **Produtividade dos Solos e Ambiente**. Escolar Editora, Lisboa. 2003.

ZUCCONI, F.; PERA, A.; FORTE, M.; BERTOLDI, M. de. Evaluating toxicity of immature compost. **Bio Cycle**, v.22, n.4, p. 54-57, 1981.

ZAHRAN, S., LAIDLAW, M.A.S., MCCELMURRY, S.P., FILIPPELLI, G.M., TAYLOR, M. Linking source and effect: resuspended soil lead, air lead and children's blood lead levels in Detroit, Michigan. **Environ. Sci. Technol.** v.47, p. 2839-2845, 2013.

3. OBJETIVOS

3.1.Objetivo geral

Este estudo visa avaliar a concentração de metais potencialmente tóxicos em áreas de risco ambiental e a saúde humana na cidade de Lages – SC, através da análise de metais no solo de hortas escolares em áreas de afloramento do Aquífero Guarani e no sedimento e água de três rios urbanos que percorrem a cidade.

3.2.Objetivos específicos

- Determinar a concentração total de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solos de hortas escolares no Município de Lages - SC situadas em bairros com áreas de afloramento do Aquífero Guarani;
- Determinar a concentração total de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn no sedimento e água de três rios urbanos de Lages (Carahá, Caveiras e Ponte Grande) que percorrem áreas de afloramento do Aquífero Guarani;
- Mensurar parâmetros físico-químicos da água dos rios urbanos: Carahá, Caveiras e Ponte Grande;
- Comparar os resultados obtidos no solo com os valores de referência de qualidade (VQRs) para o estado de Santa Catarina ecom os valores de prevenção (VP) estabelecidos pela resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA);
- Comparar os resultados obtidos na água com a resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).
- Mapear os pontos amostradosna região urbana de Lages com os níveis de metais tóxicos.

CAPÍTULO I - AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM HORTAS ESCOLARES URBANAS DE LAGES - SC

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a concentração de cobalto (Co), cromo (Cr), Cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) no solo de hortas urbanas na cidade de Lages – SC, em área de afloramento do Aquífero Guarani, localizada no planalto do Estado de Santa Catarina. Para extração dos metais presentes na amostra utilizou-se o método ISO 11466. A quantificação dos elementos foi realizada por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Para avaliar a quantificação utilizou-se material certificado (SRM 2709a - San Joaquin Soil - NIST). Para avaliação dos resultados foram empregadas as análises de componentes principais e agrupamento. A análise de agrupamento para os metais avaliados mostrou que as maiores concentrações dos elementos foram encontradas nas áreas ARC, CA e VSL. Foram encontradas concentração de cobalto na horta VSL e de cobre nas hortas ARC, CA e VSL acima do valor de prevenção (VP) definidos pela resolução nº 420/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), classificando essas áreas como classe III. A análise de componentes principais explicou 74,65% dos dados e mostrou que ocorreu o enriquecimento de alguns elementos dentro das hortas nas áreas ARC, CA e VSL. Os autores propõem o monitoramento das hortas com concentrações de metais tóxicos acima do VP definido pela legislação.

Palavras Chave: Aquífero Guarani. Hortas. Metais tóxicos.

1. INTRODUÇÃO

Ambientes urbanos são contaminados de forma variável com poluentes orgânicos e inorgânicos persistentes em decorrência de atividades antrópicas, provenientes, por exemplo, da queima e derramamento de combustíveis fósseis, industriais da madeira, tintas, borracha entre outras. Consequentemente solos, jardins e hortas urbanas contaminadas apresentam risco potencial à saúde humana (MCBRIDE et al, 2014; UWIZEYIMANA et al., 2017).

Quando a concentração de uma substância na água, no ar ou no solo está acima do valor legal definido, essa substância passa a ser tratada como um contaminante (HORTA et. al., 2015). Os metais tóxicos podem se acumular no solo de acordo com suas propriedades físico químicas, e podem levar a sérios problemas ambientais e de saúde pública. O enriquecimento de metais no solo pode afetar o equilíbrio químico, físico e biológico de modo que estes elementos podem ser introduzidos na cadeia alimentar dos humanos (CRISTALDI et al, 2017, GHAYORANEH e QISHLAQI, 2017).

Os metais como Co, Cr, Cu, Mn, Pd e Zn são elementos químicos de densidade elevada e vem sendo associados a processos de contaminação em diferentes ecossistemas. No solo, estes elementos ocorrem naturalmente como componentes de minerais das rochas, porém o crescimento populacional nos centros urbanos juntamente com o crescimento agrícola e industrial tem gerado uma grande quantidade de resíduos, fator que resulta no aumento dos teores destes elementos acima das concentrações naturais (HUGEN,2010; TSOLAVA et al, 2014).

Os contaminantes provenientes da disposição inadequada de resíduos podem se infiltrar no solo e influenciar suas propriedades. Uma das mais importantes é a condutividade hidráulica ou permeabilidade do solo, que pode ser afetada pelas substâncias químicas dos resíduos através da dissolução dos minerais do solo, ocasionando mudanças na estrutura do solo devido à troca de cátions ou substituição da água adsorvida por fluidos orgânicos percoláveis e a precipitação de metais pesados, sais e carbonatos (MONDELI, 2004; TAHERVAND & JALALI, 2017).

Vários metais como Cu, Cr (III), Fe, Mg, Mn, Ni e Zn são elementos essenciais para organismos vivos devido ao seu papel importante nas coenzimas, requeridos em baixas concentrações. Metais como Al, As, Cd, Cr (VI) e Pb não apresentam funções biológicas e possuem alto potencial de toxicidade mesmo em baixas concentrações (UWIZEYIMANA et al, 2017; LOPES, 2010).

Os processos de acumulação e transporte de contaminantes no solo dependem do tipo do solo e do contaminante em questão, pois as propriedades dos resíduos são fatores determinantes na interação com o substrato do solo (BOSCOV, 1997; MONDELI, 2004, UWIZEYIMANA et al., 2017).

Solos com baixo teor de matéria orgânica combinada com baixa capacidade de sorção e tampão no solo pode levar a um maior risco de liberação de metais tóxicos, resultando em uma maior mobilidade e biodisponibilidade de elementos com potencial de risco ambiental. Portanto, é necessário avaliar o risco de contaminação e a ameaça potencial para os diferentes ecossistemas situados em área de risco (TSOLAVA et al, 2014; EVSEEV e KRASOVSKAYA,2017; TAHERVAND e JALALI, 2017), como por exemplo, as áreas de afloramento do Aquífero Guarani.

O Aquífero Guarani representa a maior reserva natural de água doce do mundo com mais de um milhão de km². Sabe-se que dois terços do aquífero estão em território brasileiro e o restante dividido entre o Paraguai e Uruguai e Argentina. No Brasil, ele abrange os estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande

do Sul. Sobre a área de afloramento do Aquífero, onde há exposição natural da rocha que armazena a água, vivem cerca de 3,7 milhões de pessoas. As maiores ocupações ocorrem nos Estados de São Paulo e Rio Grande do Sul (Brasil), Paraguai e nas cidades de Rivera e Tacuarembó no Uruguai (BOGGIANI, 2015).

No planalto serrano, especialmente nos municípios de Urubici, Painel, Lages, São José do Cerrito, Correia Pinto e Ponte Alta, ocorrem áreas de afloramento com recarga direta do Aquífero Guarani, representando assim áreas de grande risco de contaminação de reserva estratégica para o abastecimento de água para o estado de Santa Catarina.

A ocorrência de afloramento endentado dos arenitos da Formação Botucatu (Matriz do Aquífero Guarani) foi ocasionada pela sobre-elevação do Domo de Lages, sendo que rochas vulcânicas da Serra Geral recobrem a maior parte dos arenitos a oeste do município de Lages (SCHEIBE e HIRATA, 2008; MAZZOLLI e EHRHARDT-BROCARDO, 2013).

Embora o solo funcione como acumulador e tampão, pela adsorção e precipitação de compostos poluentes (metais pesados) purificando a água que é filtrada por processos físico-químicos, o volume de poluentes aportados, quando as atividades antrópicas são mais intensas, podem superar a capacidade de suporte natural do solo. Por esta razão, muitos solos urbanos possuem teores de metais tóxicos superiores aos valores de referência e de prevenção, representando fator de risco à saúde da população local. Quando estes metais ficam biodisponíveis, estes podem ser absorvidos pelas plantas e acumulados em partes comestíveis entrando assim na cadeia alimentar. O desenvolvimento de hortas urbanas comunitárias em escolas pode apresentar muitas vantagens, mas se desenvolvidas sem prévio estudo e mapeamento de áreas contaminadas pode representar risco para a saúde humana.

Diante do exposto, verifica-se que a contaminação do solo é a principal responsável via pela deterioração das águas subterrâneas, haja vista que a maioria dos poluentes tem o descarte final no solo e que parte destes alcançam os recursos hídricos superficiais e subterrâneos pela lixiviação de contaminantes. O objetivo do trabalho foi quantificar os elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pd e Zn em hortas urbanas, localizadas em áreas de afloramento do Aquífero Guarani em Lages – SC, avaliando a distribuição e o aumento dos mesmos em hortas urbanas.

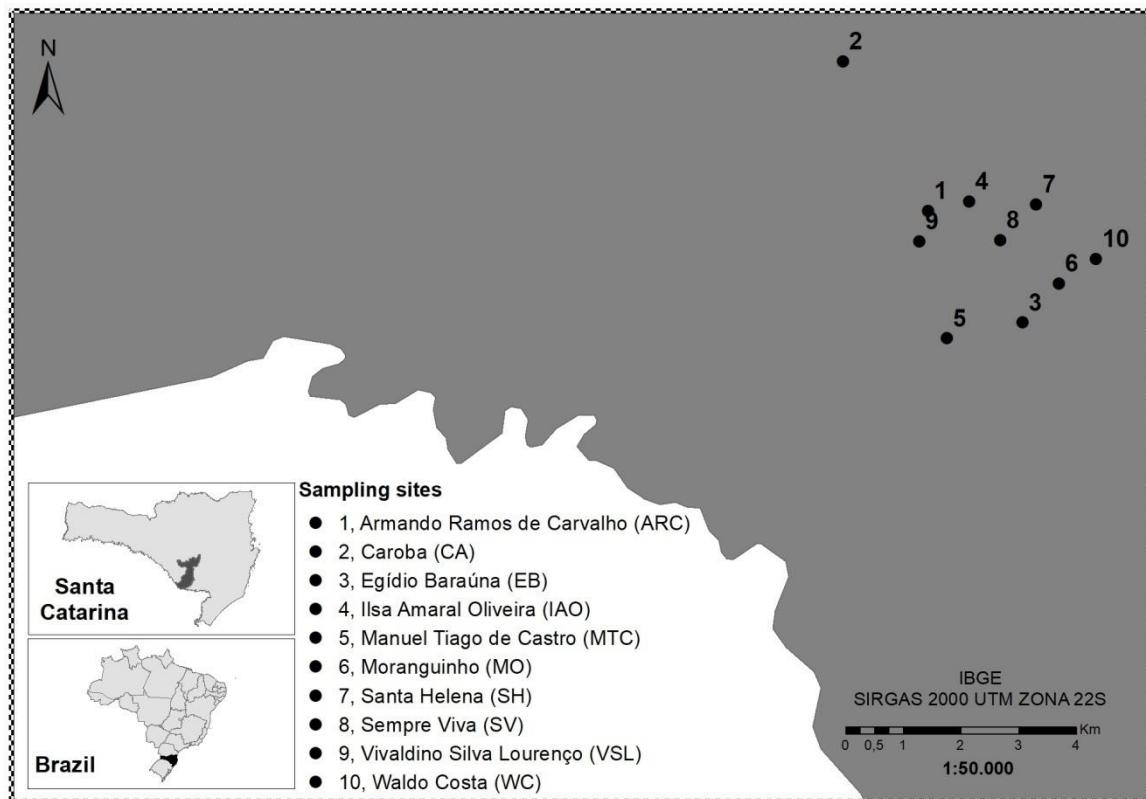
2. METODOLOGIA

2.1. Área de estudo

O estudo foi realizado na cidade de Lages – SC (Latitude: -27° 48' 58" S, Longitude: -50° 19' 34" W, altitude: 916 m), localizada na bacia do rio Canoas, situada no planalto do Estado de Santa Catarina, sul do Brasil. O município possui aproximadamente 154000 habitantes, destes cerca de 98% vivem no meio urbano (IBGE, 2010).

Foram selecionadas dez hortas escolares urbanas, sendo estas escolas municipais ou estaduais, localizadas em áreas de afloramento do Aquífero Guarani. A coleta das amostras foi realizada no mês de abril de 2017. Na Figura 1 é apresentada a localização geográfica das hortas estudadas.

Figura 1 -Hortas escolares mapeadas em áreas de abrangência do Aquífero Guarani na cidade de Lages –SC



Fonte: O autor, 2018

2.2.Amostragem e extração dos metais nas amostras

Em cada horta, traçaram-se dois transectos de amostragem, um dentro e um fora das hortas, cada transecto foi subdividido em três segmentos, cada um gerando uma amostra, composta de cinco pontos. Totalizando seis amostras por horta. As amostras de solo foram coletadas com auxílio do trado holandês de aço inox, na profundidade de 0-20 cm, secas a 60°C e pulverizadas, sendo analisada de forma individual.

Utilizou-se o método ISO 11466 de 1995 para extração das amostras de solo. Inicialmente foi pesado 1 g de amostra em um tudo de digestão. Em seguida, adicionou-se ao tubo 0,7g de água seguido de 9,4 ml de água régia. Após, o tubo de digestão foi deixado em repouso por dezesseis horas a temperatura ambiente e aquecido em bloco até 90°C por duas horas. Por fim, a solução foi filtrada a temperatura ambiente e avolumada para 50 ml.

Todas as extrações foram realizadas em duplicata para cálculo do erro de laboratório, sendo incluída uma amostra de referência NIST (National Institute of Standards and Technology) San Joaquin Soil SRM 2709 em cada bateria e cinco amostras em branco para cálculo de limite de detecção analítico.

A concentração dos elementos avaliados foi analisada por espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

2.3. Validação do método

O limite de detecção qualitativo do método analítico (LDQM) foi determinado de acordo com a equação $LDQM = fd \cdot (M \pm t \cdot s)$ (APHA, 2005), onde fd é o fator de diluição das amostras, M a média das provas em branco, t é o valor t-student para um intervalo de confiança de 95%, em função do número de graus de liberdade de medições repetidas e s é o desvio padrão das provas em branco.

Os teores determinados em espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES) para a amostra de referência, após a extração pelo método ISO 11466, e teores certificados da amostra de referência SRM 2709, para os elementos Co, Cr, Cu, Mn, Pb, Ni e Zn são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Teores (mg kg^{-1}) determinados e certificados dos elementos analisados para amostra referência SRM 2709 e limite de detecção qualitativo do método analítico LDQM

Elemento	Teor	Teor total	Teor Lixiviado	LDQ
	Determinado	Certificado	Certificado	M
Co	$9,8 \pm 0,9$	$13,4 \pm 0,07$	10-15	0,6
Cr	$82,5 \pm 6,5$	130 ± 4	60 – 115	0,7
Cu	$40,8 \pm 7,9$	$34,6 \pm 0,7$	26-40	4,7
Mn	$502,0 \pm 40,3$	538 ± 17	360-600	0,4
Ni	$64,5 \pm 6,7$	88 ± 5	65-90	1,1
Pb	$19,1 \pm 12,1$	$18,9 \pm 0,5$	12-18	8
Zn	$77,4 \pm 11,3$	106 ± 3	87-120	9,1

Fonte: o autor, 2018.

2.4. Valores de referência para Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn no Solo

No Brasil, a Resolução nº420 de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece valores orientadores para solo e água subterrâneas, propondo valores de prevenção (VP) e valores de investigação (VI) para área residencial, agrícola e industrial. Esta resolução também define que órgãos ambientais competentes dos estados e do distrito federal estabeleçam valores de referência de qualidade do solo (VRQ). Quatro classes de solo são estabelecidas considerando a concentração das substâncias químicas presentes. Na classe I estão inseridos os solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ. Na classe II estão os solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao valor de prevenção (VP). Na classe III estão os solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao valor de investigação (VI). Na classe IV estão inseridos os solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

Na tabela 2 são apresentados os valores de prevenção (VP) e valores de investigação (VI) para diferentes usos do solo para Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pd estabelecidos pela resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Tabela 2 -Valores de investigação (VI) e prevenção (VP) para diferentes cenários para Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn definidos pelo CONAMA (2009) – (mg kg⁻¹)

Elemento	VI Agrícola	VI Residencial	VI Industrial	VP
Co	35	65	90	25
Cr	150	300	400	75
Cu	200	400	600	60
Mn	-	-	-	-
Ni	70	100	130	30
Pd	180	300	900	72
Zn	450	1000	2000	300

Fonte: Adaptado CONAMA (2009)

Baseados nesta resolução Hugen (2010), estabelece VRQ para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, Suppi (2017), estabelece VRQ para Co e Mn no estado de Santa Catarina (Tabela 3). Dentre os autores citados foram selecionados os grupos de solos que mais se aproximam da área estudada, parâmetros utilizados para comparação dos resultados obtidos neste estudo.

