

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**CARACTERIZAÇÃO DE SEDIMENTO EM ÁREAS RURAIS E URBANAS DO MUNICÍPIO DE
TOLEDO PR**

CARLOS ROBERTO JUCHEN

Cascavel – Paraná – Brasil

CARLOS ROBERTO JUCHEN

CARACTERIZAÇÃO DE SEDIMENTO EM ÁREAS RURAIS E URBANAS DO MUNICÍPIO DE
TOLEDO PR

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus Cascavel*.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Antônio Vilas Boas

Cascavel – Paraná – Brasil

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

J91c

Juchen, Carlos Roberto

Caracterização de sedimento em áreas rurais e urbanas do município de Toledo PR/Carlos Roberto Juchen — Cascavel, 2014.
118p.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Antônio Vilas Boas

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Programa de Pós-graduação Strictu Sensu em Engenharia Agrícola

1. Hidrossedimentologia. 2. Metais em ambientes urbanos. 3. Poluição difusa. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 21.ed.551.3
631.45

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Beijo – CRB 9ª/965

CARLOS ROBERTO JUCHEN

"Caracterização de sedimento em áreas rurais e urbanas do município de Toledo - PR"

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação "*Stricto Sensu*" em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

Orientador: 
Prof. Dr. Marcio Antonio Vilas Boas
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste


Prof. Dr. Cristiano Poletto
Instituto de Pesquisas Hidráulicas, UFRGS


Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch
Diretoria de Graduação, UTFPR


Prof. Dr. Eloy Lemos de Mello
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste


Prof. Dra. Maria Herminia Ferreira Tavares
Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Unioeste

Cascavel, 26 de setembro de 2014.

BIOGRAFIA RESUMIDA

Carlos Roberto Juchen, brasileiro, nascido aos 11 de Junho de 1961 em Peabirú-PR. Concluiu no ano de 1986 sua graduação em Química nos graus de Bacharelado e Licenciatura na Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Realizou pós-graduação “*lato sensu*” em Educação (1993) no Instituto Educacional de Assis - SP e, “*stricto sensu*” nos níveis de mestrado (2000) e doutorado (2014) no programa de pós-graduação da Engenharia Agrícola na área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *campus* de Cascavel. Foi professor concursado na Secretaria de Educação do Paraná (1982 – 1992) e atualmente possui dedicação exclusiva na Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Nos setores administrativos da UTFPR, foi Coordenador do Curso de Tecnologia Ambiental no período de 2002 a 2004, Diretor das Relações Empresariais e Comunitárias no período de 2004 a 2006 e Diretor Geral do *campus* Toledo-PR no período de 2006 a 2013.

*“Hoje me sinto mais forte
Mais feliz, quem sabe
Só levo a certeza de que muito pouco eu sei
Ou nada sei”
“Cada um de nós compõe a sua história
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz
E ser feliz”*

Almir Satre

*Dedico esta,
assim como todas as
demais conquistas da minha vida
a minha esposa Sandra
e a meus filhos Rodrigo, Patrícia e Guilherme.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pela sua sabedoria de me conduzir em seus braços nos momentos de dificuldades nesta caminhada de doutoramento.

Deixo aqui registrado meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas e instituições, cujos apoios foram fundamentais para a realização deste trabalho:

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná por intermédio do Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de crescimento pessoal e desenvolvimento profissional efetivado pela realização dos Cursos de Mestrado e deste Doutorado;

Ao Professor Márcio Antônio Vilas Boas, em especial pelo respeito, dedicação e por oportunizar projetos deste âmbito. Também obrigado pela valiosa orientação, conselhos e apoio durante todo o período da pesquisa de nossa convivência acadêmica;

Ao Professor Cristiano Poletto, meu reconhecimento e minha gratidão pelo incentivo e aprendizado na área de Hidrossedimentologia;

Aos Professores do RHESA, pela dedicação do ensinar, profissionalismo e a vontade de fazer sempre bem feito, colaborando significativamente na construção de todo conhecimento necessário para elaboração deste trabalho científico;

Aos professores: Dra. Silvia Renata Machado Coelho, Dr. Eloy Lemos de Mello, Dr. Adelmo Lowe Pletsch, Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares, pelas ricas contribuições realizadas durante o exame de qualificação, e da mesma forma agradeço a gentileza e a disponibilidade de terem aceitado compor a banca de defesa;

Fundamentalmente agradeço aos Diretores do Laboratório ALLABOR, localizado em Toledo PR, pela disponibilidade em realizar gratuitamente todas as análises de elementos-traço por ICP-OES, gesto concreto que possibilitou a realização deste trabalho;

A minha família, pelo apoio e incentivo em todos os momentos, a presença de vocês em minha vida é uma dádiva divina;

E vivenciando um espírito coletivo, agradeço a todos os colegas do curso de Pós-graduação em Engenharia Agrícola pela demonstração do entusiasmo do aprender e pelas contribuições que refletiram em ajudas incondicionais em vários momentos deste doutoramento;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro a este projeto de pesquisa.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho.

CARACTERIZAÇÃO DE SEDIMENTO EM ÁREAS RURAIS E URBANAS DO MUNICÍPIO DE TOLEDO-PR

RESUMO: Este estudo teve como objetivo determinar a concentração de elementos-traço adsorvidos pelos sedimentos nas áreas impermeabilizadas do perímetro urbano e também dos sedimentos que se depositam nos leitos dos principais rios que realizam a drenagem do município de Toledo-PR. Para os estudos de enriquecimento dos sedimentos por elementos-traço, houve inicialmente a necessidade de que se conhecessem os níveis basais desses elementos no local de estudo. Portanto, e conforme as orientações científicas para este procedimento, este estudo optou por amostras de solo retiradas de áreas denominadas de reserva legal, situadas em propriedades rurais próximas do município, uma vez que estas áreas atendem aos requisitos de preservação das características naturais do solo da região. Para amostragens de sedimentos, foram selecionados cinco locais situados em ruas de alto tráfego de automóveis do município e também cinco locais nos principais rios que recebem os sedimentos carreados da área urbana por processos naturais e antrópicos. Nos rios, além das coletas mensais de sedimentos, realizadas entre abril de 2012 e março de 2013, foi realizado quinzenalmente o monitoramento dos principais parâmetros físicos da água (pH, oxigênio dissolvido, potencial de oxido redução, condutividade, sólidos totais dissolvidos, temperatura e turbidez) a fim de verificar como essas condições podem interferir na concentração dos elementos-traço adsorvidos pelos sedimentos que são depositados nesses locais. As técnicas analíticas utilizadas foram as de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), carbono orgânico total (COT), granulometria a laser e mineralogia por difração. O *background* apresentou a seguinte concentração: Fe (105,956), Al (102,372), Mg (2.303,2), Mn (916,4), Na (493,1), Cu (212,3), Zn (82,14), Ba (62,51), Cr (52,4), Ni (30,36), Pb (17,46), Sb (4,58) e Cd (0,69) em mg Kg⁻¹. A análise estatística de componentes principais se resumiu em apenas três componentes que explicaram 96% da variabilidade dos resultados do *background*, mostrando assim que as reservas legais não possuem qualquer fonte de contaminação geogênica ou antropogênica. Os sedimentos foram classificados com granulometria média superior a 0,09 mm. A fração argila foi determinada entre 2 a 6% em média da massa total das amostras dos sedimentos. As presenças mineralógicas no ambiente urbano e aquático foram equivalentes; apresentaram a seguinte série sequencial decrescente dos seguintes minerais: quartzo > hematita > andesito > caulinita. Comparados aos níveis do *background* determinado anteriormente, os sedimentos de ruas e de rios foram enriquecidos por elementos-traço nas seguintes proporções percentuais respectivas: Ba (45,4 - 39,3%), Cu (48,6 - 44,3%), Cr (37,2 - 56,3%), Mn (81,6 - 0%), Ni (0 - 18,6%), Pb (40 - 0%), Zn (283,7 - 140,2%), Mg (34,3 - 18,4%) e Na (250,2 - 295%) e os percentuais de COT apresentaram distribuição média de 1% em todos os locais de amostragens analisados. Os maiores índices de geoacumulação foram atingidos nos locais de amostragens onde ocorreu grande enriquecimento pelo elemento-traço Zn e segundo os principais *guidelines*, os valores máximos obtidos pelos elementos-traço Cd, Cr, Cu, Ni e Zn são capazes de produzir efeitos adversos nesta bacia hidrográfica. Por fim, a metodologia de monitoramento que utiliza gráficos de controle, associados aos escores das componentes principais, permitiu demonstrar que dentre os parâmetros físico-químicos monitorados, a condutividade elétrica foi retida em todas as primeiras componentes dos rios analisados. Portanto, foi o parâmetro que apresentou maiores correlações que interferem nos processos de adsorção e dessorção de elementos-traços dos sedimentos para o meio hídrico. Concluiu-se que as contribuições antropogênicas rurais e urbanas são responsáveis pelo enriquecimento dos sedimentos por elementos-traço nesta área de estudo e também que os dados científicos obtidos são importantes para futuros processos de gestão ambiental deste município.

Palavras-Chave: hidrossedimentologia, metais em ambientes urbanos, poluição difusa.

SEDIMENT CHARACTERIZATION IN RURAL AND URBAN AREAS OF TOLEDO CITY, PARANÁ

ABSTRACT: The present study aims to determine trace elements concentration, adsorbed by sediments in waterproofed areas of the city limits as well as sediments that are deposited in the main rivers beds, which are responsible to perform drainage in Toledo city, Paraná. In order to study the sediment enrichment by trace elements, initially, there was some need to know the basal contents of these elements at the researched site. Therefore, and according to the scientific guidelines for this procedure, the chosen soil samples were taken from legal reserve areas located in the nearby rural farms, since these areas meet the requirements of preserving the natural characteristics of the soil in this region. Thus, five (5) sites were selected for sampling sediments on the streets as well as five (5) sites from the main rivers that have received sediments carried from the urban area by natural and anthropogenic processes. There were monthly collections in the studied rivers from April 2012 to March 2013 as well as fortnightly monitoring concerning the main physical parameters of river water (pH, dissolved oxygen, oxide reduction potential, conductivity, total dissolved solids, temperature and turbidity) in order to determine how these conditions can interfere on trace elements adsorbed by sediments deposited in the water environment. The applied analytical techniques were inductively coupled argon plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-OES), total organic carbon (COT), laser granulometry and mineralogy by diffraction. The background showed the following concentrations: Fe (105,956), Al (102,372) Mg (2,303.2), Mn (916.4), Na (493.1), Cu (212.3), Zn (82.14), Ba (62.51), Cr (52.4), Ni (30.36), Pb (17.46), Sb (4.58) and Cd (0.69) in mg kg⁻¹. The statistical analysis of the main components is summarized in three components that explained 96% variability of the background results, thus, it shows that there is no source of geogenic or anthropogenic contamination on the legal reserves. The sediments were classified as having an average particle size greater than 0.09 mm. The average clay fraction varied from 2 to 6% of the total mass of sediment samples. Mineralogical presences in the urban and aquatic environments were equivalent; they presented the following decreasing sequence number of the following minerals: quartz> hematite> andesite> kaolinite. They were compared to the background levels previously determined, the sediments of streets and rivers were enriched by trace elements in the following percentage rates: Ba (45.4 to 39.3%), Cu (48.6 to 44.3%), Cr (37.2 to 56.3%), Mn (81.6 - 0%), Ni (0 - 18.6%), Pb (40 - 0%), Zn (283.7 to 140.2 %), Mg (34.3 to 18.4%) and Na (250.2 to 295%), while TOC percentages showed an average distribution of 1% in all sites where samples were analyzed. The highest geo-accumulation rates were obtained where there was great enrichment by Zn as a trace element and according to the main guidelines, the maximum values obtained by trace elements such as Cd, Cr, Cu, Ni and Zn can produce adverse effects in this watershed. Finally, the monitoring methodology using control charts associated with the scores of the main components has demonstrated that among the monitored physicochemical parameters, electrical conductivity was retained in all the first components of the analyzed rivers. Thus, this parameter showed the highest correlations that interfere in the processes of adsorption and desorption of trace elements from sediments to water environment. At last, it was concluded that rural and urban anthropogenic contributions are responsible for the enrichment of sediments by trace elements in this area of study and also that scientific data are important for future environmental management processes of this municipality.

Keywords: hydrosedimentology, metals in urban environments, diffuse pollution.

SUMÁRIO

Artigo 1 - UTILIZAÇÃO DE ÁREAS DE RESERVA LEGAL COMO <i>BACKGROUND</i> GEOQUÍMICO EM ESTUDOS HIDROSEDIMENTOLÓGICOS - Revista Brasileira de Ciência do Solo – Qualis CAPES B1	13
Artigo 2 - <i>BACKGROUND</i> GEOQUÍMICO PARA GERENCIAMENTO DE BACIA HIDROGRÁFICA OBTIDO EM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO - Journal of Food, Agriculture & Environment – Qualis CAPES B1	30
Artigo 3 - CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DA REGIÃO URBANA DO MUNICÍPIO DE TOLEDO PR	42
Artigo 4 - ENRIQUECIMENTO DE SEDIMENTOS POR ELEMENTOS-TRAÇO NA ÁREA URBANA DO MUNICÍPIO DE TOLEDO PR.....	61
Artigo 5 – AÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA SOBRE A SORÇÃO E DESORÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO PRESENTES NOS SEDIMENTOS DE RIOS	82

APÊNDICES

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Reserva legal nº 5, próxima ao perímetro urbano do município de Toledo-PR. . 103
- Figura 2 - Resultados dos procedimentos de abertura das amostras de solo. 103
- Figura 3 - Indicação de ruas, rios e localização das cinco reservas legais situadas logo após o perímetro urbano do município de Toledo-PR..... 104
- Figura 4 - Coletores tipo “piston-core” desenvolvidos para amostragens de sedimentos (a e b) quarteador tipo Jones (c) e moinho cilíndrico (d)..... 105
- Figura 5 - Preparação de lâminas para análises mineralógicas (a) e os equipamentos: difratômetro marca EMPYREAN (b), granulômetro a laser (c) e moinho excêntrico de vibração (d). 106
- Figura 6 - Coleta dos parâmetros físico-químicos (a) e de sedimentos de ruas (b e d) e de rios (c) no município de Toledo-PR..... 107
- Figura 7 - Desagregação de sedimentos em almoxarife de ágata (a), materiais de peneiração e secagem (b e c) e equipamento de TOC (d). 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Jacutinga do município de Toledo-PR.....	109
Tabela 2 - Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Panambi do município de Toledo PR.	110
Tabela 3 Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Marreco do município de Toledo-PR.....	111
Tabela 4 Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Barro Preto do município de Toledo PR.	112
Tabela 5 Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Toledo do município de Toledo-PR.	113
Tabela 6 Resultados normalizados das concentrações em mg kg^{-1} dos elementos-traço analisados nas amostras de solo das reservas legal.	114
Tabela 7 Resultados em mg kg^{-1} dos elementos-traço obtidos pelas análises das amostras de sedimentos dos rios durante o ciclo hidrológico 2013/2014 do município de Toledo-PR....	115
Tabela 8 Resultados em mg kg^{-1} dos elementos-traço obtidos pelas análises das amostras de sedimentos das ruas durante o ciclo hidrológico 2013/2014 do município de Toledo-PR...	116
Tabela 9 Resultados médios das concentrações em mg kg^{-1} e $\log(x+1)$ dos elementos-traço analisados nas amostras de solo das reservas legal.	117
Tabela 10 Resultados percentuais obtidos pelas análises granulométricas de amostras de sedimentos de ruas e de rios do município de Toledo-PR.	118

Artigo 1 - UTILIZAÇÃO DE ÁREAS DE RESERVA LEGAL COMO *BACKGROUND* GEOQUÍMICO EM ESTUDOS HIDROSEDIMENTOLÓGICOS¹ - Revista Brasileira de Ciência do Solo – Qualis CAPES B1

¹ Em edição: JUCHEN, C. R.; VILAS BOAS, M. A.; POLETO, C.; MACEDO M. Use of legal reserve areas as geochemical background in hydrosedimentology studies. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v. 38: xxxx-xxxx, 2014.

UTILIZAÇÃO DE ÁREAS DE RESERVA LEGAL COMO *BACKGROUND* GEOQUÍMICO EM ESTUDOS HIDROSEDIMENTOLÓGICOS

RESUMO

É imprescindível que se tenha o levantamento dos teores de elementos-traço do local de pesquisa em estudos de hidrossedimentologia, uma vez que este *background* pode ser utilizado para avaliar o enriquecimento dos sedimentos por tais elementos. Tal enriquecimento pode estar relacionado ao processo natural de sua formação geológica ou pelas ações antropogênicas; porém, neste último caso, são utilizadas as *guidelines* que apresentam concentrações em que os elementos-traço causam efeitos de ecotoxicidade no ambiente. Assim, este estudo utilizou áreas denominadas de reserva legal para formação do *background* do município de Toledo-PR, uma vez que as áreas mantêm sobre seus solos florestas naturais que asseguram condições de nenhuma ou mínima interferência antrópica. Os resultados da espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio acoplado indutivamente demonstraram que as reservas legais possuem teores de elementos-traço inferiores aos demais referenciais teóricos pesquisados. Todavia, estão em concentrações equivalentes aos níveis de segurança dos recomendados pelos *guidelines* internacionais consultadas. Conclui-se que os valores determinados são fundamentais para recomendar este *background* como base de dados científicos para pesquisas da área de hidrossedimentologia deste local e também como forma de gerenciamento ambiental da bacia hidrográfica deste município.

Palavras-chave: Teores naturais de metal pesado, áreas de preservação, qualidade ambiental para solos.

USE OF LEGAL RESERVE AREAS AS GEOCHEMICAL BACKGROUND IN HYDROSEDIMENTOLOGY STUDIES

SUMMARY

It is essential a survey of trace elements concentrations from the studied site in hydrosedimentology studies, since this background can be used to assess sediment enrichment by these elements. This enrichment may be related to the natural process of its geological formation or by anthropogenic activities. Nevertheless, in this case, the applied guidelines that show concentrations in which trace elements cause ecotoxicity effects to the environment. Thus, this study used areas named as legal reserve for the background of Toledo city in Paraná, as these areas keep natural forests on their soils, which provide conditions of none or minimal human interference. The results of inductively coupled argon plasma-atomic emission spectroscopy showed that the legal reserves have lower contents of trace elements when compared to the other theoretical surveyed references. Yet, there are equivalent concentrations to the safety recommended contents by the studied international guidelines. It can be concluded that the obtained answers are fundamental to recommend this background as scientific database to research this hydrosedimentology area from this site as well as an environmental management decision making of the watershed in this municipality.

Index terms: Natural Contents of heavy metal, preservation areas, soils environmental quality.

INTRODUCTION

Human activities may contribute direct and significantly to the environmental contamination due to trace elements (TEs), whereas their high concentrations in soil may interfere on the environment, as they have changed yield, biodiversity and sustainability of ecosystems as well as caused risks to human beings and animals (KEDE et al., 2008). The potential impairment ability of those elements worsens when they are absorbed by plants and soil maximum retention capacity exceeds; hence, such elements are easily leachable, with a consequent groundwater discharge (PANDOLFO et al., 2008).

In Brazil, a set of guideline values on environmental quality for soils are constituted by the resolution 420/2009 of National Council on Environment (CONAMA) and a 195/2005-E normative decision from the Environmental Protection Agency in São Paulo (CETESB). They have established some Reference Quality Values (RQV), Prevention Values (PV) and Investigation Values (IV). Thus, the RQV for each of the TEs is based on soil analyses under natural conditions (without or with minimal human interference), while PV and IV are determined in assessments and analyses of environmental risk (CONAMA, 2009).

According to Galuszka (2007), one of the most important issues in recent environmental studies concerns about the establishment of geochemical background values for organic elements and compounds in biotic and abiotic systems. According to the author, the relationship among natural changes and those caused by anthropic actions on chemical species is an issue that involves important implications in geology, biology and toxicology and other scientific fields. This fact is especially important when a geochemical analysis of toxic elements concentrations is required.

Thus, *background* is defined as a theoretical natural concentration of a substance or element in a sample, considering temporal and spatial variables in the area under investigation (GALUSZKA, 2006). Also, the *International Organisation for Standardisation* (ISO, 2005) recommends that the environmental background of a substance or metal in soil is defined as a parameter of frequency distribution of levels that are usually found, i.e., natural contents of such elements in soil (ZHAO et al., 2007).

Due to the lack of specific regional backgrounds that can support researches on hydrosedimentology, this study sets a background for eutroferric red latosol with the use of soil samples with preserved characteristics of geological formation, and, consequently, keeps their levels of trace elements, as they are placed in legal reserves of rural properties in Toledo city, Paraná.

MATERIAL AND METHODS

The location of Toledo city in western Paraná and the five legal reserves surrounding the city limits are shown on Figure (1 a/b), which are characterized on Table 1.

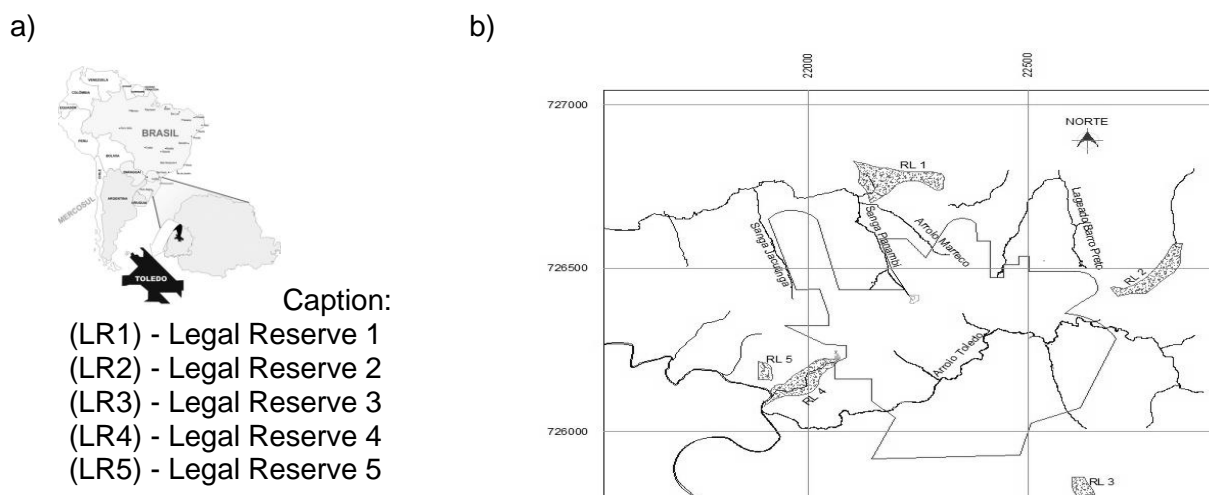


Figure 1. Geographical location of the studied area (a) South America - Brazil - Paraná - PR Toledo (b) urban perimeter and location of legal reserves

The studied soil is classified as eutroferic red latosol with low silt/clay ratio and absolute or virtual absence of easily weatherproofed primary minerals (EMBRAPA, 2013). In each of the five legal reserves, soil samples were randomly extracted with a stainless steel shovel at 0-20 cm depth. One of the three samplings was carried out during the rainy season in order to eliminate any hydrodynamic influence on TEs concentrations.

Table 1. Sampling description (geochemical backgrounds) in Toledo-PR city

Sites	Geographic coordinates	Locations	LR Characteristics	Altitude (m)
LR1	S 24° 40' 48" - W 53° 45' 21"	Northern region		585
LR2	S 24° 42' 35" - W 53° 41' 23"	Northeast	Vegetation of subtropical broadleaf forest, with	578
LR3	S 24° 46' 10" - W 53° 42' 16"	Southern region	predominant species of peroba tree, cedar, cabriúva, bay leaf,	580
LR4	S 24° 44' 49" - W 53° 45' 59"	Southwest region	stick-d'alho, ipê, ivory and others.	492
LR5	S 24° 43' 59" - W 53° 46' 10"	East region		571

Samples were dried by air circulation in an oven at 45 °C at the laboratory and, after cooling, they were disaggregated in agate mortar and sieved in Teflon-coated mesh in order to recover approximately 10 grams of soils fraction lesser than 2 mm (CONAMA, 2009). Thus, in order to open the samples, the USEPA 3051 method was used in its updates (microwave) of the *American Public Health Association* (APHA, 1998) recommended by 420/2009 CONAMA. The

analytic practice employed the *Standard Methods* (22nd 2011) methodology was in an inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-OES), 8000 ICP Optima model of Perkin Elmer.

Data were transformed using logarithm function; $\log(x + 1)$ and, as there was a wide variation in the magnitude of dimensional values the results were in a positive asymmetrical distribution. The descriptive and multivariate statistical analyses were chosen to determine the background, and in another case, latter, data reorientation was performed by using the Principal Component Analysis (PCA), whose axes selection was based on “Broken Stick” (Jackson, 1993) randomization model.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of efficiency parameters of analytical methods are shown on Table 2, whose species concentration was verified using the standard reference material, Green River Shale, SGR-1b from USGS (The United States Geological Survey).

Table 2. Values obtained from the reference sample of *Green River Shale* (SGR-1b) of USGS

Elements	Blank	Standard		Determined ICP –OES	
		Average \pm SD	RSD	Average \pm SD	RSD
As	< 0.005	67 \pm 5	7.46	34.52 \pm 2.87	8.32
Ba	0.003	290 \pm 40	13.79	221.22 \pm 15.66	7.08
Cu	0.013	66 \pm 9	13.63	64.15 \pm 2.34	3.66
Cd	0.008	0.9	-	0.79 \pm 0.07	8.86
Cr	0.016	30 \pm 3	10	26.26 \pm 1.01	3.85
Mn	0.003	267 \pm 34	12.73	209.88 \pm 9.53	4.54
Ni	0.005	29	-	21.63 \pm 1.38	6.74
Pb	0.017	38 \pm 4	10.52	33.72 \pm 3.25	9.63
Zn	0.048	74 \pm 9	12.16	61.75 \pm 5.27	8.54

The average results and their relative deviations (extraction efficiency) from the reference standard were obtained in aqueous matrices with minimum limits of quantification, while chemical analyses have reached concentration ranges significantly close to those expected ones. The accuracy calculated by the relative standard deviations (RSD) varied from 3.66 to 9.63% for Cu and Pb, respectively; and, therefore, less than 10% for all elements analyzed.

According to Milagres et al. (2007), the coefficients of variation (CV) from several determinations (precision) can vary up to 10%; so, the results can be considered accurate and reproducible, while the CV among different series (reproducibility) should be below 20%. On the other hand, the 3051A method is considered a methodology of total non-complete decomposition of samples when it was used concentrated nitric acid. The recovery rates in this study were very significant for all elements under analysis when compared with much more energetic digestions, as those ones which were already carried out by Vieira *et al.* (2005).

Regional Reference Values (RRV)

The results of descriptive statistical analysis are shown on Table 3 in order to obtain the levels of local background referred to in this study as the regional reference values (RRV).

Table 3. Average values of regional reference values (RRV) obtained on the five legal reserves in Toledo-PR

Metal	n	\bar{x} (RRV)	σ	C.V. (%)	C.I. ($\alpha = 95\%$)
Al	15	102,372	551	0.54	101,828 - 103,599
As	10	< 0.005	-	-	-
B	10	< 0.1	-	-	-
Ba	15	62.51	28.56	45.69	32.86 - 128.89
Cu	15	212.3	57.20	26.95	114.40 - 322.60
Cd	10	0.69	0.10	13.83	0.55 - 0.90
Cr	15	54.2	19.63	36.22	16.02 - 92.78
Fe	15	105,956	666	0.63	104,699 - 107,141
Mn	15	916.4	342.1	37.33	537.7 - 1,707.7
Mg	15	2,303.2	136.1	5.91	2,036.2 - 2,440.3
Na	15	1493.1	346.2	23.19	1,009.1 - 2,367.9
Ni	15	30.26	9.55	31.56	8.62 - 43.94
Pb	15	17.46	2.39	13.68	12.57 - 20.69
Sb	15	4.58	0.69	15.1	3 - 5.87
Se	10	< 0.005	-	-	-
U	10	< 0.01	-	-	-
Zn	15	82.14	13.79	16.79	57.91 - 114.97

Notes: n: number of repetitions; \bar{x} : average (RRV: Regional Reference Values); σ : standard deviation; CV: coefficient of variation; CI: confidence interval.

According to Ker (1997), eutroferic red latosols collected in legal reserves present clayey or very clayey texture: a condition defined by low quartz concentration in the original material. This author also points out that this kind of latosol shows on its mineralogy a predominance of magnetite (FeO, Fe₂O₃) on its coarse fraction, magnetite inter-grown with ilmenite (FeTiO₂), which determines the high Fe concentrations (105,956 mg Kg⁻¹) observed in this study. The significant results of concentrations that have been presented by other TEs also referred to the potential fertility of this soil due to the total phosphorus presence and some trace elements such as Mn, Ni, Cu, Zn and Co (KER, 1997).

The results presented on Table 3 have shown concentrations below 0.005 (As and Se), 0.01 (U) and 0.1 (B) in mg kg⁻¹, indicating little potential for dispersion of these elements in this watershed. It was expected that B contained in organic fraction of these soil legal reserve and ranged from 0.1 to 0.6 mg kg⁻¹, but according to Rosolem & Biscaro (2007), this element can undergo great leaching losses.

The coefficients of variation analyses may indicate a great variability in the RRV concentrations, although the obtained concentrations are, on average, higher than the quality reference values suggested for metals in soils of São Paulo by Casarini (2000) to the following elements: Cd (0.5), Cu (35.1), Cr (40.2), Ni (13.2), Pb (17), Zn (59.9) in mg kg⁻¹ and are also higher than those ones proposed by Campos et al. (2003) for 19 Brazilian latosols, using identical methodology (USEPA 3051A) for the following elements: Cd (0.66±0.19), Cu (65±7.4), Ni (18±12) e Zn (39±24) in mg kg⁻¹. Thus, land use activities may explain the lowest values obtained in these trials; on the other hand, they demonstrate that legal reserves have kept the highest levels of these elements since they kept their original and natural characteristics.