Tabela 3 - Valores de referência de qualidade do solo (VRQ) no percentil (75%) (mg kg⁻¹)

Autores	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
HUGEN,2010	-	39,6	14,1	-	1,6	15,65	34,4
SUPPI,2017	12,9	-	-	58,8	-	-	-

Fonte: HUGEN (2010) - Estudo realizado em grupo de 24 amostras de solos derivados de siltito-arenito, migmatito, micaxisto, meta-arenito, argilitos, granulito, granulito máfico, riodacito, granito e basalto. SUPPI (2017) – Estudo realizado em grupo de 33 amostras para Cobalto com solos derivados predominantemente de riodacito, siltito, arenito, migmatito, fonolito e granito. Estudo realizado em grupo de 15 amostras para manganês em solos derivados predominantemente de siltito, arenito e migmatito.

2.5.Análise dos dados

Para verificar o comportamento das 10 hortas escolares em relação a concentração dos elementos avaliados utilizou-se a análise de componentes principais, considerando as variáveis centralizadas e escalonadas, com a representação gráfica dos indivíduos e variáveis observadas em relação aos componentes e elipses de confiança (95%) considerando os fatores horta e posicionamento (Dentro, Fora) utilizando o pacote *ellipse* (MURDOCH e CHOW, 2013). Para verificar a existência de grupos que apresentaram valores distintos de concentração de metais tóxicos foi utilizada a análise de agrupamentos (disimilaridade) adotando como medida a distância euclidiana, o método de Ward (1963) e a fórmula de atualização de Lance–Williams (1967). Todas as análises foram realizadas com o auxílio do ambiente R, versão 3.4.2 (2017).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de pH, carbono orgânico e argila das hortas urbanas são apresentados na tabela 3. Os solos coletados em uma mesma área foram semelhantes, mesmo com a distinção entre o local de amostragem, dentro e fora das hortas.

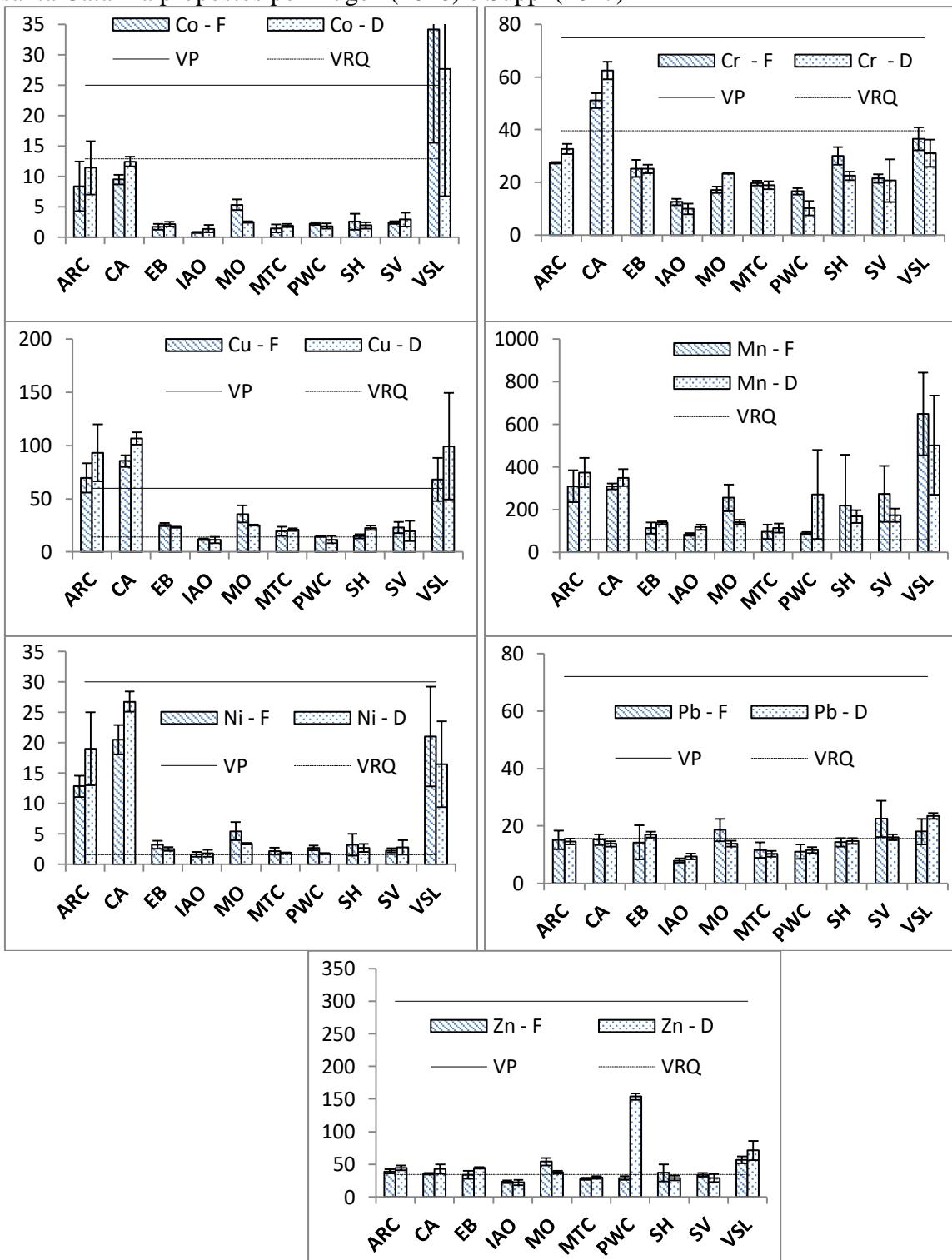
Tabela 4 - pH em água, carbono orgânico (C.O %) e argila (%) nas dez hortas avaliadas com distinção entre o local de coleta - (F) fora e (D) dentro.

Amostras	pH- F	C.O – F	Argila -F	pH - D	C.O - D	Argila – D
ARC	6,2	1,8	29	5,9	1,8	34
CA	6,1	1,62	36	6,3	1,51	46
EB	6,4	1,68	32	5,4	2,84	32
IAO	6,3	1,74	18	6,6	1,33	14
MO	6	2,09	19	6,3	1,57	33
MTC	5	1,57	29	5,4	1,68	28
PWC	4,9	1,57	35	6,9	1,97	20
SH	6,1	1,51	31	6,3	2,2	34
SV	5,9	2,2	38	6,2	1,57	27
VSL	6,5	2,15	28	6,2	2,2	26

Fonte: o autor, 2018

Os valores médios de concentração dos elementos são apresentados na figura 2. As hortas urbanas ARC, CA, VSL apresentaram os maiores valores de concentração de Co, Cr, Cu, Mn e Ni, enquanto as hortas EB, IAO, MO, MTC, PWC, SH, SV apresentaram valores menores e constantes para os elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, com exceção do teor de Mn no local (dentro) na área PWC que apresentou um valor maior. A área VSL apresentou maior variação espacial para os elementos Co, Cu, Mn e Ni, podendo ser caracterizada pelo uso desta área para descarte de resíduos como baterias antes da implantação da horta. O descarte de baterias no solo pode aumentar os teores desses elementos (ESPINOSA et al., 2004; GAZANO et al., 2009).

Figura 2 - Concentração média com desvio padrão de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, dentro (D) e fora (F) das hortas avaliadas com valores de prevenção (VP) propostos pela resolução n°420/2005 do CONAMA e valores de referência de qualidade de solo (VRQ) para o estado de Santa Catarina propostos por Hugen (2010) e Suppi (2017)



Fonte: O autor, 2018

Neste estudo, foram encontradas concentrações acima dos valores de referência de qualidade (VRQ) para o estado de Santa Catarina de cobalto na horta VSL, cromo na horta CA, cobre nas hortas ARC, CA, EB, MO, MTC, SH, SV e VSL, de manganês para todas as hortas, de níquel para as hortas ARC, CA, EB, MO, PWC, SH, SV e VSL, de chumbo para as hortas MO, SV e VSL e de zinco para as hortas ARC, CA, EB, MO, PWC e VSL.

Com base valores de prevenção estabelecidos pela resolução 420 do CONAMA (Tabela 1) a horta VSL apresentou valor de Co acima do valor de prevenção proposto pela legislação. As hortas ARC, CA e VSL também apresentaram valores de Cu acima do de prevenção.

De acordo com os metais avaliados e com base na resolução 420/05 do CONAMA os solos das áreas EB, IAO, MO, MTC, PWC, SH e SV são classificados como classe II enquanto as áreas ARC, CA e VSL são classificadas como classe III. Não foram encontrados solos classe I e IV para os parâmetros avaliados. Quando encontrados solos de classe três, a legislação CONAMA requer a identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea. Os autores sugerem um estudo ecotoxicológico para Co na área VSL e para cobre nas áreas ARC, CA e VSL. Embora a maioria dos elementos não tenha atingido os valores de prevenção, os valores acima dos limites de VRQ evidenciam contaminação do solo por atividades antrópicas e merecem atenção devido a sua alta toxicidade. A biodisponibilidade dos metais tóxicos no solo torna possível a entrada desses elementos na cadeia alimentar, podendo afetar a saúde humana (CHARYET al., 2008; MAGNA et al., 2013).

A contaminação do solo em áreas urbanas foi relatada por Ashrafzadeh et al. (2017) que analisaram solos de áreas com diferentes tempos de urbanização na Nova Zelândia em uma cidade de 380000 habitantes. Os autores observaram um aumento significativo nos teores de Pb, Zn e Cu em bairros mais antigos. Clarke et al. (2015) também observaram teores mais elevados em bairros mais antigos de Los Angeles na Califórnia assim como, observaram o aumento dos teores com a proximidade de rodovias. Os autores associaram a contaminação por Pb com as pinturas com tintas à base deste elemento e a emissão de metais tóxicos pelos automóveis.

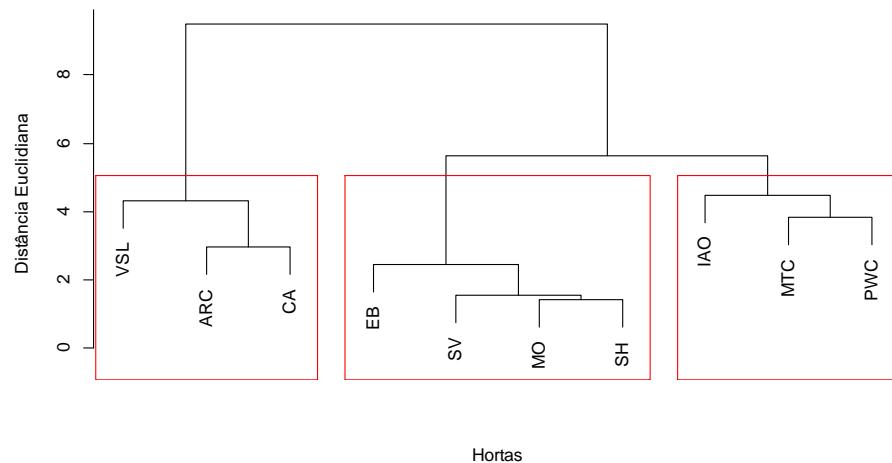
A portaria nº 85 da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), estabelece VRQ para Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para o estado do Rio Grande do Sul, com base em um estudo realizado com 51 amostras de solos de rochas sedimentares areníticas do planalto do escudo Sul-riograndense e da depressão periférica. Os valores de referência são em média 40% menores dos que os propostos por Hugen (2010) e Suppi (2017) para o estado de Santa Catarina,

com exceção do elemento Ni com $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ em Santa Catarina (SC) e 4 mg kg^{-1} no Rio Grande do Sul (RS) e do Pb com $15,65 \text{ mg kg}^{-1}$ em SC e 13 mg kg^{-1} no RS.

A análise de similaridade (Cluster) entre as hortas escolares urbanas, usando a matriz com os teores de metais, observou-se a formação de três grupos distintos: i) grupo um com as hortas ARC, CA e VSL; ii) grupo com EB, SV, MO e SH; e iii) grupo com as áreas IAO, MTC e PWC. Os grupos foram obtidos de forma que a distância entre os grupos fosse a maior possível. As maiores concentrações dos elementos foram encontradas no grupo 1, enquanto os demais apresentaram menores valores de concentração.

Por meio da análise de componentes principais (PCA) foi possível explicar 74,65% da variação dos dados de concentração de metais utilizando apenas dois componentes, sendo que 55,1% explicada pela componente PC1 e 19,5% explicada pela componente PC2.

Figura 3 -Dendrograma de classificação das amostras de solo em três grupos em função dos teores de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn das dez áreas (hortas) avaliadas

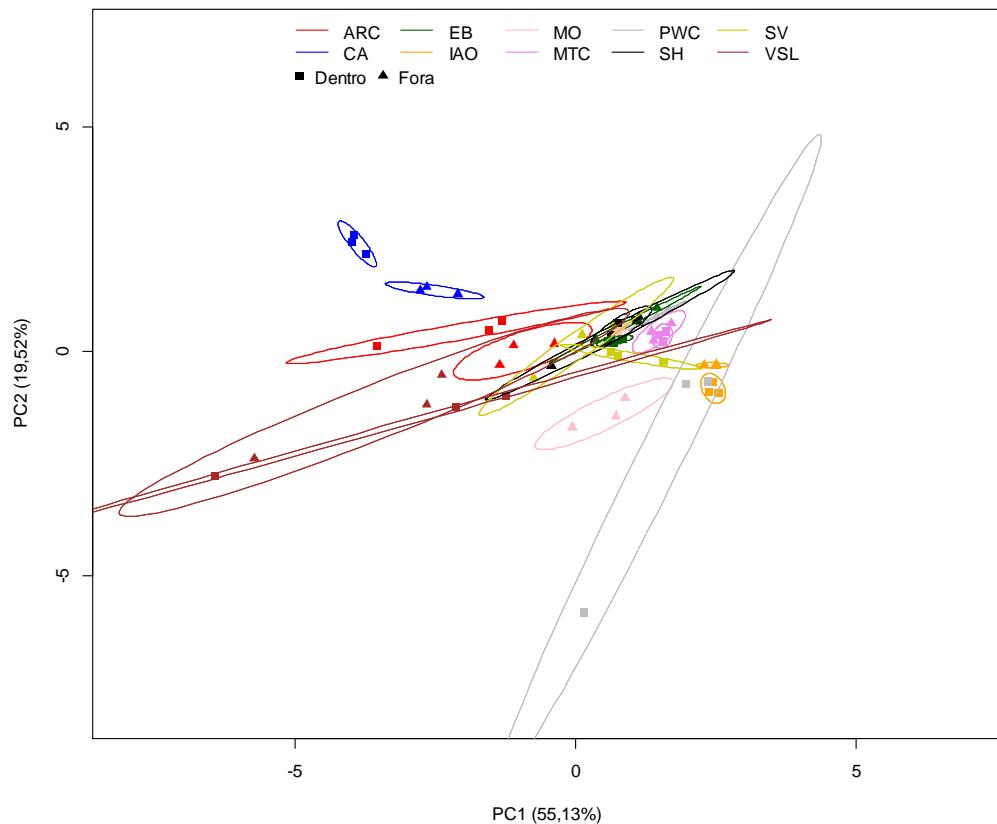


Fonte: O autor, 2018

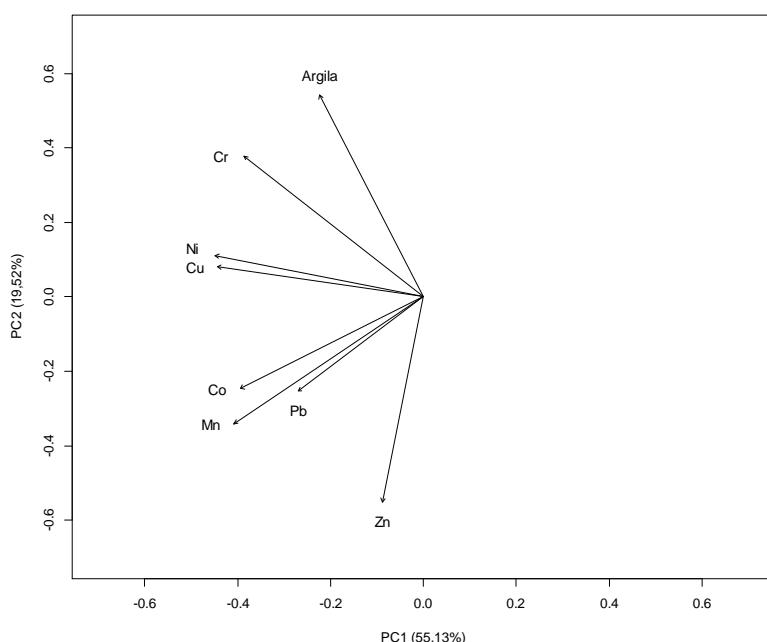
Observa-se na Figura 4 (b) que as variáveis com maior contribuição para formação da PC1 foram Ni, Cu, Mn, Co e Cr, sendo a relação negativa, enquanto quem mais contribuiu para formação da PC2 foram Zn (relação negativa) e Argila (relação positiva). Assim os pontos localizados no segundo e terceiro quadrante são caracterizados por uma concentração maior das variáveis Ni, Cu, Mn, Co e Cr. Por meio da Figura 4 (a) observa-se que a maioria dos pontos localizados nesse quadrante corresponde às hortas CA, ARC e VSL. No entanto é possível visualizar uma distinção entre eles, principalmente entre CA e VSL.

Por meio das elipses traçadas na PCA na Figura 4 (a) considerando o nível de 95% de confiança é possível observar diferenças significativas entre os locais (dentro/ fora) para as hortas ARC, CA, IAO, MO e PWC e constata-se que a área CA apresentou o enriquecimento dos elementos Co, Cr, Cu e Ni, na área ARC ocorreu o enriquecimento de Cr e na área PWC ocorreu o enriquecimento de Zn, provavelmente devido ao manejo da área, resultante da adição de algum resíduo sólido.

Figura 4 - (a) Análise de componentes principais (PCA) para as hortas avaliadas com elipses de confiança ao nível de 95% de significância.



(b) Vetores das componentes PC1 e PC2 para os elementos avaliados.



Fonte: o autor, 2018

A contaminação de Co, Cu e Ni pode ser proveniente do descarte de resíduos contendo pilhas nestes locais (GAZANO et al., 2009), por serem estes elementos componentes de pilhas. A contaminação do solo por Cr, Cu e Zn pode ser proveniente de resíduos de madeira tratada, na maioria das vezes com alta concentração destes elementos (BRAND et al., 2006).

A matriz de correlação de Pearson (ANEXO1) juntamente com o teste de significância, mostrou correlação positiva para Co-F/Co-D, Cr-F/Cr-F, Cu-F/Cu-D, Mn-F/Mn-D, Ni-F/Ni-D e Pb-F/Pb-D, indicando que o aumento da concentração destes elementos está associado fortemente a região de coleta das amostras. O teste t não indicou correlação significativa para o Zn de fora com o Zn de dentro. Também foram observadas correlações positivas entre os elementos Co, Cr, Cu, Mn e Ni, dentro e fora das hortas, uma vez que estes elementos possuem raio e peso atômicos semelhantes, evidenciando a afinidade química entre eles.

4. CONCLUSÃO

Nas hortas escolares estudadas no meio urbano, algumas áreas apresentam altas concentrações de alguns metais potencialmente tóxicos no solo que merecem monitoramento. A concentração de Co na área VSL e de Cu nas áreas ARC, CA e VSL está acima dos valores de prevenção definidos pela resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), classificando essas áreas como classe III. A PCA mostra que o solo da área CA apresenta enriquecimento dos elementos Co, Cr, Cu e Ni, na horta ARC ocorre o enriquecimento de Cr e na horta PWC ocorre o enriquecimento de Zn. Recomenda-se um estudo ecotoxicológico para as áreas com concentração acima dos valores de prevenção da resolução nº 420 do CONAMA.

REFERÊNCIAS

ASHRAFZADEH, S.; LEHTO, N.J.; ODDY, G.; MCLAREN, R.G.; KANG, L.; DICKINSON, N.M.; WELSCH, J.; ROBINSON, B.H. Heavy metals in suburban gardens and the implications of land-use change following a major Earthquake. **Applied Geochemistry**, v. xxx, p 1-7, 2017.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>> Acesso em: Julho/2017.

BOGGIANI, P. C. Aquífero Guarani. Portal São Francisco Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/meio-ambiente/aquifero-guarani>> Copyright © Portal São Francisco. 2015. Acesso em dez. 2017.

BOSCOV, M.E.G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos.** 1997. 2 v. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

BRAND, M. A.; ANZALDO, J.; MORESCHI, J. C. Novos produtos para o tratamento preservante da madeira. "perspectivas da pesquisa e utilização. **FLORESTA**, Curitiba, PR, v. 36, n. 1, jan./abr. 2006.

CHARY, N.S.; KAMALA, C.T.; RAJ SUMAN SAMUEL, D.; Assessing Riskof Heavy Metalsfrom Consuming Food Grownon Sewage Irrigated Soiland Food Chain Transfer Ecotoxicol. **Environ.Saf.** v. 69, p. 513 -525, 2008.

CLARKE, L.W.; DARREL, G.J.; BAIN, D.J. Urban legaciesandsoil management affect the concentration and speciationof trace metals in Los Angeles community garden soils. **Environmental Pollution**, v. 197, p.1-12, 2015.

CRISTALDI, A.; CONTI, G.O.; JHO, E.H.; ZUCCARELLO, P.; GRASSO, A.; COPAT, C.; FERRANTE, M. Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A briefreview. **Environmental Technology &Innovation.** 2017

ESPINOSA, D.C.R., BERNARDES, A.M., TENÓRIO, J.A.S. Brazilian policyon battery disposaland its practical effects on battery recycling. **Journal of Power Sources**, v.137. p.134-139.2004.

EVSEEV, A.V.; KRASOVSKAYA, T.M.; Toxicmetals in soil softhe Russian North. **Journal of Geochemical Exploration.** v. 174, p.128–131, 2017

GAZANO, V. S. O.; DE CAMARGO, I. M. C.; FLUES, M. Contaminação de um solo por Cd, Mn, Pb e Zn proveniente de pilhas comuns do tipo zinco-carbono. **Águas Subterrâneas**, v. 1, p. 1-8, 2009.

GHAYORANEH, M.; QISHLAQI, A. Concentration, distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran. **Journal of Geochemical Exploration.** v.180. p. 1-14. 2017

HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T.F.A.; MCBRATNEY, A.B.; PALLASSER, R.; POZZA, L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma.** v.241–242, p.180–209, 2015.

HUGEN, C; **Valores de Referência para Teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em Solos do Estado de Santa Catarina.** Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Agroveterinárias/UDESC. Lages – SC. 2010. 70p

HUGEN, C., MIQUELLUTI, D. J., CAMPOS, M. L., ALMEIDA, J. A. DE, FERREIRA, É. R. N. C.; POZZAN, M. Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina. **Rev. Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** v.17, n.6, pp.622-628. 2013.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Censo demográfico (2010) disponível em <<https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/default.shtm>> acessado em 18.01.2018.

ISO 11466:1995 - Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia.

LANCE, G. N.; WILLIAMS, W.T. “A General Theory of Classificatory Sorting Strategies. 1. Hierarchical Systems”, **Computer Journal**, v. 9, n. 4, p. 373–380, 1967.

LOPES, D. Plantas nativas do cerrado uma alternativa para fitorremediação. **Estudos.** v. 37, p. 419-437. 2010.

MAGNA, G.L.M.; MACHADO, S.L.; PORTELLA, R.B.; CARVALHO, M. de F. Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-Bahia. **Quim. Nova**, v. 36, n. 7, p. 989-997, 2013.

MAZZOLLI, M.; EHRHARDT-BROCARDO, N. C. M. Ocupação irregular em áreas de recarga do Aquífero Guarani e vegetação ripária em Lages-SC. **GEOSUL**. Florianópolis: v.28, n.55, p. 163-180, jan./jun.2013.

MCBRIDE, M. B; SHAYLER, H. A.; SPLIETHOFF H. M.; MITCHELL, R. G.; MARQUEZ-BRAVO; L. G.; FERENZ, G. S.; RUSSELL-ANELLI, J. M.; CASEY, L.; BACHMAN, S. Concentrations of lead, cadmium and barium in urban garden-grown vegetables: The impact of soil variables. **Environmental Pollution**. v. 194 p. 254-261 July 2014.

MONDELI, G. M. **Investigação geoambiental em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos utilizando a tecnologia do Piezocene**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2004.

MURDOCH, D.; CHOW, E. D. Ellipse: Functions for drawing ellipses and ellipse-like confidence regions. R package version 0.3-8. 2013. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=ellipse>> acesso em dezembro de 2017.

PORTARIA FEPAM N.º 85. 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 – RS. 2014.

R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2017. Disponível em <<https://www.R-project.org/>> acesso em dez. 2017.

SCHEIBE, L. F.; HIRATA, R. O contexto tectônico dos Sistemas Aqüíferos Guarani e SerraGeral em Santa Catarina: uma revisão. In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008, Natal, RN. Anais do XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Curitiba: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2008. v.único. p.1-14. 2008.

SOUZA, L. C. **Teores naturais de Arsênio, Bário, Cádmio e Níquel para solos do estado de Santa Catarina**. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages, 2015.

SUPPI, I. M. Cobalt and Manganese natural contents for soils of Santa Catarina State. 65p. Dissertation (Masters in Soil Science) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Postgraduate in Soil Science, Lages, 2017.

TAHERVAND, S.; MOHSEN JALALI, M. Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH. **Journal of Geochemical Exploration** v.181 p.148–159. 2017.

TSOLOVA, V. T.; HRISTOVA, M. B.; BORRAS, J. B. et al; Pb, Cu and Zn geochemistry in reclaimed soils (Technosols) of Bulgaria. **Journal of Geochemical Exploration**. v.144 p. 337–344. 2014.

UWIZEYIMANA, H.; WANG, M.; CHEN W.; KHAN K. The eco-toxic effects of pesticide and heavy metal mixtures towards earthworms in soil. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. v.55 p. 20–29. 2017.

WARD, J.H. “Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function”, **Journal of the American Statistical Association**, v.58, p.236–244, 1963.

CAPÍTULO II - CONCENTRAÇÃO DE ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS EM RIOS URBANOS LOCALIZADOSEM ÁREA DE ABRANGÊNCIA DO AQUÍFERO GUARANI NA CIDADE DE LAGES - SC

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a concentração de alumínio (Al), ferro (Fe) e manganês (Mn) na água e no sedimento de rios urbanos na cidade de Lages, localizada na região serrana do Estado de Santa Catarina, situados em área de abrangência do Aquífero Guarani. As amostras de água e sedimento foram coletadas entre maio e outubro de 2016 em três rios urbanos, seguindo um gradiente de perturbação ambiental. Para extração dos metais presentes na amostra utilizou-se os métodos 3030 - *Standard Methods of Water and Wastewater* (2005) para as amostras de água e ISO 11466 (1995) para as amostras de sedimento. A quantificação dos metais foi realizada através de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução, com atomização em chama (ar-acetileno ou ar-óxido nitroso). Para avaliar a quantificação, utilizou-se material certificado (SRM 2709a - San Joaquin Soil - NIST). Nas amostras de água foram encontradas concentrações de Mn acima da classe III, definida pela Resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. A matriz de correlação de Pearson mostrou correlação positiva entre as variáveis Al/Fe, Fe/Mn e Al/Mn no sedimento e Fe/Mn na água. Para o sedimento, foram encontradas altas concentrações de Al, Fe e Mn em alguns dos pontos amostrados. Pelos resultados encontrados, evidencia-se o aumento da concentração de Al e Fe no sedimento do rio Carahá e de Al, Fe e Mn no sedimento do rio Ponte Grande, nos pontos situados a montante e a jusante da cidade de Lages - SC.

Palavras Chave: Água. Sedimento. Metais pesados.

1. INTRODUÇÃO

O Aquífero Guarani constitui uma das mais importantes unidades hidroestratigráficas da porção meridional do continente sul americano. A unidade ocupa uma área superior a 1.000.000 km² que se estende pelos territórios da Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai. Em sua porção setentrional, apresenta grande relevância para o abastecimento público e privado (SCALVI e GASTMANS, 2016).

No planalto serrano ocorrem diversas áreas de afloramento e recarga direta do Aquífero Guarani, uma importante reserva de água doce para o Estado de Santa Catarina. No entanto, no

município de Lages, este recurso hídrico corre grande risco de contaminação por parte dos processos produtivos, ocupação irregular, escoamento de efluentes não tratados e descarte inadequado de resíduos nas áreas de afloramento (MAZZOLLI e EHRHARDT-BROCARDO, 2013), podendo, portanto, conter poluentes metálicos.

Os poluentes metálicos têm recebido considerável atenção, pois possuem baixa biodegradabilidade, são transportados pelos rios e adsorvidos de acordo com a capacidade dos sedimentos se associarem aos materiais geológicos da bacia de drenagem de origem (BORDON et al., 2011; PAULA FILHO et al., 2014).

No Brasil, devido às diversas formações geológicas existentes, estudos de acumulação de metais têm procurado estabelecer a base geoquímica para avaliar a origem é antropogênica ou natural. Determinar os níveis naturais de metais é essencial para a avaliação precisa do grau em que um determinado metal foi enriquecido no ambiente. Avaliações desta natureza fornecem base objetiva para a tomada de decisões de órgãos públicos e para o uso adequado os recursos naturais (REIMANN et al., 2005; PAULA FILHO et al., 2014). A análise de metais em sedimentos depositados no leito de sistemas aquáticos é uma importante ferramenta ambiental para avaliar e monitorar a qualidade da água, pois o sedimento pode acumular concentrações de metais tóxicos mais elevados do que na coluna da água. Os metais presentes nos sedimentos e na água podem ocorrer na forma de soluções, compostos minerais, adsorvidos em partículas inorgânicas e orgânicas ou até mesmo acumulados em organismos aquáticos (Semensatto-Jr, 2008), o que torna a contaminação persistente. Desse modo, são fundamentais as práticas de monitoramento dos sedimentos para proteção dos ecossistemas aquáticos (BORDON et al., 2011, CORINGA et al., 2016, YUAN et al., 2014).

Metais como o Al, Fe e Mn são encontrados em águas superficiais em concentrações significativas de acordo com a abundância no material de origem. Dessa forma, os níveis desses elementos em água superficiais podem aumentar durante períodos chuvosos, devido a erosão das margens dos rios. A concentração de ferro no ambiente também pode aumentar como efluentes industriais de metalúrgicas e coagulantes à base de ferro, utilizados em estações de tratamento de água e efluentes. O alumínio e seus sais são usados no tratamento da água, como aditivo alimentar, na fabricação de latas, telhas, papel alumínio, na indústria farmacêutica entre outros. O manganês e seus compostos são usados na indústria do aço, ligas metálicas, baterias, vidros, oxidantes para limpeza, fertilizantes, vernizes e suplementos veterinários (CETESB, 2009). O manganês é um elemento essencial encontrado na crosta terrestre e nos locais onde o oxigênio dissolvido e o potencial redox são baixos, níveis mais baixos de Mn podem ser

encontrados no estado reduzido dissolvido (Mn (II)). As maiores concentrações de Mn são encontradas nas águas subterrâneas, enquanto a água superficial raramente apresenta altas concentrações. Concentrações elevadas de Mn na água potável que ultrapassam o valor 0,4 mg L⁻¹ foram relatadas em vários estudos (JOODE et al., 2016). O excesso de Mn pode causar distúrbios da fala e de memória e doenças degenerativas (RIGUETTI et al., 2015).

Os íons metálicos podem ser bioacumulados por organismos aquáticos como invertebrados e peixes, representando um perigo à saúde humana pela cadeia alimentar ou pela própria ingestão de água. A acumulação destes elementos ao longo do tempo causa danos aos rins, ao fígado, ao sistema nervoso quando se encontram acima dos níveis de tolerância (GOHER et al., 2015).

Diante do exposto, o objetivo do presente estudo foi determinar a concentração de três metais, Al, Fe e Mn, em águas superficiais e sedimentos de rios da bacia do rio Caveiras, localizado em área urbana na cidade de Lages-SC.

2. METODOLOGIA

2.1. Área de Estudo

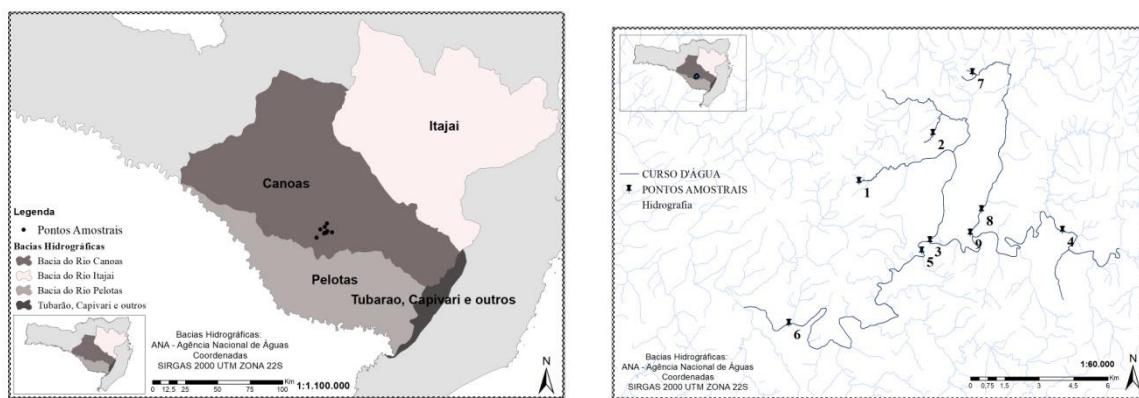
A bacia do rio Caveiras está localizada no Estado de Santa Catarina, com a nascente acima de 1.300 m, na região da serra geral. A região de estudo é a cidade Lages - SC (latitude: -27° 48' 58" S, longitude: -50° 19' 34" W, altitude: 916 m), que possui aproximadamente 158.000 habitantes, temperatura média anual de 16°C e a precipitação média anual de 1236,2 mm, bem distribuída ao longo do ano.

A cidade de Lages está situada no planalto serrano de Santa Catarina. Nesta região, especialmente nos municípios de Urubici, Painel, Lages, São José do Cerrito, Correia Pinto e Ponte Alta ocorrem áreas de afloramento e recarga direta do Aquífero Guarani, representando assim uma reserva estratégica para o abastecimento de água para o Estado de Santa Catarina. Scheibe e Hirata (2008) destacam a ocorrência do endentamento dos arenitos da Formação Botucatu (Matriz do Aquífero Guarani) ocasionada pela sobre-elevação do Domo de Lages, sendo que rochas vulcânicas da Serra Geral recobrem arenitos a oeste do município de Lages.