The current acquaintance of soil quality concept comprises a balance among geological, hydrological, chemical, physical and biological soil conditions (Sposito & Zabel, 2003), but metals such as Al, Fe and Mn, which present RRV in high average concentrations of 102,372, 105,956 and 916.4 in mg kg⁻¹, respectively, may interfere on the concentration of other metals, since their oxides and hydroxides are minerals that occur as slight phases or in combination with other minerals as coatings. Besides, they have a high specific surface, micropores and different adsorption sites, which give them a significant mobility, distribution and attenuation of trace metals (AXE & TRIVEDI, 2002).

Metals as Pb, Cu, Zn and Ni, despite they do not change their oxidation state, may suffer indirectly by changes in soil redox potential due to their strong association with Fe and Mn oxides, which are susceptible to changes on oxidation state (AXE & TRIVEDI, 2002). In expansive clay minerals as well as in oxides and hydroxides of Fe, Al and Mn, metals can also be trapped in negative sites present in crystal structures (octahedral spaces) and form complexes of internal sphere (SPOSITO, 2008).

Pearson correlation analysis ($p < 0.05$), eigenvalues, percentage of explanation and 'Broken-Stick' value are shown on Table 4. There were problems at the opening of the samples and on variables with zero values, whose following results were added to indices 1 or 2, due to the lowest and the highest number of repetitions, respectively.

Table 4: Values of correlation, eigenvalues, percentage of explanation and 'Broken Stick' retention coefficient for variables of legal reserves

	CP1	CP2	CP3	Mn 2	Fe2	Al2	Ba2	Ba1	Mn 1	Cr1	Cu1	Ni1	Zn1	Cd1	Na2	Cu2	Zn2	Ni2	Mg 2	Cr2	Sb2	Pb2	
Mn2	0.9	0.0	-0.3	1.0																			
Fe2	0.9	0.3	-0.4	0.8	1.0																		
Al2	0.7	0.6	-0.1	0.5	0.9	1.0																	
Ba2	0.7	0.6	-0.3	0.8	0.8	0.7	1.0																
Ba1	-0.1	1.0	-0.2	0.0	0.2	0.5	0.5	1.0															
Mn1	-0.2	0.9	-0.4	-0.1	0.3	0.5	0.4	0.9	1.0														
Cr1	0.4	0.9	0.3	0.3	0.4	0.7	0.7	0.7	0.5	1.0													
Cu1	0.6	0.8	0.3	0.4	0.6	0.8	0.7	0.6	0.5	1.0	1.0												
Ni1	0.6	0.7	0.2	0.4	0.7	0.9	0.7	0.6	0.5	0.9	1.0	1.0											
Zn1	0.3	0.1	-1.0	0.6	0.6	0.3	0.6	0.3	0.4	-0.1	0.0	0.0	1.0										
Cd1	-0.6	0.0	-0.8	-0.3	-0.2	-0.3	-0.2	0.3	0.4	-0.5	-0.6	-0.6	0.6	1.0									
Na2	-0.6	-0.5	-0.6	-0.4	-0.4	-0.6	-0.5	-0.2	0.0	-0.8	-0.9	-0.9	0.4	0.9	1.0								
Cu2	-0.8	0.6	0.2	-0.8	-0.6	-0.3	-0.3	0.6	0.5	0.2	0.0	0.0	-0.3	0.4	0.1	1.0							
Zn2	-0.8	0.5	-0.2	-0.6	-0.5	-0.3	-0.2	0.6	0.6	0.1	-0.1	-0.2	0.1	0.7	0.4	0.9	1.0						
Ni2	-0.9	0.4	0.2	-0.9	-0.7	-0.3	-0.5	0.5	0.5	0.1	-0.1	-0.2	-0.3	0.4	0.3	1.0	0.9	1.0					
Mg2	-0.9	0.5	0.0	-0.8	-0.6	-0.3	-0.3	0.6	0.6	0.1	-0.1	-0.2	-0.1	0.6	0.3	1.0	1.0	1.0	1.0				
Cr2	-1.0	0.3	0.0	-0.9	-0.8	-0.5	-0.5	0.4	0.4	-0.1	-0.3	-0.4	-0.2	0.6	0.4	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0			
Sb2	-1.0	0.2	0.0	-0.8	-0.8	-0.6	-0.5	0.4	0.3	-0.1	-0.4	-0.4	-0.2	0.6	0.5	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	
Pb2	-1.0	0.1	0.0	-0.8	-0.8	-0.7	-0.6	0.3	0.2	-0.2	-0.5	-0.5	-0.3	0.6	0.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0
	9.91	5.58	2.84	Eigenvalues																			
	52.16	29.39	14.92	% of Explanation																			
	52.16	81.54	96.46	% Total																			
	3.55	2.55	2.05	Broken-Stick Eigenvalues																			

This correlation table was organized in a decreasing order, since the largest negative or positive factorial loads can indicate the highlighted TEs in this mineralogical matrix, as correlations can identify and quantify variations in soil associated with pedogenic processes (CARVALHO

JÚNIOR et al., 2008). High positive correlations ($> +0.8$), mainly for Mn_2 and Fe_2 ; and negative correlations (< -0.8) for Ni_2 , Cr_2 , Sb_2 and Pb_2 elements do not always have environmental interest. For example, manganese oxides can bind an essential TE for plants (cobalt, copper, zinc, molybdenum) as well as strongly adsorb polluting elements such as lead and cadmium, which, on higher concentrations, present toxic effects on eutroferric red latosols in the region of Missões, Rio Grande do Sul (MEURER, 2006).

The principal component analysis (PCA) has summarized the three main components based on higher eigenvalues than those ones expected at random, according to Broken-Stick criteria. Thus, Figure 2 shows graphs of the three first principal components (PC), in order to observe the behavior of variables included in each of these components and the variables behavior on these legal reserves (LR).

The first component (PC1) showed an eigenvalue of $\lambda=9.91$ on Table 4. It computed 52% of variability and was influenced by most metals: positively by Mn, Fe, Ba and Al and negatively by Na, Zn, Ni, Mg, Cr, Sb and Pb, with high bivariate correlations ($r > 0.60$). This component has segregated RL5 (Figure 2), in combination, from the others by presenting the highest concentrations of metals with positive association and the lowest concentrations of metals with negative association.

The second component (PC2) showed an eigenvalue of $\lambda=5.58$, computed 29% of variability and was influenced by only five metals - positively by Ba, Mn, Cu, Cr and Ni and with high bivariate correlations ($r > 0.6$); and negatively, by none of the metals. This component segregated RL4 from the others by the concentrations of metals with positive association for this set of elements (Figure 2). Finally, the third component (CP3) showed an eigenvalue of $\lambda=2.84$, computed only 15% of variability and was negatively influenced by metals Zn1, Cd1 and Na2 with high bivariate correlations. This component segregates RL1 (Figure 2) from the others by presenting concentrations of other metals with negative association for this set of elements.

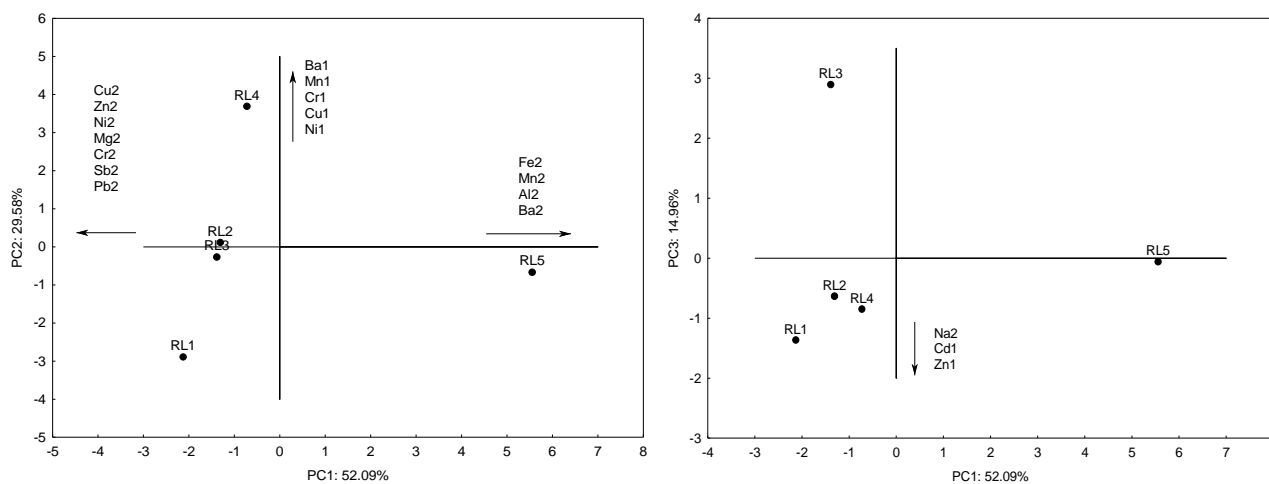


Figure 2. Scores of legal reserves obtained on the main components and variables ranking (arrows) applied on the Pearson correlation matrix among metals of soil samples [concentration transformed into $\log(x+1)$ to get closer to the normality condition].

The results showed that the most complete analyses ($n = 15$) define variables ranking with index 2 in CP1. Therefore, they explain most of the information from the original data set, which makes visualization more direct, so, the next analyses are more manageable (LATINN et al., 2011). Figure 2 shows that CP1 has a strong similarity on RL5 and RL2, which are located on opposite sides of the studied municipality. RL4 is located near RL5 and has a ranking in different components; while RL1 kept its ranking in both projections and is located northern city. Thus, these results and observations have shown that the legal reserves are apparently homogeneous due to their characteristics of formation and preservation, but, such homogeneity cannot be applied to TEs due to the processes of geochemistry differentiation on Earth crust, which affect the differential distribution of TEs within the same geological formation (MELLO & ABRAHÃO, 2013).

The three components explained 96% variability of results and it was not possible to identify, based on these components, any source of geogenic or anthropogenic contamination. Thus, it can be concluded that the natural concentration of TEs in this soil is greatly influenced by the original material and by the result of a combined action of geomorphological/weather processes or conditions, which specify TEs levels in this study. This fact corroborates some trials that have already carried out with materials of distinct origin and classes of soils, in which variability of heavy metals levels was observed according to the pedogenic processes that act out on the same source materials (VÁZQUEZ & ANTA, 2009).

RRV and Brazilian backgrounds

Table 5 summarizes the background values and the tolerance limits that have been established for elements as Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, which are predominantly formed by samples of Distroferric Red Latosol, Distroferric Red Nitosol, Brown Latosol and Red Clay

Eutroferic Argisol, herein denominated G1 group (FADIGAS et al., 2006). These studies demonstrated that the main physical, chemical and mineralogical characteristics of soils can influence the background values, including clay, manganese, iron and cation exchange capacity (CEC).

It can also be observed on this table the results of backgrounds that were carried out in Rio Grande do Sul state for the content of some TEs determined in samples of soil or sediments collected in natural, preserved areas, arithmetic average values for TEs in 43 samples of soils from Paraná, performed by MINEROPAR (2005) as well as the values recommended by 420 resolution - CONAMA (2009), in which the assessment of soil quality is seen according to the aspect of PV and IV.

Table 5. Values in mg kg⁻¹ recommended by CONAMA, Paraná average values, G1 and their thresholds, background and RRV

Metals	PV	IV			MINEROPAR	G1	T	Back	RRV
		Agricultural	Residential	Industrial					
Ba	150	300	500	750	170.84	n.a.	-		62.51
Cu	60	200	400	600	141.72	119	283		212.3
Cd	1.3	3	8	20	0.18	1	2	0.07	0.69
Co	25	35	65	90	23.84	29	44	19	n.a.
Cr	75	150	300	400	105.42	55	114		54.2
Mn					736.84	n.a.	-		916.4
Ni	30	70	100	130	34.16	35	92	4.89	30.26
Pb	72	180	300	900	23.21	19	35	31.30	17.46
Sb					0.74	n.a.	-		4.58
Se	5				0.53	n.a.	-		<
U					3.02	n.a.	-		< 0.01
Zn	300	450	1,000	2,000	75.26	79	149	47.45	82.14

Note: n.a. (not analyzed); PV: prevention value; IV: investigation value; G1: G1 Group; T: thresholds; RRV: regional reference values.

The backgrounds in this table were used for studies of anthropogenic enrichment analyses concerning river and urban sediments (POLETO & CARDOSO, 2012; POLETO et al. 2009; POLETO & MERTEN, 2008). Their values differ substantially from the determined RRV. Thus, it is essential to establish an ongoing background in order to draw into the conclusions of studies that investigated about environmental contamination, since the specific properties of soil pedogenetic formation or environmental factors can act out substantially on mobility and availability of TEs.

The RRVs were close to the background presented by Fadigas et al. (2006). Their latosol samples were also under minimal or no human activity. Only Cu⁺⁺ showed levels close to the threshold established by these authors, but these answers were above IV for agricultural soil indicated by CONAMA (2009), which can be justified by the fact that Toledo city is located in the central part of the third plateau of Paraná. This highlights an anomalous Cu⁺⁺ stain (318.8 ppm) related to basic igneous rocks of Serra Geral formation (MINEROPAR, 2005).

It is also observed that the RRV of TEs, Ba, Cr, Se and U have shown lower levels than those ones quoted by MINEROPAR (2005) and PV answers that have already been established by CONAMA 420 Resolution (2009). However, the other metals performed at similar or higher levels due the fact that the geochemical survey was conducted with soil samples in places that were not preserved, unlike the legal reserves of the study.

RRV and Guidelines

One of the concerns on this study was that these legal reserves could suffer some enrichment of TEs, through the natural process of its geological formation or because of human actions. Therefore, the determined RRV (Table 6) are compared to the limit and intervention concentrations of the Dutch guideline, since this guide is adopted by European countries in numerous studies of pollution to evaluate the contamination levels (Macklin et al., 2003; Lee et al., 2005) and they are also compared to the maximum allowable concentrations of TEs in sediments used by CONAMA (2004) to dispose the dredged material.

Table 6 Comparatives of RRV to the maximum allowable concentrations of TEs for dredged material disposal established by CONAMA 344/04, limit concentrations and intervention of Dutch guideline

TEs (mg kg ⁻¹)	RRV5	CONAMA 344/04				Dutch Guideline	
		Freshwater		Brackish saline water		Limit	Intervention
		Level 1	Level 2	Level 1	Level 2		
As	< 0.005	5.9 ¹	17 ¹	8.2 ²	70 ²	294	554
Ba	62.51	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	1,604	6,254
Cd	0.69	0.6 ¹	3.5 ¹	1.2 ²	9.6 ²	0.84	124
Cr	54.2	37.3 ¹	90 ¹	81 ²	370 ²	1,004	3,804
Cu	212.3	35.7 ¹	197 ¹	34 ²	270 ²	364	1,904
Hg	n.a.	0.17 ¹	0.486 ¹	0.15 ²	0.71 ²	0.34	104
Ni	30.26	18 ³	35.9 ³	20.9 ²	51.6 ²	354	2,104
Pb	17.46	35 ¹	91.3 ¹	46.7 ²	218 ²	854	5,304
Zn	82.14	123 ¹	315 ¹	150 ²	410 ²	1,404	7,204

Note: n.a. (not analyzed); n.s. (not specified)

¹ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables. <<http://www.ec.gc.ca>>, updated in 2002.

²LONG, E.R., MACDONALD, D.D., SMITH, S.L. & CALDER F.D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19 (1): 81-97.

³FDEP (1994). Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Vol. I. Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Prepared for Florida Department of Environmental Protection - FDEP, Office of Water Policy, Tallahassee, FL, by MacDonald Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia. 1994.

⁴Circular on Target Values and Intervention Values for Soils Remediation: DBO/1999226863. Netherlands Government Gazette, 39: 1-11, 2000.

⁵RRV –Regional Reference Values (Toledo PR)

These data show a significant extrapolation of Cu element, with considerable levels of intervention. Thus, there is an emphasis on the importance of surveying the local background to be

used in any research on TEs and its proper levels of contamination in this environment. So, Poletto & Gonçalves (2006) reported that the specificity of each reference value is also clear when comparing the limit values established by the Dutch guideline with those proposed by the Canadian one. The values found out for the Dutch studies are much higher when compared with the ones used in Canada, mainly due to mineralogical differences of each country. The purpose is to show how extremely risky it is to take the studies produced in other regions or countries.

In this table, the RRV for Chrome is on the threshold of probability and causes adverse effects on freshwater biota (level I), while Nickel is on the threshold of probability and causes adverse effects on biota for both fresh and saltwater (level I). Although Cu concentration presents harmful effects on freshwater (levels I and II) or saltwater (level I). However, these effects are recommended by CONAMA when considering the possibility that these soils will be deposited in the beds of these basin rivers in the form of sediments and may result from a dredging process.

It is noteworthy that TEs, As, Pb and Zn concentrations are presented in lower RRV than those ones of the aforementioned guideline (Table 6). Therefore, using only this guideline, it is allowed the disposal of these TEs in concentrations above levels naturally tolerated by this ecosystem. Thus, it is recommended that studies on environmental contamination should be interpreted under criteria of local geochemical survey (background), especially due to the fact that natural sources of TEs may be considered as harmful contaminants.

CONCLUSIONS

1. The methodology of a non-complete sample decomposition resulted in recovery rates, whose results were more accurate and reproducible;
2. The RRV coefficients of variation were above 10% for most of the analyzed TEs, a consequence of pedogenetic processes that acted out on the same source material;
3. The levels obtained for RRV are, on average, higher than the reference values of quality for metals in soils of São Paulo state and others proposed for 19 Brazilian latosols;
4. The correlation coefficients indicated the highlighted TEs on the mineral matrix;
5. The PCA ranged into three components that explained 96% of the results variability and showed that legal reserves have no geogenic or anthropogenic source of contamination;
6. The background of eutroferic red latosols presents TEs concentrations below the ones allowed by the guidelines. Therefore, these guidelines are more allowable than what the local ecosystem can really afford.
7. The established background in this study is indicated for TEs monitoring in the watershed of Toledo City, in Paraná State or regions with similar characteristics.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks to

ALLABOR - Food Laboratories – Toledo-PR and to CNPq for sponsoring the Project.

LITERATURE CITED

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 1998. 1193 p.

AXE, L. & TRIVEDI, P. Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous Al, Fe, and Mn oxides. *J. Coll. Interface Sci.*, v. 247, p. 259-265, 2002.

CAMPOS, M. L., PIERANGELI, M. A. P., GUILHERME, L. R. G. & CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, v. 34, p. 547-557, 2003.

CARVALHO JUNIOR, W. C., SCHAEFER, C. E. G. R., CHAGAS, C. S. & FERNANDES FILHO, E. I. Análise multivariada de Argissolos da faixa Atlântica Brasileira. *Rev. Bras. Ci. Solo*, v. 32, p. 2081-2090, 2008.

CASARINI, D. C. P. Proposta de valores de referência de qualidade e intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE QUALIDADE DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2. São Paulo, 2000. *Anais...* São Paulo, CETESB, 2000. P.165.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 344, de 25 de março de 2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em 6 abr. 2013.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução. nº 420, de 28 de dezembro de 2009 Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em 11 jun. 2013.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2013. Brasília, DF. 353 p.

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

GALUSZKA, A. Methods of determining geochemical background in environmental studies. Problems of landscape ecology. Polish association of landscape ecology - Warsaw (in Polish with English summary), v. 16, p. 507-519, 2006.

GALUSZKA, A. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environ. Geol.*, v. 52, p. 861-870, 2007.

ISO - International Organisation for Standardisation. Soil quality: Guidance on the determination of background values. ISO 19258: 2005.

JACKSON, D. A. Stopping rules in principal components analysis: A comparison of heuristical and statistical approaches. *Ecology*, v. 74, p. 2204-2214, 1993.

KEDE, M. L. F. M.; MOREIRA, J. C.; MAVROPOULOS, E.; ROSSI, A. M.; BERTOLINO, L. C.; PEREZ, D. V. & ROCHA, N. C. C. Estudo do comportamento do chumbo em latossolos brasileiros tratados com fosfatos: contribuições para a remediação de sítios contaminados. *Quím. Nova*, v. 31, p. 579-584, 2008.

KER, J. Latossolos do Brasil: uma revisão. *Rev. Geonomos*, v. 5, n. 1, 1997.

- LATTIN, J. M.; CARROLL, J. D. & GREEN, P. E. Análise de dados multivariados. **Cengage Learning**, 2011.
- LEE, P. K.; YU Y. H.; YUN, S. T. & MAYER, B. Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments. **Chemosphere**, v. 60, p. 672-689, 2005.
- MACKLIN, M. G.; BREWER, P. A.; BALTEANU, D.; COULTHARD, T. J.; DRIGA, B.; HOWARD, A. J. & ZAHARIA, S. The long term fate and environmental significance of contaminant metals Released by the January and March 200 mining tailings dam failures in Maramures country, upper Tisa Basin, Romania. **Appl. Geochem.**, v. 18, p. 241-257, 2003.
- MELLO, J. W. V. & ABRAHÃO, W. A. P. Valores de referência de qualidade para elementos traço nos solos de Minas Gerais e Espírito Santo: os bastidores de uma experiência. **Bol. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo**, v. 38, p. 14-17, 2013.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006. 285p.
- MILAGRES, J. J. M.; ALVAREZ V., V. H.; CANTARUTTI, R. B. & NEVES, J. C. L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 31, p. 237-245, 2007.
- MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná. **Geoquímica de solo** - Horizonte B: Relatório final de projeto, Curitiba, v. 1, 85p., 2005.
- PANDOLFO, C. M.; CERETTA, C. A.; MASSIGNAM, A. M.; VEIGA, M. & MOREIRA, I. C. L. Análise ambiental do uso de fontes de nutrientes associados a sistemas de manejo do solo. **R. Bras. Eng. Agríc. Amb.**, v. 12, p. 512-519, 2008.
- POLETO, C.; CARDOSO, A. R. Concentrações de Zn e Ni em Sedimentos Urbanos de 30 Municípios do Rio Grande do Sul: Ricos aos Recursos Hídricos Estaduais. **R. Bras. Rec. Hídr.**, v. 14, p. 1-12, 2012.
- POLETO, C.; BORTOLUZZI, E. C.; CHARLESWORTH, S. & MERTEN, G. H. URBAN Sediment particle size and pollutants in Southern Brazil. **J. Soils Sedim.**, v. 9, p. 317-329, 2009.
- POLETO, C. & GONÇALVES, G. R. Qualidade das amostras e valores de referência. In: POLETO, C. & MERTEN, G. H., Orgs. Qualidade dos sedimentos. ABRH, Porto Alegre, 2006.
- POLETO, C. & MERTEN, G. H. Estudos de Zn e Ni em Sedimentos Fluviais em Suspensão e o Risco Potencial aos Recursos Hídricos. **R. Bras. Rec. Hídr.**, v. 13, p. 147-154, 2008.
- ROSOLEM, C. A.; BÍSCARO, T. Adsorção e lixiviação de boro em latossolo vermelho-amarelo. **Pesq. agropec. bras.**, v. 42, n. 10, p. 1473-1478, out. 2007.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. 2ed. USA: Oxford University Press. 2008.
- SPOSITO, G.; ZABEL, A. The assessment of soil quality. **Geoderma**, Amsterdam, v. 114, n. 3/4, p. 143-144, 2003.
- VÁZQUEZ, F. M.; ANTA, R. C. Niveles genéricos de metales pesados y otros elementos traza em suelos de Galicia. Ed: Xunta de Galicia, 2009. 229 p.
- VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A.; NOBREGA, A. R. A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação micro-ondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 29, p. 547-553, 2005.

ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P. & MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. **Environ. Pollut.**, v. 48, p. 221-229, 2007.

Artigo 2 - BACKGROUND GEOQUÍMICO PARA GERENCIAMENTO DE BACIA HIDROGRÁFICA
OBTIDO EM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO² - Journal of Food, Agriculture &
Environment – Qualis CAPES B1

² JUCHEN, C.R.; VILAS BOAS, M. A.; POLETO, C.; MACEDO, M. Geochemical background for watershed managing obtained in eutroferric red latosol. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, Vol.12 (2), p. 766 - 769, 2014.

BACKGROUND GEOQUÍMICO PARA GERENCIAMENTO DE BACIA HIDROGRÁFICA OBTIDO EM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO

RESUMO

Estudos ambientais de bacias hidrográficas requerem distinguir as concentrações dos elementos-traço presentes naturalmente daqueles advindos de contribuições antrópicas. Desta forma, o estabelecimento de valores de *background* geoquímico representa um dos assuntos mais importantes das ciências ambientais recentes e pode envolver implicações importantes nas áreas da geologia, toxicologia e biologia, entre outros campos do conhecimento. Assim, este estudo utilizou amostras de solo classificadas como latossolos vermelhos eutroféricos provenientes de áreas de florestas preservadas e localizadas na bacia hidrográfica do município de Toledo PR Brasil, para compor seu *background*. As determinações das concentrações dos elementos presentes foram realizadas por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio acoplado indutivamente, com a exatidão do método, avaliada por material de referência. De acordo com a metodologia empregada, foi possível afirmar que as amostras apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) para as concentrações dos elementos Al, Ba e Cu e os coeficientes de variação permaneceram entre 0,5 e 46%. Devido às exigências estatísticas, somente as concentrações obtidas para o elemento Mn, por não apresentarem normalidade, necessitaram de transformação tipo Box-Cox. Os teores dos elementos analisados apresentaram em mg kg^{-1} a seguinte ordem decrescente de concentração média: Fe (105.956), Al (102.372), Mg (2303,2), Mn (916,4), Na (493,1), Cu (212,3), Zn (82,14), Ba (62,51), Cr (54,2), Ni (30,36), Pb (17,46), Sb (4,58) e Cd (0,69). Os resultados também demonstraram que o *background* apresenta elementos-traço em concentrações típicas para este tipo de solo, com exceção do elemento Cu que extrapolou o valor limite estabelecido pela *guideline* holandesa para sedimentos. Conclui-se portanto que o *background* é necessário para estudos que envolvam avaliações antrópicas ou ambientais e específicas para o monitoramento de elementos-traço da bacia hidrográfica em estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Teores naturais para elementos-traço, metais pesados em latossolos, áreas de preservação permanente ou reservas legais.

GEOCHEMICAL BACKGROUND FOR WATERSHED MANAGEMENT OBTAINED IN EUTROFERRIC RED LATOSOL

ABSTRACT

Environmental studies of watersheds have distinguished trace element concentrations naturally present from those ones of anthropogenic contributions. Thus, the establishment of geochemical background values is one of the most important issues of recent environmental science and may involve significant implications in geology, toxicology and biology, among other fields of knowledge. Therefore, this study used soil samples classified as Eutroferric Red Latosols from preserved forest areas, in watershed from Toledo, in Paraná state – Brazil, to make up its background. The determination of element concentration was carried out by atomic emission spectrometry with inductively coupled argon plasma. The method accuracy was evaluated by some reference material. Based on the applied methodology, it was possible to state that the samples showed a significant difference ($p < 0.05$) for concentrations of Al, Ba and Cu elements. The coefficients of variation ranged from 0.5 to 46%. Due to the statistical requirements, only the concentrations that were obtained for Manganese element required Box-Cox transformation as they did not show any normality. Contents of analyzed elements presented the following descending order of average concentration in mg kg^{-1} : Fe (105,956), Al (102,372), Mg (2303.2), Mn (916.4), Na (493.1), Cu (212.3), Zn (82.14), Ba (62.51), Cr (54.2), Ni (30.36), Pb (17.46), Sb (4.58) and Cd (0.69). The results also showed that the background has some trace elements in typical concentrations for

such soil classification, except for Cu that exceeded the limits established by Dutch guideline values for sediments. Thus, it is concluded that the background is required for studies that have involved anthropogenic or environmental and specific evaluations to monitor trace elements in the studied watershed.

KEYWORDS: natural contents for trace elements, heavy metals in Latosols, permanent preservation areas and legal reserves.

INTRODUCTION

The establishment of geochemical background values as a relative measure in order to distinguish natural concentrations of an element (geogenic and/or biogenic) and the influence of human activities in these concentrations are very important issues of the recent environmental sciences. The relationship among natural changes and those ones that have been promoted by anthropogenic activities in chemical species involve important implications in geology, toxicology and biology, among other fields of knowledge. This is especially important when geochemical interpretations of toxic elements are required¹. Thus, the conditions for soil use and occupation may also indicate pressure and impact on natural elements, which constitute an essential element for analysis of pollution sources².

Therefore, in order to meet the requirements imposed by law, environmental monitoring agencies are demanded for indicators that serve as reference for the continuing evaluation of the environmental impacts of human activities on soil³. Also, these benchmarks of quality (MBV) or background values are guidelines that represent extent of natural concentration of chemical elements in soils without anthropogenic contributions. It is taken into account the variation of classes as well as the physical and chemical properties of soil³.

Thus, soils that are free of such contributions can be found in permanent preserved areas (PPA), since cover crops can mitigate erosion effects and soil leaching; consequently, there is some contribution to water flow regulation, sedimentation reduction of watercourse, reservoirs, and benefits to fauna and flora⁴. Also, these PPA are involved in the process of land use planning and proper use of natural resources in watersheds⁵.

Considering the lack of data on reference patterns of chemicals for Brazilian soils, this study aims at composing the regional background for an Eutroferic Red Latosol from natural areas preserved with forests in a watershed from Toledo city, in Paraná, Brazil, because preliminary observations showed that these sites remain with their natural features preserved and therefore exempt from anthropogenic contributions.

MATERIAL AND METHODS

Toledo is a city located in western Paraná, Brazil (Figure 1). Five areas of preserved forests were randomly chosen in surrounding perimeter of the city, characterized on Table 1. The soil of the studied areas is classified according to the Brazilian System of Soil Classification as ERL (Eutroferic Red Latosols), which is formed by a mineral material and its latossolic B horizon is immediately below any horizon A within 200 cm of soil surface or within 300 cm if horizon A is more than 150 cm depth⁶.

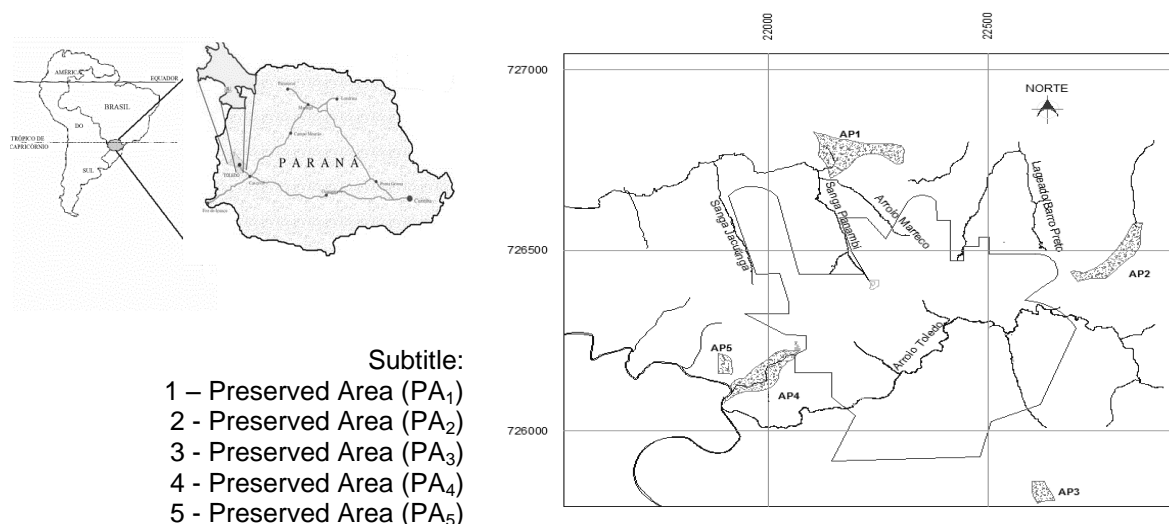


Figure 1. Geographical location in South America, Brazil, Paraná, Toledo and areas of preserved forests located around the urban perimeter of the city.

Thus, in order to avoid some changes by hydrodynamic conditions, samplings were carried out in both dry and rainy season. For each sampling site, 10 simple samples were collected using a stainless steel shovel from 0 to 0.2m depth to obtain a composite sample. This procedure is carried out because this soil can suffer erosion and eroded sediments can contribute to the local watercourses. After each collection, samples were air dried, milled, homogenized and sieved through a 2.0 mm mesh⁷, resulting in air dried soil samples (ADS), which were stored in polyethylene bottles and kept under refrigeration until the analyses.

Table 1. Characterization of preserved areas around the urban area of Toledo city in Paraná.

Areas	Coordinates	Surroundings characteristics	Altitude (m)
AP1	S 24° 40' 48" W 53° 45' 21"	Northern region, near an aviary and agricultural areas.	585
AP2	S 24° 42' 35" W 53° 41' 23"	Northeast region, beside a golf course area.	578
AP3	S 24° 46' 10" W 53° 42' 16"	Southern region, near dairy and agricultural areas.	580
AP4	S 24° 44' 49" W 53° 45' 59"	Southwestern region near stone extraction and familiar agriculture.	492
AP5	S 24° 43' 59" W 53° 46' 10"	Western region, near urbanized areas and agricultural activities.	571

The opening of samples was performed according to the 3050B method from the *American Public Health Association*. Nowadays, it is used a microwave, recommended by CONAMA N. 420/2009 for soil samples. Besides the important elements to soil, this study used some standard reference patterns for water and cited in the ordinance 2914/11 from the Brazilian Ministry of Health⁸, which were determined by the methodology of Standard Methods (22th, 2011) with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP - OES) and the equipment of Optima 8000 ICP Perkin Elmer model.

The results were submitted to analysis of variance (ANOVA) in a completely randomized design. The concentration content of each element was recorded in mg kg⁻¹ and considered the main factor, but, tests of averages comparison as Tukey or Fisher at 5% were applied for significant differences. Therefore, Box-Cox transformation was applied for independent variables without normal distribution, according to equations 1 and 2. Thus, given X₁... X_i original data, Box-Cox transformation consists on finding λ in such a way that the transformed data Y₁... Y_i are close to a normal distribution. This transformation is given by:

$$Y_i = \ln(X_i), \quad \text{if } \lambda = 0; \quad \text{e} \quad Y_i = \frac{X_i^\lambda - 1}{\lambda} \quad \text{if } \lambda \neq 0 \quad \text{Eq. 1}$$

When X_i is equal to zero, it is applied log (X_i + 1). The transformation parameter λ ranged from -5 to 5, as it was suggested by Minitab program (version 15.1.1.0.).

RESULTS AND DISCUSSION

The analyses were carried out in ICP-OES with the reference concentrations based on the main elements of the standard Green River Shale, SGR-1b of the *United States Geological Survey*, in order to standardize the used methodology and are presented on Table 2.

Table 2. Values obtained from the reference sample of *Green River Shale* (SGR-1b) of USGS*.

Elements	Blank	Certified standard		Determined ICP –OES	
	mg. Kg ⁻¹	Average ± SD	RSD	Average ± SD	RSD
Cu	0.013	66 ± 9	13.63	64.5 ± 2.34	3.66
Mn	0.003	267 ± 34	12.73	209.88 ± 9.53	4.54
Pb	0.017	38 ± 4	10.52	33.72 ± 3.25	9.63
Zn	0.048	74 ± 9	12.16	61.75 ± 5.27	8.54

* USGS (*United States Geological Survey*).

The analysis of certified samples showed that the used method has presented good accuracy with the results obtained for Cu, Pb and Zn elements, which were in accordance with the established range (certified values). Manganese is an element that presented a lower accuracy than it was expected. The results ranged until 3.66% for Cu until 9.63 % for Pb; ergo, these relative standard deviations (RSD) were lower than those ones presented by certified standards. The studied methodological security is also expressed by the difference between the obtained and certified averages, whose minimum of variation was 2.3% for Cu; 21.4% for Mn; 11.2 % for Pb and 16.5% for Zn.

Brazilian law has stated the following criteria for soil quality: Quality Reference Value (QRV), Prevention Value (PV) and Research Value (RV)⁷. The QRV for each metal is based on soil analysis under natural condition (with none or with minimum human interference), whereas PV and RV are determined on evaluation of risk analysis. So, the results of a descriptive statistical analysis are shown on Table 3 in order to obtain QRV levels of this watershed that will define the background proposed for the Eutroferic Red Latosol in this study.

Table 3. Quality Reference Values (QRV) obtained by descriptive statistical analysis for soil samples of preserved areas in Toledo city, Paraná.

Metal	n	\bar{x} (VRQ)	σ	C. V	Minimum	Maximum
		mg kg ⁻¹		(%)	mg kg ⁻¹	
Al	15	102,372	551	0.54	101,828	103,599
Ba	15	62.51	28.56	45.69	32.86	128.89
Cu	15	212.3	57.2	26.95	114.4	322.6
Cd	15	0.69	0.10	13.83	0.55	0.90
Cr	15	54.2	19.63	36.22	16.02	92.78
Fe	15	105,956	666	0.63	104,699	107,141
Mg	15	2303.2	136.1	5.91	2036.2	2440.3
Mn	15	916.4	342.1	37.33	537.7	1807.7
Na	15	493.1	346.2	23.19	309.1	567.9
Ni	15	30.26	9.55	31.56	8.62	43.94
Pb	15	17.46	2.388	13.68	12.568	20.688
Sb	15	4.58	0.692	15.1	3	5.87
Zn	15	82.14	13.79	16.79	57.91	114.97

Notes: n: number of samples; \bar{x} (QRV): average, quality reference values; σ : standard deviation; CV: coefficient of variation

The levels of analyzed elements showed the following descending order of average concentration in mg kg⁻¹: Fe (105,956), Al (102,372), Mg (2303.2), Mn (916.4), Na (493.1), Cu (212.3), Zn (82.14), Ba (62.51), Cr (54.2), Ni (30.36), Pb (17.46), Sb (4.58) and Cd (0.69). The coefficients of variation ranged in 10% for Mg and approximately 46%. On the other hand, as the concentrations obtained for Ba did not show any normality, there was a Box-Cox transformation for their statistical analysis.

The element iron, which virtually features an Eutroferic Red Latosol, was at higher concentration, since iron oxides are important components in tropical and subtropical soils. They have shown high stability and remained in soil for long periods. Therefore, when it is found out in different pedo-environmental conditions in native forests, it can induce variations in mineralogy of its oxides⁹. Studies of these authors⁹ have already recorded average levels of 3,800 mg kg⁻¹ for iron oxides of low crystalline (FeO) on soil surface of native forests. This answer is, therefore, inferior to the levels that have been already determined in this study for permanent preservation areas, which can also be named as native forests.

The concentrations of trace elements in soils can be associated to the richness of these elements in the source material of soils and pedogenetical processes. Thus, required differences can be seen when comparing the results obtained for this studied soil (LVef) and, for example, generic concentrations that have been recorded for soils of São Paulo¹⁰: Cd (0.5), Cu (35.1), Ni (13.2), Zn (59.9) in mg.kg⁻¹. So, this study showed that the results, obtained for QRV regarding some elements, are higher than the ones obtained in a study carried out in 19 Brazilian latosols, in which the following obtained¹¹ concentrations were: Cd (0.66), Cu (65), Ni (18) and Zn (39) in mg kg⁻¹.

Trials that have worked with source materials in different classes of soils showed a great variability level in many trace elements and concluded that this is due to pedogenic processes on the same source materials¹². Similarly, the five conservation areas may also have suffered the same processes or the combined action of several factors that contributed to the significant obtained differences (Table 4).

Thus, the natural levels of trace elements on soil may be associated to the reflexes of the source material as well as geomorphological and climatic conditions, in such a way that each trace element has specific content. For this reason, there is a coherent concern in representing the diversity of these contents in several generated soil classifications. Besides, they can be inappropriate to adapt data that have been generated in another region. Another important issue is the risk of considering the representative data of a specific condition on soil formation as anomalous. Regarding this, it can be observed the occurrence of some areas with high concentrations of some metals despite their loci. An example can be areas that are close to volcanoes, hydrothermal regions and heterogeneity of source material¹².

Finally, in order to obtain the analysis of variance (ANOVA) presented in Table 4, a Box-Cox transformation was required to Manganese element, since it did not show any normality or independence regarding the obtained data.

Table 4. Analysis of variance for Quality Reference Values (VRQ) obtained by descriptive statistical analysis for preserved areas of Toledo City - PR.

Element	Test	p-value	AP1	AP2	AP3	AP4	AP5
Al	K-S	0.003ns	102,192.5b	101,961.4b	102,132.6b	102,287.6b	103,284.4a
Ba	A-D	0.003ns	34.8b	68.32ab	40.51b	102.61a	66.4ab
Cd	K-S	0.759	0.64 ^a	0.64 ^a	0.75 ^a	0.70 ^a	0.69 ^a
Cr	K-S	0.329	43.63 ^a	52.20 ^a	58.66 ^a	73.29 ^a	43.25 ^a
Cu	K-S	0.025ns	150.53b	178.41ab	216.46ab	275.46 ^a	240.85ab
Fe	K-S	0.918	106,206.6a	105,920.8a	105,642.5a	106,051.9a	105,958.7a
Mg	K-S	0.206	2273.6 ^a	2420.9 ^a	2341.9 ^a	2162.7 ^a	2316.9 ^a
Mn	Box Cox	0.05	0.001404 ^a	0.001150 ^a	0.001594 ^a	0.0009 ^a	0.0009 ^a
Na	K-S	0.984	560.2 ^a	481.5 ^a	497.8 ^a	543.4 ^a	382.5 ^a
Ni	K-S	0.513	26.427 ^a	26.664 ^a	32.007 ^a	38.718 ^a	27.461 ^a
Pb	K-S	0.707	16.208 ^a	18.00 ^a	18.231 ^a	18.498 ^a	16.351 ^a
Sb	S-W	0.433	5.0058 ^a	4.5897 ^a	3.9776 ^a	4.8866 ^a	4.4438 ^a
Zn	S-W	0.229	72.68 ^a	84.96 ^a	79.01 ^a	97.09 ^a	76.98 ^a

Notes: KS test for normality: Kolmogorov-Smirnov; AD: Anderson-Darling; SW: Shapiro-Wilk; ^{ns} non-significant, QRV followed by the same lower case letter in the same row do not differ significantly by the Tukey or Fisher tests at 5% significance.

The hypothesis that the areas would show the same levels of trace elements and other chemical elements was confirmed for Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb and Zn that showed no significant differences at 5% significance ($p > 0.05$). However, significant differences were

observed ($p < 0.05$) for Al, Ba and Cu among the evaluated APPs. Also, the final report of multi-elementary geochemical survey of the state of Paraná, carried out by MINEROPAR¹³, shows that the QRVs of this background for Al, Ba, Cd, Cr, Mg, Ni and Pb have lower concentrations than those determined in this study and, Cu, Fe, Mn, Na, Sb and Zn have concentrations above those ones mentioned in this report. Thus, it is concluded that although soil units are all of the same soil classification and certainly homogeneous, such homogeneity is not applied to trace elements, since the criteria adopted for Brazilian soil classification were developed from the point of view of the genesis of soil, and do not reflect the geochemistry of minor constituents of Earth crust¹⁴.

Soil samples collected in Shenyang, Liaoning province and China showed different concentrations to the northwestern and central-western of this province; while the southeastern portion was contaminated with As. The major pollution indices indicated that most of the sampling sites were characterized by pollution from combined trace elements¹⁵. Thus, due to the fact that the chosen conservation areas are located right after the limits of the urbanized area of the city of Toledo-PR and are part of the same watershed, this study aimed at investigating the possibility that the samples could be contaminated by anthropogenic contributions.

Then, parameters presented by the Dutch guideline were used; which showed the limits and intervention concentrations for some trace elements and also because these parameters are widely employed in watersheds for assessments of anthropogenic conditions in hydro-sedimentological studies.

Table 5. Dutch guideline for total concentration of trace elements in sediments, limit and intervention concentration values, percentage evaluation on the background of Toledo-PR.

Element	Limit	Intervention	Background	Limit	Intervention
	concentration	Concentration		% background	
		mg kg ⁻¹			
Ba	160	625	62.51	39	10
Cd	0.8	12	0.69	86	5.75
Cr	100	380	54.2	54	14.3
Cu	36	190	212.3	590	111.8
Ni	35	210	30.26	87	14.4
Pb	85	530	17.458	21	3.29
Zn	140	720	82.14	59	11.4

Adapted from: Ministry of Housing Spatial Planning and Environment, VROM (2000)¹⁶

It can be seen on Table 5 a significant extrapolation of Cu element, with values found above the evaluation considered as intervention, reaching up to 275.46 mg kg⁻¹ to AP₄, as it is shown on Table 4 and, thus, there is a possible human contribution, since the limits are also extrapolated in AP₃ and AP₅. However, these extrapolations are also found in multi-elementary geochemical survey of Paraná state, carried out by MINEROPAR¹³, where maximum values of

318.8 mg kg⁻¹ are found for Cu due to a remarkable anomalous patch existing on the geochemical map of this state located near the site of this study and then related to basic igneous rocks that are present in the Serra Geral formation, central portion of the Third Plateau.

A similar case is reported by studies that compared trace elements in soil among Northern and Southern Tianshan Kumul Mountains, in the extreme north of Xinjiang Uygur China. It was recorded that the soil samples showed different concentrations for these regions. There was also an extrapolation considered as limit by the guideline for Cd element, but in lower concentrations than that one of intervention¹⁷.

Other studies in the field of hydrosedimentology, carried out in Rio Grande do Sul state – Brazil, also showed the initial need to compose the background values of watershed to assess the anthropogenic enrichment of fluvial sediments at this site by the possibility of considering natural contents of some elements as harmful to the environment^{18, 19}. Thus, only the use of guidelines in environmental studies can allow for making wrong conclusions about the levels of contamination, since this study demonstrated that some trace elements may be present in concentrations naturally supported by this watershed ecosystem.

Therefore, in any environmental study, it is important to, initially, build the local background, as it allows the identification of anthropogenic contributions and also to carry out correct interpretations of both trace elements and other chemical elements concentrations naturally present in this environment.

CONCLUSIONS

1. The analyzed elements showed the following decreasing average concentrations in the background: Fe (105,956), Al (102,372), Mg (2,303.2), Mn (916.4), (Na 493.1), Cu (212.3), Zn (82.14), Ba (62.51), Cr (54.2), Ni (30.36), Pb (17.46), Sb (4.58) and Cd (0.69) in mg . Kg⁻¹;
2. Copper element reached answers that were above the limits established by Dutch guideline concentrations, showing that this watershed can naturally withstand a higher concentration of this element;
3. The Latosols of permanent preservation areas established a robust and effective geochemical background to be used in environmental management of the watershed from Toledo city in Paraná.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks to ALLABOR Laboratórios de alimentos Toledo PR and CNPq for supporting this project.

REFERENCES

- ¹Rodrigues, A. S. L. and Nalini Junior, H. A. 2009. Geochemical background values and its implications in environmental studies. *R. Esc. Minas.* **62**:155-165.
- ²Wrublack, S. C., Mercante, E. and Vilas Boas, M. A. 2013. Mapping of use and occupation of the soil and irrigation water quality in the city of Salto do Lontra, Paraná, Brazil. *Eng. Agríc., Jaboticabal.* **33**: 1024-1037.
- ³Paye, H. S., Mello, J. W. V., Abrahão, W. A. P., Filho, E. I. F., Dias, L. C. P. and Castro, M. L. O. 2010. Reference quality values for heavy metals in soils from Espírito Santo State, Brazil. *R. Bras. Ci. Solo*, **34**: 2041-2051.
- ⁴Pissarra, T. C. T., Marcussi, A. B., Leão, G. R.; Galbiatti, J. A., B., Mauricio J. and Campos, S. 2013. Environmental adaptation of the source of the subbasin of Rico Stream, Monte Alto, SP, Brazil. *R. Eng. Agríc.* **33**: 303-311.
- ⁵Nardini, R. C., Campos, S. G., Luciano N. M., Katuscia F. and Piza, M. W. T. 2012. Analysis of land use and occupancy in permanent preservation areas according to the hydrography of Ribeirão Água Fria, Bofete, SP, Brazil. *R. Eng. Agríc.* **32**: 944-950.
- ⁶ EMBRAPA - Brazilian Enterprise for Agricultural Research. 2013. Brazilian System of Soil Classification. Embrapa Production Information. Brasília, DF. 353 p.
- ⁷ CONAMA - Environment National Council. 2014 Criteria and guiding values soil quality for the presence of chemicals and establishes guidelines for environmental management areas contaminated by these substances result of human activities. Resolution nº 420 of 28/12/2009. Available online: <http://www.mma.gov.br>.
- ⁸BRAZIL. Ministry of Health. Control procedures and monitoring of water quality for human consumption and its potability standards. Regulation MS nº 2914/2011, 12/12/2011. Official Gazette, Brasília, DF, 4 de jan. 2012, Section 1. p. 43.
- ⁹Inda, A. V., Tomasi, C. A., Oliveira, J. S. and Fink, J. R. 2014. Iron oxides and specific surface area of the subtropical Oxisol under native pasture and forest. *Cienc. Rural.* **44**: 289-292.
- ¹⁰Casarini, D. C. P. 2000. Proposal of benchmarks for quality and intervention for soil and groundwater in the state of São Paulo. In: International Workshop on Quality of Soil and Groundwater, São Paulo, Brazil. Ed. CETESB. 165 p.
- ¹¹Campos, M. L., Pierangeli, M. A. P., Guilherme, L. R. G. and Curi, N. 2003. *Baseline concentration of heavy metals in Brazilian latosols*. *Comm. Soil Sci. Plant.* **34**: 547-557.
- ¹²Vázquez, F. M. and Anta, R. C. 2009. Generic levels of heavy metals and other trace elements in soils the Galicia. Xunta de Galicia Press. 229 p.
- ¹³MINEROPAR Minerals of Paraná S.A. 2005. Geochemical multielement survey of Paraná. Soil Geochemistry - B horizon: Final Project Report, 85p.
- ¹⁴Mello, J. W. V. and Abrahão, W. A. P. 2013. Benchmarks of quality for trace elements in soils of Minas Gerais and Espírito Santo: behind the scenes of an experience. *Bol. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo.* **38**: 14-17.
- ¹⁵WANG, T. E, ZHANG, F., WANG, H., LIU, Z. and ZHONG, S. 2013. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in soils of the Hun River Alluvial-plain Fan in Shenyang, Liaoning, China. *Journal of Food, Agriculture & Environment.* **11**: 1606 - 1610.
- ¹⁶VROM. 2000. *Circular on Target Values and Intervention Values for Soils Remediation: DBO/1999226863*. Netherlands Government Gazette. **39**: 1-11.
- ¹⁷Fan, W. and Zhang, H. 2013. The comparison of heavy metals in soils from the north and south regions of the Tianshan Mountains. *Journal of Food, Agriculture & Environment.* **11**: 915- 917.
- ¹⁸Poleto, C. and Cardoso, A. R. 2012. Zinc and Nickel Concentrations in Urban Sediments

of Thirty Municipalities in the State of Rio Grande do Sul: Risks to the State Water Resources. R. Bras. Rec. Hídricos. **14**: 1-12.

¹⁹Poleto, C., Bortoluzzi E. C., Charlesworth, S. and Merten, G. H. 2009. Urban Sediment Particle Size and Pollutants in Southern Brazil. J. Soils Sediments. **9**: 317-329.

**Artigo 3 - CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS DA BACIA
HIDROGRÁFICA DA REGIÃO URBANA DO MUNICÍPIO DE TOLEDO PR**

CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DA REGIÃO URBANA DO MUNICÍPIO DE TOLEDO PR

RESUMO

Este trabalho apresenta as composições mineralógicas, distribuições granulométricas e concentrações de Cr, Ni e Pb dos sedimentos estrategicamente coletados em ruas e leitos de fundo dos rios que drenam a área urbana do município de Toledo PR, Brasil. A mineralogia foi realizada para as frações de sedimentos reduzidos a 'pó total' com um difratômetro EMPYREAN e os dados foram interpretados com auxílio do *software High Score* e banco de dados PDF-2. A granulometria utilizou a técnica integrada de peneiramento e difração a laser, realizada num granulômetro CILAS. As massas de sedimentos finos menores que 0,063 mm foram interpretadas pelo Sistema de Análises Granulométricas (SYSGRAN), o qual forneceu estatisticamente os resultados do tamanho médio da partícula, selecionamento, assimetria e curtose. Nos sedimentos finos (< 0,25mm), as concentrações de elementos-traço Cr, Ni e Pb também foram analisadas por técnicas analíticas de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Observou-se que os sedimentos finos são carregados suspensos nas águas de drenagem pluvial em maior proporção que as demais granulometrias, os quais aumentam as possibilidades de adsorção da poluição. As análises mineralógicas também mostraram que, nesta fração, existem diferentes grupos argilominerais com capacidade de troca iônica diferenciada, cuja predominância são o quartzo e a hematita, os quais são reflexos, respectivamente, da deposição de detritos da construção civil e do latossolo vermelho eutroférico (LVef) desta bacia hidrográfica. Correlações entre os percentuais de partículas mais finas dos sedimentos de rios e ruas e a concentração dos elementos-traço Cr, Ni ou Pb mostraram que a adsorção desses elementos se deve exclusivamente aos graus de poluição gerada em cada local de amostragem. Conclui-se que a poluição no perímetro urbano e rural são adsorvidas e transportadas pelos sedimentos até os leitos dos rios, uma vez que as características mineralógicas dos sedimentos de ruas e rios se equivalem e as características granulométricas respondem pelos efeitos das ações físicas e químicas que ocorrem nesses ambientes. Portanto, este estudo dá suporte aos processos de gestão ambiental por demonstrar os efeitos da hidrossedimentologia que impactam negativamente os ecossistemas da bacia hidrográfica do município de Toledo.

Palavras-chave: difração e granulometria de sedimentos urbanos, contribuições sedimentológicas em bacias hidrográficas.

GRANULOMETRICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF SEDIMENTS FROM AN URBAN WATERSHED IN TOLEDO MUNICIPALITY, PARANÁ STATE

This paper presents mineralogical compositions, the measurement of particle size distribution, Cr, Ni and Pb concentrations from sediments collected on streets and bottom beds of rivers that drain the urban area in Toledo city, Paraná, Brazil. Mineralogy was carried out for fractions of sediments that were reduced to 'total dust' with an Empyrean diffractometer, while data were interpreted by a High Score software and PDF-2 database. The measurement particle size used an integrated screening and laser diffraction technique, performed on a CILAS granulometer. Sediment weights that were below 0.063 mm were analyzed by Granulometric Analyses System (SYSGRAN), which recorded statistically the results of average particle size, selection, skewness and kurtosis. Concentrations of trace elements as Cr, Ni and Pb by analytical techniques of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) were also obtained in fine sediments (< 0.25mm). It was observed that fine sediments are washed down by suspension in drainage rainy waters in greater ratio than the other grain sizes, so, there is an increase on the possibilities to adsorb pollution. The mineralogical analyses also showed that, according to this fraction, there are

different clay groups with different ion exchange capacity. The predominance of quartz and hematite is a consequence of both deposition of civil construction wastes and oxisol (ERL) of this watershed. Correlations among the percentages of the finest particles of sediments from rivers and streets and Cr, Ni and Pb trace elements concentration showed that adsorption of these elements must be only due to the pollution degree produced in each sampling site. It can be concluded that the processes of soil pollution in the urban and rural areas are adsorbed and transported by sediments to the riverbeds, since mineralogical characteristics of sediments from streets and rivers are equivalent and particle size characteristics concern about the effects of physical and chemical actions that occur in these environments. Thus, this study concerns about the environmental management processes by demonstrating hydrosedimentology effects that impact negatively watershed ecosystems of Toledo municipality.

Keywords: diffraction and particle size of urban sediments, sediment contributions in watersheds.

INTRODUÇÃO

É necessário que municípios adotem a prática de avaliar, preservar e controlar a qualidade ambiental do conjunto de microbacias em seu território. Afinal, as microbacias são responsáveis pelo abastecimento dos principais corpos d'água, assim como abastecem localmente comunidades rurais e urbanas. Elas também podem ser consideradas unidades naturais de planejamento ambiental, intervenção e monitoramento, cujas principais alterações podem ocorrer devido às causas naturais. Por outro lado, tais modificações podem ser agravadas pelas atividades antrópicas decorrentes do uso e ocupação do solo, tais como: as mudanças do regime hídrico, desmatamento, mineração, práticas agrícolas e, dentre elas, destacam-se os processos decorrentes da urbanização, responsáveis em grande parte pelas causas de antropização de sedimentos (MEDEIROS *et al.*, 2009).

Nessas bacias, os sedimentos são constituídos, em sua maior parte, por resíduos sólidos provenientes das mais diversas formas de contribuições antrópicas. Enquanto tais resíduos advêm geralmente de canteiros de obras nas áreas urbanas; estão dispostos de forma incorreta e podem representar importante fonte de sedimentos que se depositam frequentemente ao longo da rede fluvial das cidades (OOSHAKSARAIE *et al.*, 2009).

Poleto & Castilho (2008) ampliam consideravelmente as principais fontes de sedimentos urbanos, cujos exemplos são os materiais decorrentes das superfícies de estradas e suas obras, veículos automotores, lavagem de áreas adjacentes (permeáveis e impermeáveis), áreas de construção civil, atividades comerciais e industriais, resíduos sólidos, resíduos da vegetação, esgoto, solos junto às estruturas de microdrenagem, telhados e deposição atmosférica, os quais, deste modo, podem transitar em suspensão na calha fluvial, principalmente em momentos de chuvas.

Assim, o sistema sedimentar urbano tem atraído cada vez mais interesse devido a sua influência na qualidade do ar e da água (POLETO *et al.* 2010). É o caso, por exemplo, das partículas finas dos sedimentos que, associadas aos contaminantes, podem entrar em suspensão e contribuir negativamente com tal qualidade (BEHERA *et al.*, 2011). A produção de sedimentos também é reconhecida como informação importante para a gestão adequada dos recursos hídricos. Faz-se necessário o desenvolvimento de métodos adequados para a realização de diagnósticos de bacia e, com isso, é possível um planejamento mais eficiente das medidas de controle da erosão e da produção de sedimentos (MINELLA & MERTEN, 2011).

Em síntese, o estudo de sedimentos urbanos a partir da perspectiva da sedimentologia ambiental se originou devido à crescente preocupação quanto aos efeitos das partículas urbanas em relação à saúde pública e que, inicialmente, foram focadas nas partículas depositadas em ruas e estradas (TAYLOR, 2007). Todavia, de acordo com o foco de saúde pública, os sedimentos destacam-se pelo fato de que os elementos-traço podem se fixar nos sedimentos por adsorção sobre a superfície das partículas minerais, reações de precipitação e complexação pelas substâncias húmicas (OLIVEIRA & MARINS, 2011).