Para este estudo foram selecionados nove pontos amostrais situados na bacia do rio Caveiras (afluente do Rio Canoas), situados em áreas de abrangência do Aquífero Guarani, em bairros urbanos na cidade de Lages. Destes, três pontos (P1, P2 e P3) foram coletados no Rio Carahá, sendo respectivamente um ponto próximo a nascente (montante), um no trecho central e outro na foz (jusante). Da mesma forma, três pontos (P4, P5 e P6) foram amostrados no rio

Caveiras, sendo um ponto à montante, um ponto após receber a contribuição do rio Carahá (centro) e outro à jusante da cidade de Lages. Os pontos (P7, P8 e P9) representam as amostras coletadas no rio Ponte Grande (Montante, centro e jusante). Destes, os pontos (P1 e P7) estão localizados em área de preservação permanente e foram utilizados como controle.

Figura 1 -Localização dos pontos amostrais (P1 a P9) onde foram coletadas as amostras de água superficial e sedimento para determinação das características físico-químicas e os teores de alumínio, ferro e manganês



Fonte: ANA (agência nacional de águas) adaptado pelo autor, 2018

2.2. Amostragem e extração dos metais das amostras

As amostras de água e sedimento foram coletadas em período sem chuva (no mínimo cinco dias antes da coleta) entre os meses de abril e outubro de 2016. Em cada ponto foi coletado 0,5L de água, em trechos de remanso, com auxílio de uma garrafa de polietileno contendo um mililitro de ácido nítrico para preservação da amostra. Também foram coletadas amostras de sedimento com o auxílio de uma draga de aço inox, na profundidade de 0-0,1m. Em cada rio, foram coletadas três amostras de sedimento distantes entre si cerca de 50 m, e estas foram acondicionadas em saco plástico. Após a coleta as amostras de água e sedimento foram transportadas ao laboratório em caixa térmica. Em cada ponto também foi determinado o pH, oxigênio dissolvido (OD) e a condutividade elétrica (CE) da água com uma sonda multiparâmetros e a textura dos sedimentos pelo método da pipeta.

Para extração dos elementos nas amostras de água utilizou-se o procedimento 3030 - *Standard Methods of Water and Wastewater* (2005). Transferiu-se um volume de 100 ml da amostra de água para um Erlenmeyer, sendo adicionado 5 ml de ácido nítrico, cobrindo-o com um vidro relógio para minimizar perdas. Após, a amostra foi aquecida até a ebulação em chapa de aquecimento e mantida até a obtenção do menor volume possível (10–20 ml), evitando que a amostra secasse ou precipitasse. Em seguida, aqueceu-se acrescentando ácido nítrico, até a

obtenção de uma solução límpida. Por fim, a solução foi filtrada a frio e avolumada para 50 ml com água ultrapura.

Para a extração dos elementos do sedimento foram adotados os procedimentos estabelecidos pela ISO 11466 de 1995. Inicialmente o material foi seco em estuda a 60°C durante cinco dias e pulverizado. Uma sub-amostra de 0,75g foi colocada em um tubo de digestão. Em seguida, foram adicionados ao tubo 0,5g de água seguidos de 7 ml de água régia. Após, o tubo de digestão foi deixado em repouso por 16 h à temperatura ambiente, em seguida, aquecido até 90°C por 2 horas. Por fim, a solução foi filtrada à temperatura ambiente e avolumada para 50 ml com água ultrapura.

2.3. Validação do método

A quantificação dos elementos Al, Fe e Mn foram realizadas em espectrômetro de absorção atômica de alta resolução, com atomização em chama (ar-acetileno ou ar-óxido nitroso) do modelo AA-6300 - Shimadzu.

Como parâmetro mínimo para o limite de detecção, considerou-se o primeiro ponto da curva de calibração. A eficiência da quantificação foi verificada através da análise de material certificado, cujos valores podem ser verificados na Tabela 1, onde se obteve valores dentro das faixas estabelecidas pelo certificado uma vez que o método utilizado foi de extração.

Tabela 1 - Quantificação do Material Certificado - Nist San Joaquin Soil 2709

	Al (%)	Fe (%)	Mn (mg kg ⁻¹)
Quantificado	1,9±1,23	2,8±4,63	480±1,82
Material certificado total	7,5±0,06	3,5±0,05	538±17
Material Certificado Lixiviado	2 – 3,1	2,5 – 3,3	360– 600

Fonte: o autor, 2018.

2.4. Valores de referência de Al, Fe e Mn

No Brasil, a Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio ambiente), 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. O enquadramento de água doce é feito através de quatro classes por diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos. Para possível enquadramento nas classes I, II, III e IV do CONAMA, os parâmetros dos elementos abaixo devem estar dentro do especificado, incluindo os demais parâmetros inorgânicos e orgânicos previstos pela Resolução (BRASIL, 2005). O Artigo 15 estabelece que se aplique à água doce de classe II as condições e padrões da classe I para os

parâmetros inorgânicos (com exceção para o fósforo). Por esta razão a classe I e II possuem com os mesmos limites de concentração para Al, Fe e Mn, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 -Limites de concentração para os parâmetros Al, Fe e Mn nas diferentes classes estabelecidas pela Resolução nº 357 do CONAMA de 2005

	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV
Al dissolvido	0,1 mg L ⁻¹	0,1 mg L ⁻¹	0,2 mg L ⁻¹	>0,2 mg L ⁻¹
Fe dissolvido	0,3 mg L ⁻¹	0,3 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	>5 mg L ⁻¹
Mn total	0,1 mg L ⁻¹	0,1 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹	>0,5 mg L ⁻¹
pH	6 – 9	6 - 9	6 – 9	6 – 9
OD	>6	> 5	> 4	> 2

Fonte: Resolução nº 357/05 do CONAMA.

Valores de referência para níveis de contaminação em sedimentos foram propostos por Thomas (1987). O autor estabeleceu níveis de contaminação para Fe e Mn, classificando os teores desses elementos em categorias de poluição, sendo: não poluído, moderadamente poluído e altamente poluído, conforme pode ser visualizado na Tabela 3.

Tabela 3 -Categorias de poluição para os parâmetros Fe e Mn estabelecidas por THOMAS (1987) em mg kg⁻¹

Metal	Não Poluído	Moderadamente Poluído	Altamente Poluído
Fe	<17.000	17.000-25.000	>25.000
Mn	<300	300-500	>500

Fonte: THOMAS, 1987

2.5. Análise dos dados

Os resultados obtidos nas análises de água e sedimento foram comparados com os valores de referência, propostos pela Resolução nº 357 do CONAMA para classificação da água e por Thomas (1987) para níveis de poluição no sedimento. Os resultados foram avaliados através de estatística descritiva e análise de tendência em gráfico de colunas para avaliar o gradiente de concentração dos parâmetros no sentido do montante para a jusante. Foram feitas correlações de Pearson entre as variáveis e teste t para verificar quais correlações foram significativas entre os elementos ao nível de 5 e 1%, com auxílio do programa Assistat 7.7.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Propriedades físico-químicas da água

Na Tabela 4 encontram-se os resultados do potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido (OD) e condutividade elétrica (CE) para a água dos pontos P1 a P9 ao longo dos rios avaliados. Os pontos P3, P8 e P9 apresentaram níveis de OD inferior a 4 mg L⁻¹ o que faz com que estes pontos se enquadrem na classe IV (Tabela 2) da Resolução nº 357/05 do CONAMA (BRASIL,2005). A mesma Resolução, estabelece que o pH deve estar entre 6 e 9 para águas doces de todas as classes, e verifica-se que, para todos os pontos, este valor esteve dentro ou próximo da faixa recomendada. Para a CE, os pontos P3 do rio Carahá e os pontos P7, P8 e P9 do rio Ponte Grande apresentaram condutividade acima de 250 µS cm⁻¹, indicando presença significativa de íons na água. Embora a Resolução 357/05 não especifique valores máximos para a condutividade para classificação da água, os altos valores de CE observados nestes pontos indicam que há fatores de contribuição para o incremento nestes trechos do recurso hídrico. De acordo com Gasparotto (2011) para rios muito contaminados por esgotos, a CE da água pode variar de 100 a 10.000 µS cm⁻¹. Portanto, tendo como limite máximo 100 µS cm⁻¹ para água de boa qualidade, pode-se dizer que nos trechos citados acima e constantes na Tabela 4, a água se apresenta com qualidade ruim.

Tabela 4 -Valores de pH, oxigênio dissolvido (OD) e condutividade elétrica (CE) da água dos rios urbanos de Lages entre maio e outubro de 2016

Rio	Trecho	Ponto	pH	OD (mg L ⁻¹)	CE (µS cm ⁻¹) (25°C)
Carahá	Montante	P1	6,34	8,26	129
	Centro	P2	6,87	4,51	119
	Jusante	P3	7,51	2,88	310
Caveiras	Montante	P4	6,25	6,54	35
	Centro	P5	7,06	4,86	92
	Jusante	P6	5,88	9,1	55
Ponte Grande	Montante	P7	5,99	10,4	300
	Centro	P8	7,11	1,34	265
	Jusante	P9	7,13	3,54	258

Fonte: o autor, 2018

3.2. Concentração de Al, Fe e Mn na água dos rios urbanos

A Tabela 5 mostra os resultados da concentração média (mg L⁻¹) de Al, Fe e Mn na água dos nove pontos (P1 a P9) dos rios urbanos de Lages – SC. Os resultados das concentrações de Al, Fe e Mn (Tabela 5) foram comparados com os valores de referência da Resolução nº 357/05 (Tabela 2). Esta resolução estabelece valores de Al e Fe dissolvidos e Mn total. Observou-se que o Al apresentou valores que classificam a água como classe IV em todos os pontos amostrados. Assim, águas dos pontos amostrais desse estudo podem ser destinadas à navegação e à harmonia

paisagística (BRASIL, 2005). O método de extração do Al utilizado foi o total, porém a amostra foi coletada em período de seco, considerando que a concentração destes elementos está diretamente ligada ao transporte de sedimentos das margens dos rios em épocas de chuva, sendo que a diferença esperada é mínima entre o teor de Al dissolvido e o total. Para o Fe, todos os pontos apresentaram concentrações que os enquadram na classe III. Águas de rios classe III podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, a recreação de contato secundário e à dessedentação de animais. Para o Mn, os pontos P8 e P9 do Rio Ponte Grande apresentaram concentração acima $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ que a classifica como classe IV, enquanto o ponto P3 apresentou concentração para classe III e os pontos P2, P4, P5, P6 e P7 ficaram na classe I e II. Nota-se que os pontos P3, P8 e P9 coincidem com valores de CE mais altos, confirmando a hipótese de maior concentração de íons nestes pontos. Águas de rio de classe I podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado, proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário, 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 e proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas (Brasil, 2005).

Tabela 5 - Concentração média (mg L^{-1}) de Al, Fe e Mn nas águas dos nove pontos (P1 a P9) dos rios urbanos de Lages – SC

	Al	cv%	Fe	cv%	Mn	cv%
P1	0,23	7,00	0,61	3,22	0,01	3,79
P2	1,37	3,60	1,03	2,61	0,01	0,96
P3	4,86	2,56	1,94	0,50	0,26	3,31
P4	0,96	2,01	1,29	0,84	0,04	4,00
P5	1,85	1,49	1,37	1,48	0,10	3,07
P6	1,37	3,60	0,76	2,61	0,03	0,96
P7	0,42	5,41	0,62	2,93	0,01	2,71
P8	1,50	4,06	2,29	1,16	0,95	1,97
P9	2,71	2,90	1,98	0,97	0,69	3,20

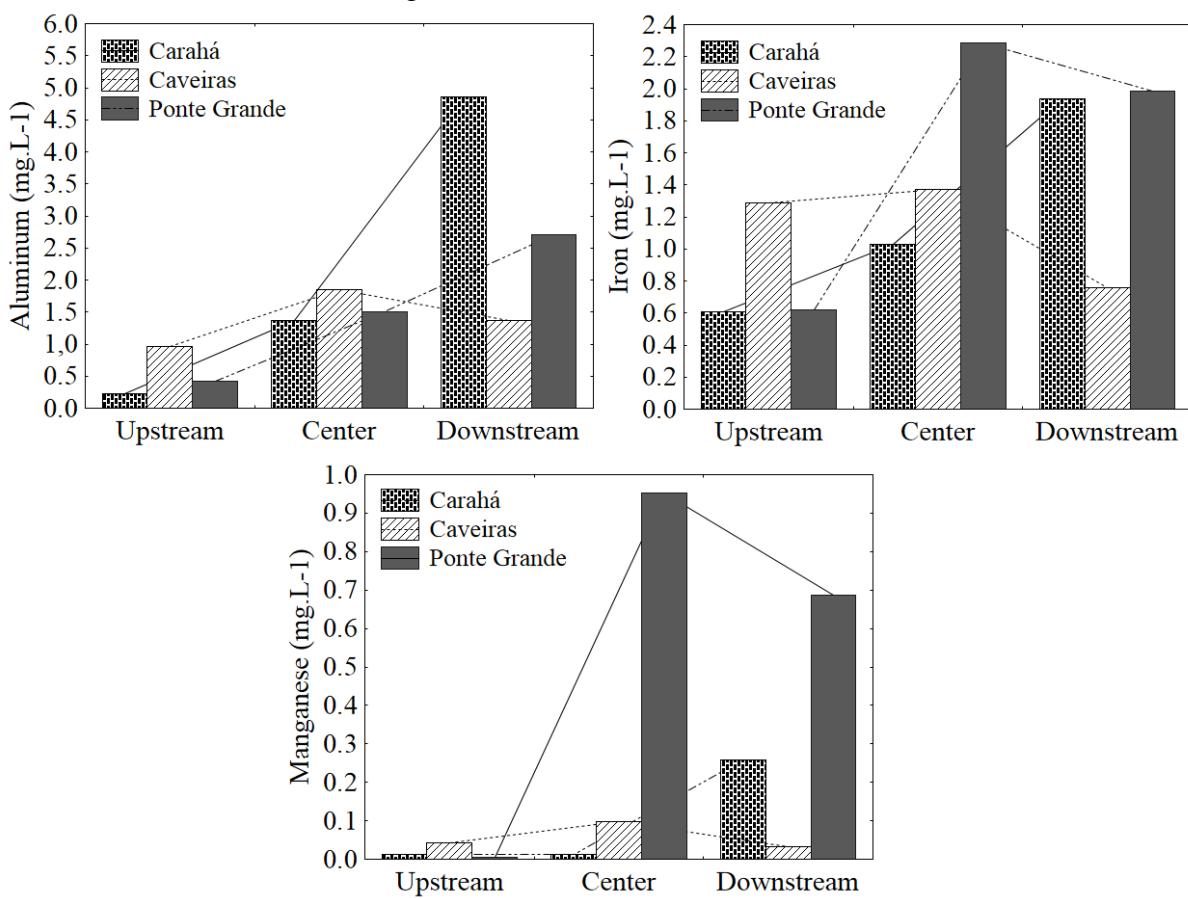
CV% - Coeficiente de Variação

Fonte: o autor, 2018

Na Figura 2 estão mostrados os perfis de comportamento do Al, Fe e Mn na água ao longo dos rios (de montante à jusante). Os teores de metais na água do Rio Carahá apresentaram uma linha de tendência positiva e um gradiente de concentração positivo para Fe e Al, no sentido do montante para a jusante. O Mn apresentou baixas concentrações nos pontos P1 e P2, apresentando um teor significativamente maior no ponto P3. No Rio Caveiras, os teores de Al,

Fe e Mn na água se apresentaram praticamente constantes de montante para jusante, porém apresentaram teores significativamente maiores que as nascentes utilizadas como controle. No Rio Ponte Grande, o Al seguiu uma linha de tendência positiva e um gradiente de concentração crescente ao longo dos pontos amostrados. Para os elementos Fe e Mn, ocorreu uma redução na concentração do centro para a jusante. Portanto, nos pontos onde se observou uma linha de tendência positiva e um gradiente de concentração positivo no sentido montante para jusante fica evidenciada a contribuição antrópica ao longo da cidade de Lages – SC.

Figura 2 -Perfis de alumínio, ferro e manganês obtidos para as águas dos rios Carahá, Caveiras e Ponte Grande da cidade de Lages – SC.



Fonte: o autor, 2018

3.3. Concentração de Al, Fe e Mn no sedimento dos rios

A textura dos sedimentos é um fator que interfere na concentração de metais. Nos pontos avaliados a textura variou entre areia e franco siltoso (P1 – areia, P2- franco arenoso, P3 – areia, P4- franco arenoso, P5- franco siltoso, P6 – franco arenoso, P7 – franco arenoso, P8 – franco siltoso e P9 – franco arenoso). Esta propriedade interfere na capacidade de retenção de íons pelo sedimento, pois quanto maior for área superficial específica do material sedimentar, maior será a adsorção e retenção de substâncias, incluindo os contaminantes tóxicos. Espera-se uma

maior retenção de metais nos sedimentos de característica siltosa, uma vez que este possui maior área superficial que os sedimentos arenosos. Os metais associados aos sedimentos podem ser liberados na coluna da água e bioacumular em plantas e animais, entrando assim na cadeia alimentar (JESUS et al., 2004). Entretanto, fatores ambientais como variações de pH, potencial redoxe e presença de matéria orgânica podem influenciar na capacidade de estocagem nos sedimentos ou na biodisponibilidade dos elementos estocados, mobilizando-os no ambiente, principalmente durante os períodos de inundação (LOUREIRO et al., 2012).

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de concentração de Al, Fe e Mn nos sedimentos dos pontos P1 a P9. No trecho central do Rio Caveiras ocorreu uma diminuição de 40% na concentração do Al e Fe e dobrou a concentração no trecho à jusante (saída da área urbana) em relação ao ponto à montante. O Mn diminuiu no trecho central em 70 % e voltou a aumentar no trecho à jusante em 20 % em relação ao ponto à montante. Contudo, os teores de Al, Fe e Mn no sedimento em todos os pontos foram de 6 a 12 vezes superiores ao do sedimento dos riachos controle (P1 e P7), o que evidencia significativo grau de contaminação urbana.

De acordo com Thomas (1987) (Tabela 3) verifica-se que os sedimentos dos pontos P1 e P2 (Carahá), P5 (ponto intermediário do Rio Caveiras) e P7 (ponto intermediário do Rio Ponte Grande) são classificados como não poluídos por Fe, da mesma forma, esses pontos somados ao ponto P3 do Rio Carahá, também não apresentaram contaminação por Mn. Os sedimentos dos pontos P3 do Rio Carahá e P9 do Rio Ponte Grande apresentaram-se como moderadamente poluídos por Fe, enquanto que os sedimentos dos pontos P8 e P9 do Rio Ponte Grande apresentaram-se como moderadamente poluídos pelo elemento Mn. Os pontos P4 e P6 do Rio Caveiras e P8 do Rio Ponte Grande apresentaram-se como altamente poluídos por Fe e os pontos P4 e P6 do Rio Caveiras apresentaram-se como altamente poluídos por Mn.

Tabela 6 -Concentração média (mg kg^{-1}) de Al, Fe e Mn nos sedimentos dos nove pontos (P1 a P9) dos rios urbanos de Lages – SC

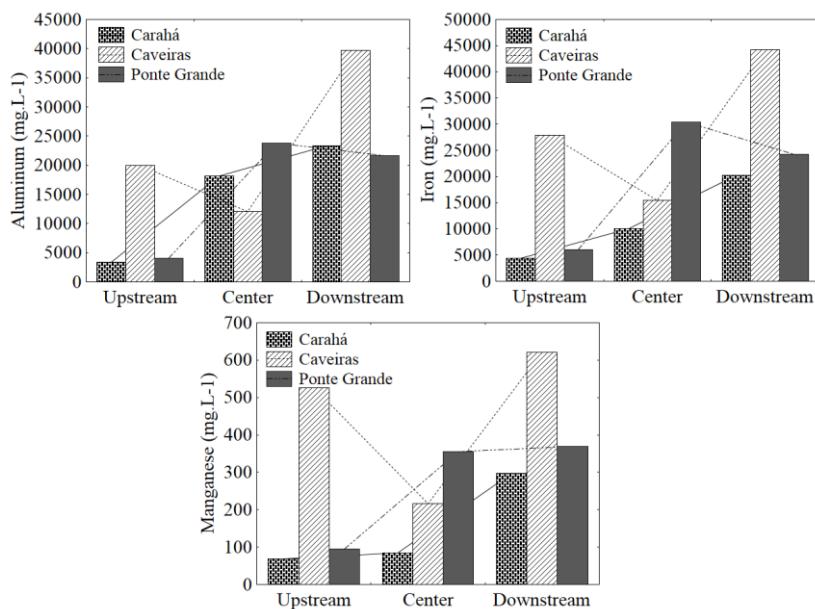
	Al	cv%	Fe	cv%	Mn	cv%
P1	3438	3,19	4.400	1,76	69	0,87
P2	18.142	2,40	10.035	0,33	83	1,03
P3	23.330	1,29	20.173	3,58	297	1,90
P4	19.915	1,58	27.865	3,50	525	1,70
P5	12.037	1,61	15.500	4,66	216	1,90
P6	39.693	1,70	44.179	2,56	621	1,77
P7	4.051	4,2	6.013	0,88	94	2,44
P8	23.784	3,77	30.362	4,60	355	1,03
P9	21.635	1,20	24.208	4,12	368	1,82

CV% - Coeficiente de Variação

Fonte: o autor, 2018

A Figura 3 apresenta os perfis de comportamento dos parâmetros Al, Fe e Mn nos sedimentos nos três rios estudados. No Rio Carahá, observou-se uma linha de tendência positiva e um gradiente de concentração crescente, de montante para a jusante, para os três parâmetros (Al, Fe e Mn), evidenciando o incremento de poluentes urbanos ao longo do trecho até a jusante. O Rio Caveiras também apresentou linha de tendência positiva para os parâmetros monitorados nos sedimentos, porém não se observou um gradiente de concentração crescente, pois ocorreu uma redução da concentração no trecho central e um aumento a jusante. As concentrações de Al, Fe e Mn ao longo do Rio Caveiras se apresentaram significativamente acima dos riachos controle (P1 e P7). Os teores de Al, Fe e Mn para o sedimento do Rio Ponte Grande, apresentaram linhas de tendência positivas, porém não ocorreu gradiente de concentração crescente do centro para a jusante. Vários fatores podem ter influenciado esse comportamento, além do volume de fontes de poluição ao longo do trecho urbano, a textura e o pH, que podem influenciar os resultados encontrados. Observou-se que o ponto central do Rio Ponte Grande apresentou textura franco siltosa, enquanto os outros pontos têm característica arenosa, o que pode ter contribuído para maior adsorção de metais no sedimento. Além disso, o pH neste ponto foi em torno de 7, o que pode ter contribuído para manter os metais precipitados ou fortemente ligados à fase sólida, como no ponto central do Rio Caveiras.

Figura 3 -Perfis de alumínio, ferro e manganês obtidos para os sedimentos dos rios Carahá, Caveiras e Ponte Grande da cidade de Lages – SC.



Fonte: o autor, 2018

3.4. Correlação de Pearson entre Al, Fe e Mn na água e no sedimento

Na tabela 7 está a matriz de correlação de Pearson que mostra os resultados do teste *t*, nos níveis de significância de 5% e 1%, para as concentrações de Al, Fe e Mn no sedimento e na água. Observa-se que ocorre uma correlação positiva entre as variáveis Al e Fe, Fe e Mn e Al e Mn no sedimento, indicando forte associação entre essas variáveis. Também se observa uma correlação positiva entre as variáveis Fe e Mn na água, indicando que a variável Fe está relacionada fortemente a variável Mn. Não se esperava correlações positivas do pH com Al e Fe na água, esse comportamento pode ser influenciado por inúmeros fatores tais como sólidos, gases dissolvidos, dureza, alcalinidade, temperatura, fatores bióticos entre outros (FRITZONS et al., 2003). De acordo com Coringa et al. (2016), a precipitação de óxidos hidratados de ferro está associada com o transporte e a disponibilidade de metais, que influenciam as trocas na interface água-sedimento. A alta correlação entre Fe e Mn no sedimento pode ser explicada através da adsorção de manganês na forma de precipitado de óxidos e hidróxidos de ferro.

Tabela 7 - Matriz de Correlação de Pearson com níveis de significância para o teste t para as concentrações de Al, Fe e Mn no sedimento e na água.

	Al sedimento	Fe sedimento	Mn Sedimento	Al água	Fe água	Mn água	pH
Fe sedimento	0,93**	1,00					
Mn Sedimento	0,84**	0,96**	1,00				
Al água	0,39ns	0,22ns	0,20ns	1,00			
Fe água	0,34ns	0,35ns	0,28ns	0,67ns	1,00		
Mn água	0,27ns	0,35ns	0,22ns	0,33ns	0,86**	1,00	
pH	0,05ns	-0,08ns	-0,17ns	0,77*	0,82**	0,57ns	1,00
Condutividade	-0,20ns	-0,26ns	-0,34ns	0,45ns	0,46ns	0,53ns	0,47ns

* Teste significativo ao nível de 5% significância; ** Teste significativo ao nível de 1% significância; ns Teste não significativo aos níveis de 5 % de significância.

Fonte: o autor, 2018

4. CONCLUSÃO

As concentrações de Al, Fe e Mn diferem entre as amostras de água e sedimento e ao longo do gradiente de perturbação analisado. A água dos pontos amostrados apresentou uma condutividade elevada, indicando a presença significativa de metais na forma iônica. Em todos os pontos amostrados foram obtidos valores de Al equivalente a classe IV da Resolução nº357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. No sedimento observa-se concentrações de Al, Fe e Mn muito superiores aos observados nas duas nascentes dos rios Carahá e Ponte Grande (pontos P1 e P2) numa magnitude de 6 a 12 vezes. Os teores destes elementos no sedimento, de acordo com referências para níveis de poluição, enquadram os rios estudados em moderadamente e altamente poluídos em seus trechos centrais e à jusante (foz ou na saída da área urbana). Ocorreu um aumento da concentração de alguns elementos majoritários como o Al, Fe e Mn quando comparado com os pontos controle, que podem resultar no aumento significativo de outros elementos mais tóxicos dos que os avaliados como Cd, Cr, Cu, Zn e Pb uma vez que estes podem serem adsorvidos por óxidos de Fe, Al e Mn, fazendo com que o monitoramento destes rios urbanos seja uma importante ferramenta de preservação deste recurso hídrico tão importante para Cidade de Lages – SC – Brasil.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater.** 21 ed. Washington: APHA, 2005.

BASTAMI, K. D.; BAGHERI, H.; KHEIRABADI, V.; ZAFERANI G. G.; TEYMORI, M. B.; HAMZEHPOOR, A., SOLTANI, F., HAGHPARAST, S.; HARAMI, S. R.; GHORGHANI, N. F.; GANJI, S. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin**. v.81, p. 262–267, 2014.

BINGOL, D.; AY, U.; KARAYÜNLÜ B. S.; UZGÖREN, N. Chemometric evaluation of the heavy metals distribution in waters from the Dilovası region in Kocaeli, Turkey. **Marine Pollution Bulletin**. vol.68 p. 134–139. 2013

BORDON, I. C. A. C.; SARKIS, J. E. S.; GOBBATO, G. M.; HORTELLANI, M. A.; PEIXOTO, C. M. Metal concentration in sediments from the Santos estuarine system: a recent assessment. **J. Braz. Chem. Soc.**[online]. 2011, vol.22, n.10, pp.1858-1865. ISSN 0103-5053.

CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução 357, de 17 de Março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em: fev. 2017.

CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: Jan. 2017.

CETESB (2013) **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**. Relatórios. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes-/relatorios>> acesso 30/05/2017.

CETESB. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**; Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, São Paulo, 2009.

CORINGA, J. E. S.; PEZZA, L.; CORINGA, E de A. O.; WEBER, O. L. dos S. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amaz.** v.46, n.2, p.161-174. 2016.

FENG, S.; YUAN, D.; HUANG, Y.; LIN, K.; ZHOU, T. In-field determination of trace dissolved manganese in estuarine and coastal waters with automatic on-line preconcentration and flame atomic fluorescence spectrometry. **Analytica Chimica Acta** v.963 p. 53-60, 2017.

FRITZSONS, E.; HINDI, E. C.; MANTOVANI, L. E.; RIZZI, N. E. As alterações da qualidade da água do rio Capivari com o deflúvio: um instrumento de diagnóstico de qualidade ambiental. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, v. 8, n. 4, 2003.

GASPAROTTO, F. A. Avaliação Ecotoxicológica e Microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP. **Universidade de São Paulo**. Piracicaba, p. 90. 2011.

GOHER, M. E. et al.; Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. **Egyptian Journal of Aquatic Research** (2015)41, pág. 155–164

GOMES, M. V. T. et al. Concentrações e associações geoquímicas de pb e zn em sedimentos do rio são francisco impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 10, 2088-2092, 2010

JESUS, H.C., COSTA. E. A., MENDONÇA, A. S. F., ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Quim. Nova**, v. 27, p.378-386. 2004.

JOODE, B. V. W.; BARBEAU, B.; BOUCHARD, M. F.; MORA, A. M.; SKYTT, A.; CÓRDOBA, L.; QUESADA, R.; LUNDH, T.; LINDH; C. H.; MERGLER, D. Manganese concentrations in drinking water from villages near banana plantations with aerial mancozeb spraying in Costa Rica: Results from the Infants' Environmental Health Study (ISA). **Environmental Pollution**, v. 215, p. 247 – 257, 2016.

KUMAR, V. BHARTIA, P. K.; TALWAR, M.; TYAGI, A. K.; KUMAR, P. Studies on high iron content in water resources of Moradabad district(UP), India. **Water Science**. 2017.

LOREIRO, D.; FERNANDEZ, M.; HERMS, F.; ARAUJO, C.; LACERDA, L. D.; Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. **Oecologia Australis**, v.16 , n.3, p.353-364, 2012.

MAZZOLLI, M.; EHRHARDT-BROCARDO, N.C.M. Ocupação irregular em áreas de recarga do Aquífero Guarani e vegetação ripária em Lages-SC - **Geosul, Florianópolis**, v. 28, n. 55, p 163-180, jan./jun. 2013.

PAULA FILHO, F. J. de; MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; AGUIAR, J. E.; PERES, T. F. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. **Marine Pollution Bulletin**.Elsevier, p. 424-428,3 out. 2014.

REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRETT, R.G. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Sci. Total Environ.** V. 346, p. 1–16, 2005.

RIGUETTI, P. F.; CARDOSO, C. A. L.; CAVALHEIRO, A. A.; LENZI, E.; FIORUCCI, A. R.; SILVA, M. S. da. Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e crômio no chorume de aterro sanitário em Dourados, MS, Brasil. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, n. 1, Taubaté, 2015.

ROCHA, M. P.; Dourado, P. L.; Rodrigues, M. de S.; Raposo, J. L. Jr; Grisolia, A. B.; Oliveira, K. M. The influence of industrial and agricultural waste on water quality in the Água Boa stream (Dourados, Mato Grosso do Sul, Brazil). **Environ Monit Assess**, p. 187- 442. 2015.

SCALVI, B. T.; GASTMANS, D. Hydrofaciologic characterization and water level Monitoring in the guarani aquifer system in the Araraquara city – SP. **Águas Subterrâneas**, v. 30, n. 3, p.326-342, 2016.

SEMENSATTO-JR, D. L.; , ARAÚJO, G. C. L.; , FUNO, R. H. F.; SANTA-CRUZ1,J.; DIAS-BRITO, D. Metais e não metais em sedimentos de um manguezal não poluído,Ilha do Cardoso, Cananéia (SP). Revista Pesquisas em Geociências, Porto Alegre,v. 34, n. 2, p. 25-31, 2007.

SCHEIBE, L. F.; HIRATA, R. O contexto tectônico dos Sistemas Aqüíferos Guarani e Serra Geral em Santa Catarina: uma revisão. In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008, Natal, RN. **Anais do XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**. Curitiba: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2008. v.único. p.01-14. 2008.

SILVA, F. de A. S. e.; AZEVEDO, C. A. V. de. The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. **Afr. J. Agric. Res.**, v.11, n.39, p.3733-3740, 2016.

THOMAS, R. L; A Protocol for the Selection of Process Oriented remedial Options to Control in situ Sedimentes Contaminants. **Hydrobiologia**. V. 149. p. 247-248, 1987.

YUAN, X.; ZHANG, L.; LIA, J.; WANG, C.; JI, J. Sediment properties and heavy metal pollution assessment in the river, estuary and lake environments of afluval plain, China. **Catena**, v.119, p.52–60, 2014.

ZHAO, L.; WALLISER, E. O.; MERTZ-KRAUS, R.; SCHÖNE, B. R. Unionid shells (*Hyriopsis cumingii*) record manganese cycling at the sediment-water interface in a shallow eutrophic lake in China (Lake Taihu). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**.V.484, p.97-108, 2017.

CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM RIOS URBANOS NA CIDADE DE LAGES - SC

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a concentração de cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb) e Zinco (Zn) na água e no sedimento de rios urbanos na cidade de Lages, localizada na região serrana do Estado de Santa Catarina, situados em área de abrangência do Aquífero Guarani. As amostras de água e sedimento foram coletadas entre maio e outubro de 2016 em três rios urbanos, seguindo um gradiente de perturbação ambiental. A quantificação dos metais foi realizada através de um espectrômetro de absorção atômica, com atomização em forno de grafite para Cd, Cr, Cu, Pb e com atomização em chama para Zn. Para avaliar a quantificação, utilizou-se material certificado (SRM 2709a - San Joaquin Soil - NIST) para sedimento e material certificado (Padrão® 1640^a) para elementos traços em água natural. A análise de similaridade mostrou que a concentração de metais tóxicos diferiu entre as amostras de água e sedimento. A análise de componentes principais mostrou que os maiores valores de metais tóxicos foram encontrados no sedimento, com exceção dos pontos (P1 e P7), indicando que análise de metais no sedimento é uma ferramenta ambiental mais precisa para o monitoramento da qualidade da água. Os teores de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn nos pontos controle (P1 e P7), apresentaram concentração abaixo do nível I proposto pela legislação 344/2004 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), enquanto os demais pontos apresentaram concentrações maiores e acima do nível I, evidenciando um enriquecimento dos metais nos rios conforme o gradiente de poluição antropogênica dos centros urbanos, do montante para jusante. Também foram encontradas concentrações de Cr acima do nível II proposto por esta legislação na foz do Carahá, sendo que este valor pode trazer efeitos adversos para biota. Os resultados sugerem que as concentrações de elementos tóxicos nos ambientes aquáticos estão fortemente associadas com o grau de poluição antropogênica dos centros urbanos.