Deste modo, o presente artigo teve por objetivo principal determinar a composição granulométrica, mineralógica e a concentração de elementos-traço tais como Cr, Ni e Pb nos sedimentos coletados estrategicamente em cinco ruas da área urbana e também em cinco dos principais fundos do leito dos rios que realizam a drenagem do município de Toledo situado no Oeste do Estado do Paraná, Brasil, a fim de compor um banco de dados científicos que servirão como suporte para estudos de avaliação ambiental desta bacia hidrográfica, uma vez que os pontos de coleta dos sedimentos estão em áreas consideradas suscetíveis às contaminações antrópicas geradas no município.

MATERIAL E MÉTODOS

O município de Toledo está localizado na latitude de 24° 45' 50" Sul e longitude 53° 44' 34" W-GR, na região Oeste do estado do Paraná, Sul do Brasil (Figura 1). Possui uma área de 1.140,751 km² onde se desenvolve uma economia de base agroindustrial favorecida pelo clima Subtropical Úmido Mesotérmico – Cfa (Köppen) e latossolo vermelho eutroférico - LVef (EMBRAPA, 2013).

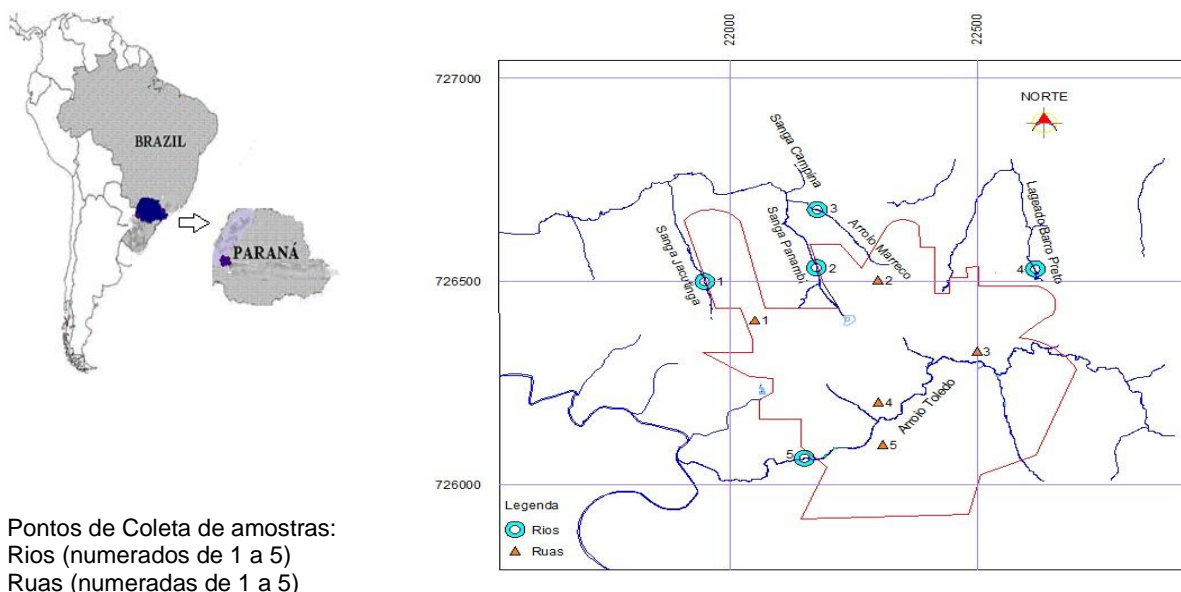


Figura 1 - Localização geográfica do município de Toledo PR e em destaque a área do perímetro urbano que mostra os pontos de amostragens de sedimentos de ruas e rios.

Há uma breve descrição dos pontos georreferenciados de coleta das amostras na Tabela 1, os quais são locais de influências antrópicas urbanas que, de alguma forma, podem repercutir na qualidade do sedimento.

Tabela 1 - Coordenadas geográficas e descrição das principais características dos pontos de amostragens na área urbana do município de Toledo, PR.

Pontos	Coordenadas geográficas	Ocupação e drenagem pluvial
Rua 1	S 24° 42' 50" - W 53° 45' 45"	Industrial (farmacêutica e fiação), drenagem para o rio 1;
Rua 2	S 24° 43' 12" - W 53° 44' 27"	Industrial (cervejaria, mecânicas de ônibus), drenagem para os rios 2 e 3;
Rua 3	S 24° 43' 13" - W 53° 43' 6"	Industrial (metalurgia) e comercial, drenagem para o rio 4;
Rua 4	S 24° 43' 47" - W 53° 44' 19"	Comércio (centro), drenagem para o rio 5;
Rua 5	S 24° 44' 32" - W 53° 44' 10"	Industrial (Frigorífico), drenagem para o rio 5.
Rio 1	S 24° 42' 10" - W 53° 46' 40"	Residencial e prática de horticultura;
Rio 2	S 24° 41' 54" - W 53° 45' 23"	Forma o lago municipal, margeia chácaras de piscicultura e recebe carga de esgotos;
Rio 3	S 24° 41' 47" - W 53° 45' 15"	Margeia um parque ecológico, nasce na região central e recebe esgotos urbanos;
Rio 4	S 24° 42' 11" - W 53° 42' 30"	Nasce em uma região industrial mecânica, ração animal e margeia locais de agricultura;
Rio 5	S 24° 45' 11" - W 53° 45' 7"	Recebe grande influência da área urbana e da principal indústria do município.

Durante um ano hidrológico (mar. 2012/abr. 2013), foram coletadas mensalmente amostras de sedimentos de ruas com auxílio de um aspirador portátil em uma área pavimentada de aproximadamente 100 m². Cada amostra foi composta por 10 subamostras que resultaram em aproximadamente 500 g de sedimento seco (POLETO *et al.*, 2009). Para as amostragens dos sedimentos de leito dos rios, foi utilizado um amostrador adaptado tipo US-BMH-53, que é um equipamento do tipo “*piston-core*” utilizado para rios de baixas profundidades. Deste modo, foram coletadas subamostras em locais centrais e de margens dos rios que compostas totalizaram cerca de 1 kg de sedimentos as quais foram dispostas diretamente em sacos plásticos descartáveis de polietileno.

No laboratório, as amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e armazenadas em frascos de polietileno descartáveis. E, para as análises granulométricas e mineralógicas, foi preparada uma amostra formada pela composição de 6 amostragens mensais (jul./dez-2013), as quais foram quarteadas num quarteador tipo Jones e encaminhadas para o Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná - UFPR (LAMIR).

As análises mineralógicas utilizaram frações pulverizadas (pó total) realizadas em um moinho de cilindros AMEF. O material não orientado foi preparado em lâminas vazadas de alumínio e as análises realizadas em um difratômetro marca EMPYREAN com detector X Celerator, cuja operação ocorreu com um tubo de cobre e na configuração 40 kV e 40 mA. A partir dos difratogramas, os minerais foram identificados com o auxílio do “software” High Score, utilizando-se o banco de dados mineralógicos PDF-2.

As análises granulométricas foram realizadas por dois métodos: a integrada por peneiramento e a difração a laser. No peneiramento, foram utilizados 200 g da amostra quarteada, que foi passada em um conjunto de peneiras de telas de malhas de 5, 9, 16, 32 e 60 mesh utilizando água corrente. Para a difração a laser, uma quantidade suficiente de amostra foi dispersa em água utilizando-se 60 segundos de ultrassom. As amostras foram, em seguida, analisadas pelo equipamento marca CILAS e modelo 1064 que utiliza as bases teóricas da difração de Fraunhofer para fornecer as massas retidas em 100 classes para as frações de sedimentos menores que 60 mesh. Também, os resultados quantitativos das frações de partículas menores que 63 µm foram estatisticamente interpretados pelo programa SYSGRAN (Sistema de Análise Granulométrica), da UFPR e disponibilizados gratuitamente com a licença GNU no site <http://200.17.232.45/sysgran9>, utilizando o método padrão de McCammon (b) por apresentarem 97% de eficiência (CAMARGO, 2006).

Para extração dos teores totais dos elementos-traço foram adotados procedimentos de ataque ácido, com digestão em forno micro-ondas, marca CEM, modelo MDS 2000, conforme método SW-846 3051a da *Environmental Protection Agency* (USEPA, 2007), devido ao escopo de aplicação deste método relatar que este procedimento não promove a decomposição total de

sedimentos e porque representa o máximo potencialmente biodisponível de um dado poluente. Portanto, é mais indicado para estudos de contaminação e poluição ambiental. Para as respectivas concentrações dos elementos Cr, Ni e Pb, empregou-se a metodologia do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), cuja detecção foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) pelo equipamento do modelo Optima 8000 ICP da Perkin Elmer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As determinações foram realizadas em amostras de sedimentos secos ao ar e foram desprezados constituintes maiores como seixos, folhas, raízes, etc. Uma primeira análise, apresentada na Tabela 2, considera a massa total das partículas de sedimentos das ruas e dos rios do município, distribuída segundo as características semelhantes da escala granulométrica de Wentworth.

Tabela 2 - Composição granulométrica do sedimento de ruas e de fundo do leito dos rios que drenam o município de Toledo, PR.

Local	Areia %					Silte %			Argila %	
	amg	ag	am	af	amf	sg	sm	sf	smf	
Rio 1	15,27	22,66	27,58	0,78	3,77	17,18	4,91	2,01	2,16	3,69
Rio 2	31,59	46,87	10,19	0,00	0,74	6,74	1,34	0,65	0,74	1,15
Rio 3	14,75	51,59	18,82	0,00	0,57	7,13	2,60	1,19	1,31	2,05
Rio 4	16,49	34,98	18,97	0,00	0,00	10,78	6,75	2,99	3,21	5,82
Rio 5	6,38	12,80	31,24	1,42	7,53	25,18	5,09	2,46	2,84	5,07
Rua 1	12,95	14,29	21,37	3,51	17,30	19,83	3,47	1,83	2,17	3,29
Rua 2	4,84	23,89	30,04	1,60	10,51	20,51	2,73	1,46	1,78	2,65
Rua 3	30,61	16,69	22,81	1,85	9,25	12,11	2,24	1,19	1,35	1,91
Rua 4	8,49	21,86	31,84	1,03	6,69	17,73	4,50	2,14	2,24	3,49
Rua 5	11,14	21,87	19,60	1,29	8,39	22,22	5,64	2,68	2,81	4,37

*amg: areia muito grossa (> 2 mm); ag: areia grossa (0,5 mm); am: areia média (0,25 mm); af: areia fina (0,18 mm); amf: areia muito fina (0,09 mm); sg: silte grosso (0,02 mm); sm: silte médio (0,01 mm); sf: silte fino (0,006 mm); smf: silte muito fino (0,003 mm) e argila (< 0,002 mm).

Os sedimentos dos rios têm as maiores proporções granulométricas distribuídas na fração areia, ou seja, partículas com diâmetros superiores a 0,09 mm, cujas maiores proporções são encontradas na classificação que corresponde especificamente à areia grossa e mediana. Assim, a massa granulométrica representada ou classificada como areia é de, por exemplo, 89,39% e 85,73% da massa total do sedimento dos rios 2 e 3 respectivamente, os quais são extremamente antropizados por efluentes domésticos. Outra observação é relativa aos níveis de argila encontradas nos rios 4 e 5 (5,82 e 5,07%, respectivamente) e que deixam, a maior parte do tempo, esses rios com uma coloração avermelhada. Este fato pode ser atribuído à presença de substâncias ferruginosas características do latossolo desta bacia hidrográfica.

Igualmente, observa-se que os sedimentos de ruas apresentam suas maiores proporções com granulometria superior a 0,09mm, que corresponde às classificações destinadas às frações de areia. Observa-se também que os sedimentos das ruas não apresentaram diferenças granulométricas entre os locais industrializados e comerciais. Tais dados corroboram com Droppo *et al.* (2006), que concluíram que as distribuições de sedimentos urbanos são, de forma geral, vagamente classificadas e com a dominância de partículas maiores entre a distribuição.

Considerando-se que o objetivo deste estudo é dar suporte ao gerenciamento ambiental desta bacia hidrográfica, na Tabela 3, apresenta-se a distribuição percentual granulométrica para os sedimentos com granulometria inferior a 0,25 mm que agrupados perfazem nesta amostragem grande parte dos sedimentos considerados como finos capazes de adsorver maiores concentrações de metais (ZAFRA *et al.*,2007).

Tabela 3 - Composição granulométrica dos sedimentos menores que 250 μm das ruas e de fundo do leito dos rios que drenam o município de Toledo PR.

Local	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	Diâmetro médio (μm)
Rio 1	2,77	27,81	108,32	41,92
Rio 2	2,96	31,15	77,92	36,50
Rio 3	2,14	21,05	63,62	27,64
Rio 4	1,45	13,85	41,39	17,81
Rio 5	2,92	35,04	124,95	50,30
Rua 1	5,46	70,59	164,56	79,08
Rua 2	5,37	56,52	142,75	67,36
Rua 3	5,28	65,15	160,18	75,62
Rua 4	3,84	46,79	150,24	64,79
Rua 5	3,32	35,96	126,53	52,55

Nota: resultados das análises da granulometria a laser para diâmetros a 10, 50 e 90%.

As frações granulométricas da Tabela 3 englobam desde areia média até a fração argila segundo a escala granulométrica de Wentworth. Todavia, os sedimentos dos rios mostram para esta fração um diâmetro médio inferior aos apresentados pelos sedimentos das ruas, salientando os efeitos dos processos de suspensão das partículas mais finas das ruas proporcionados pelos eventos eólicos ou pluviais que ocorreram constantemente durante os anos hidrológicos de estudo.

Haja vista os rios pertencerem à mesma bacia hidrográfica, é possível observar que as contribuições antrópicas e do próprio solo da região determinam substancialmente estas variações granulométricas, uma vez que são identificadas dispersões significativas entre os diâmetros percentuais D₅₀ e D₉₀ dos rios. Diferente dos rios, os sedimentos menores que 0,25 mm das ruas não apresentaram grandes dispersões nos diâmetros dos seus sedimentos finos; porém, é claramente perceptível que as proporções granulométricas dos D₁₀, D₅₀ e D₉₀ são maiores em todos os resultados apresentados.

Neste sentido, estudos de Poletto *et al.* (2009) afirmam que a composição granulométrica de sedimentos dispostos em ruas pavimentadas correspondente às frações mais finas, e que não ficam retidos nas bocas coletoras onde foram encontradas partículas maiores, evidenciam o poder de dispersão de poluentes associado às águas pluviais que carregam partículas de sedimentos associadas a metais-traço até os corpos d'água, onde podem acumular-se e causar sérios efeitos à qualidade ambiental dos recursos hídricos.

Observa-se também que os sedimentos da rua 5, localizada em área industrial, possuem diâmetro médio menor que os demais locais do município. Tais dados corroboram com Droppo *et al.* (2006), que concluíram que as distribuições de sedimentos urbanos de áreas industriais são tipicamente mais finos que aqueles encontrados nos setores comerciais/residenciais, em virtude, da maior concentração de partículas atmosféricas depositadas. Partículas maiores nos setores residenciais/comerciais estão relacionadas com a degradação de materiais de construção como superfícies de concreto. No entanto, a presença de partículas finas pode ser significativa em função do elevado fluxo veicular presente (KIM *et al.*, 2007).

Este estudo também realiza, de acordo com o programa SYSGRAN, a construção da Tabela 4, que apresenta para as frações menores que 0,063 mm os resultados da média (diâmetro médio), o selecionamento (grau de seleção ou desvio padrão), a assimetria, a curtose e também o cálculo de porcentagem (%) dos parâmetros granulométricos para cada um dos pontos investigados. É importante esclarecer que, para esta análise, o software requer a conversão dos diâmetros das partículas de milímetros (mm) para φ (ϕ) de acordo com a seguinte equação:

$$(\phi) (\varphi) = -\log_2 d \text{ (mm)} \quad \text{Eq. 1}$$

Tabela 4 Resultados para os sedimentos dos rios e ruas do município de Toledo PR obtidos pela aplicação do software SYSGRAN.

	Média	Mediana	Seleção	Assimetria	Curtose	% Areia	% Silte	% Argila
	(φ) [*]		σ_{φ} ^{**}					
Rio 1	5.47	5.21	2.16	0.19	1.54	17.45	65.21	17.33
Rio 2	5.46	5.02	1.94	0.36	1.31	16.59	66.77	16.64
Rio 3	6.05	5.58	2.01	0.35	1.06	10.21	67.23	22.57
Rio 4	6.69	6.23	1.97	0.35	0.98	1.12	68.31	30.57
Rio 5	5.17	4.89	2.32	0.21	1.52	24.95	58.63	16.42
Rua 1	4.14	3.89	2.46	0.13	1.15	53.44	35.16	11.40
Rua 2	4.39	4.23	2.24	0.08	1.60	43.34	45.50	11.17
Rua 3	4.26	4.09	2.42	0.09	1.19	47.93	40.46	11.61
Rua 4	5.05	4.86	2.36	0.12	1.37	30.07	54.36	15.57
Rua 5	5.05	4.86	2.36	0.12	1.37	30.07	54.36	15.57

* (ϕ)(φ)(ϕ) = $-\log_2 d$ (mm); ** Escala desvio padrão (σ_{φ}): bem selecionado (0,35 e 0,5); moderadamente (0,5 e 1,0); pobremente (1,0 e 2,0); muito pobremente (2,0 e 4,0); extremamente mal selecionado (>3).

Segundo os resultados obtidos, os sedimentos menores que 0,063 mm ou maiores que 3φ foram classificados como siltes finos (rios 3 e 4), médios (rios 1, 2, 5 e ruas 4 e 5) e grossos (ruas 1, 2 e 3), as quais apresentaram diâmetro médio mínimo e máximo para suas partículas entre 4,14 e 6,69 φ para a rua 1 e rio 4, respectivamente. Estes resultados mostram que os sedimentos finos dos rios possuem, em média, um percentual maior de argila do que os valores descritos para os sedimentos finos das ruas. Neste sentido, a expressiva quantidade de argila dos rios pode aumentar a área superficial específica (ASE) das partículas do sedimento por unidade de massa, aumentando a reatividade das partículas ou sua capacidade de troca de cátions ou de ânions. E

segundo a afirmação de Melo (2012), os metais-traço, nos sedimentos, estão associados apenas às partículas coloidais. A ASE é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas, logo, depende principalmente da textura e da mineralogia das frações mais finas (silte e argila) que possuem maior reatividade (SOUZA JR. *et al.*, 2007). Assim, estes sedimentos podem adsorver uma expressiva concentração de elementos-traço advindos das contribuições antrópicas ou do próprio solo do município.

Camargo (2006) afirma que o selecionamento ou grau de seleção é uma medida de dispersão da amostra, ou seja, o desvio padrão da distribuição do tamanho da partícula. Portanto, segundo o *software* SYSGRAN, os sedimentos finos tiveram uma classificação verbal de selecionamento como “muito pobremente selecionado” em quase todos os pontos de amostragens, pois o desvio padrão (σ_φ) situou-se entre 2,0 e 4,0, com exceção dos rios 2 e 4, os quais foram classificados verbalmente como ‘pobremente selecionados’. Sedimentos bem selecionados implicam grãos com pequena dispersão de seus valores granulométricos, ou dos valores das medidas de tendência central; porém, com o aumento do transporte ou da agitação do meio, as partículas de diferentes tamanhos tendem a ser separadas por tamanho (NICHOLS, 2009).

O diagrama de Shepard é mostrado na Figura 2 com auxílio do *software* para os resultados das granulometrias dos sedimentos finos do município.

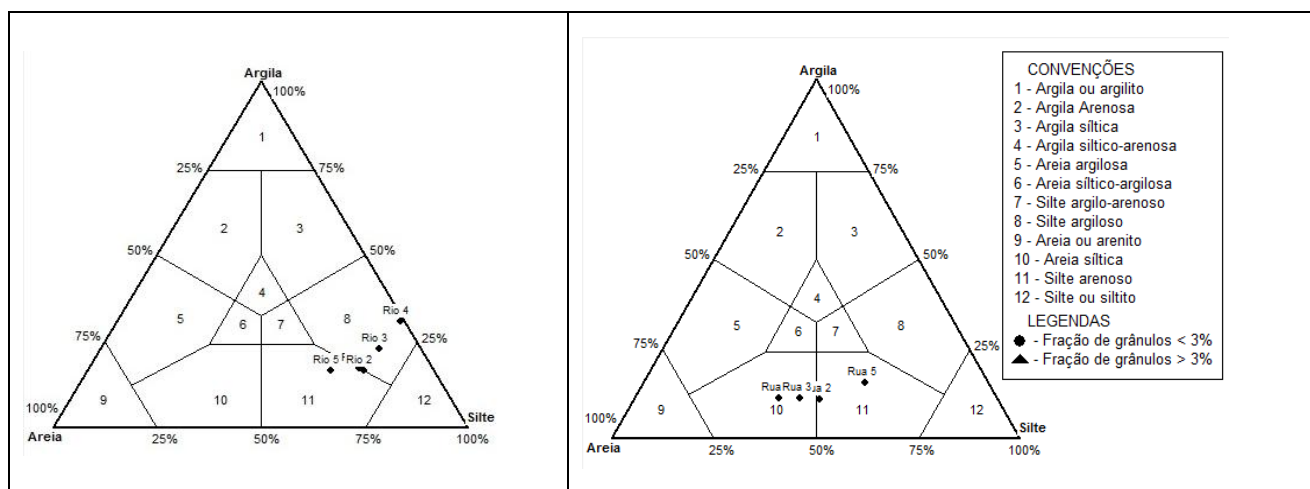


Figura 2 - Diagrama de Shepard dos sedimentos finos menores que 0,063 mm dos rios e ruas do município e Toledo, PR.

Os resultados da distribuição granulométrica das ruas e dos rios resumidos neste diagrama triangular mostram que os sedimentos finos destes ambientes são formados principalmente por silte argiloso nos rios e areia siltica nas ruas. Assim, os sedimentos de ruas apresentam granulometria maior do que os sedimentos dos rios; provavelmente, pela grande contribuição de obras de construções civis, do asfalto e da movimentação de resíduos nas calçadas do ambiente urbano.

A assimetria representa o grau de deformação da curva de frequência simples para a direita ou para a esquerda, a fim de analisar a relação entre moda, média e mediana. Deste modo, o *software* apresenta as seguintes classificações verbais: ruas 2 e 3 (aproximadamente simétrica), assimetria positiva (rios 1 e 5 e ruas 1, 4 e 5) e muito positiva (rios 2, 3 e 4). É possível afirmar que a cauda da curva de distribuição é mais acentuada para direita por apresentar grãos mais finos uma vez que a simetria negativa ocorre quando o valor da média é inferior ao valor da mediana e, por sua vez, é inferior ao valor da moda. Nesse caso, a cauda é mais acentuada para a esquerda e, por consequência, apresenta grãos mais grossos em concordância com Dias (2004).

A curtose consiste no grau de achatamento de uma curva em relação à curva representativa de uma distribuição normal, cuja curva de distribuição pode ser classificada como: platicúrtica (achatada), mesocúrtica (normal) ou leptocúrtica (alongada). Diante desta classificação, os rios 3 e 4 possuem uma curva mesocúrtica e apresentam valores de curtose próximos de 1, portanto, uma curva de distribuição normal. Por outro lado, observa-se que os rios apresentaram falta de homogeneidade nesta classificação bem como uma curva de distribuição leptocúrtica para o rio 2 e muito leptocúrtica para os rios 1 e 5. Os sedimentos finos das ruas também apresentaram distribuição leptocúrtica ou muito leptocúrtica para os sedimentos da rua 2. Assim, estes sedimentos são considerados como mal selecionados e refletem também nas curvas de distribuição. Conclui-se, portanto, que os valores de curtose para tais sedimentos variaram de platicúrtica a leptocúrtica. Isso indica uma variação muito grande entre as classificações das partículas desta fração de sedimentos.

As análises das propriedades físicas do sedimento relacionadas à sua mineralogia e principalmente a daquelas frações granulométricas que representam a fração argila podem se constituir no entendimento da gênese de formação destes sedimentos, o qual pode mostrar suas origens antrópicas, diferentes minerais constituintes e finalmente podem explicar a capacidade de incorporar a poluição gerada no município. Assim, a Tabela 5 mostra a determinação qualitativa dos minerais identificados nas análises da fração 'pó total' dos sedimentos das ruas e rios do município.

Tabela 5 Composição qualitativa dos minerais nas amostras de sedimentos dos rios e das ruas do município de Toledo PR.

Mineral	Rio 1	Rio 2	Rio 3	Rio 4	Rio 5	Rua 1	Rua 2	Rua 3	Rua 4	Rua 5
Quartzo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Hematita	X	X	X	X	X	X		X*	X*	X*
Andesito		X	X	X	X*	X	X	X	X	X
Diopsídio						X*	X	X	X	X
Rutilo	X				X					
Caulinita	X		X	X						

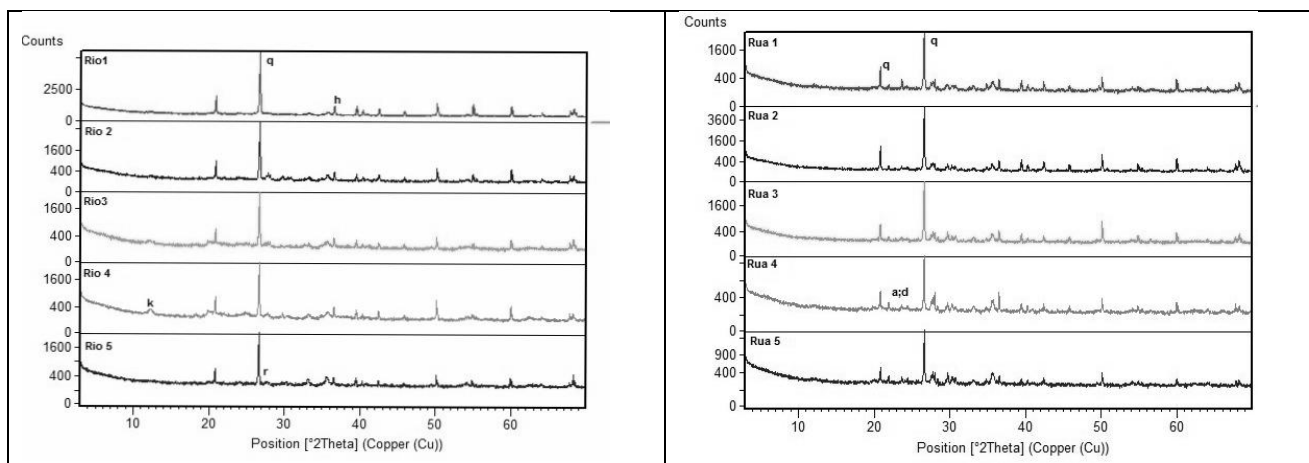
*As interpretações requerem uma confirmação somente após tratamento específico.

Observa-se que as amostras de sedimentos quando reduzidas a pó total, resultantes da metodologia utilizada, apresentaram-se em cores que tendem entre os tons amarelo/avermelhado e o amarelo. São relacionadas ao hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})$ e principalmente à hematita (Fe_2O_3), as quais são substâncias presentes de forma abundante no Latossolo Vermelho eutrófico (LVef), característico da bacia hidrográfica de estudo. Segundo a MINEROPAR (2005), o substrato geológico da região é constituído por arenitos conglomeráticos, arenitos e siltitos, intercalados em espessos derrames de rochas efusivas básicas à intermediária, com exposições de diferenciados ácidos (dacitos, rioclitos e riolitos) da Bacia do Paraná.

Na Tabela 5, é possível visualizar basicamente a mesma sequência de minerais: quartzo, hematita, andesito e caulinita para as amostras analisadas, com exceção dos rios 1 e 5 que apresentaram o mineral rutilo em sua amostragem. Srivastava et al. (2005), estudando a adsorção da caulinita, afirmam que as superfícies deste mineral são o principal responsável pelos sítios de adsorção dos metais. Os rios 1 e 5 também apresentaram, excepcionalmente, o mineral rutilo (TiO_2) em suas amostras e isso os diferem das amostras das ruas 1, 4 e 5, que são pontos localizados respectivamente nas suas áreas de drenagem. Assim a presença deste mineral pode estar associada a vários tipos de rochas, e também por ser utilizado na fabricação de metal titânio, pigmentos brancos e acabamento de eletrodos de solda para a estabilização do arco elétrico a fim de reduzir a viscosidade de fusão (ANTHONY *et al.*, 2014).

Assim, interpreta-se que os processos de adsorção das poluições difusas e pontuais são realizados pelos sedimentos dispersos indistintamente, uma vez que os ambientes urbanos e aquáticos demonstram a mesma constituição mineralógica. O andesito (plagioclásio) é encontrado em quase todas as amostras, porém em menor proporção do que o quartzo e hematita. Deste modo, há uma contribuição expressiva dos níveis argilosos na composição de tais sedimentos devido à grande utilização na área urbana de cerâmica vermelha, uma das substâncias mais mineradas no Paraná (MINEROPAR, 2005).

A Figura 3 apresenta os picos dos difratogramas, nos quais são permitidas maiores informações e conclusões referentes à composição mineralógica dos sedimentos nos sistemas urbano e fluvial estudados.



Nota: Picos indexados: q (quartzo); h (hematita); k (caulinita); r (rutile) e d (diopsídio)

Figura 3 - Picos indexados nos difratogramas das amostras de sedimentos dos rios e ruas do município de Toledo PR.

Os difratogramas são praticamente semelhantes para todas as amostras analisadas, pois apresentam picos de alta intensidade para o mineral quartzo (geralmente entre 3,3 e 4,26 Å). O quartzo está presente nos sedimentos na forma de quartzitos arenosos, oriundos da constante dispersão no meio urbano por servirem de material básico utilizado em construções civis. Por definição, o quartzo é um óxido de silício e se constitui no mais comum de todos os minerais. Ocorre em abundância em todos os tipos de rochas e sua grande presença nos sedimentos é também devido ao uso deste mineral na eletrônica, óptica, cerâmica, vidros, abrasivos e como gema (MINEROPAR, 2005).