Palavras chave: Aquífero guarani. Contaminação. Metais tóxicos.

1. INTRODUÇÃO

Metais tóxicos são resistentes à biodegradação e tem alto potencial de bioacumulação (WU et al., 2017). A contaminação de rios urbanos por tais elementos tóxicos está diretamente relacionada ao uso e ocupação do solo. O processo de urbanização sem o devido planejamento

em cidades brasileiras vem ocasionando contaminação dos sistemas aquáticos e provocando anomalias nos processos biológicos, físicos e químicos dos sistemas naturais (NASCIMENTO et al., 2015).

A utilização indiscriminada de fertilizantes e pesticidas, a mineração, a falta de saneamento básico, resíduos líquidos urbanos e industriais, partículas resultantes do desgaste pneus, resíduos provenientes de combustíveis, óleos e graxas, o lixo acumulado nas ruas são as principais fontes de contaminação do solo e dos corpos de água por metais tóxicos (AUGUSTO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2015, VOLPATO et al., 2017; MCBRIDE et al., 2014; UWIZEYIMANA et al., 2017; BRANDELERO et al., 2017). A preocupação com este tipo de contaminação está diretamente ligada à capacidade de retenção e mobilidade destes metais no solo, da possibilidade de atingir o lençol freático e serem adsorvidos pelas plantas, podendo atingir a cadeia alimentar humana através da ingestão de água ou hortaliças (AUGUSTO et al., 2014; LIMA, 2013; ZHU, 2011).

Metais como Cd, Cr, Cu, Pb e Zn são considerados potencialmente tóxicos, pois possuem baixa biodegradabilidade e tendem a se acumular em organismos vivos, afetando a qualidade do solo, da água e vem sendo associados a distúrbios e doenças na população quando ingeridos. Estes contaminantes vêm sendo utilizados para caracterizar e avaliar a contaminação em água e solos de áreas urbanas (NASCIMENTO et al., 2015; TRINDADE, 2010; LIMA, 2013; AUGUSTO et al., 2014; UWIZEYIMANA et al., 2017; TAHERVAND & JALALI, 2017).

Os rios são importantes vias para o transporte e transformação dos elementos tóxicos nos centros urbanos (WU et al., 2017). O sedimento depositado no leito dos rios e riachos absorve partículas orgânicas e inorgânicas por meio de fatores físicos e químicos, colocando essas partículas à disposição da biota e tornando a contaminação persistente (BORDON et al., 2011). Assim, a análise de metais em sedimentos é uma ferramenta ambiental para o monitoramento da qualidade dos ecossistemas aquáticos, pois estes podem acumular concentrações de metais tóxicos mais elevadas que na coluna da água.

Propriedades físico-químicas dos rios como potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido (OD) e temperatura são fatores que influenciam a mobilidade e consequentemente a potencialidade tóxica dos elementos metálicos, enquanto fatores como a precipitação, troca catiônica e a complexação com moléculas orgânicas são importantes mecanismos que regulam a disponibilidade destes elementos metálicos em ambientes aquáticos (LIMA, 2013; WU et al., 2017). Quando a concentração de uma substância na água, no ar ou no solo está acima do

valor legal definido, essa substância passa a ser tratada como um contaminante (HORTA et. al., 2015).

A área urbana de Lages, localizada em área de afloramento do aquífero guarani do planalto do estado de Santa Catarina, possui dois importantes rios (Carahá e Ponte Grande) que abastecem a sub-bacia hidrográfica do Rio Caveiras, os quais são influenciados por fontes de contaminação pontuais e não pontuais, associadas ao tipo de uso e ocupação do solo que contribuem para o aporte de metais tóxicos. Diante do exposto, o objetivo do estudo foi determinar a concentração de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, elementos tóxicos em águas superficiais e sedimentos de rios da bacia do rio Caveiras, localizado em área urbana na cidade de Lages.

2. METODOLOGIA

2.1. Área de estudo

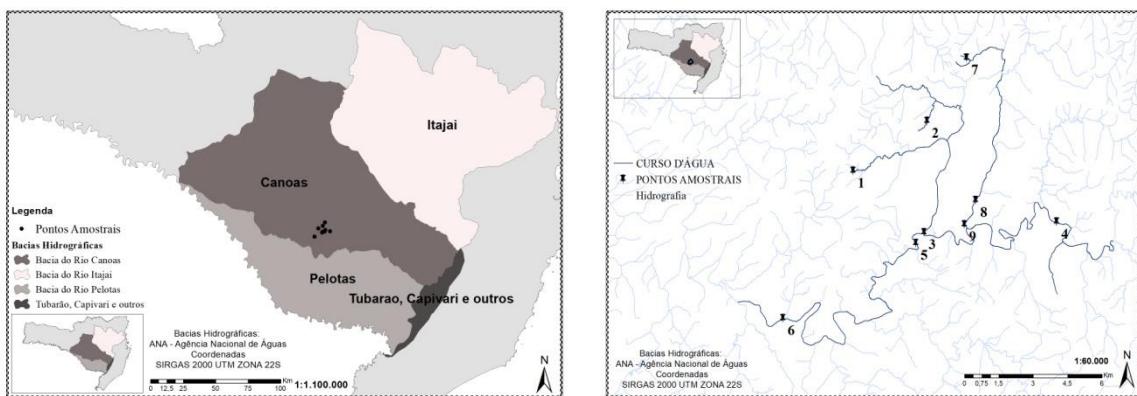
A bacia do rio Caveiras está localizada no Estado de Santa Catarina, com a nascente acima de 1.300 m, na região da serra geral. A região de estudo foia cidade Lages - SC (latitude: -27° 48' 58" S, longitude: -50° 19' 34" W, altitude: 916 m), que possui aproximadamente 158.000 habitantes, temperatura média anual de 16°C e a precipitação média anual de 1236,2 mm, bem distribuída ao longo do ano.

A cidade de Lages está situada no planalto serrano de Santa Catarina. Nesta região, especialmente nos municípios de Urubici, Painel, Lages, São José do Cerrito, Correia Pinto e Ponte Alta ocorrem áreas de afloramento e recarga direta do Aquífero Guarani, representando assim uma reserva estratégica para o abastecimento de água para o Estado de Santa Catarina. Scheibe e Hirata (2008), destacam a ocorrência de afloramentos dos arenitos da Formação Botucatu (Matriz do Aquífero Guarani) a oeste do município de Lages. Os autores também relatam a endentação do afloramento em Lages ocasionada pela sobre-elevação do Domo de Lages.

Neste estudo foram selecionados nove pontos amostrais situados na bacia do rio Caveiras (afluente do Rio Canoas), situados em áreas de abrangência do Aquífero Guarani. Destes, três pontos (P1, P2 e P3) foram amostrados no Rio Carahá, sendo respectivamente um ponto próximo a nascente (montante), um no trecho central e outro na foz (jusante). Da mesma forma, três pontos (P4, P5 e P6) foram amostrados no rio Caveiras, sendo um ponto à montante, um ponto após receber a contribuição do rio Carahá (centro) e outro à jusante da cidade de Lages. Os pontos (P7, P8 e P9) representam as amostras coletadas no rio Ponte Grande (montante,

centro e jusante). Destes, os pontos (P1 e P7) estão localizados em área de preservação permanente e foram utilizados como controle ambiental.

Figura 1 - Localização dos pontos amostrais (P1 a P9) situados em rios urbanos da cidade de Lages, SC.



Fonte: o autor, 2018

2.2.Amostragem e digestão dos metais nas amostras

As amostras de água e sedimento foram coletadas em período seco (sem registro de chuva no mínimo cinco dias que antecederam as coleta). Em cada ponto foi coletado 0,5L de água, em trechos de remanso, com auxílio de uma garrafa de polietileno contendo um mililitro de ácido nítrico (65%) para preservação da amostra. Também foram coletadas amostras de sedimento com o auxílio de uma draga de aço inox, na profundidade de 0-0,1m. Em cada rio, foram coletadas três amostras de sedimento distantes entre si cerca de 50 m, e estas foram acondicionadas em saco plástico. Após a coleta as amostras de água e sedimento foram transportadas ao laboratório em caixa térmica. Foram coletadas duas amostras em cada ponto, entre setembro e outubro de 2016, totalizando duas amostras por ponto, sendo cada uma analisada de forma individual.

Uma alíquota de 100 ml de água de cada amostra de água coletada, previamente homogeneizada, foi acidificada com $2\mu\text{L}$ de HNO_3 (65%). Após foram acondicionadas em recipientes de 100 ml e analisadas por absorção atômica.

As amostras de sedimento foram preparadas através da digestão Ácida em forno micro-ondas (Provecto Analítica/modelo DGT 100). Foram pesados 300 mg de amostra no bloco digestor e adicionou-se dois mL de HF, três mL de HNO_3 e dois mL de HCl. Após a adição dos reagentes, os blocos digestores foram fechados e colocá-los no micro-ondas (três blocos por vez), onde foi realizada a programação do equipamento conforme a Tabela 1. Ao término da digestão, já com as amostras frias, foram adicionados cinco mL de solução saturada de ácido

bórico em cada bloco. Na sequência, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 250 mL e avolumadas com água ultrapura. As amostras preparadas foram armazenadas em frascos de 250 mL e encaminhadas para análise por Absorção Atômica.

Tabela 1 - Programação de digestão em forno micro-ondas Provecto Analítica (DGT 100)

STEP	TEMPO	POTÊNCIA
1	5 minutos	180W
2	5 minutos	0W
3	5 minutos	340W
4	5 minutos	0W
5	6 minutos	250W

Fonte: o autor, 2018

2.3. Valores referência

A resolução nº 344/2004 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. Para efeito de classificação do material a ser dragado está estabelecido dois níveis de parâmetros orgânicos e inorgânicos. No nível 1 estão contidos os parâmetros com limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos a biota, já no nível 2 estão contidos os parâmetros com limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso a biota. Estes níveis foram utilizados como indicador de qualidade e parâmetro de comparação com as concentrações obtidas neste estudo.

Tabela 2 - Níveis de concentração (mg kg^{-1}) para água doce estabelecidos pela legislação nº344/2004 do CONAMA para os elementos avaliados neste estudo.

Elemento	Nível 1	Nível 2
Cd	0,6	3,5
Cr	37,3	90
Cu	35,7	197
Pb	35	91,3
Zn	123	315

Fonte: CONAMA, 2004

A resolução nº357/2005 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. De acordo com esta resolução ficam estabelecidas as seguintes classes de águas doces: classe especial destinada ao abastecimento público e a preservação de ambientes aquáticos, classe I destinadas ao abastecimento humano após o tratamento

simplificado, à proteção de comunidades aquáticas, à recreação de contato primário e a irrigação de hortaliças, classe II destinada ao abastecimento humano após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças, agricultura e pesca, a classe III destinada ao abastecimento humano após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de culturas arbóreas, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais, classe IV estão as águas destinadas a navegação e a harmonia paisagística (BRASIL, 2005). São estabelecidos diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos para o enquadramento dos corpos de água em uma das classes, na Tabela 3 são apresentadas as classes de água desta resolução com base nos parâmetros avaliados neste estudo, utilizando-os para comparação dos resultados obtidos.

Tabela 3 - Classes de água doce estabelecidas pela resolução nº357/2005 do CONAMA paraos parâmetros avaliados

Elemento	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV
Cd	0,001	0,001	0,01	>0,01
Cr	0,05	0,05	0,05	>0,05
Cu Dissolvido	0,009	0,009	0,013	>0,013
Pd	0,01	0,01	0,033	>0,033
Zn	0,18	0,18	5	>5

Valores para um possível enquadramento dos metais avaliados dentre as classes estabelecidas pela resolução nº357/05 CONAMA

Fonte: CONAMA, 2005

2.4. Determinação dos metais e análise estatística dos dados

Para execução das análises de Zinco foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com chama (Agilent, Modelo AA 200, com auto Sampler e SIP's - SampleIntroductionPump System). Para a realização das análises de Cd, Pb, Cu e Cr foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com forno de Grafite (Varian, Modelo SpectraAA Zeeman 220, com auto Sampler).

O limite de quantificação do método analítico (LQMA) foi determinado de acordo com a equação $LQMA = 10 \cdot sd$, onde sd é o desvio padrão da leitura de 10 amostras em branco. Após a determinação das absorbâncias pela equação, os valores obtidos foram convertidos para concentração através das curvas de calibração.

Utilizou-se a análise gráfica para avaliar a ocorrência de um gradiente de concentração dos metais nos pontos avaliados do montante para jusante. Para avaliar a distribuição da concentração de metais tóxicos entre as amostras de sedimento e de águas entre os pontos amostrados ao longo do gradiente de contaminação ambiental foi realizada utilizada a análise

de similaridade distância euclidiana, sendo a matriz representada por meio agrupamento por médias aritméticas não ponderadas (UPGMA –*Unweight ed Pair Group Method with Arithmetic Mean*). A significância estatística dos grupos formados foi testada por meio de testes de perfis de similaridade (SIMPROF). A análise de componentes principais (PCA) foi usada para testar a relação entre os pontos amostrados e os valores de metais tóxicos mensurados. Os valores de concentração de metais foram transformados através de log (x+) e as análises foram realizadas no Programa Primer-E (CLARKE & GORLEY, 2006).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para validação do método utilizou-se a amostra de referência NIST San Joaquin Soil SRM 2709 para sedimento e amostra de referência Padrão® 1640^a para elementos traço em água natural. Os teores dos metais avaliados no material certificado foram determinados em Espectrômetro de Absorção Atômica. Os resultados certificados e os obtidos são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Teores determinados e certificados dos elementos analisados para amostra referência Nist San Joaquin Soil SRM 2709a e LQMA – (mg kg⁻¹)

Metais	Resultado ± desvio padrão	Valores Certificados ± Desvio padrão	LQMA (mg kg ⁻¹)
Cd	0,37±0,02	0,38±0,01	0,1
Cr	114,32±3,82	130±4	1,5
Cu	32,59±0,92	34,6±0,7	2
Pb	16,78±1,42	18,9±0,5	3
Zn	95,17±0,61	106±3	3

Fonte: o autor, 2018

Tabela 5 - Teores determinados e certificados dos elementos analisados para amostra de referência Padrão® 1640^a - Elementos Traço em Água Natural.e LQMA – (µg L⁻¹)

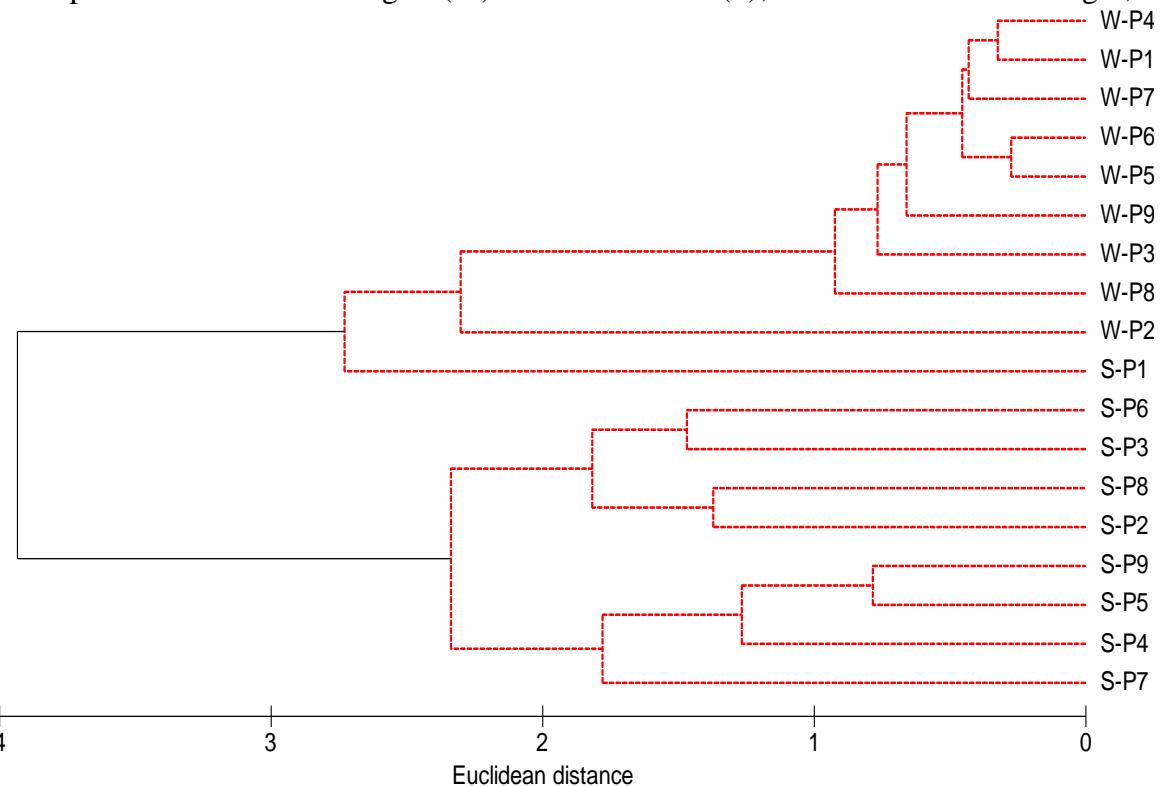
Metais	Resultado ± desvio padrão	Valores Certificados ± Desvio padrão	LQMA (µg L ⁻¹)
Cd	3,51±0,03	3,99±0,07	0,1
Cr	40,69±0,35	40,54±0,30	0,1
Cu	85,79±0,43	85,75±0,51	1,0
Pb	12,66±0,08	12,10±0,05	0,5
Zn	55,90±0,31	55,64±0,35	6,0