As amostras de sedimentos do rio 1 e rua 2 destacam-se pelos picos de maiores intensidades, identificados nos difratogramas como quartzo e seus grupamentos. São reflexos da grande circulação de caminhões que transportam areia por estas vias e são levados até o rio pelos eventos pluviais ou eólicos.

O andesito identificado em alguns difratogramas está presente em quase todas as amostras e destaca-se em sua composição pela presença principal de SiO_2 (57,59%), Al_2O_3 (25,40%) e CaO (8,45%), que é um mineral derivado de rocha ígnea de granulação fina pertencente ao grupo piroxênio e composto principalmente de feldspato plagioclásio. Todavia, não se refere a um mineral com composição química específica, mas a uma série de soluções sólidas com 25 a 40% de anfibólio e biotita e não contém quartzo (ANTHONY *et al.*, 2014).

Dentre os constituintes dos sedimentos das ruas destaca-se a presença do diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), que é constituído por óxido de silício: SiO_2 (54,66%) óxidos de magnésio (MgO) e cálcio (CaO) (ANTHONY *et al.*, 2014) nas seguintes proporções: 18,78 e 25,85%, respectivamente. Encontra-se descrito entre o grupo dos piroxênios e ocorre em sedimentos metamorfizados com grandes quantidades de calcita e dolomita com tonalidades variadas, tais como: branco, amarelo, cinza e verde pálido, com um brilho lustroso a vítreo e, deste modo, é muito utilizado em produtos cerâmicos por apresentar diversas vantagens.

Resumidamente, a distribuição mineralógica é fortemente influenciada pela geologia da região. Sendo assim, os termos mais argilosos e silto-argilosos foram descritos como compostos por argilominerais, quartzo e uma infinidade de óxidos e hidróxidos. Finalmente, porém não menos importante, identifica-se a presença maciça de partículas maiores de origem antropogênica nas amostras, tais como: partículas de vidro, partículas metálicas, resíduos de processos industriais e da construção civil. E que, deste modo, podem apresentar propriedades químicas e mineralógicas diferentes das partículas de sedimentos de fontes naturais que interagem de forma diferente dentro do ambiente (POLETO & MERTEN, 2007; TAYLOR, 2007).

Este estudo também registrou as correlações existentes entre os percentuais de sedimentos finos das amostragens de ruas e rios do município e as concentrações de elementos-traço Cr, Ni e Pb nestes mesmos locais (Tabela 6). Para tanto, foram utilizadas todas as frações granulométricas inferiores a 0,063 mm, uma vez que Horowitz (2001) considera que tais frações possuem propriedades adsorventes, cuja capacidade de adsorção aumenta na medida em que a dimensão da partícula diminui.

Tabela 6 Valores de correlação entre as percentuais de sedimentos finos e as concentrações de Cr, Ni e Pb para amostras de rios e ruas do município de Toledo PR.

	Rio 1	Rio 2	Rio 3	Rio 4	Rio 5	Função	R ²
% finos	29,95	10,62	14,28	29,56	40,64		
\bar{x} em mg kg ⁻¹							
Cr	56,5	74,4	69,8	69,8	81,9	linear	0,02
Ni	27,9	32,1	31,4	29,5	35,9	linear	0,05
Pb	6,0	12,3	16,6	15,7	15,4	exponencial	0,01
	Rua 1	Rua 2	Rua 3	Rua 4	Rua 5		
% finos	30,59	29,12	18,80	30,09	37,72		
\bar{x} em mg kg ⁻¹							
Cr	37,3	34,1	56,1	71,9	59	linear	0,001
Ni	18,6	21,3	28,4	30	28,6	exponencial	0,005
Pb	15,3	12,3	22,2	24,5	10,8	linear	0,44

Nota: \bar{x} : valores da média de 12 amostragens realizadas em um ano hidrológico.

Como pode ser observado na Tabela 6, apenas a concentração do elemento-traço Pb determinado nas ruas do município apresenta correlação que demonstra que o aumento da concentração de sedimentos finos nestes locais pode passar a adsorver maior quantidade de Pb. Por outro lado, para todos os demais locais estudados, esta correlação é praticamente inexistente. Logo, evidencia-se que as possibilidades de adsorver elementos-traço pelos sedimentos finos destes locais são exclusivamente relativas às contribuições antropogênicas resultantes das atividades do ambiente urbano.

Observa-se também que os níveis de poluição promovidos por estes elementos-traço variam entre os locais escolhidos para coleta das amostras de sedimentos. Assim, comparado ao background estabelecido por Juchen (2014) para esta área de estudo, observa-se que o Cr tem um nível basal de 52,4 mg kg⁻¹ e se enriquece substancialmente em todos os pontos de

amostragens dos rios e ruas 3, 4 e 5. Igualmente, o Ni cujo um nível basal é de 26 mg kg^{-1} se enriquece nos sedimentos coletados em todos os pontos amostrais dos rios e nos pontos amostrais das ruas 3, 4 e 5. Diferente dos demais elementos, o Pb apresenta-se adsorvido aos sedimentos apenas nas ruas 3 e 4, uma vez que o background regional revela valor de $17,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para este elemento.

Como este estudo foi realizado em um município de tamanho médio, as concentrações dos elementos-traço Cr, Ni e Pb são equivalentes aos produzidos por estudos de Poletto & Cardoso (2012) que encontraram, por exemplo, variações de concentrações de Ni entre 8 e 100 mg Kg^{-1} (\bar{x} de 48 mg Kg^{-1}) para 30 municípios do estado do Rio Grande do Sul. Por outro lado, a combinação populacional acrescida do aumento veicular pode influenciar substancialmente os resultados desta concentração. Portanto, Martinez & Poletto (2010) obtiveram concentrações de $272,4 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Pb na mesma fração granulométrica deste estudo em sedimentos urbanos em Porto Alegre, RS.

Covelo et al. (2007) estudaram a sorção de alguns metais pesados e afirmam que o cromo tem preferência em ser adsorvido pela caulinita e mica enquanto os óxidos de ferro e manganês adsorvem o chumbo.

Além das contribuições antrópicas citadas, os sedimentos podem estar suscetíveis aos fatores físicos como topografia, direção do vento, escoamento superficial e aos fatores microambientais tais como pH, estrutura química da superfície impermeável, potencial redox, dentre outros fatores que podem influenciar tal concentração. Porém, Duzgoren-Aydin *et al.* (2006) acrescentam que concentrações diferentes de metais em amostras coletadas em ruas de uma mesma área podem ser explicadas pelas frequências de limpeza das superfícies.

Conclui-se que estas frações de sedimentos ($< 0,25 \text{ mm}$) foram classificadas em 4 classes: silte muito grosso, médio ou fino até argila, e também com grande variabilidade nestas categorias. Tais dados corroboram com os estudos realizados por Duzgoren-Aydin *et al.* (2006) e Pereira *et al.* (2007) que relatam que não foi observado padrão de distribuição das frações de areia, silte e argila para seus sedimentos. Em ambos os casos, a análise granulométrica mostrou que a fração predominante era de areia; no entanto, apresentaram-se variações significativas na concentração e distribuição de metais pesados.

CONCLUSÕES

1. Os sedimentos que compõem a bacia hidrográfica do município de Toledo, PR são predominantemente classificados como areia com granulometria média superior a 0,09 mm;
2. Os sedimentos analisados em três frações granulométricas (total, inferiores a 0,250 mm e inferiores a 0,063mm) permitiram observar diferenças significativas e dispersões distintas para cada grupo de amostras;
3. As frações de argila correspondem de 2 a 6%, em média, da massa total das amostras dos sedimentos;
4. Nas frações inferiores a 0,250 mm, os sedimentos das ruas apresentaram granulometria superior a dos rios, ou seja, frações mais argilosas são facilmente suspensas pelas águas pluviais e depositadas nos leitos de fundo dos rios que drenam o município;
5. Os sedimentos menores que 0,063 mm dos rios possuem maior percentual de argila quando comparados aos sedimentos das ruas. Isso aumenta a capacidade de troca de cátions ou de ânions por apresentarem maior área superficial específica;
6. De acordo com os dados obtidos no software SYSGRAN, os sedimentos com granulometrias menores que 0,063 mm foram classificados como pobremente selecionados com curvas simétricas positivas com variação entre platicúrtica e leptocúrtica;
7. As amostras reduzidas a pó total para análises de difração se apresentaram nas cores amarelo/avermelhado, características de minerais ferruginosos da bacia hidrográfica;
8. As presenças mineralógicas no ambiente urbano e aquático são equivalentes e apresentam a seguinte série sequencial decrescente de minerais: quartzo > hematita > andesito > caulinita;
9. Os minerais quartzo e hematita apresentaram picos significativos nos difratogramas e são consequência das contribuições antrópicas e gênese do latossolo da bacia hidrográfica, respectivamente;
10. Os níveis de poluição promovidos pelos elementos-traço Cr, Ni e Pb variaram entre os locais de amostragens de sedimentos e foram equivalentes aos valores determinados nos demais estudos para um município deste porte;
11. As concentrações dos elementos-traço Cr, Ni ou Pb nas frações granulométricas inferiores de 0,250 mm não apresentaram correlações significativas e os teores determinados foram relacionados à contribuição antrópica de cada local de amostragem;
12. Os resultados apresentados diferem das contribuições de elementos-traço provenientes das contribuições antropogênicas fornecidas naturalmente pelo tipo de solo da região de estudo.

REFERÊNCIAS

- ANTHONY J. W.; BIDEAUX, R. A.; BLADH, K. W.; NICHOLS, M. C. **Handbook of Mineralogy**. Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org/>. Acesso em 03/2014.
- BEHERA S. N, SHARMA M, DIKSHIT O., SHUKLA S. P. GIS-based emission inventory, dispersion modeling and assessment for source contributions of particulate matter in an urban environment. **Water Air Soil Pollut.** v. 218, p. 423-436, 2011.
- CAMARGO, M. G. Sysgran: um sistema de código aberto para análises granulométricas de sedimentos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, n. 2, p. 371-378, 2006.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, v.140, n.1-2, p.308–315, 2007.
- DE OLIVEIRA, R. & MARINS, R. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, p. 88 – 102, 2011.
- DIAS, J. A. 2004. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos (Uma Introdução à Oceanografia Geológica). Universidade do Algarve, UALg, 84p. E-book disponível em: http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/eb_Sediment.html. Acesso em 28/01/2013.
- DROPPO, I. G.; IRVINE, K. N.; CURRAN, K. J.; MAYO, S.; JASKOT, C.; TRAPP, B. Understanding the distribution, structure and behavior of urban sediments and associated metals towards improving water. In: OWENS, P. N; COLLIN, A. J. (Ed.) Soil Erosion and Sediment Redistribution in River Catchment. Swindon (UK): CABI publishing, p. 272 – 286, 2006.
- DUZGOREN-AYDIN, N. S.; WONG, C. S.; AYDIN, A.; SONG, Z.; YOU, M.; LI, X. D. Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou, SE China. **Environmental Geochemistry and Health**, n. 38, p. 375-391, 2006.
- EMBRAPA **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2013. Brasília, DF. 353 p.
- HOROWITZ, A. J.; ELRICK, K. A.; SMITH, J. J. Estimating suspended sediment and trace element fluxes in large river basins: Methodological considerations as applied to the NASQAN programme. **Hydrological Processes**, v. 15, p. 1107 – 1132, 2001.
- JUCHEN, C. R.; VILAS BOAS, M. A.; POLETO, C.; MACEDO, M. Geochemical background for watershed managing obtained in eutroferric Red Latosol. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, vol.12, n. 2, p. 766 - 769, 2014.
- KIM, W.; DOH, S. J.; PARK, Y. H.; YUN, S. T. Two-year magnetic monitoring in conjunction with geochemical and electron microscopic data of roadside dust in Seoul, Korea. **Atmospheric Environment**, n. 41, p. 7627 – 7641, 2007.
- MARTÍNEZ, L. L. G.; POLETO, C. Lead distribution by urban sediments on impermeable areas of Porto Alegre - RS, Brazil. **Journal of Urban and Environmental Engineering**. v. 4, n.1, p.1-8. 2010.
- MEDEIROS, G. A.; ARCHANJO, P.; SIMIONATO, R.; REIS, F. A. G. V. Diagnóstico da qualidade da água na microbacia do Córrego Recanto em Americana, no Estado de São Paulo. **Geociências**, v. 28, n. 2, p. 181-191, 2009.
- MELO, V. F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N.; GRASSI, M. T.; CAMPOS, M. S. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 22-29, 2012.

- MINELLA, J. P. G.; MERTEN, G. H. Monitoramento de bacias hidrográficas para identificar fontes de sedimentos em Suspensão. **Ciência Rural**, v. 41, n. 3, p. 424-432, mar, 2011.
- MINEROPAR Minerais do Paraná S.A. 2005. Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná. Geoquímica de solo - Horizonte B: Relatório final de projeto, 85p.
- NICHOLS, G. **Sedimentology and Stratigraphy**. 2ª ed. –UK: John Wiley & Sons Ltd., 2009. 419p.
- SOUZA JUNIOR, I. G.; COSTA, A. C. S.; SAMBATTI, J. A.; PETERNELE, W. S.; TORMENA, C. A.; MONTES, C. R.; CLEMENTE, C. A. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica é a capacidade de troca catiônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 31. n. 6. p. 1355-1365, 2007.
- PEREIRA, J. A.; BAPTISTA-NETO, J.; SMITH, B. J.; McALLISTER, J. J. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments – Rio de Janeiro / Brazil. **Anais da Academia Brasileira das Ciências**, Rio de Janeiro, v. 79, n. 4, p. 739 - 750, 2007.
- POLETO, C.; BORTOLUZZI, E. C.; CHARLESWORTH, S.; MERTEN, G. H. Urban Sediment Particle Size and Pollutants in Southern Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, n. 9, p. 317 – 327, 2009.
- POLETO, C.; CARDOSO, A. R. Concentrações de Zn e Ni em Sedimentos Urbanos de 30 Municípios do Rio Grande do Sul: Ricos aos Recursos Hídricos Estaduais. R. Bras. Rec. Hídr., v. 14, p. 1-12, 2012.
- POLETO, C.; CASTILHO, Z. C. Impacto por poluição difusa de sedimentos em bacias urbanas. In: POLETO, C. (Org.) **Ambiente e Sedimentos**. Porto Alegre: Ed. ABRH, p. 193 – 227, 2008.
- POLETO C, CHARLESWORTH S, LAURENTI A. Urban aquatic sediments. In: Poletto C, Charlesworth S (eds). **Sedimentology of aqueous systems**. Blackwell Publishing, Oxford, p. 129-146, 2010.
- POLETO, C.; MERTEN, G. Urban watershed studies in southern Brazil. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, v. 1, n. 2, p. 70–78, 2007.
- ZAFRA, C.; TEMPRANO, J.; TEJERO, J. I. Contaminación por escorrentía superficial urbana: metales pesados acumulados sobre la superficie de una vía. **Ing. Investig.** v. 27, n. 1, p. 4 – 10, 2007.
- OOSHAKSARAIE, L., BASRI, NEA., BAKAR, A. A. and MAULUD, KNA. Erosion and sediment control to minimize impacts of housing construction activities on water resources in Malaysia. **European Journal of Scientific Research**, v. 33, p. 461- 470, 2009.
- SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **Journal Colloid Interface Science**, v.290, p.28–38, 2005.

Artigo 4 - ENRIQUECIMENTO DE SEDIMENTOS POR ELEMENTOS-TRAÇO NA ÁREA URBANA DO MUNICÍPIO DE TOLEDO PR

ENRIQUECIMENTO DE SEDIMENTOS POR ELEMENTOS-TRAÇO NA ÁREA URBANA DO MUNICÍPIO DE TOLEDO PR

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo determinar a concentração de elementos-traço em relação aos sedimentos produzidos nas áreas impermeabilizadas da região urbana do município de Toledo, PR. Para isso, as amostragens foram realizadas em pontos de ruas pavimentadas e dos leitos de fundo dos principais rios que realizam a drenagem destes locais, numa frequência mensal entre abril de 2013 e março de 2014 (ano hidrológico). As análises de elementos-traço foram realizadas por técnicas analíticas de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e a do carbono orgânico total (COT) por combustão seca. As exigências de sensibilidade do método foram cumpridas utilizando como material certificado de sedimentos a amostra do *Green River Shale da United States Geological Survey*. Os resultados foram avaliados utilizando como referência os níveis do background local. Os sedimentos de ruas e de rios mostraram-se enriquecidos nas seguintes proporções percentuais, respectivamente: Ba (45,4 - 39,3%), Cu (48,6 - 44,3%), Cr (37,2 - 56,3%), Mn (81,6 - 0%), Ni (0 - 18,6%), Pb (40 - 0%), Zn (283,7 - 140,2%), Mg (34,3 - 18,4%) e Na (250,2 - 295%); porém, os percentuais de COT não ultrapassaram o limite de 1% em nenhum dos pontos de amostragens. Do ponto de vista ambiental, os locais de amostragens que tiveram maiores contribuições do elemento-traço Zn foram também os que atingiram os maiores índices de geoacumulação. Para realização do cálculo dos fatores de enriquecimento dos sedimentos, os resultados foram inicialmente normalizados pela concentração do Al, os quais mostraram que os pontos de amostragens situados nas ruas estão sujeitos às maiores acumulações antrópicas. Sob o ponto de vista toxicológico, as acumulações mais significativas foram registradas para os elementos Ba, Cr, Pb e Zn e os macro elementos químicos Fe, Mg e Na. Também as concentrações obtidas para Cd, Cr, Cu, Ni e Zn, praticamente em todos os pontos de amostragens são, segundo os principais *guidelines* mundiais, concentrações a partir das quais podem ser esperados efeitos adversos ao ambiente. Logo, conclui-se que este estudo permitiu fazer indicações importantes sobre os níveis e locais de maior enriquecimento dos sedimentos por elementos-traço, contribuindo cientificamente para a gestão ambiental do município de Toledo PR.

Palavras-Chave: hidrossedimentologia, metais em ambientes urbanos, poluição difusa.

ENRICHMENT OF TRACE ELEMENTS IN SEDIMENTS IN URBAN AREA OF THE CITY OF TOLEDO PR

ABSTRACT: This study aimed to determine the concentration of trace elements in sediments produced in sealed areas of the urban region of the city of Toledo PR. For this, samples were taken from points of movement streets and bottom beds of the main rivers that carry the drainage of these sites on a monthly frequency from April 2013 to March 2014 (hydrological year). The analysis of trace elements were performed by analytical techniques of optical emission spectrometry with plasma coupled (ICP-OES) and total organic carbon (TOC) by dry combustion. The requirements of the assay were fulfilled by the Green River Shale of the United States Geological Survey's certified material of sediment sample. Results were evaluated using as reference the local background levels, and the sediments of streets and rivers showed the following percentage-enriched proportions, respectively: Ba (45.4 to 39.3%), Cu (48.6 - 44.3%), Cr (37.2 to 56.3%), Mn (81.6 - 0%), Ni (0 - 18.6%), Pb (40 - 0%), Zn (283 , from 7 to 140.2%), Mg (34.3 to 18.4%) and Na (250.2 to 295%), being the TOC percentage did not exceed the limit of 1% in any of the sampling sites . From an environmental standpoint, the sampling sites had higher contributions of trace element Zn were also those who have reached the highest levels of geobuild-up. To perform the calculation of sediment enrichment factors, the results were first normalized by the concentration of Al, which showed that the sampling points located on the street are subjected to higher anthropogenic accumulations, being under the toxicological point of view, more significant for Ba, Cr, Pb and Zn elements and the macro chemical elements Fe, Mg, and Na. Also the

concentrations obtained for Cd, Cr, Cu, Ni and Zn in virtually all sampling points are, according to the world's major guidelines, concentrations at which adverse environmental effects can be expected. We conclude that this study allowed us to make important information on the levels and locations of greater enrichment of sediments by trace elements, scientifically contributing to the environmental management of the city of Toledo PR.

Keywords: hydro-sedimentology, metals in urban environments, diffuse pollution.

INTRODUÇÃO

O último censo realizado pelo IBGE (2011) relata que a população urbana no Brasil era de aproximadamente 160 milhões de pessoas, isto é, 84,35% das pessoas que vivem no País habitam os centros urbanos. Uma das características desta expansão populacional é certamente o consumo de produtos e utilização de máquinas e equipamentos que, associados à diversidade edafo-climática, produzem contribuições denominadas antrópicas que promovem o enriquecimento dos sedimentos produzidos na área urbana das cidades, por elementos-traço. São muitos os trabalhos que apontam para o crescimento de poluentes em bacias hidrográficas urbanas e isso se reflete na qualidade dos corpos d'água que drenam essas áreas. Para entender o processo de poluição em corpos d'água urbanos é necessário entender quais são as fontes de poluentes, sua forma de transporte, deposição, acúmulo e liberação. Neste contexto, os sedimentos ganham grande destaque, pois são considerados importantes agentes desse processo (CARDOSO & POLETO, 2012).

A *European Sediment Research Network* - SEDNET - define o sedimento como um material formado por partículas sólidas que compreende partículas minerais, compostos orgânicos em diversos estágios de decomposição, fragmentos de rocha, carbonatos e compostos precipitados de ferro, manganês e alumínio, metais e outros elementos associados que são carregados por agentes geológicos, pois atuam como componente principal de uma matriz suscetível ao transporte através da água, haja vista o valor socioeconômico e ecológico (SEDNET, 2012).

Elementos-traço são definidos como aqueles que ocorrem em baixas concentrações (geralmente abaixo de 0,1% ou 1000 mg kg^{-1}) no solo, ar, água, plantas e animais (KABATA-PENDIAS, 2007). Na literatura, existem muitas citações referentes a esses elementos como metais pesados. Porém, a expressão elementos-traço tem sido preferida quando comparada ao termo metal pesado nas recentes publicações; porém, nunca foi oficializada por um organismo ligado à área de química (p.e. IUPAC) para estes elementos.

Os elementos-traço apresentam uma característica muito importante que os difere dos compostos orgânicos, pois não são modificados nem degradados (BIONDI, 2010). Assim, torna-se importante a constante avaliação das concentrações destes elementos nos sedimentos e

relacioná-los aos respectivos valores de referência, formados pelo seu “*background*” ou verificar os teores máximos aos publicados pelos diversos “*Guidelines*”, que possibilitam caracterizar a extensão da poluição e seus possíveis impactos ambientais. Atualmente, no Brasil, inexistem padrões de elementos-traço para sedimentos, exceto pela legislação que regulamenta a dragagem e disposição do material dragado do CONAMA 344/04 (BRASIL, 2012). Esta legislação classifica o material dragado para disposição em terra e segue os valores orientadores estabelecidos para solos, os quais também são utilizados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo (CETESB).

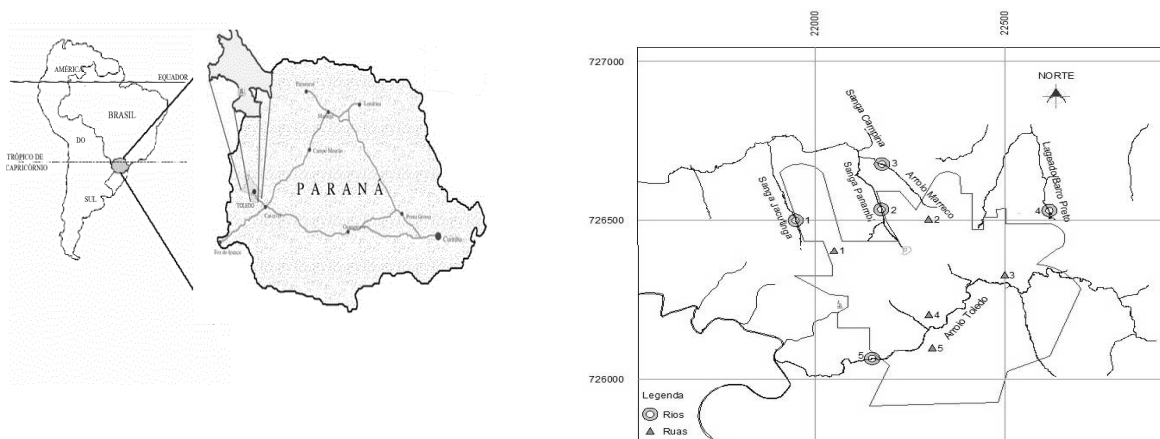
Dentro deste escopo inicial, para o município de Toledo-PR, existem ainda algumas investigações que devem considerar seu modelo de desenvolvimento econômico, pois os sedimentos podem ser enriquecidos pelas características desta região essencialmente agrícola. As introduções constantes de corretivos e de fertilizantes minerais e orgânicos nos solos podem ocasionar interferência antrópica, pois tais insumos apresentam elementos-traço em sua composição como ‘impurezas’. Neste sentido, McBride e Spiers (2001) afirmam que pode levar décadas para que haja um aumento significativo dos teores desses elementos nos solos devido à aplicação de fertilizantes; porém, em função do manejo empregado na aplicação dos corretivos, fertilizantes minerais e orgânicos nos solos agricultáveis, os teores de tais elementos podem variar de forma significativa.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo determinar nos sedimentos das ruas e dos rios do município de Toledo PR as concentrações dos seguintes elementos-traço: As, B, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, U e Zn, pela relevância do ponto de vista toxicológico e, adicionalmente, determinar as concentrações de Al, Fe, Mg, Na e C por serem macroelementos envolvidos nos ciclos geoquímicos destes elementos no ambiente de estudo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

A área de interesse abrange o perímetro urbano do município de Toledo localizado no Oeste do estado do Paraná, no Sul do Brasil (Figura 1). Geograficamente, o município tem uma área de 1.140,751 km², altitude de 547,00 metros, latitude de 24° 45' 50" Sul e longitude 53° 44' 34" W-GR. Possui densa malha hidrográfica, composta por rios que correm no sentido leste oeste, os quais se integram à Bacia do Paraná III. Segundo a classificação climática de Köppen, o clima é Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfa), com verões quentes (temperatura média superior a 22 °C) e tendência à concentração de chuvas, invernos com geadas pouco frequentes (temperatura média inferior a 18 °C), sem estação seca definida.



a)

b) Pontos de Coleta de amostras: Rios (1 a 5), Ruas (1 a 5)

Figura 1 Localização geográfica do município de Toledo PR(a) e dos pontos de coleta das amostras de sedimentos no perímetro urbano do município (b).

O solo da região é classificado como LVef - latossolo vermelho eutroférrico (EMBRAPA, 2013) com uma grande fertilidade, por isso, o município tem caráter essencialmente agroindustrial. Atualmente, a população é estimada em 120.000 habitantes (IBGE, 2011), da qual 79,7% têm esgoto tratado em Reatores Anaeróbios de Lodo Fluidizado - RALFs e o restante são depositados em fossas sépticas e sumidouros.

Local de amostragem

Conforme apresentado na Figura 1, na área urbana, foram selecionados cinco pontos de amostragens, localizados em ruas impermeabilizadas com alto tráfego de veículos e na proximidade de setores industriais ou comerciais. Outros cinco pontos foram selecionados nos limites de perímetro urbano, localizados em rios que nascem ou percorrem áreas urbanas do município e são receptores da quase totalidade dos sedimentos gerados pela cidade. Assim, estes pontos convalidam o propósito de avaliar o enriquecimento por elementos-traço pelos sedimentos originados no município de Toledo-PR, por estarem diretamente sujeitos às principais influências antrópicas.

Metodologia de amostragem de sedimentos

As amostragens de sedimentos nos pontos de coleta, georreferenciados e caracterizados de forma resumida na Tabela 1, foram realizadas num período de doze meses entre duas estações consecutivas de chuva. O período de avaliação perdurou de abril de 2013 a março de 2014, denominado de ano hidrológico.

Tabela 1 Descrição e localização geográfica dos pontos de coleta em áreas de estudo.

Pontos	Coordenadas geográficas	Denominação / Ocupação principal
Amostragens de áreas pavimentadas		
Rua 1	S 24° 42' 50" - W 53° 45' 45"	Cirne Lima / Industrial (farmacêutica e fiação)
Rua 2	S 24° 43' 12" - W 53° 44' 27"	Barão do Rio Branco / Industrial (cervejaria)
Rua 3	S 24° 43' 13" - W 53° 43' 06"	Parigot de Souza / Industrial (metalurgia)
Rua 4	S 24° 43' 47" - W 53° 44' 19"	Largo São Vicente / Comercial (centro)
Rua 5	S 24° 44' 32" - W 53° 44' 10"	São João / Industrial (Frigorífico de aves e suínos)
Amostragens de Leito		
Rio 1	S 24° 42' 10" - W 53° 46' 40"	Jacutinga / Residencial e atividades de horticultura
Rio 2	S 24° 41' 54" - W 53° 45' 23"	Panambi / Prática de piscicultura e horticultura
Rio 3	S 24° 41' 47" - W 53° 45' 15"	Marreco / Residencial, industrial mecânica
Rio 4	S 24° 42' 11" - W 53° 42' 30"	Barro Preto / Agroindústria, horticultura e mecânica
Rio 5	S 24° 45' 11" - W 53° 45' 07"	Toledo / Residencial e agroindustrial

As amostragens nas áreas pavimentadas foram realizadas em locais próximos a cada um dos pontos georreferenciados (Figura 2), diminuindo assim a influência ou tendenciosidade causada pelas fontes pontuais de contaminação (POLETO *et al*, 2009). Cada uma das coletas foi constituída por aproximadamente 500 g de sedimento seco e compostas por 10 subamostras coletadas em uma área de aproximadamente 100 m².