Fonte: o autor, 2018

Ao comparar a concentração de metais encontrada nas amostras de sedimento e água, a análise de similaridade com posterior agrupamento mostrou a formação de dois grupos

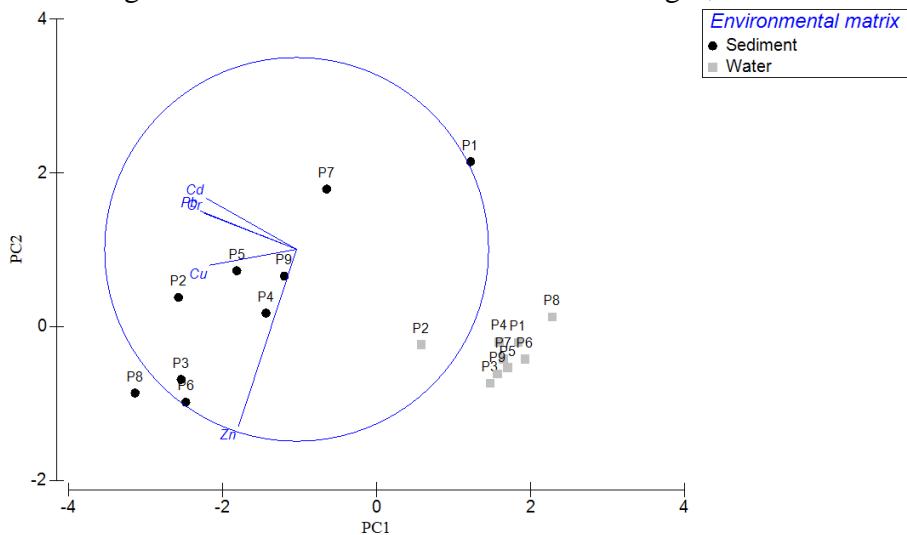
significativamente distintos, um formado pelas amostras da água e outro grupo pelas amostras dos sedimentos dos rios urbanos (Figura 1), indicando que as concentrações de metais pesados são distintas entre as matrizes ambientais dos sistemas aquáticos, com maior concentração no sedimento. Tais resultados foram confirmados pela análise de componentes principais (PCA). Os eixos I e II da PCA explicaram 89,6% da variação acumulada dos dados. O primeiro eixo explicou 74,5% da variabilidade dos dados e foi associado as maiores concentrações de Cd, Cr, Cu e Pb encontradas nos Pontos P2, P4, P5 e P9 do sedimento. Já o eixo 2 explicou 15,1% da variação dos dados e foi relacionado aos maiores valores de Zn dos Pontos P3, P6 e P8 do sedimento. Ou seja, maiores valores de concentração de metais pesados foram encontrados no sedimento, exceto nos pontos 1 e 7, enquanto baixos valores foram obtidos nas amostras de águas coletadas nos mesmos pontos amostrados (Figura 2).

Figura 2 - Análise de agrupamentos para os parâmetros Cd, Cr, Cr, Pb e Zn mensurados em novos pontos amostrados na água (W) e no sedimento (S), em rios urbanos de Lages, SC.



Fonte: o autor, 2018

Figura 3 - Análise de componentes principais para os parâmetros Cd, Cr, Cu, Pb e Zn nos nove pontos avaliados na água e no sedimento em rios urbanos de Lages, SC.



Fonte: o autor, 2018

3.1. Metais no Sedimento

Na Figura 4 são apresentadas as concentrações médias de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn nos pontos amostrados para o sedimento coletado nos rios urbanos de Lages. Obteve-se um gradiente de concentração crescente (nascente para foz) para Cr e Zn no rio Carahá e Pb no rio caveiras de montante para jusante de Lages. Os teores de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn nos pontos utilizados como controle P1(nascente Carahá) e P7 (nascente Ponte Grande), apresentaram concentração abaixo do nível I prevista pelo CONAMA e abaixo de todos os demais pontos amostrados, evidenciando um enriquecimento dos metais nos pontos, indicando um gradiente de contaminação de montante para jusante. Wu et al. 2017 ao investigar a distribuição espacial de elementos tóxicos nos sedimentos do Rio Qinhui, na China oriental, seguindo um gradiente de urbanização, evidenciou que pontos amostrados a jusante de centros urbanos apresentaram concentrações 1,9 vezes maiores que os locais a montante, em áreas rurais, indicando uma poluição mais severa em termos de metais tóxicos a jusante das cidades.

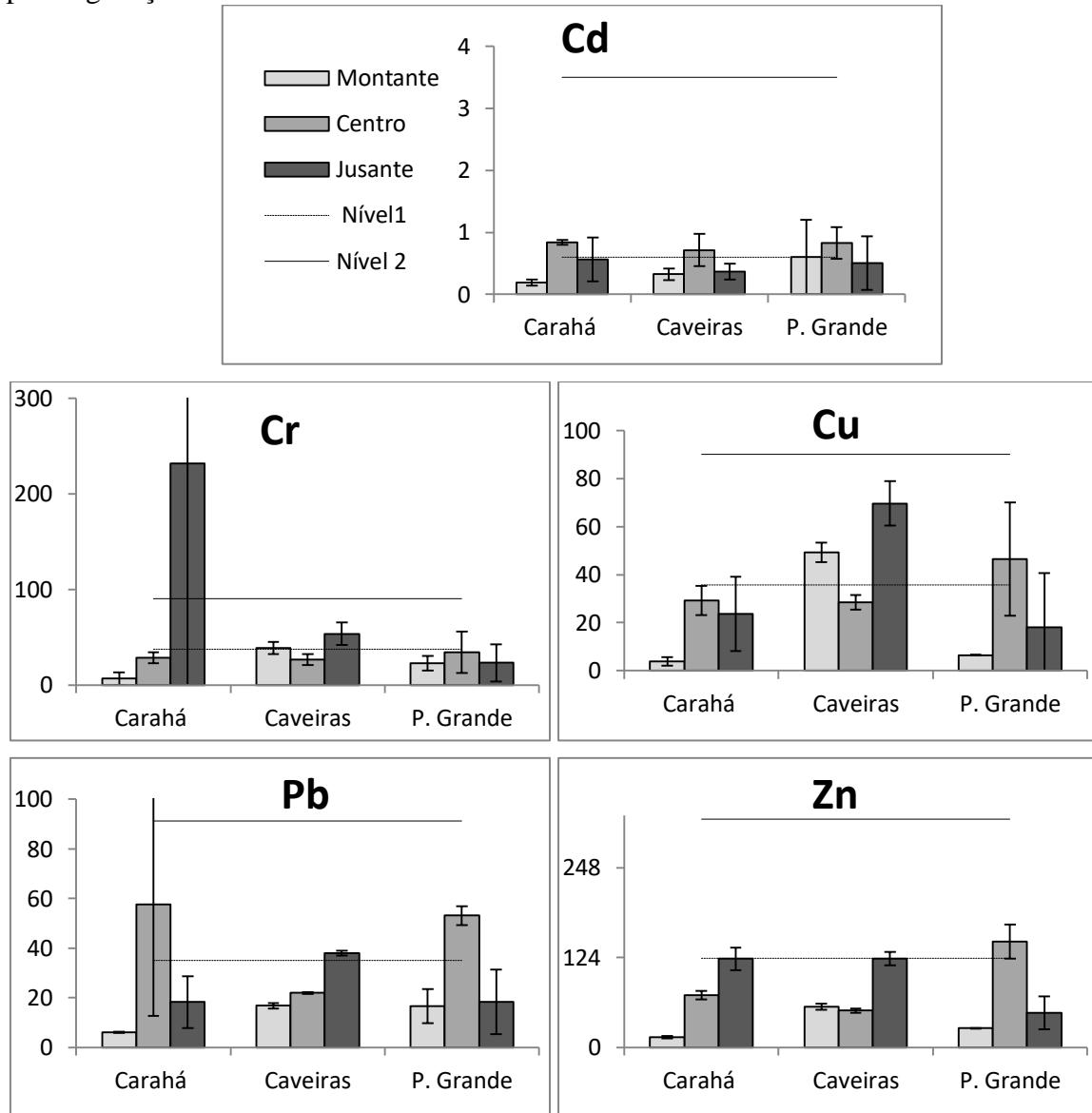
Foram registradas concentrações acima no nível I proposta pela legislação nº 344/2004 do CONAMA de Cd nos pontos no trecho central do rio Carahá, caveiras e ponte grande, de Cr na foz do rio Carahá e Caveiras, de Cu na montante e jusante do rio Caveiras e no centro do rio Ponte Grande, de Pb no centro do rio Carará, foz do Caveiras e centro do rio Ponte Grande e de Zn no centro do Rio Ponte grande. Também foram encontradas concentrações de Cr acima do nível II proposto por esta legislação na foz do Carahá, sendo que este valor encontrado pode trazer efeitos adversos para biota.

Os metais tóxicos são considerados fontes de degradação ambiental, uma vez que produzem alterações na qualidade da água e do solo (MAGRO et al., 2013). Os autores também relatam fontes de contaminação de cromo, na maioria das vezes provenientes de indústrias de aço e de ligas, indústria de cimento, galvanoplastia e curtumes, relatando que todas as formas de cromo podem ser tóxicas em grandes concentrações.

O Cr⁺⁶é cerca de cem vezes mais tóxico do que o Cr⁺², sendo que o Cr⁺³ é essencial no metabolismo humano. Na forma Cr⁺⁶este metal é tóxico e cancerígeno, sendo encontrado na forma de cromatos, dicromatos e ácido crômico, e a ingestão de pequenas quantidades destes elementos pode levar a morte (MAGRO et al., 2013).

Os valores encontrados de cromo na foz do rio Carahá apresentaram alto desvio padrão, podendo ser uma contaminação pontual ou com ocorrência frequente, portanto os autores sugerem uma avaliação minuciosa da concentração de cromo nesta micro-área e um estudo ecotoxicológico, pois as concentrações foram acima do nível II proposto pela legislação 344/2005 do CONAMA.

Figura 4 - Concentração média (mg kg^{-1}) de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn no sedimento para os pontos amostrados com seu respectivo desvio padrão e nível de probabilidade de efeito adverso a biota pela legislação nº 344/2004 do CONAMA.



Fonte: o autor, 2018

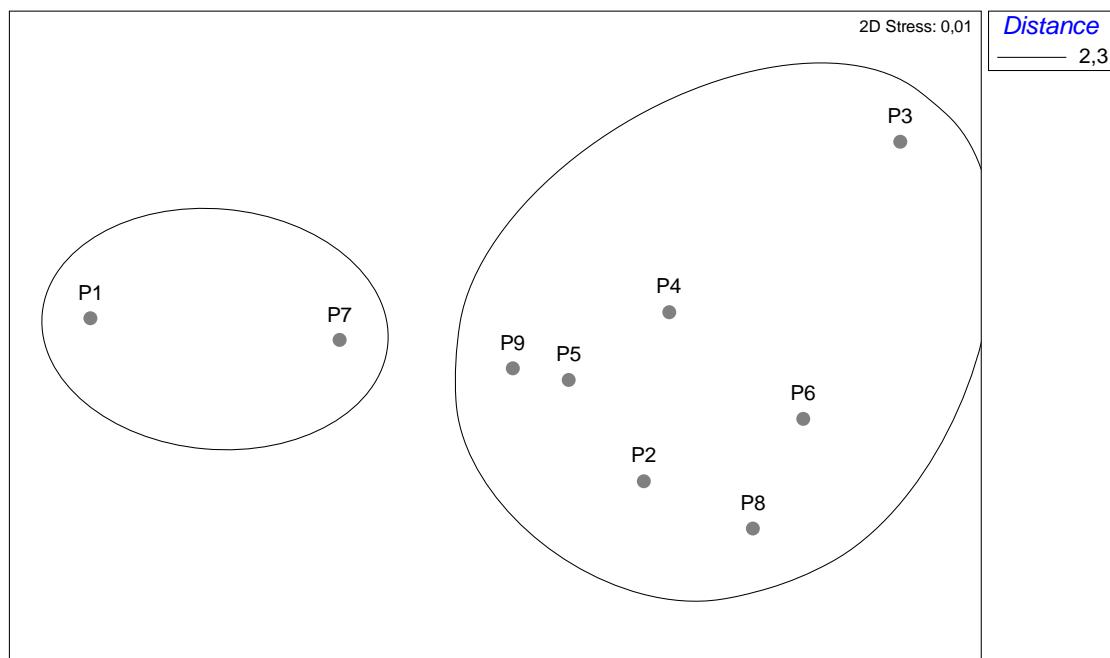
Hugen et. al. (2013) realizou um estudo sobre a concentração de Cu e Zn em grupo de 111 amostras em diferentes litologias do estado de Santa Catarina, chegando um teor médio de 29 mg kg^{-1} de Cu e 39 mg kg^{-1} de Zn. Os valores de cobre e zinco para os pontos controle (P1 e P7) foram menores que o teor médio encontrado pelos autores. Os pontos P4 (Montante Caveiras), P6 (Centro Caveiras) e P8 (Centro Ponte Grande) apresentaram teores de cobre e os pontos P2 (Centro Carahá), P3 (Jusante Carahá), P4 (Montante Caveiras), P5 (Centro Caveiras), P6 (Jusante Caveiras) e P8 (Centro Ponte Grande) apresentaram teores de zinco acima dos valores encontrados por Hugen et al. (2013).

Diretrizes ambientais estabelecidas pelo Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente determinaram um nível de efeito liminar (TEL) e um nível de efeito provável (PEL) à biota aquática, em (mg kg^{-1}), para cádmio ($\text{TEL}=0,7/\text{PEL}=4,2$), cromo ($\text{TEL}=52,3/\text{PEL}=160$), cobre ($\text{TEL}=18,7/\text{PEL}=108$), chumbo ($\text{TEL}=30,2/\text{PEL}=112$), zinco ($\text{TEL}=124/\text{PEL}=271$) e algumas substâncias orgânicas (CCME, 2001). Os valores estabelecidos no Canadá são muito semelhantes à prevista na legislação brasileira nº 344/2004 do CONAMA (Brasil 2004). Neste estudo, foram encontrados valores de Cd no trecho central dos três rios urbanos, de Cu no trecho central e na foz dos três rios, de Pb nos pontos P2 (centro Carahá), P6 (Jusante Caveiras) e P8 (centro Ponte Grande) e de Zn nos pontos P3 (Jusante Carahá), P6 (Jusante Caveiras) e P8 (centro Ponte Grande) acima do nível de efeito liminar estabelecido pelas diretrizes ambientais no Canadá. Somente os pontos controle (P1 e P7), situados nas nascentes do Rio Carahá e Ponte Grande, apresentaram valores bem abaixo dos valores TEL.

A análise de ordenação NMDS (Escalonamento multidimensional não-métrico - Figura 4) mostrou a formação de dois grupos distintos de amostras coletadas no sedimento de rios urbanos, um formado pelos pontos amostrais 1 e 7, situados nas nascentes e com menor impacto de atividades antropogênicas, e outro grupo formado pelos demais pontos amostrais, os quais apresentaram concentrações de metais similares entre si.

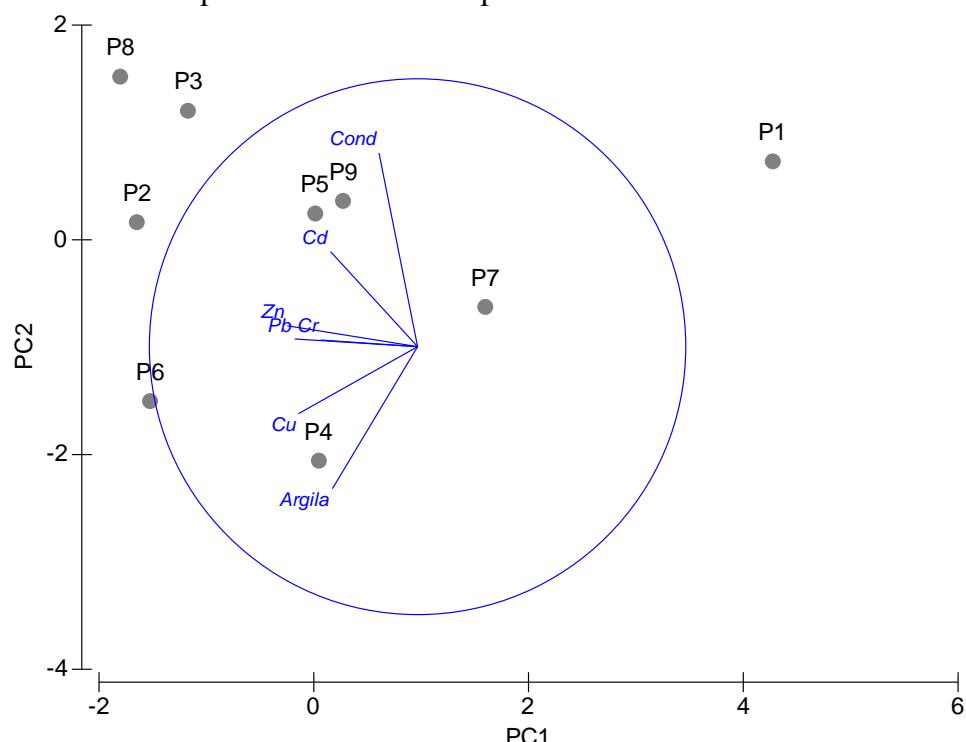
Os dois primeiros eixos da análise de componentes principais (Figura 5) explicaram 74,8% da variação dos dados ambientais mensurados. O primeiro eixo explicou 54,5% da variabilidade dos dados e foi associada às variáveis indicativas das concentrações de metais (Cd, Cu, Pb, Zn), separando as amostras coletadas nas nascentes (P1 e P7) que possuem menor contaminação dos demais pontos amostrais. O eixo 2 explicou 20,3% da variação dos dados, e foi associada com a condutividade elétrica e composição do sedimento (percentual de argila). Os pontos P4 e P6 apresentaram maiores proporção de argila e maior valor de condutividade elétrica no P9.