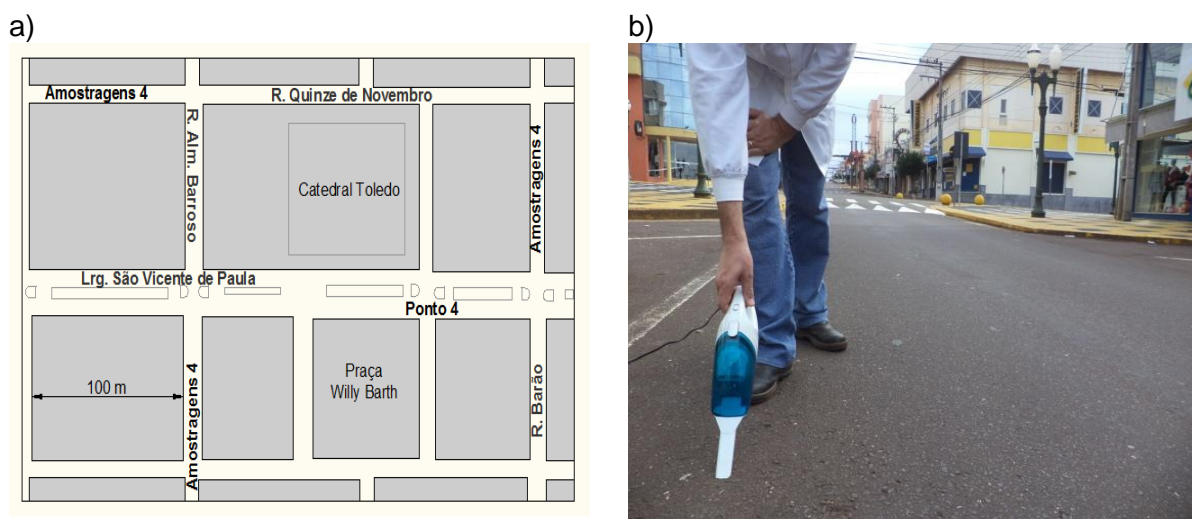


Figura 2 Exemplo da localização de amostragem do ponto 4 (a) e equipamento de coleta de amostras de sedimentos secos em superfícies impermeáveis das áreas de estudo (b).

Para amostragens nos leitos de fundo dos rios, foram utilizados um amostrador construído com polimetil-metacrilato (acrílico) e o pistão de nylon torneado (Figura 3), adaptado a partir do modelo US-BMH-53, que é um equipamento do tipo “*piston-core*” para uso manual em baixas profundidades.

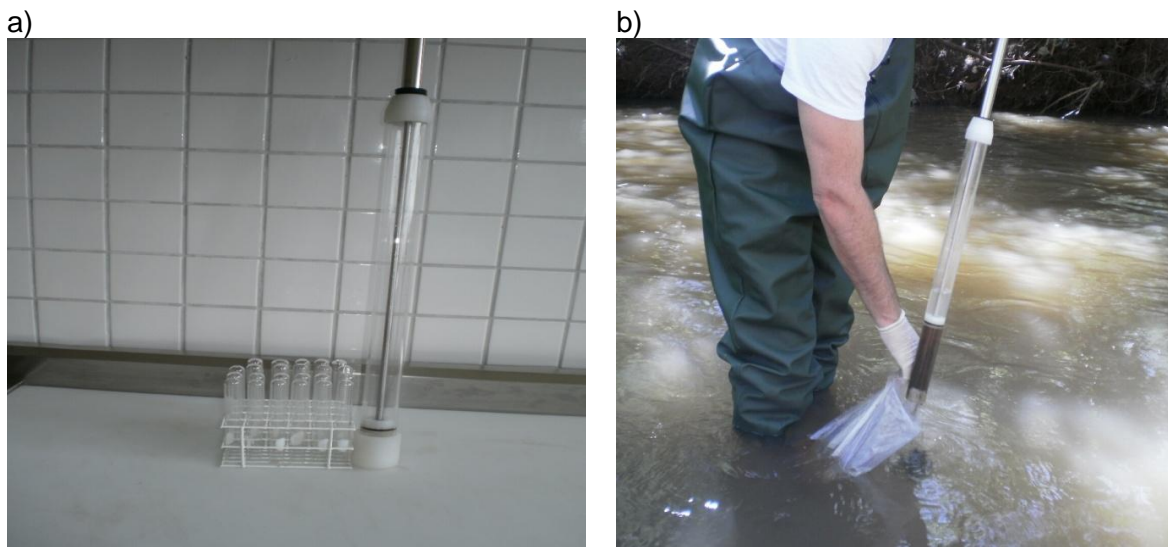


Figura 3 Amostrador adaptado para coleta de sedimentos de leito de fundo de rios (a) e coleta de sedimentos no Rio 1 (b).

Nestes rios, o coletor atingiu profundidade aproximada de 20 cm no leito de fundo. Cada amostra final foi composta por coletas centrais e das margens direita e esquerda do rio, totalizando cerca de 1 kg de sedimentos, os quais foram acondicionados diretamente em sacos plásticos de polietileno reforçado (APHA, 2005).

Conservação e preservação das amostras

No laboratório, os materiais grosseiros foram removidos com uma peneira de malha de poliéster de 200 μ m. Os sedimentos foram colocados em bandejas de plástico descartáveis para serem secas em estufa com circulação de ar por 24 horas e temperatura controlada de 45 ± 2 °C. Após a secagem, as amostras foram desagregadas em almofariz de ágata e quarteadas. Foram reservados $\frac{3}{4}$ do material para análises granulométricas e mineralógicas. O restante foi peneirado em malha de teflon (<63 μ m) até que fossem recuperados aproximadamente 10 g de sedimentos finos utilizados para determinação de elementos-traço e matéria orgânica. Os procedimentos de armazenamento e preservação das amostras seguiram as recomendações do *Standard Methods* (APHA, 2005).

Determinações Analíticas

A extração dos teores totais dos elementos-traço foi obtida a partir de procedimentos adotados por ataque ácido, com digestão em forno micro-ondas, marca CEM e modelo MDS 2000, de acordo com a metodologia SW-846 3051A da *Environmental Protection Agency* (USEPA, 2007). O objetivo foi promover a decomposição pseudo total de sedimentos e mais indicado para estudos de contaminação e poluição ambiental.

A determinação das respectivas concentrações dos elementos de interesse foi obtida de acordo com a metodologia do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A detecção foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) pelo equipamento do modelo Óptima 8000 ICP da Perkin Elmer. Para determinação da precisão e exatidão dos métodos de digestão e leitura dos analitos, foi utilizado o material sedimentar de referência certificado pelo *United Geological Survey* - SGR – 1b (*Green River Shale*). As análises do teor de carbono orgânico por combustão seca foram realizadas em equipamento da Shimadzu – TOC (modelo V_{CPH}).

Os reagentes analíticos e as soluções extratoras foram preparados com alto grau de pureza. A água utilizada foi do tipo Milli-Q (extra pura), pois a água de destilação simples pode apresentar complexos orgânicos de íons metálicos. Além disso, todos os equipamentos e vidrarias utilizados nos procedimentos de coleta e processamento das amostras foram lavados com água deionizada, após ficarem em solução de ácido nítrico 14% (v/v) por 24 horas.

Tratamento dos dados

Optou-se pela análise estatística descritiva para expressar os níveis de elementos-traço e dos macroatomos, cujos teores de concentração de cada elemento em mg kg⁻¹ foram considerados como fatores principais. O índice de geoacumulação foi empregado na avaliação da intensidade da contaminação do sedimento, o qual estabelece a relação entre os teores de metais encontrados na área de estudo e um valor referencial equivalente à média mundial para metais associados às argilas. O valor obtido permite classificar os níveis de enriquecimento dos metais em sete extratos, com intensidades progressivas de contaminação. Este índice foi calculado a partir da seguinte equação:

$$I_{GEO} = \log_2 C_N / 1,5C_B \quad \text{Eq. 1}$$

onde:

C_N = concentração do elemento N na fração argila (<0,002 mm) do sedimento a ser classificado;

C_B = concentração média de 'background' para argilas na crosta terrestre (folhelho médio padrão);

1,5 = fator de correção para possíveis variações do 'background', causado por diferenças litológicas.

As sete classes distintas de geoacumulação variam de 0 a 6 e estão relacionadas com o grau crescente de contaminação e o valor mais alto corresponde a um enriquecimento de aproximadamente 100 vezes em relação ao nível do *background*. Neste trabalho, o cálculo dos índices foi adaptado às concentrações obtidas na fração silte/argila <0,63 µm. Assim, C_N passou a ser a concentração do elemento N na fração silte+argila do sedimento a ser classificado e C_B a concentração média do *background* realizado com solos de áreas de preservação permanente deste local de estudo (JUCHEN *et al.*, 2014), a fim de possibilitar a melhor representação das contribuições litológicas das áreas de estudo.

Este estudo também avaliou o enriquecimento dos sedimentos por elementos-traço provenientes de atividades humanas ou de processo natural, pela apresentação dos resultados do Fator de Enriquecimento do Sedimento – FE. Este fator foi calculado para cada um dos elementos utilizando a equação de normalização sugerida por Yongming *et al.* (2006), os quais utilizam como elemento normalizador o alumínio pelo fato de o local de estudo não indicar contaminações antrópicas por este elemento.

$$EN = [E_{amostra}] \div [Al_{amostra}] / [E_{background}] \div [Al_{background}] \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

EN = Elemento Normalizado; $[E_{amostra}]$ = concentração do elemento na amostra avaliada; $[Al_{amostra}]$ = concentração de Al na amostra; $[E_{background}]$ = concentração média de *background* do elemento; $[Al_{background}]$ = concentração média de *background* de Al.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eficiência do método analítico

Os resultados das concentrações de elementos-traço nos sedimentos foram obtidos em sedimentos em base seca, uma vez que foram tomados os mesmos procedimentos para solos, de acordo com a metodologia de TFSA (terra fina seca ao ar). Os resultados mostrados na Tabela 2 apresentam a eficiência do método analítico, utilizando como material de referência padrão de sedimentos da amostra do *Green River Shale, SGR-1b da USGS (United States Geological Survey)*.

Tabela 2 - Valores obtidos em mg kg⁻¹ da amostra de referência *Green River Shale (SGR-1b)* da USGS.

Elementos (n = 3)	Padrão certificado			Determinado ICP -OES		
	Branco	Média ± DP	RSD	Média ± DP	RSD (%)	R (%)
Ba	0,003	290 ± 40	13,79	221,22 ± 15,66	7,08	76,28
Cu	0,013	66 ± 9	13,63	64,15 ± 2,34	3,66	97,19
Cd	0,008	0,9	-	0,37 ± 0,021	5,67	41,11
Cr	0,016	30 ± 3	10	26,26 ± 1,01	3,85	87,75
Mn	0,003	267 ± 34	12,73	209,88 ± 9,53	4,54	78,61
Ni	0,005	29	-	21,63 ± 1,38	6,74	74,59
Pb	0,017	38 ± 4	10,52	33,72 ± 3,25	9,63	88,74
Zn	0,048	74 ± 9	12,16	61,75 ± 5,27	8,54	83,45

Nota: n: número de replicatas; RSD: desvio padrão relativo; R: índice de recuperação.

Os resultados médios e seus respectivos desvios relativos (eficiência de extração) do padrão de referência foram obtidos em matrizes aquosas até o menor limite de quantificação. A precisão obtida por meio dos desvios-padrão relativos (RSD) variou percentualmente de 3,85 % para o Cr a 9,63 % para o Pb; dados considerados satisfatórios para o controle da qualidade dos processos analíticos. Assim, nenhum parâmetro analisado que apresentasse RSD maior que 10% para o padrão de referência foi considerado neste trabalho, além do que se observa que a variabilidade determinada é inferior aos valores apresentados pela *USGS* para seus valores certificados.

Caracterização geral dos dados

De acordo com a recuperação analítica das concentrações médias obtidas, são apresentados, na Tabela 3, os resultados da análise estatística descritiva de 2160 dados obtidos por análises mensais realizadas durante o ciclo anual hidrológico 2013/2014, e que permitem observar de forma geral e específica alguns aspectos das contribuições antrópicas ou naturais que foram necessariamente adsorvidos pelos sedimentos coletados nas ruas e rios do município.

Tabela 3 - Estatística descritiva dos resultados obtidos em ICP-OES dos sedimentos de rio e rua da cidade de Toledo-PR.

Pontos	Rua 1	Rua 2	Rua 3	Rua 4	Rua 5	Background**
Elementos	\bar{x}					
B (mg kg ⁻¹)	3,8	1,7	1,4	2,9	0,1	25,84*
Ba (mg kg ⁻¹)	57,0	62,3	69,6	90,9	77,1	62,51
Cu (mg kg ⁻¹)	173,2	194,1	283,1	232,0	315,4	212,3
Cd (mg kg ⁻¹)	0,1	0,2	0,1	0,6	0,1	0,69
Cr (mg kg ⁻¹)	37,3	34,1	56,1	71,9	59,0	52,4
Mn (mg kg ⁻¹)	449,8	434,0	726,0	618,7	746,4	916,4
Ni (mg kg ⁻¹)	18,6	21,3	28,4	30,0	28,6	30,26
Pb (mg kg ⁻¹)	15,3	12,3	22,2	24,5	10,8	17,458
Sb (mg kg ⁻¹)	1,4	1,5	3,1	2,6	2,0	4,581
Zn (mg kg ⁻¹)	170,9	134,0	232,2	315,2	231,9	82,14
Al%	2,9	2,5	2,9	2,5	5,9	10,2
Fe%	1,7	4,7	4,8	6,8	8,5	10,6
Mg%	0,23	0,22	0,31	0,28	0,29	0,23
Na%	0,09	0,09	0,11	0,17	0,17	0,05
COT%	0,8	0,7	1,0	0,8	0,8	n.r.
	Rio 1	Rio 2	Rio 3	Rio 4	Rio 5	
B (mg kg ⁻¹)	0,1	1,1	2,0	5,3	0,1	25,84*
Ba (mg kg ⁻¹)	47,2	72,4	75,5	78,6	87,1	62,51
Cu (mg kg ⁻¹)	175,2	233,4	229,8	264,5	306,4	212,3
Cd (mg kg ⁻¹)	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,69
Cr (mg kg ⁻¹)	56,5	74,4	69,8	69,8	81,9	52,4
Mn (mg kg ⁻¹)	562,5	559,4	609,6	689,7	568,7	916,4
Ni (mg kg ⁻¹)	27,9	32,1	31,4	29,5	35,9	30,26
Pb (mg kg ⁻¹)	6,0	12,3	16,6	15,7	15,4	17,458
Sb (mg kg ⁻¹)	2,9	2,8	2,9	2,0	2,0	4,581
Zn (mg kg ⁻¹)	118,5	197,3	145,9	136,1	163,9	82,14
Al%	4,8	3,3	4,5	5,5	4,6	10,2
Fe%	5,4	7,2	8,6	8,4	8,5	10,6
Mg%	0,25	0,27	0,25	0,26	0,26	0,23
Na%	0,11	0,16	0,19	0,16	0,18	0,05
COT %	0,9	0,9	1,0	0,7	0,9	n.r.

Notas: \bar{x} : média; * MINEROPAR - \bar{x} áreas urbanas (2005); ** Juchen (2014)

Os elementos-traço As, Se e U, não relacionados na Tabela 3, apresentaram concentrações médias inferiores a 0,004, 0,005 e 0,01 mg kg⁻¹, respectivamente, tanto para as amostras de sedimentos das ruas como dos rios do município. O B apresentou teores menores aos informados pela MINEROPAR (2005) para solos urbanos; deste modo, não apresentam risco impactante ao meio ambiente local. De forma geral, pode-se afirmar que os sedimentos das ruas e dos rios que drenam a área urbana são constituídos em sua maior parte pela presença de solo tipo L_Uef devido à elevada presença dos elementos Fe e Al; porém, em concentrações inferiores ao determinado pelo background da bacia hidrográfica.

A Tabela 3 apresenta os dados quanto ao enriquecimento dos sedimentos de rua por elementos-traço que extrapolaram os níveis do *background* local nas seguintes proporções percentuais: Ba (45,4%), Cu (48,6%), Cr (37,2%), Mn (81,6%), Pb (40%), Zn (283,7%), Mg

(34,3%) e Na (250,2%), posto que os maiores enriquecimentos observados ocorrem na Rua 4, situada na parte central da área urbana.

Semelhante a este estudo, Cardoso & Poletto (2012) determinaram concentrações médias de 299 mg kg⁻¹ para o Zn e 48 mg kg⁻¹ para o Ni, em sedimentos urbanos de ruas impermeabilizadas em 30 cidades do estado do Rio Grande do Sul, e indicaram enriquecimento antrópico em todas as cidades estudadas. Porém, os resultados de elementos-traço associados aos sedimentos de fundo dos leitos dos rios que drenam praticamente toda a área urbana deste estudo mostram o enriquecimento destes elementos nas seguintes proporções percentuais máximas em relação ao background: Ba (39,3%), Cu (44,3%), Cr (56,3%), Ni (18,6%), Zn (140,2%), Mg (18,4%) e Na (295%). Porém, o Rio 5 apresenta os maiores percentuais de enriquecimentos por elementos-traço, talvez por ser o maior em volume de água e drenar praticamente toda a região central e industrial do município. Isso o caracteriza com sedimentos que apresentam grande mobilidade devido ao fato dos mesmos serem carregados dos pontos mais altos para as cotas topograficamente mais baixas (ARAÚJO & SOUZA, 2012).

O Rio 2 apresenta altos teores de Zn e Mg. Uma das hipóteses quanto ao elevado teor de Mg pode estar relacionada aos resíduos de dejetos suínos, que são espalhados pelos caminhões de transporte destes animais ou dispostos na agricultura, os quais contêm teores de 4,99 g Kg⁻¹ ou seja, 0,5% referente à composição química (QUADRO *et al.*, 2011).

Estudos semelhantes apresentados por Froehner & Martins (2008) também não detectaram a presença alarmante de Cd nos sedimentos dos rios. Porém, igualmente a este estudo, as amostras obtidas pelos autores apresentaram elevadas concentrações de Zn, Cr e Ni, especialmente os pontos localizados em regiões industriais.

Belo *et al.* (2010) afirmam que o metal Pb, sob condições oxidantes e em meio ácido, é solúvel e possui boa mobilidade nos sistemas aquáticos. O mesmo ocorre neste estudo, onde os sedimentos das Ruas 3 e 4 apresentam elevados teores de Pb. Todavia, no Rio 5, local onde este sedimento é carregado pelas águas pluviais, esse elemento não aparece adsorvido na mesma proporção pelos seus sedimentos. Também os elementos-traço Ba, Cu, Zn, Mg diminuem sensivelmente as concentrações no ambiente aquático. Isso demonstra que fatores físico-químicos devem realizar a dessorção de tais elementos dos sedimentos para a coluna d'água. Igualmente, a pesquisa conduzida por Linnik *et al.* (2009) demonstrou que a redução do pH pode ser acompanhada pelo aumento na intensidade da migração de metais para a coluna d'água, principalmente dos íon livres dos metais analisados (Mn, Cr, Zn, Pb e Mo).

Estudos desenvolvidos por Santos *et al.* (2012) apresentam valores de Cr em amostras de solo e sedimentos da cidade de Porto Velho-RO que ultrapassaram 90 mg kg⁻¹. Na Rua 4, obteve-se concentração de 71,9 mg kg⁻¹ e no Rio 5, que recebe a maior parte dos sedimentos desta rua, a concentração aumenta para 81,9 mg Kg⁻¹. Deste modo, as concentrações de Cr ultrapassam os limites do *background* local na maioria das amostras de ruas e rios analisados. Logo, evidencia-se

um cenário de contribuições antropogênicas que podem ocasionar ocorrências de toxidez e efeitos adversos ao ambiente e saúde humana.

Apesar de não se constituir um elemento de risco, os teores de sódio (Na) adsorvidos pelos sedimentos dos rios alcançaram níveis superiores aos das Ruas. Isso mostra de fato que os efluentes urbanos lançados diretamente nestes locais contribuem de forma representativa para os níveis determinados. Resultados da grande utilização deste elemento que incorpora produtos para preparação de alimentos e detergentes utilizados nas limpezas industriais, domésticas ou de automóveis.

Os percentuais de COT apresentaram distribuição em média de 1% para todos os pontos de amostragens e, semelhantes aos valores de 1,50% relatados em estudos de Belo *et al* (2010), para ambientes de praias artificiais compostas por areia de rio no Lago de Itaipu PR, o qual é também exutório para todos os rios deste estudo. A quantidade de carbono e matéria orgânica nos sedimentos depende de dois principais fatores: deposição e decomposição. A deposição está diretamente associada à produção biológica, porém é limitada pelos aspectos geomorfológicos, tais como: profundidade, hidrodinâmica local e diâmetro das partículas, dentre outros. Já a decomposição depende do teor de oxigênio dissolvido disponível, da presença de organismos decompositores e da natureza do material inorgânico. Além disso, outros fatores físicos e químicos também têm influência sobre o processo, incluindo estratificação térmica (física) e química; dinâmica de massas de água e potencial de oxirredução (SIQUEIRA & APRILE, 2013).

Índice de geoacumulação

Os índices de geoacumulação (I_{GEO}) são divididos em 7 classes relacionadas ao grau de poluição. Na Tabela 4, estão apresentados os índices geoquímicos que são resultados da relação entre os teores de elementos-traço determinados e o valor referencial do background dos mesmos para frações de sedimentos inferiores à fração silte/argila <0,063mm.

Tabela 4 - Referência Geoquímica para as concentrações de sedimentos de rua e de rio do município de Toledo-PR.

		Classe IGeo						
Pontos		0	1	2	3	4	5	6
Rua e Rio: 1, 2, 3, 4 e 5	B, Ba, Cu, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Al, Fe, Mg							
Rio 1	Zn							
Rua 1, 2, 3, 4 e 5 e Rio: 2, 3, 4 e 5			Zn					
Rua: 1, 2, 3 e Rio: 1			Na					
Rua: 4, 5 e Rio: 2, 3, 4, 5					Na			
Classe IGEO	IGEO \bar{x} Back.	Classificação						
6	>5	Extremamente poluído						
5	> 4 a 5	Fortemente à extremamente poluído						
4	> 3 a 4	Fortemente poluído						
3	> 2 a 3	Moderadamente a fortemente poluído						
2	> 1 a 2	Moderadamente poluído						
1	> 0 a 1	Não poluído a moderadamente poluído						
0	< 0	Praticamente não poluído						

As informações na Tabela 4 mostram que nenhum dos locais de amostragem se classificou com $I_{GEO} > 2$, ou seja, de moderada a fortemente poluído, segundo a classificação sugerida. Os I_{GEO} mais elevados são devido à presença do elemento sódio (Na) em elevadas concentrações nos sedimentos das Ruas 4 e 5 e dos Rios 2, 3, 4, 5. Também I_{GEO} elevados são devido às altas concentrações do Zn, que atingiu a concentração de $315,2 \text{ mg kg}^{-1}$ no ponto de amostragem da Rua 4 e muito acima do seu background. E, neste caso, está relacionado ao desgaste da borracha dos pneus dos automóveis (SANTOS *et al.*, 2012) por ser uma rua de elevado tráfego de automóveis e, principalmente, de caminhões. Também os elevados I_{GEO} determinados nos Rios 2, 3, 4 e 5, relacionados aos níveis de Zn, podem estar associados ao grande uso de fertilizantes agrícolas (FROEHNER & MARTINS, 2008), os quais são utilizados de forma abundante na região e que são carregados ao longo do tempo para os leitos de fundo destes rios através dos processos erosivos do solo. Os efluentes da suinocultura também são ricos em Zn (QUADRO *et al.*, 2011), portanto, podem contribuir com este fato, uma vez que são lançados nos rios de forma indiscriminada e sem qualquer tipo de tratamento.

Fator de enriquecimento do sedimento

O Fator de Enriquecimento do Sedimento (FE) varia de 1 a 100, de acordo com o menor ou maior enriquecimento da amostra, respectivamente. A determinação dos FE foi realizada pelos teores determinados para o Al, devido ao fato desse elemento ser amplamente considerado como

normalizador e o mesmo não ser, como pode ser observado na Tabela 3, um elemento antrópico neste ambiente de estudo. Assim além deste elemento ter esta característica normalizadora, também representa a quantidade de aluminossilicatos a qual é a fase carreadora de metais com maior importância, devido a estar estreitamente representado pela fração silto-argilosa com composição geoquímica reativa (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Assim, os resultados estão apresentados na Tabela 5, em que se pode observar que os sedimentos são mais enriquecidos por elementos-traço nos pontos de amostragens das ruas como supostamente previsto.

Tabela 5 - FE – Fator de Enriquecimento dos sedimentos de leito de fundo em rios e de ruas da área urbana do município.

	Rua 1	Rua 2	Rua 3	Rua 4	Rua 5	Rio 1	Rio 2	Rio 3	Rio 4	Rio 5
B	0,51	0,27	0,19	0,45	0,01	0,01	0,14	0,18	0,38	0,01
Ba	3,15	4,05	3,93	5,84	2,15	1,61	3,65	2,71	2,33	3,08
Cu	2,82	3,72	4,71	4,39	2,59	1,76	3,46	2,43	2,31	3,19
Cd	0,36	0,90	0,45	3,28	0,13	0,42	0,75	0,74	0,45	0,58
Cr	2,38	2,56	3,65	5,33	1,90	2,22	4,32	2,89	2,39	3,34
Mn	1,70	1,93	2,80	2,71	1,42	1,31	1,92	1,49	1,40	1,37
Ni	2,13	2,86	3,31	3,99	1,65	1,96	3,34	2,33	1,81	2,62
Pb	3,03	2,86	4,48	5,63	1,08	0,73	2,21	2,14	1,66	1,94
Sb	1,04	1,31	2,40	2,26	0,77	1,35	1,89	1,44	0,83	0,94
Zn	7,20	6,63	9,98	15,42	4,93	3,07	7,56	3,99	3,07	4,41
Fe	0,56	1,79	1,60	2,59	1,40	1,09	2,13	1,82	1,47	1,78
Mg	3,43	3,92	4,74	4,87	2,21	2,30	3,73	2,47	2,11	2,48
Na	6,47	7,40	7,66	14,07	6,05	4,61	10,31	8,87	5,88	8,03

Classificação do Fator de Enriquecimento (FE) - Fonte: Yongming et al. (2006);

Classes	Qualidade dos sedimentos
FE < 2	Deficiência de enriquecimento
FE = 2 – 5	Enriquecimento moderado
FE = 5 – 20	Enriquecimento significativo
FE = 20 – 40	Enriquecimento muito alto
FE > 40	Enriquecimento extremamente alto

Nota:*em negrito os valores de FE > 2.

Considerando-se que o valor de FE < 2 é devido à contribuição natural, enquanto que FE > 2 demonstra aporte de fonte antrópica ou também de algum processo natural, os FE determinados variaram de moderados a significativos para a maioria dos pontos amostrais. Segundo a escala utilizada por Yongming et al. (2006), pode-se afirmar que os enriquecimentos tornaram-se significativos sob o ponto de vista toxicológico quando se observam valores em negrito apresentados pelos elementos Ba, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn da Tabela 5. Estudo semelhante feito por Martínez & Poletto (2014) registrou elevados índices de acumulação de Zn em sedimentos de área urbana de Porto Alegre, no Sul do Brasil. Os autores concluíram que o sedimento foi 'altamente contaminado' devido ao tráfego de automóveis.

Observa-se que os óxidos de Fe e Mn, principais constituintes do solo desta região, apesar de não apresentarem FE expressivo, podem ser responsáveis pela adsorção específica de alguns metais, principalmente Cr, Cu e Pb, que passam a ter mobilidade bastante limitada no solo por formarem fortes complexos de esfera interna (adsorção específica) com esses minerais e oclusão em carbonatos (MCBRIDE & SPIERS, 2001).

Como forma de conclusão deste estudo, optou-se em utilizar *guidelines* das agências de proteção ambiental da Espanha, Holanda, Estados Unidos (EPA) e Canadá (Tabela 6), devido ao fato de seus parâmetros para elementos-traço permitirem a avaliação das condições de antropização desta bacia hidrográfica.

Tabela 6 - Valores permissíveis em mg kg⁻¹ de elementos-traço por agências de proteção ambiental da Espanha, Holanda, Estados Unidos (EPA) e Canadá.

Elementos	Espanha		Holanda		EUA		Canadá		Máximo/Local	Back.*
	AL1	AL2	TV	AV	ERL	ERM	TEL	PEL		
Cd	1	5	0,8	12	1,2	9,6	0,68	4,21	0,6/Rua 4	0,69
Cr	200	1000	100	380	81	370	52	160	81,9/Rio 5	54,2
Cu	100	400	35	190	34	270	19	108	315,4/Rua 5	212,3
Ni	100	400	35	210	20,9	51,6	15,9	42,8	35,9/Rio 5	30,26
Pb	120	600	85	530	46,7	218	30,2	112,2	24,5/Rua 4	17,458
Zn	500	3000	140	720	150	410	124	271	315,2/Rua 4	82,14

Espanha - < AL1: valor abaixo do qual se permite descarte de material dragado; entre AL1 e AL2: contaminação moderada; o material requer estudo adicional antes que seu descarte possa ser permitido; > AL2: material dragado deve ser isolado; Holanda - < TV (target value): não poluído; entre TV e AV (*action value*): levemente poluído a poluído; > AV fortemente poluído;

EUA - ERL (*effects range-low*): valor abaixo dos quais os efeitos biológicos são raros; ERM (*effects range-median*): valor acima dos quais são esperados efeitos biológicos frequentes;

Canadá - TEL (*threshold effects level*): valor a partir do qual podem ser esperados efeitos adversos; PEL (*probable effects level*): valores acima dos quais os efeitos adversos são frequentemente esperados.

Fonte: *Juchen et al. (2014); DelValls et al. (2004).

Quando se comparam os valores máximos do presente estudo com a concentração de elementos-traço permitida nas *guidelines*, observa-se que o valor máximo de 0,6 mg kg⁻¹ detectado para o Cd aproxima-se muito do valor indicado pelo *guideline* holandês de sedimento não poluído. Porém, o guia canadense indica um nível a partir do qual podem ser esperados efeitos adversos ao meio ambiente. A mesma avaliação pode ser feita para o Cr que atingiu valor máximo de 81,9 mg kg⁻¹. Contudo, vale lembrar que este nível é atingido em um ambiente aquático (Rio 5), logo, pode causar mais facilmente efeitos adversos por facilitar os processos de desorção que o torna disponível para os seres vivos.

O cobre (Cu) supera todos os parâmetros permitidos para elementos-traço em sedimentos nos *guidelines* espanhol, holandês, americano e canadense. Este elemento chega a apresentar valor máximo de 315,4 mg Kg⁻¹ no ponto de coleta da Rua 5. Isso pode ser efeito do elevado tráfego de caminhões que abastecem a indústria frigorífica com suínos e aves do município. Deste modo, os resíduos destes animais se acumulam e se concentram diariamente nas ruas e podem conter até 193 mg kg⁻¹ de Cobre (QUADRO *et al.*, 2011).

O valor máximo de 35,9 mg kg⁻¹, encontrado para Ni, segundo a legislação *Environmental Protection Agency* (EPA), seria um sedimento que possui valor acima dos quais os efeitos

biológicos são raros, portanto, deve ser tratado com cautela. O Ni também apresenta valores acima dos quais podem ser esperados efeitos adversos no ambiente, segundo a legislação canadense. O Pb atingiu concentração máxima de $24,5 \text{ mg kg}^{-1}$ no ponto da Rua 4. Deste modo, superior ao seu *background* de $17,46 \text{ mg kg}^{-1}$; porém, inferior aos limites impostos pelos *guidelines* citados.

A concentração de Zn mostra que os sedimentos varia, de levemente poluído à poluído, segundo o *guideline* holandês e estão próximos aos valores acima, dos quais são esperados efeitos biológicos frequentes segundo os *guidelines* canadense e americano. Considera-se que, no município de Toledo-PR, as maiores contribuições de Zn presente nos sedimentos ocorram devido à dispersão de resíduos da suinocultura, uma vez que tais resíduos podem conter 2.300 mg kg^{-1} de Zn (QUADRO *et al.*, 2011), pois é uma atividade agroindustrial representada por 455 mil suínos e que ocupa a 3ª posição entre os produtores nacionais (IBGE, 2011).

CONCLUSÕES

1. Os pontos de amostragens e o período amostral foram suficientes para demonstrar as principais influências antrópicas ocorridas no município;
2. Os sedimentos se mostraram como compartimento final das contaminações por elementos-traço, ocorridas na área urbana do município de Toledo-PR;
3. Comparados aos níveis de *background* local, os sedimentos de ruas e de rios foram enriquecidos por elementos-traço nas seguintes proporções percentuais, respectivamente: Ba (45,4 - 39,3%), Cu (48,6 - 44,3%), Cr (32,7 - 51,1%), Mn (81,6 - 0%), Ni (0 - 18,6%), Pb (40 - 0%), Zn (283,7 - 140,2%), Mg (34,3 - 18,4%) e Na (250,2 - 295%);
4. Os percentuais de COT nos sedimentos apresentaram-se em distribuição média de 1% em todos os locais amostrais analisados;
5. Do ponto de vista ambiental, os maiores índices de geoacumulação foram atingidos pelos locais de amostragens onde ocorreram grandes enriquecimentos do elemento-traço Zn;
6. Os fatores de enriquecimentos foram maiores nos pontos de amostragens de ruas e sob o ponto de vista toxicológico foram significativos para os elementos Ba, Cr, Pb e Zn e pelos macroelementos Mg e Na;
7. Segundo os principais *guidelines*, os valores máximos obtidos pelos elementos-traço Cd, Cr, Cu, Ni e Zn são capazes de produzir efeitos adversos nesta bacia hidrográfica;
8. Este estudo permitiu fazer indicações específicas sob o ponto de vista agroindustrial do município, dos níveis e locais de contaminação de elementos-traço pelos sedimentos e contribuir cientificamente para a gestão ambiental do município de Toledo-PR.

REFERÊNCIAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION & WEF. Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington D.C: Ed Greenberg, 2005. p. 20.

ARAÚJO, B. F.; ALMEIDA, M. G.; SALOMÃO, M. S. M. B.; GOBO, R. R.; SIQUEIRA, V. C. OVALLE, A.R.C. & REZENDE, C. E. Distribuição de Hg total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos marinhos da margem continental Brasileira: bacia de Campos – Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 33, p. 501-507, 2010.

ARAÚJO, J. A.; SOUZA, R. F. Aporte antropogênico de metais pesados em sedimentos de corrente de áreas de lixão, urbanizadas e agrícola em Parelhas - RN, região semiárida do Brasil. **Geografia**, Londrina, v. 21, n. 3.p. 5-22, set./dez. 2012.

BELO, A.; QUINAIA, S. P.; PLETSCHE, A. L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 613-617, 2010.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 70f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife. 2010.

BRASIL *Resolução nº 344 de 25 de março de 2004*. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>. Acesso em: 12 de Dez. 2013.

CARDOSO, A. R.; POLETO, C. Concentrações de Zinco e Níquel em Sedimentos Urbanos de Trinta Municípios do Rio Grande do Sul: Riscos aos Recursos Hídricos Estaduais. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 17, n. 3, p. 93-100, jul./set. 2012.

DELVALLS, T. A.; ANDRES, A.; BELZUNCE M. J.; BUCETA, J. L.; CASADO-MARTINEZ, M. C.; CASTRO, R.; RIBA, I.; VIGURI, J. R.; BLASCOET, J. Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10-11, p. 819-828, 2004.

EMBRAPA **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2013. Brasília, DF. 353 p.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigui na região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, vol. 31, n. 8, p. 2020-2026, 2008.

IBGE INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, Sinopse do censo demográfico 2010, 2011, Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 12 abr. 2014.

IBGE INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA Produção pecuária municipal. Rio de Janeiro, v. 39, p. 1-63, 2011.

JUCHEN, C.R.; VILAS BOAS, M. A.; POLETO, C.; MACEDO, M. Geochemical background for watershed managing obtained in eutroferic red latosol. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 12, n. 2, p. 766 - 769, 2014.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: *Springer*, 2007, 450 p.

LINNIK, P. N.; ZUBKO, A. V.; ZUBENKO, I. B.; IGNATENKO I. I.; MALINOVSKAYA, L. A. Influence of pH on the migration of various forms of metals in the "botto sediments - water" system under experimental conditions. **Hydrobiological Journal**, v. 45, p. 92-100, 2009.

MARTINEZ, L. L. G.; POLETO, C. Diffuse pollution associated with heavy metals in urban sediments in Porto Alegre city: study case of application geoaccumulation (Igeo). **Journal of Soils and Sediments**, v. 31, p. 102-127, 2014.

McBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v. 32, p.139-156, 2001.

MINEROPAR MINERAIS DO PARANÁ S. A. **Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná, Geoquímica de solo** - Horizonte B: Relatório final de projeto – V. 1. Curitiba: MINEROPAR, 2005. 411 p.

POLETO, C.; MARTÍNEZ, L. L. G. Introdução aos Estudos de Sedimentos. In: POLETO, C. **Introdução ao Gerenciamento Ambiental**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2009.

QUADRO, M.; CASTILHOS, D.; CASTILHOS, R.; VIVIAN, G. Biomassa e atividade microbiana em solo acrescido de dejetos suíno. **R. Bras. Agrociência**, v. 17, n. 1-4, p. 85-93, 2011.

SANTOS, J. P.; SOUZA, D. O.; MIRANDA, M. R.; BASTOS, W. R. Estudos de elementos-traço na cidade de Porto Velho/Rondônia, Amazônia Ocidental. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 7, n. 2, p. 1-9, 2012.

SIQUEIRA, G. W.; APRILE, F. Avaliação de risco ambiental por contaminação metálica e material orgânico em sedimentos da bacia do Rio Aurá, Região Metropolitana de Belém - PA. **Acta Amazônia**, v. 43, n. 1, p. 51-61, 2013.

SEDNET Rede Europeia de Pesquisa em Sedimentos. Disponível em: <http://www.sednet.org>. Acesso em Nov. de 2012.

USEPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils, EPA SW 846 3051a, 30p, 2007. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Acesso em 05 fev. 2013.

YONGMING, B. D. H.; PEIXUANA, T. D.; JUNJIB, C.; POSMENTIERC, E. S. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. **Science of the Total Environment**. Amsterdam, v. 355, p. 176-186, 2006.

Artigo 5 – AÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA SOBRE A SORÇÃO E DESORÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO PRESENTES NOS SEDIMENTOS DE RIOS

AÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA SOBRE A SORÇÃO E DESSORÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO PRESENTES NOS SEDIMENTOS DE RIOS

RESUMO

O monitoramento de rios urbanos envolve diversas variáveis que produzem dados estatísticos de difícil análise a fim de verificar aspectos diários de qualidade, devido à complexidade dos dados gerados pelas múltiplas escalas utilizadas. Assim, este trabalho além de apresentar uma proposta metodológica multivariada para o monitoramento da qualidade da água de cinco rios que drenam o perímetro urbano do município de Toledo-PR, também busca interpretar quais fatores físico-químicos contribuem para a dessorção dos elementos-traço Cu e Zn, presentes nos sedimentos de leito de fundo destes rios. Para isso, foram escolhidos cinco pontos de monitoramento, onde coletaram-se os dados físico-químicos da água quinzenalmente e durante um ano hidrológico com sonda multiparâmetro, além do que mensalmente coletaram-se amostras de sedimentos de leito de fundo em que foram determinados os teores de Cu e Zn por técnicas analíticas de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). As análises estatísticas descritivas serviram para confrontar os dados obtidos às normas da Resolução CONAMA 357/2005. Deste modo, foram obtidos os percentuais de não conformidades da água destes rios em seus aspectos espaciais e temporais. Os resultados do monitoramento foram expressos por gráficos de controle estatístico de medidas individuais de Shewhart, os quais foram construídos com escores independentes e normalizados das principais componentes selecionados pelo critério de Broken-Stick. Conjuntamente, foram identificadas as fases temporais e as variáveis físico-químicas causadoras da instabilidade do processo que alteraram os teores de Cu e Zn adsorvidos pelos sedimentos. Assim, pode-se concluir que a técnica utilizada é uma ferramenta que permite descrever e interpretar, de forma científica, o monitoramento de rios urbanos e contribuir para fomentar ações de restabelecimento das condições de equilíbrio e sustentabilidade deste tipo de ecossistema.

Palavras-chave: adsorção de cobre e zinco por sedimentos, enquadramento dos corpos de água, investigação da qualidade da água de rios.

EFFECTS OF PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS FROM WATER ON SORPTION AND DESORPTION OF TRACE ELEMENTS IN RIVER SEDIMENTS

The monitoring of urban rivers is associated to several variables that produce arduous statistical analysis due to data complexity that were generated by the used multiple scales in order to observe daily aspects of quality. This trial aims at presenting both a multivariate methodology for monitoring the water quality of five rivers that drain the urban perimeter of Toledo city in Paraná and it also aims at interpreting which of these physical-chemical factors contribute to Cu and Zn desorption as trace elements present in the sediment bed of these rivers. Thus, five monitoring sites were chosen and samples were collected fortnightly as well as during a hydrological year with a multiparameter probe. Ever month, samples of bed bottom (sediments) were collected to determine both Cu and Zn contents based on the analytical techniques of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES). Descriptive statistics analyses were used to compare the data obtained according to the standards of CONAMA Resolution 357/2005. So, the non-conformity percentages of water were obtained from these rivers in their spatial and temporal aspects. The monitoring results were expressed by Shewhart control charts and were drawn with independent, standardized scores of the major components selected by Broken-Stick criterion. Temporal phases and physical-chemical variables that cause instability to the process and change adsorbed Cu and Zn levels by the sediments were identified. Thus, it should be concluded that the applied technique is a tool that allows describing and interpreting, scientifically, the monitoring of urban rivers, consequently, it contributes to developing actions to recover balanced conditions and sustainability of this kind of ecosystem.

Keywords: copper and zinc adsorption by sediments; quality of river water; water bodies guidelines.

INTRODUÇÃO

O gerenciamento integrado dos recursos hídricos desperta interesse significativo em várias situações de estudos científicos em diferentes países. Segundo Bernardi *et al.* (2009), os rios são sistemas complexos e visualizados como escoadouros naturais das áreas de drenagens adjacentes que, em princípio, formam as bacias hidrográficas. Suas características físico-químicas, biológicas e hidrológicas em qualquer ponto refletem muitas influências, incluindo clima, geologia, geomorfologia e cobertura vegetal da região. Pode-se considerar que, sob equilíbrio dinâmico, esses fatores condicionam as normas e características ambientais naturais do sistema. Além das características dos ecossistemas terrestres adjacentes e do grau de alteração, a composição química da água depende das atividades humanas exercidas em diferentes segmentos do sistema (construção de represas, efluentes domésticos, industriais, drenagem de áreas alagáveis etc.), os quais, por sua vez, influenciam suas características físico-químicas e qualidade da mesma.

Normalmente, o monitoramento ambiental gera grandes quantidades de dados que são difíceis de analisar e interpretar, pois as relações entre as variáveis são complexas (LIAO *et al.*, 2008). No entanto, para Guedes *et al.* (2012), um pequeno número dessas variáveis contém as informações mais relevantes enquanto a maioria das variáveis adiciona pouco ou nada à interpretação dos resultados, em termos qualitativos.

No sentido de selecionar as variáveis relevantes, este artigo preconiza o uso da Análise de Componentes Principais (ACP) que ocorre quando as variáveis são originárias de processos em que diversas características devem ser observadas ao mesmo tempo e, assim têm sido utilizadas com sucesso para apoiar a gestão dos recursos hídricos e extrair informações significativas a partir dessas bases de dados (LIAO *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2010). Também Andrade *et al.* (2007) afirmam que esta análise permite a redução do número de variáveis a fim de facilitar a extração de informações que serão de grande relevância na avaliação da qualidade das águas e no manejo da bacia.

Os escores das componentes principais foram apresentados em um gráfico de Controle Estatístico de Processos (CEP) a fim de complementar este artigo, os quais são operacionalizados para acompanhar o desempenho de um processo de monitoramento a partir da definição de uma faixa de controle aceitável (HENNING *et al.*, 2012; SAMOHYL, 2009). Estas faixas de controle são compostas por uma linha central (*LC*) que representa o valor médio da característica da qualidade correspondente à situação do processo sob controle e dois limites de controle: um deles situado abaixo da linha central denominado limite inferior de controle (*LIC*) e outro acima da linha central, denominado limite superior de controle (*LSC*). Convencionalmente,

ambos os limites ficam a uma distância de três erros-padrão da média ou alvo do processo ($\mu \pm 3\sigma$) (SAMOHYL, 2009).

Esse gráfico é considerado uma ferramenta estatística de fácil utilização em situações em que as observações sejam autocorrelacionadas. Todavia, a aplicação dos gráficos de controle clássicos para variáveis supõe que os dados da característica da qualidade do processo sejam independentes e distribuídos normalmente. Se estas suposições não forem satisfeitas, o desempenho do gráfico de controle pode ser ineficiente e pode gerar um elevado número de alarmes falsos (MONTGOMERY, 2008).

Do ponto de vista antropogênico, o perímetro urbano e os rios do município de Toledo PR são considerados, respectivamente, locais de depósito e absorvedouros de dejetos de origens domésticas, industriais e agrícolas. Deste modo, uma das linhas de pesquisa e investigação deste estudo foi estabelecida diante do fato de que o município é um grande polo agroindustrial, com destaque para a produção suína que gera conseqüentemente descarga de resíduos que tem elevado potencial poluidor, principalmente por apresentar elevada carga de matéria orgânica, nutrientes e metais pesados como Cu e Zn (RODRIGUES et al., 2010; SMANHOTTO et al., 2010).

Por fim, este trabalho tem como objetivo principal apresentar uma metodologia tecnológica para o monitoramento da água dos rios localizados após o perímetro urbano do município de Toledo-PR. De modo prático e utilizando apenas uma sonda multiparâmetro para coleta de dados, é possível demonstrar por meio de gráficos de controle o comportamento temporal dos principais parâmetros físico-químicos da água que influenciam os processos de adsorção e dessorção, dos sedimentos depositados no fundo do leito destes rios para o meio hídrico, dos elementos-traço Cu e Zn.

MATERIAL E METODOS

O município de Toledo-PR, localizado na região Oeste do estado do Paraná e Sul do Brasil (Figura 1) tem como características principais o desenvolvimento agroindustrial elevado, área de 1.140,751 km², altitude de 547,00 metros, latitude de 24° 45' 50" Sul, longitude 53° 44' 34" W-GR e, segundo Köppen, clima Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfa). Segundo o boletim da EMBRAPA (2013), o solo da região é classificado como LVef - Latossolo Vermelho eutroférico, profundo e com boa capacidade de retenção de água, aeração e permeabilidade.

Os pontos de monitoramento dos rios apresentados na Figura 1 estão localizados nos limites urbanos e são georreferenciados e caracterizados na Tabela 1.

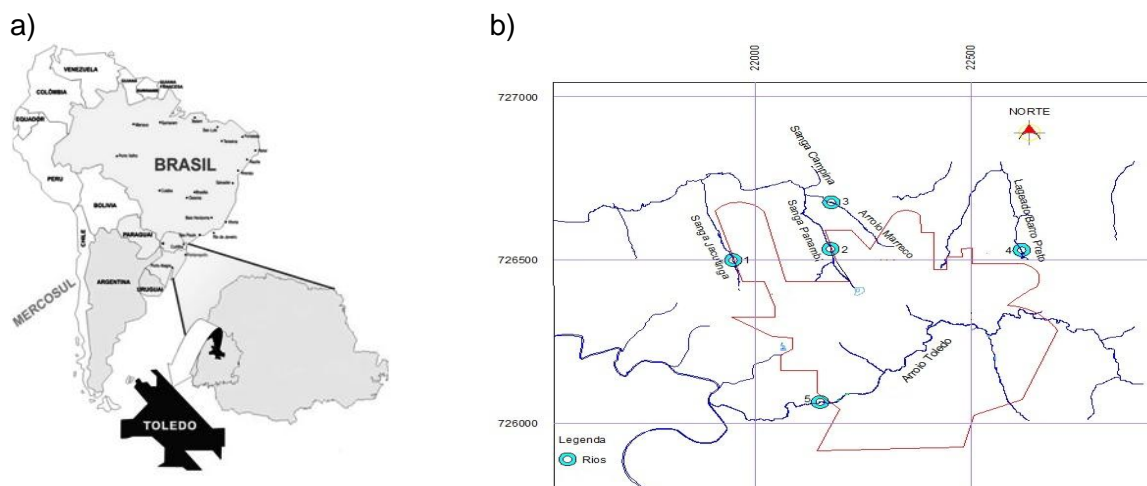


Figura 1 Localização geográfica (a) e perímetro urbano com os pontos de monitoramento nos cinco principais rios que drenam o município de Toledo-PR (b).

Estes rios correm no sentido leste oeste; integram a Bacia do Paraná III e estão sujeitos às principais influências antrópicas do município. Visivelmente é fácil perceber a ineficiência ou incapacidade do tratamento total dos esgotos sanitário gerados no município e, também a grande descarga de lixos doméstico e industrial que são lançados diariamente nos rios monitorados neste estudo.

Tabela 1 Descrição e localização geográfica dos pontos de monitoramento dos rios que drenam o município de Toledo PR.

Pontos	Denominação	Coordenadas geográficas	Ocupação e drenagem
Rio 1	Sanga Jacutinga	S 24° 42' 10" W 53° 46' 40"	Drena a região Oeste do município numa região residencial e prática de horticultura;
Rio 2	Sanga Panambi	S 24° 41' 54" W 53° 45' 23"	Nasce no lago municipal (centro), drena a região Noroeste com alta descarga de efluentes;
Rio 3	Arroio Marreco	S 24° 41' 47" W 53° 45' 15"	Drena a região Nordeste e recebe efluentes domésticos e indústrias;
Rio 4	Lajeado Barro Preto	S 24° 42' 11" W 53° 42' 30"	Drena a região Leste com nascente numa região industrial mecânica;
Rio 5	Rio Toledo	S 24° 45' 11" W 53° 45' 7"	Drena toda a região Sul do município com alta concentração urbana e industrial.

O monitoramento foi realizado quinzenalmente durante o ciclo hidrológico de abr./2013 a mar./2014, utilizando-se uma sonda da marca HORIBA que permitiu a coleta instantânea de 13 parâmetros físico-químicos. Este trabalho optou pelos sete (7) parâmetros especificados na Tabela 2, que resultaram em um banco de dados formado por 26 amostragens realizadas em uma profundidade de aproximadamente 40 cm abaixo da superfície e no meio do fluxo do rio.

Tabela 2 Parâmetros, métodos, extensão e unidades utilizados conforme as especificações descritas no manual da sonda Horiba.

Parâmetros	Métodos	Extensão/unidade	Precisão
Potencial hidrogeniônico (pH)	Eletrodo de vidro	0 a 14	± 0,1
Potencial de oxidação-redução (ORP)	Eletrodo de platina	± 200 m V	± 0,15 mV
Oxigênio dissolvido (OD)	Polarográfico	0 a 50 mg L ⁻¹	0 a 20 mg L ⁻¹ : ±0,2 mg L ⁻¹
Condutividade (CE)	Eletrodo 4 AC	0 a 10 S m ⁻¹	± 1% (média de dois pontos de calibração)
Total de sólidos dissolvidos (TDS)	Conversão da condutibilidade	0 a 50 g L ⁻¹	±0,5 g L ⁻¹
Temperatura (T)	Termostato	-10 a 55 °C	± 0,01 °C
Turbidez (UNT)	Lâmpada de Tungstênio	0 a 100 UNT	±0,5 UNT

Para as coletas de sedimentos dos leitos dos rios, foram utilizados um amostrador construído com polimetil-metacrilato (acrílico) e um pistão de *nylon* torneado, adaptado do modelo US-BMH-53, que é um equipamento do tipo “*piston-core*” para uso manual em baixas profundidades. Em cada um dos pontos de amostragens, o coletor atingiu profundidade aproximada de 20 cm no leito de fundo. A amostra final foi composta por amostras centrais e de margens direita e esquerda, as quais foram acondicionadas diretamente em sacos plásticos de polietileno reforçados que totalizaram cerca de 1 kg de sedimentos (APHA, 2005).

Os procedimentos de armazenamento e preservação das amostras seguiram as recomendações do *Standard Methods* (APHA, 2005). No laboratório, após a remoção dos materiais grosseiros por meio de uma peneira de malha de poliéster de 200µm, os sedimentos foram dispostos em bandejas descartáveis de plástico e colocadas em uma estufa com circulação de ar em temperatura controlada de 45 ± 2 °C por 24 horas. Após a secagem, as amostras foram desagregadas em almofariz de ágata, quarteadas e peneiradas em malha de teflon (<63 µm) para recuperar cerca de 10 g de sedimentos finos e determinar os elementos-traço (ET).

A extração dos teores totais dos ET foi obtida de acordo com a adoção de procedimentos de ataque ácido, com digestão em forno micro-ondas marca CEM e modelo MDS 2000, conforme método SW-846 3051A da *Environmental Protection Agency* (USEPA, 2007). Esta metodologia relata que o método não promove a decomposição total de sedimentos e representa o máximo potencialmente biodisponível de um poluente. Deste modo, é mais indicado para estudos de contaminação e poluição ambiental. Para as respectivas concentrações dos elementos de interesse, empregou-se a metodologia do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A detecção foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em um equipamento modelo Optima 8000 ICP da Perkin Elmer.

Os reagentes analíticos e as soluções extratoras foram preparadas com elevado grau de pureza. A água utilizada foi do tipo Milli-Q (extra pura), pois a água de destilação simples pode apresentar complexos orgânicos de íons metálicos. Todos os equipamentos e vidrarias utilizados nos procedimentos de coleta e processamento das amostras também foram lavados com água deionizada, após ficarem em solução de ácido nítrico 14% (v/v) por 24 horas.

Para o controle estatístico, utilizou-se a Análise de Componentes Principais (ACP) por ser um método estatístico multivariado que visa transformar um grupo de variáveis correlacionadas em variáveis independentes, denominadas componentes principais (CP). Esses componentes são combinações lineares das variáveis originais (Eq. 1 e 2) e representam suas projeções nas direções de máxima variabilidade dos dados. As CPs são independentes e favorecem à análise, pois são extraídas na ordem da mais explicativa para a menos explicativa. A determinação é realizada considerando o vetor aleatório $x' = [x_1, x_2, \dots, x_p]$, com matriz de covariância Σ e com autovalores $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$. Deste modo, e considerando a combinação linear baseada nos autovalores (λ), temos que:

$$\begin{aligned} y_1 &= l'_1 x = l_{11}x_1 + l_{21}x_2 + \dots + l_{p1}x_p \\ y_2 &= l'_2 x = l_{12}x_1 + l_{22}x_2 + \dots + l_{p2}x_p \\ &\dots \\ y_p &= l'_p x = l_{1p}x_1 + l_{2p}x_2 + \dots + l_{pp}x_p \end{aligned} \quad \text{Eq. 1}$$

Sabe-se que:

$$\begin{aligned} \text{Var}(y_i) &= l'_i \Sigma l_i & i &= 1, 2, \dots, p \\ \text{Cov}(y_i, y_k) &= l'_i \Sigma l_k & i, k &= 1, 2, \dots, p \end{aligned} \quad \text{Eq. 2}$$

Assim, as CPs são essas combinações lineares não correlacionadas de y_1, y_2, \dots, y_p , cuja variância é a maior possível. A primeira componente é a combinação linear com máxima variância, ou seja, é a combinação que maximiza a $\text{Var}(y_1) = l'_1 \Sigma l_1$. Por conveniência, restringe-se o vetor de coeficientes à unidade. Então, define-se que a *i-ésima* componente principal (CP_{*i-ésimo*}) é a combinação linear $l''_i x$ que maximiza $\text{Var}(l''_i x)$ sujeita às restrições de $l'_i l_i = 1$, e $\text{Cov}(l'_i x, l''_k x) = 0$ para $k < i$, onde tais restrições garantem que o sistema tem solução única.

A ACP inicia-se com o cálculo dos autovalores e seus correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de uma matriz de correlações entre variáveis. Neste estudo, foi utilizada a matriz de correlações e tal procedimento é conhecido como modo 'R'. O primeiro autovalor a ser determinado corresponderá à maior porcentagem da variabilidade total presente e assim sucessivamente. Os autovetores correspondem às componentes principais que representam o resultado do carregamento das variáveis originais em cada um deles. Tais carregamentos podem ser considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais, e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações direta e inversamente proporcionais. A matriz de carregamentos de cada variável nas componentes principais ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornece a matriz de

contagens (escores) de cada caso em relação às componentes principais, os quais, neste estudo, foram utilizados para uma interpretação dos resultados.

Para determinar o número de componentes principais a reter, este estudo utilizou o método de Critério do modelo de *Broken-stick* realizado pelo software Pc-Ord, em que se comparam os autovalores dos eixos obtidos a partir dos dados originais com o autovalor do eixo obtido aleatoriamente; porém, os autovalores originais maiores que o de Broken-Stick são passíveis de explicações.

Por fim, a apresentação dos resultados do monitoramento foi realizada a partir de gráficos de controle de Shewhart utilizados para amostras de tamanho $n = 1$, os quais são denominados gráficos para medidas individuais. Para este gráfico, a variabilidade é estimada a partir da amplitude móvel (*Moving Range* - MR) de duas observações sucessivas. O cálculo do LSC, LC e LIC do gráfico de controle para valores individuais é representado pelas Equações 3, 4 e 5.

$$LSC = \bar{X} + \left(3 \frac{\overline{MR}}{d_2}\right) = \bar{X} + E_2 + \overline{MR} \quad \text{Eq.3}$$

$$LC = \bar{X} \quad \text{Eq.4}$$

$$LIC = \bar{X} - \left(3 \frac{\overline{MR}}{d_2}\right) = \bar{X} - E_2 + \overline{MR} \quad \text{Eq.5}$$

em que $\overline{MR} = \left(\frac{1}{m}\right) \sum_{i=1}^m \overline{MR}_i$; $\overline{MR}_i = |x_i - x_{i-1}|$ para $i = 1, 2, \dots, n$ e $E_2 = 3/d_2$ é uma constante tabelada que depende do valor de m , o número de amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização geral dos dados

Os parâmetros físico-químicos obtidos por sonda em coletas quinzenais resultaram em uma planilha de 1200 dados para o ciclo anual hidrológico monitorado. Assim, os resultados de uma análise estatística descritiva dos parâmetros selecionados foram apresentados para cada um dos rios (Tabela 3), os quais permitem observar de forma geral alguns aspectos da qualidade da água desses rios.

Tabela 3 Descrição estatística dos parâmetros físico-químicos analisados nos leitos dos rios que drenam o município de Toledo-PR.