Figura 5 - Ordenação NMDS para os parâmetros Cd, Cr, Cu, Pb e Zn no sedimento dos pontos amostrados em rios urbanos da cidade de Lages, SC.



Fonte: o autor, 2018.

Figura 6 - Análise de componentes principais para os parâmetros Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, argila (%) e condutividade elétrica para o sedimento dos pontos amostrados.

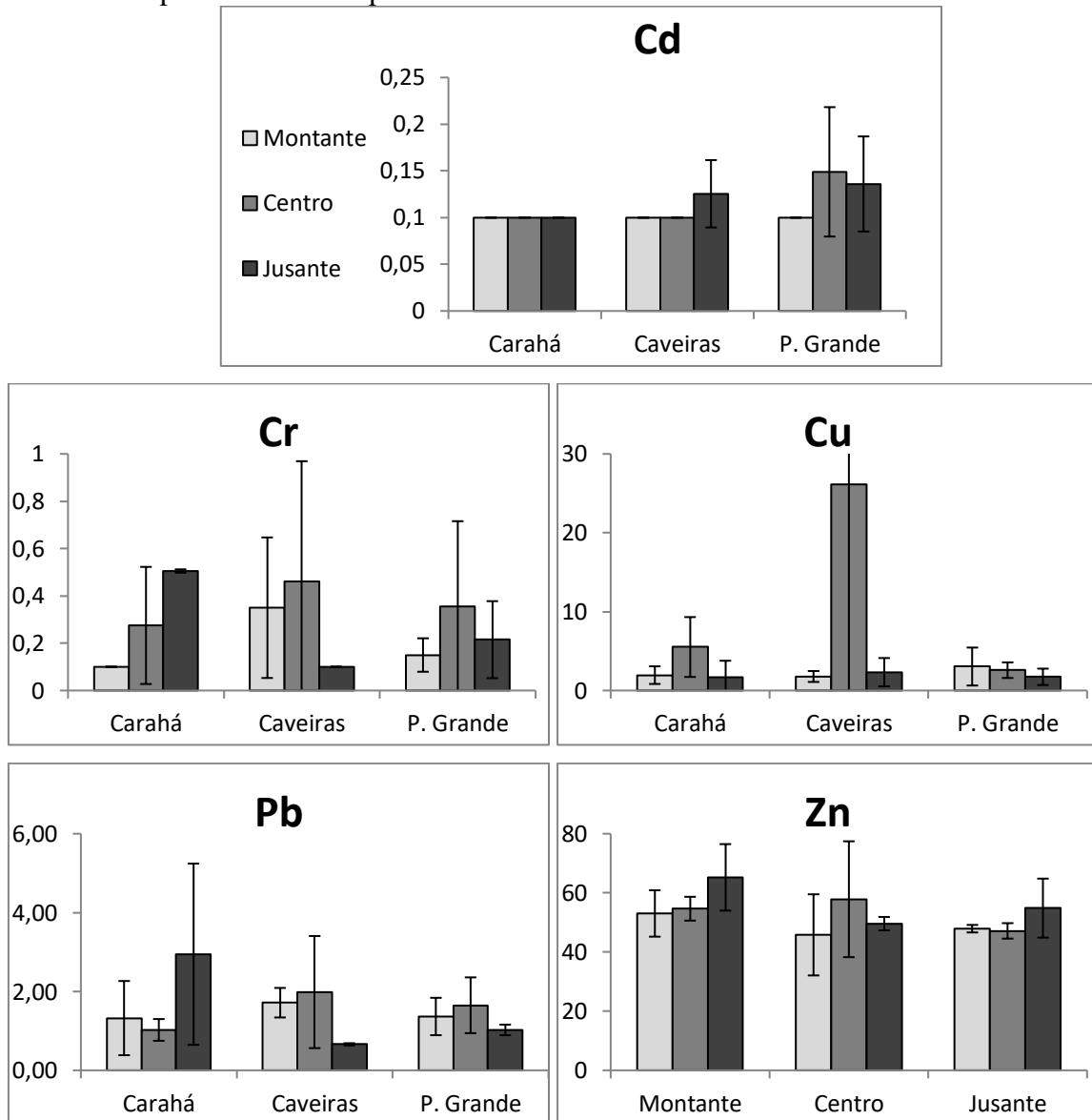


Fonte: o autor, 2018.

3.2. Metais na água

Nas amostras de água, as concentrações médias de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn enquadraramos rios como classe I para os parâmetros avaliados, conforme resolução nº 357 do CONAMA (Figura 6).

Figura 7 - Concentração média ($\mu\text{mg L}^{-1}$) de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn na água dos pontos amostrados com seus respectivos desvios padrão



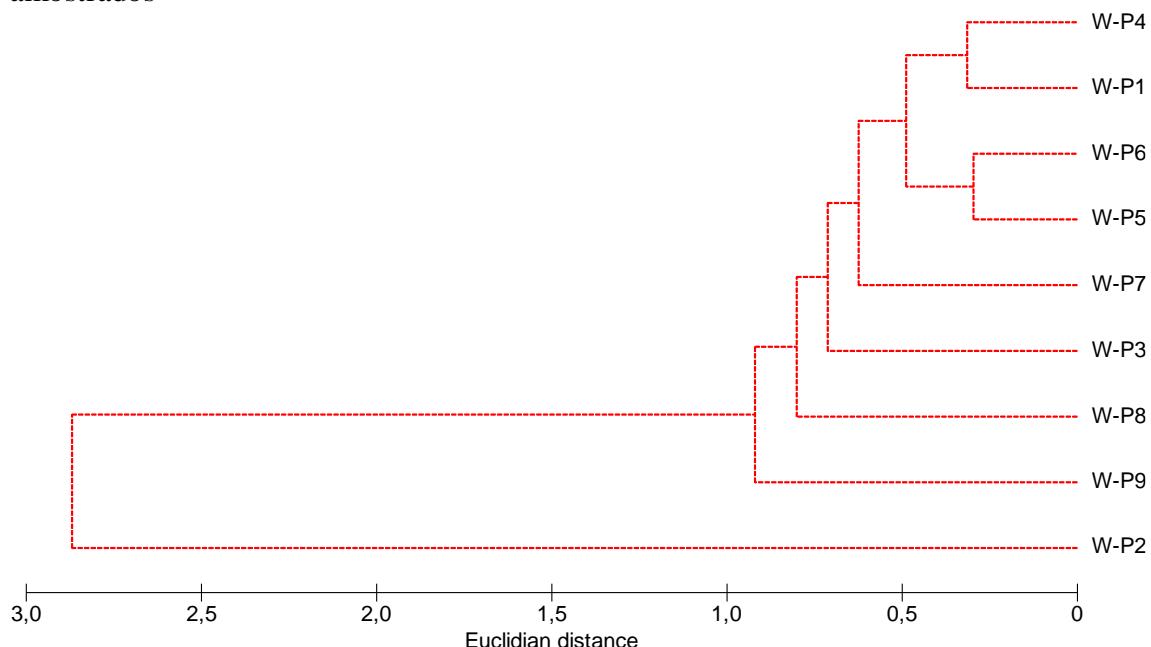
Fonte: o autor, 2018

Assim como no sedimento, ocorreu um incremento na concentração de cromo no rio Carahá da montante para jusante na água, porém a análise de similaridade com posterior agrupamento para os parâmetros avaliados na água (Figura 7), não mostrou diferenças significativas entre os pontos amostrados. No entanto com concentração abaixo da limiar

estabelecida na classe I da resolução nº 357 CONAMA, enquanto para o sedimento foi registrado uma concentração acima da liminar estabelecida pela Nível II da resolução nº 344 do CONAMA. Os sedimentos podem acumular concentrações de metais tóxicos mais elevados que na coluna da água, pois os grãos presentes no sedimento adsorvem substâncias orgânicas e inorgânicas por meio de fatores físicos e químicos, tornando a contaminação persistente (BORDON et al. 2011). Isso evidencia a importância do monitoramento do sedimento para avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos.

Esta constatação feita por Bordon et al. (2011), juntamente com os baixos valores de concentração encontrados na água neste trabalho, evidenciam que a análise de metais no sedimento é uma ferramenta de avaliação aquática mais precisa do que a avaliação de metais na água, pois os mesmos são acumulados no sedimento diminuindo sua mobilidade e os efeitos de diluição e transporte.

Figura 8 - Análise de agrupamentos para os parâmetros Cd, Cr, Cu, Pb e Zn na água dos pontos amostrados



Fonte: o autor, 2018

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo mostraram que a avaliação de metais tóxicos no sedimento, em período seco, é uma ferramenta de análise da qualidade da água com maior robustez e precisa que a que a análise de amostras de água, pois os mesmos são acumulados no sedimento diminuindo sua mobilidade e os efeitos de diluição e transporte. A análise de ordenação mostrou

a separação das amostras de sedimento em dois grupos, os pontos utilizados como controle (P1 e P7) e os pontos (P2, P3, P4, P5, P6, P8 e P9) que apresentaram maiores concentrações, indicando que as concentrações de tais metais se acumulam conforme o gradiente de contaminação das bacias hidrográficas (do montante para jusante). Foi encontrada concentração de Cr acima do nível II proposto pela legislação 344/2004 do CONAMA na foz do Carahá, sendo que este valor pode trazer efeitos adversos à biota, o que sugere futuros estudos ecotoxicológicos para concentração de cromo na foz do rio Carahá.

REFERÊNCIA

- AUGUSTO, A. S.; BERTOLI, A. C.; CANNATA, M. G.; CARVALHO, R.; BASTOS, A. R. R. Avaliação dos efeitos tóxicos de Cd e Pb na cultura da mostarda (*Brassicajuncea*). *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro, v. 19, p. 61-68, 2014.
- BRANDELERO, S. M.; MIQUELLUTI, D. J.; CAMPOS, M. L.; DORS, P. Monitoramento de água e sedimento no Rio Palmeiras, Bacia Hidrográfica do Tubarão (SC), Brasil. *Eng. Sanit. Ambient.*, v.22, n.1, pp.203-212. 2017.
- BORDON, I. C. A. C.; SARKIS, J. E. S.; GOBBATO, G. M.; HORTELLANI, M. A.; PEIXOTO, C. M. Metal concentration in sediments from the Santos estuarine system: a recent assessment. *J. Braz. Chem. Soc.* [online]. 2011, v.22, n.10, pp.1858-1865. ISSN 0103-5053.
- CCME – Canadian Council of Minister of the Environment. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.** 2001. Disponível em: <<https://www.pla.co.uk/Environment/Canadian-Sediment-Quality-Guidelines-for-the-Protection-of-Aquatic-Life>> acesso em ago.2017.
- CLARKE, K.R.; GORLEY, R.N. Primer v.6: User Manual/Tutorial. PRIMER-E, Plymouth, UK, 2006.
- CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Resolução 357, de 17 de Março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: Nov. 2017.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 344, de 35 de março de 2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>>. Acesso em: Nov. 2017.

HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T.F.A.; MCBRATNEY, A.B.; PALLASSER, R.; POZZA, L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma.** v. 241–242, p. 180–209, 2015.

HUGEN, C., MIQUELLUTI, D. J., CAMPOS, M. L., ALMEIDA, J. A. DE, FERREIRA, É. R. N. C.; POZZAN, M. Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina. **Rev. Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** v. 17, n. 6, pp. 622-628, 2013.

LIMA, D. P. **Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do rio Cassiporé, estado do Amapá, Amazônia, Brasil.** Dissertação (Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Biodiversidade Tropical como requisito para obtenção do título de Mestre em Biodiversidade Tropical). 2013.

MAGRO, D.; DEON, C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J.; COLLA, L. Biosorção passiva de cromo (vi) através da microalga Spirulina Platensis. **Quim. Nova.** v. 36, n. 8, p.1139-1145, 2013.

MCBRIDE, M. B., SHAYLER, H. A.; SPLIETHOFF, H. M.; MITCHELL, R.G., MARQUEZ-BRAVO, L.G., FERENZ, G.S.; RUSSELL-ANELLI, J. M.; CASEY, L.; BACHMAN, S. Concentrations of lead, cádmium and barium in urban garden-grown vegetables: The impact of soil variables. **Environmental Pollution.** v. 194, p. 254-261, July 2014.

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

SCHEIBE, L. F.; HIRATA, R. O contexto tectônico dos Sistemas Aquíferos Guarani e Serra Geral em Santa Catarina: uma revisão. In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas,

2008, Natal, RN. **Anais do XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.** Curitiba: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2008. v. único. p. 1-14. 2008.

SEKABIRA, K.; ORYEM ORIGA, H.; BASAMBA, T. A.; MUTUMBA, G.; KAKUDIDI, E. Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, 7 (3), 435-446, Summer 2010.

TAHERVAND, S.; MOHSEN JALALI, M. Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 181, p. 148–159. 2017.

TRINDADE, W. M. Concentração E Distribuição de Metais Pesados Em Sedimentos Do Rio São Francisco Entre Três Marias e Pirapora/MG: Fatores Naturais E Antrópicos. Dissertação (Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para obtenção do título de Mestre em Geologia). 2010.

UWIZEYIMANA, H.; WANG, M.; CHEN W.; KHAN K. The eco-toxic effects of pesticide and heavy metal mixture toward earth worms in soil. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. v. 55, p. 20–29, 2017.

VOLPATO, S. B.; MENEZES, C. T. B. de; SILVA, J. V. F. da. Recuperação ambiental de ecossistemas aquáticos em regiões estuarinas: estudos aplicados para o tratamento de sedimentos contaminados pela drenagem ácida de mina na Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga, Santa Catarina. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro , v. 22,n. 2,p. 313-316, abr. 2017.

WU, P.; YIN, A.; YANG, X.; ZHANG, H.; FAN, M.; GAO, C. Toxic elements in the stream sediments of an urbanized basin, Eastern China: urbanization greatly elevates their adverse biological effects. **Environ Monit Assess**. v. 189, n.4, p. 167, 2017.

ZHU, H.; YAN, B.; PAN, X.; YANG, Y.; WANG, L. Geochemical characteristics of heavy metals in riparian sediment pore water of Songhua River, Northeast China. **Chinese Geographical Science**, v. 21, n. 2, p. 195-203, 2011.

ANEXO 1 – Capítulo II - Matriz de Correlação de Pearson

	Co - F	Cr - F	Cu - F	Mn - F	Ni - F	Pb - F	Zn - F	Co - D	Cr - D	Cu - D	Mn - D	Ni - D	Pb - D	Zn - D
Co - F	1,00													
Cr - F	0,42*	1,00												
Cu - F	0,64**	0,76**	1,00											
Mn - F	0,85**	0,52**	0,67**	1,00										
Ni - F	0,81**	0,78**	0,94**	0,78**	1,00									
Pb - F	0,32ns	0,23ns	0,28ns	0,52**	0,26ns	1,00								
Zn - F	0,62**	0,31ns	0,47**	0,76**	0,53**	0,59**	1,00							
Co - D	0,62**	0,52**	0,55**	0,56**	0,63**	0,26ns	0,53**	1,00						
Cr - D	0,31ns	0,90**	0,82**	0,40*	0,74**	0,31ns	0,29ns	0,47**	1,00					
Cu - D	0,54**	0,76**	0,83**	0,56**	0,80**	0,26ns	0,43*	0,85**	0,80**	1,00				
Mn - D	0,54**	0,52**	0,58**	0,52**	0,62**	0,17ns	0,41*	0,86**	0,47**	0,82**	1,00			
Ni - D	0,47**	0,81**	0,88**	0,50**	0,83**	0,20ns	0,31ns	0,72**	0,87**	0,97**	0,73**	1,00		
Pb - D	0,59**	0,44*	0,37*	0,65**	0,45*	0,52**	0,62**	0,69**	0,33ns	0,54**	0,65**	0,38*	1,00	
Zn - D	0,08ns	-0,06ns	-0,02ns	-0,01ns	0,02ns	-0,15ns	-0,04ns	0,10ns	-0,09ns	0,03ns	0,50**	0,00ns	0,24ns	1,00

D – Dentro da Horta / F – Fora da Horta

Aplicou-se o teste t para as correlações ao nível de 5 e 1% de significância.

* Teste significativo ao nível de 1% significância;

** Teste significativo ao nível de 1% significância;

ns – Teste não significativo aos níveis de 5 e 1% de significância.

Fonte: o autor, 2017