Rio 1 (n = 26 amostragens)							
	T (°C)	pH	ORP (mV)	CE (S m ⁻¹)	Turb. (NTU)	OD (mg L ⁻¹)	TDS (mg L ⁻¹)
Média	20,69	5,85	217,20	0,03	4,90	4,04	0,02
DP	2,24	0,55	84,30	0,01	3,59	1,85	0,00
CV	10,81	9,32	38,81	28,75	73,29	45,80	28,58
Mínimo	13,78	4,95	35,00	0,02	1,50	1,41	0,01
Máximo	23,81	7,47	365,00	0,05	14,50	8,28	0,04
Rio 2 (n = 26 amostragens)							
Média	21,17	6,37	154,70	0,11	32,65	4,87	0,09
DP	2,51	0,36	85,40	0,04	18,57	1,25	0,09
CV	11,87	5,63	55,17	38,69	56,88	25,68	97,00
Mínimo	13,95	5,72	64,00	0,06	9,80	2,56	0,04
Máximo	26,06	7,13	419,00	0,22	78,50	7,23	0,50
Rio 3 (n = 26 amostragens)							
Média	21,02	6,53	198,60	0,13	20,69	5,13	0,08
DP	2,26	0,35	91,10	0,05	11,13	1,48	0,03
CV	10,73	5,40	45,90	35,81	53,81	28,81	34,97
Mínimo	14,51	5,78	77,00	0,08	8,30	2,43	0,05
Máximo	24,94	7,14	435,00	0,25	50,10	8,65	0,17
Rio 4 (n = 26 amostragens)							
Média	20,80	6,70	268,60	0,02	14,10	7,58	0,01
DP	2,12	0,42	82,40	0,00	7,00	0,76	0,00
CV	10,21	6,29	30,66	13,99	49,63	9,98	14,00
Mínimo	15,16	6,00	132,00	0,01	4,90	6,13	0,01
Máximo	24,23	7,55	464,00	0,02	35,10	9,38	0,02
Rio 5 (n = 26 amostragens)							
Média	20,78	6,57	213,20	0,13	63,63	6,39	0,08
DP	2,48	0,50	86,60	0,06	29,61	1,57	0,04
CV	11,93	7,59	40,65	48,57	46,53	24,56	53,52
Mínimo	13,69	5,17	81,00	0,02	14,90	2,17	0,01
Máximo	25,37	7,25	383,00	0,26	106,00	9,22	0,17

Nota: ORP (potencial de óxido-redução); OD (Oxigênio dissolvido); TDS (Sólidos totais dissolvidos); DP (desvio padrão); CV (Coeficiente de variação).

Os rios monitorados tiveram temperatura média anual próxima de 21°C e não apresentaram variabilidade. Desta forma, seus CVs ficaram próximos ou menores que 10%, portanto, foi considerado como um percentual baixo para um conjunto de resultados de elevada precisão (GOMES, 2009). Com exceção do Rio 1, que apresentou pH médio de 5,85, todos os demais rios tiveram pH com variação entre 6 a 7. No Rio 1, foi observado que o lançamento de efluentes domésticos com grande quantidade de matéria orgânica se decompõe e formam-se ácidos orgânicos (ALVES *et. al.*, 2012). Assim, determinam-se a diminuição do pH e por consequência os baixos níveis de OD, resultados que criam um alerta quanto à qualidade da água coletada pela estação de captação próxima deste ponto de amostragem.

Em todos os demais parâmetros analisados, os CV apresentaram-se acima de 30%, deste modo, demonstra-se a grande variabilidade de seus dados. Os potenciais de óxido-redução, por exemplo, tiveram resultados com valores médios mínimos de 154,7 mV para o Rio 2 e um máximo de 268 mV para o Rio 4. A CE também apresentou valor médio máximo de 0,13 S m⁻¹ para os Rios 3 e 5, e valor mínimo de 0,02 S m⁻¹ para o Rio 4. Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), esses resultados são proporcionais às concentrações de íons dissociados; porém, não identifica-se a espécie química responsável pela alteração, no entanto, pode-se fornecer um indicativo real da poluição ou possível fonte de poluição. Assim, as elevadas condutividades apresentadas pelos Rios 2 e 3 podem ser atribuídas à presença de inúmeras espécies iônicas como cálcio, magnésio, potássio, sódio, fosfatos, carbonatos, sulfatos, cloretos, nitratos, nitritos e amônia, dentre outras (Zuin *et al.*, 2009), as quais podem estar presentes em efluentes domésticos e agroindustriais e que são diariamente destinados para tais rios.

Os maiores CVs foram obtidos para turbidez e foi observado que esse parâmetro é alterado abruptamente pelos sedimentos suspensos carregados em eventos de chuva, os quais são provenientes em sua maioria da construção civil e da circulação de automóveis que movimentam grandes quantidades de Latossolos Vermelhos eutroférico, característicos da bacia hidrográfica local. O TDS foi mantido neste estudo como verificador da precisão da sonda pela conversão da condutibilidade, logo, foi observada uma correlação significativa de tais parâmetros em todas as amostragens.

Na Tabela 4 demonstra-se um cálculo porcentual de não conformidades dos parâmetros medidos e que são referenciados por meio da Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005).

Tabela 4 Percentuais de não conformidades referenciados pela Resolução CONAMA 357/2005 da qualidade da água dos principais rios da área urbana de Toledo-PR.

Pontos	Não conformidades					
	n	pH (%)	OD (%)*	OD (%)**	Turbidez (%)	TDS (%)
Rio 1	26	66,4	53,9	80,8	-	-
Rio 2	26	15,4	27	50	-	3,9
Rio 3	26	7,7	23,1	53,9	-	-
Rio 4	26	-	-	-	-	-
Rio 5	26	11,6	7,7	15,4	7,7	-
Classificação Resolução CONAMA 357/2005						
Classes 2 e 3	Sólidos dissolvidos totais 500 mg L ⁻¹					
Classes 2 e 3	pH: 6,0 a 9,0					
Classes 2 e 3	turbidez até 100 UNT					
Classe 2*	OD não inferior a 5 mg L ⁻¹ O ₂					
Classe 3**	OD não inferior a 4 mg L ⁻¹ O ₂					

Nota: n: número de coletas; pH: potencial hidrogeniônico; OD: oxigênio dissolvido; TDS: sólidos dissolvidos totais.

O Rio 1 destaca-se pelos elevados índices de não conformidade para os parâmetros pH e OD e por apresentar um dos menores índices de turbidez, situação que visualmente não impede ou amedronta o acesso, principalmente de crianças, a banhos em períodos de verão. Por outro lado, os Rios 2 e 3 (Sanga Panambi e Arroio Marreco) afugentam animais e pessoas de suas proximidades por apresentarem 'naturalmente' características de rios poluídos, cujos percentuais de 27 e 23,1% respectivos, de não conformidades legais para o parâmetro OD, diminuem consideravelmente qualquer condição de vida aquática nestes ambientes.

Do ponto de vista temporal, este estudo conclui que não houve, entre 2013 e 2014, qualquer ação pública que mostrasse tendência de melhoria na qualidade da água desses rios. Assim, é emergente a necessidade de que se busquem mecanismos que possibilitem o estabelecimento de metas progressivas para recuperação da qualidade da água desses recursos hídricos com prazos e estratégias que as tornem exequíveis.

De modo prático e científico, este estudo mostra que o monitoramento destes rios pode ser realizado a partir de gráficos de controle individuais construídos por escores das componentes principais, os quais são resultantes das combinações lineares não correlacionadas, cuja variância é a maior possível, dos resultados dos parâmetros físico-químicos analisados. Nos gráficos, as tendências ou pontos fora de controle foram confrontados com os resultados dos teores mensais de Cu e Zn (mg kg⁻¹), determinados nos sedimentos de fundo nestes pontos de monitoramento. Deste modo, a Figura 2 apresenta os principais dados referentes ao processo de monitoramento do Rio 1, denominado de Sanga Jacutinga.

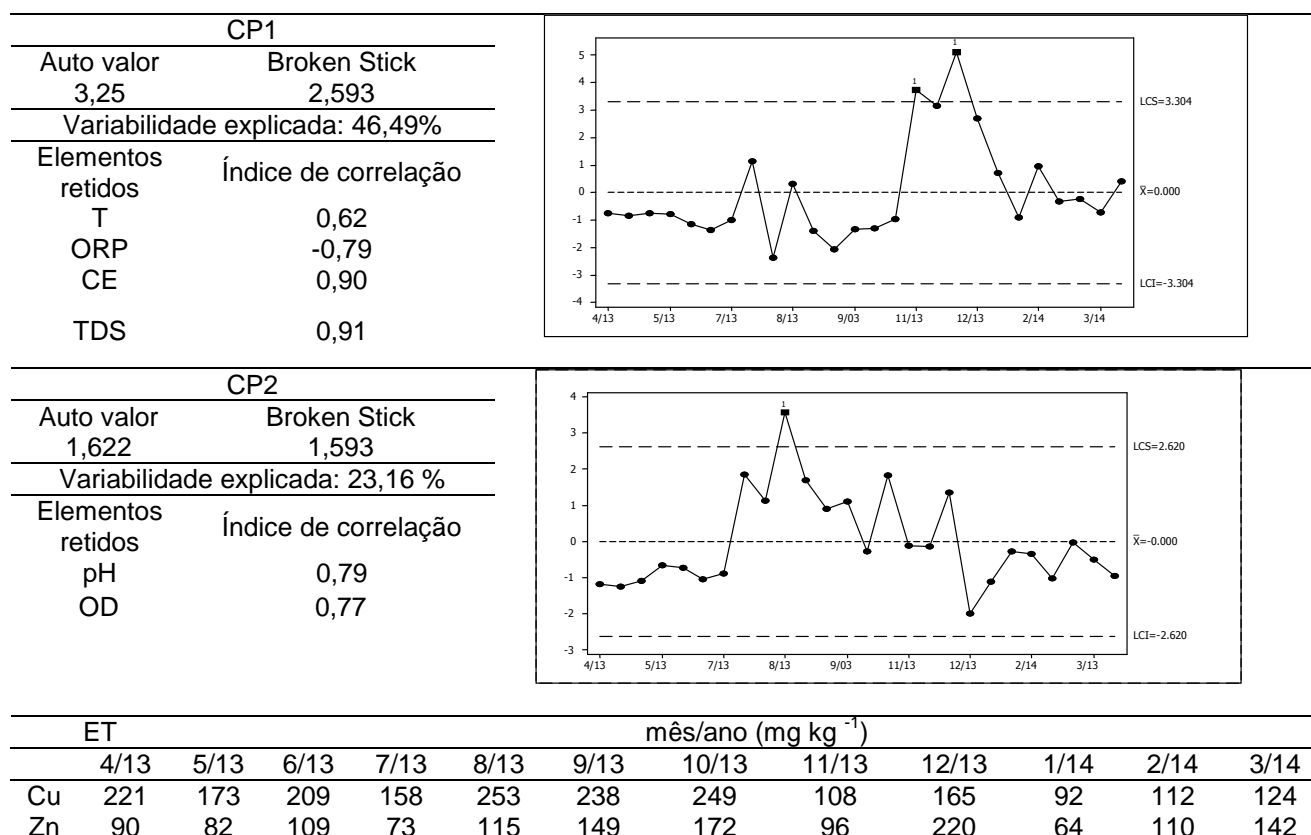


Figura 2 Gráficos de controle univariados, teores de Cobre e Zinco e resultados dos componentes principais passíveis de serem interpretados do Rio 1.

A variabilidade explicada pelos CP1 e CP2 se aproxima de 70% e os gráficos de controle mostram um processo com dois pontos fora de controle para a CP1 (7,7%) e 1 ponto para o CP2 (3,8%), cujas ocorrências foram observadas na primeira quinzena dos meses de nov. e dez./2013, e ago./2013, respectivamente. O banco de dados mostra para este período um valor do ORP de 40 a 60 mV, menor que a média apresentada (Tabela 3). Por outro lado, CE e TDS nestes dois pontos são muito elevados e apresentam valores de 0,04 e 0,05 S m⁻¹ e 0,026 e 0,035 mg L⁻¹, respectivamente. O parâmetro T não apresenta valores distintos da média anual do Rio 1, logo, é o parâmetro menos expressivo e que apresenta o menor índice de correlação da CP1.

A avaliação das concentrações de Cu e Zn em mg kg⁻¹ nos sedimentos do Rio 1 aponta aumento do teores de Zn e diminuição dos teores de Cu nas frações inferiores a 0,63 µm desses sedimentos para o período hidrológico analisado. Assim, os parâmetros físico-químicos, ORP e CE influenciaram a dessorção do Cu presente no sedimento para o meio aquático. Assim, ET foi disponibilizado para o sistema aquático e para os seres vivos presentes neste ambiente. Neste caso, os elementos Cu e Zn, que podem ser provenientes das elevadas quantidades de fertilizantes utilizados na agricultura local, podem acumular-se em sedimentos e ser transferidos para toda a cadeia alimentar pelo processo conhecido como bioacumulação (LI *et al.*, 2010).

A CP2 retém os parâmetros pH e OD, cujos teores de OD atingiram valor de 7,19 mgL⁻¹ em agosto de 2013, acima do valor médio, houve portanto uma melhora na qualidade dos níveis de

oxigenação da água durante o período deste estudo. Porém, o destaque nesta amostragem é devido ao pH de 7,47, extremamente elevado para a média anual desse parâmetro (Tabela 3). Neste caso, o pH pode realizar a protonação dos sítios de ligação envolvidos no sequestro e transporte do Cu. Isso é um exemplo da modificação causada pelas alterações na concentração de íon hidrogênio no mecanismo de absorção do Cu. Por isto, a protonação aumenta a absorção e a biodisponibilidade dos íons cúprico livres e/ou outras espécies de íons cúprico com alterações do pH. Uma vez que mudanças na concentração de íons cúprico e na concentração de hidróxidos cúpricos são dependentes de pH, não é experimentalmente possível, de forma clara, separar os efeitos do pH na especificação do metal do efeito do pH no processo de absorção dos metais (SAMPAIO, 2013).

Os principais dados referentes ao processo de monitoramento do Rio 2 denominado de Sanga Panambi estão apresentados na Figura 3.

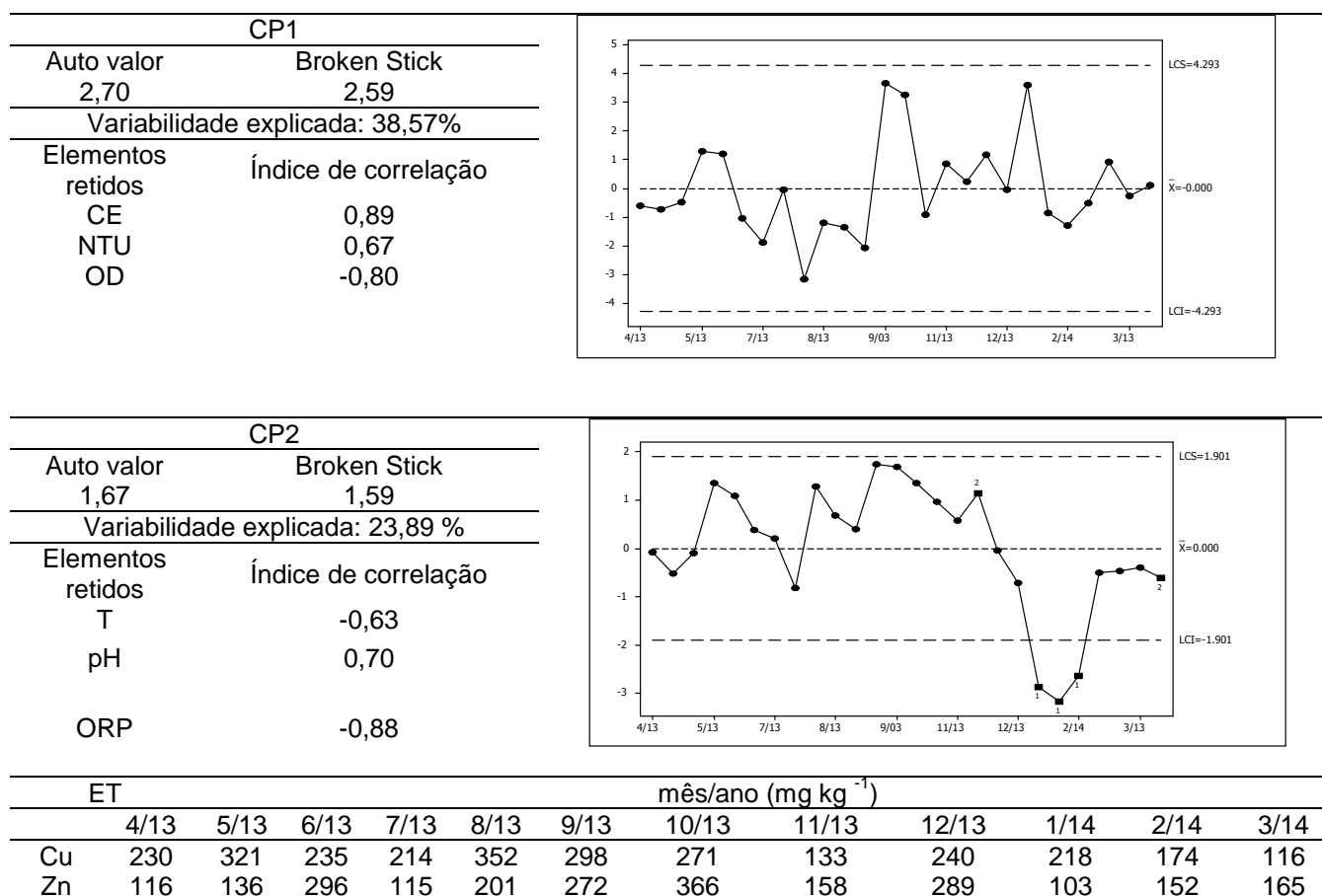


Figura 3 - Gráficos de controle univariados, teores de Cobre e Zinco e resultados das componentes principais passíveis de serem interpretadas do Rio 2.

A variabilidade explicada pelas CP1 e CP2 do Rio 2 se aproxima de 63%; o gráfico de controle se mostra estável para a CP1 e instável para a CP2, o qual apresentou três pontos fora de controle (11,5%) e ocorridos em amostragens no verão de 2014. Uma análise dos dados

planilhados mostra valores crescentes para a T e ORP no mês de Janeiro de 2014, os quais atingiram 26,1°C e 419 mV, respectivamente. O parâmetro T apresenta o menor índice de correlação da CP2, porém não demonstra qualquer anormalidade para este período.

O rio 2 tem a nascente abrigada pelo Parque das Aves e em seguida forma o Lago Municipal, cartões postais do município. No entanto, ao longo de seu curso, adquire qualidades extremamente negativas, por exemplo, os índices de OD são inferiores a 4 mgL⁻¹ e os níveis de CE são os mais elevados e constantes ao longo de todo período analisado. Assim, o gráfico de controle da Figura 3 indica a permanência da qualidade da água em péssimo estado em todo período analisado. Isso demonstra a falta de investimentos e ações públicas para recuperação da qualidade d'água deste rio. Observa-se que os níveis de TDS chegam a atingir 0,13 g L⁻¹ na primeira amostragem de janeiro de 2014, os quais refletem a grande correlação apresentada pela CE. Porém, tal parâmetro é retido na CP3 que não foi selecionada para investigação conforme os critérios adotados neste estudo.

As concentrações de Cu e Zn nos sedimentos desse rio apresentam, ao longo do período investigado, uma linha de tendência decrescente para o Cu e uma linha crescente para o Zn, interpretada como a maior disponibilidade de Cu para o meio hídrico daquele rio. Assim, pode-se afirmar que os parâmetros retidos na CP1 (CE, UNT e OD) contribuem para a dessorção dos sedimentos para o meio aquático do Cu, mas não para o Zn. Se comparadas aos valores determinados do Rio 1, nota-se um grande incremento das concentrações de Cu e Zn (352 e 366 mg kg⁻¹, respectivamente) neste manancial. Portanto, é evidente a grande contribuição das atividades antrópicas para o enriquecimento desses ETs nesta microbacia de drenagem.

Os principais dados referentes ao processo de monitoramento do Rio 3 denominado de Arroio Marreco estão apresentados na Figura 4.

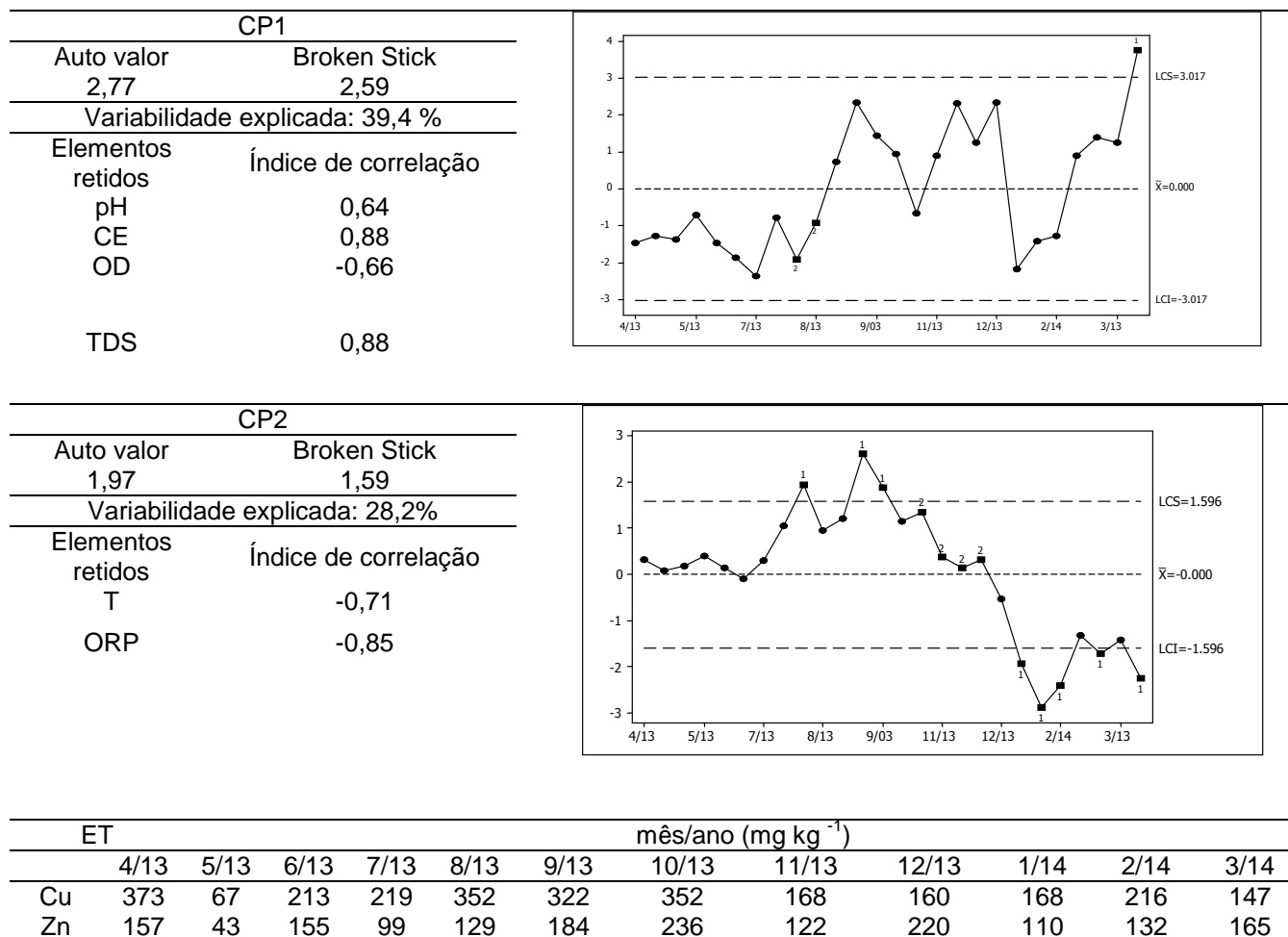


Figura 4 - Gráficos de controle univariados, teores de Cobre e Zinco e resultados das componentes principais passíveis de serem interpretadas do Rio 3.

Segundo critérios de Broken-Stick, as componentes passíveis de análise são as CP1 e CP2 que explicam aproximadamente 66% da variabilidade dos dados analisados. Os gráficos de Shewhart para a CP2 mostram um processo com linha de tendência que desaprovam totalmente o processo sob controle, além do que esse gráfico apresenta cinco pontos de dados (20%) fora de controle, que ocorreram nos períodos de amostragens da primavera de 2013 e verão de 2014. As maiores variabilidades são apresentadas pelos parâmetros físico-químicos CE (0,254 S m⁻¹), TDS (0,165 mg L⁻¹), T (24,94 °C), ORP (435 mV) que se apresentaram acima da média amostral (Tabela 3). Porém, de modo contrário, o parâmetro OD (3,38 mg L⁻¹) apresentou-se com forte correlação, contudo, abaixo da média. Assim, quanto ao parâmetro pH retido na CP1, apesar de não ter grande variabilidade para o período de estudo, a metodologia o retém por apresentar variação de 0,5 abaixo da média de 6,53 (Tabela 3) determinada nos meses de setembro e outubro de 2013.

As análises dos teores dos ET Cu e Zn dos sedimentos de fundo deste rio mostram que houve grande variabilidade durante todo o ciclo hidrológico investigado, para o elemento Cu, por exemplo, cuja variação foi de 373 para 67 mg kg⁻¹ e para o Zn, o decréscimo foi de 157 para 43

mg kg⁻¹, os quais ocorreram nos meses de abril e maio de 2013. Deste modo, pode-se avaliar que as frações de sedimentos finos (0,63 µm) são fontes consistentes destes ET para esse rio, os quais podem ter relação com a grande utilização de efluentes líquidos de suínos que são utilizados pela comunidade como fertilizante orgânico. Os resíduos de suínos contêm uma gama de nutrientes e matéria orgânica. Contudo, a elevada concentração desses animais faz com que sempre haja grande disponibilidade de dejetos, que superam a capacidade de suporte dos solos, pelo menos para os elementos químicos Zn, Cu e P (KATO et al., 2009).

Os principais dados referentes ao processo de monitoramento do Rio 4 denominado de Lajeado Barro Preto estão apresentados na Figura 5.

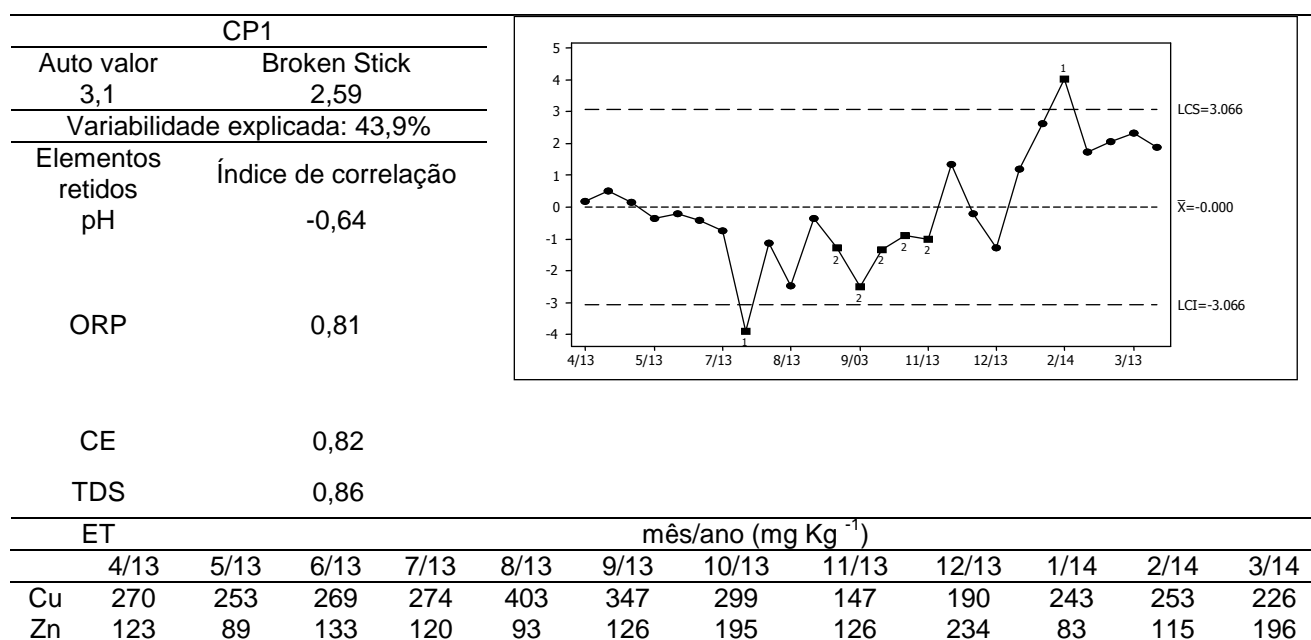


Figura 5 Gráficos de controle univariados, teores de Cobre e Zinco e resultados das componentes principais passíveis de serem interpretadas do Rio 4.

Segundo critérios utilizados por Broken-Stick, somente a CP1 foi passível de análise nesse rio. Porém, ela explica aproximadamente 44% da variabilidade dos parâmetros físico-químicos retidos. Neste caso, o gráfico de Shewhart apresenta-se com um processo com dois pontos fora de controle (7,7%) e uma investigação no banco de dados mostra que os parâmetros físico-químicos CE (complementar TDS) e ORP tiveram valores superiores à média anual nos meses de fevereiro e março de 2014. Também o parâmetro pH apresentou índice negativo de correlação de da CP (-0,64) e foi retido por sua grande variabilidade (7,55 em agosto de 2013 e 6,0 nos meses de setembro e outubro de 2013) em torno de sua média de 6,70 (Tabela 3).

Os teores dos ETs Cu e Zn dos sedimentos de fundo do Rio 4 mostram que houve ampla variabilidade durante o ciclo hidrológico investigado e também ocorreu constante dessorção desses elementos para o meio hídrico. As análises têm variações de 147 até 403 mg Kg⁻¹ para o Cu e de 83 até 234 mg Kg⁻¹ para o Zn. Isso faz com que os sedimentos enriquecidos por Cu e Zn

sejam fontes importantes de poluição para tal bacia hidrográfica. Desta forma, os parâmetros pH, ORP e CE contribuem de forma direta para a mobilidade desses ET, uma vez que tais fatores influenciam as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução (BERTOL, 2010).

A turbidez retida na CP2, porém não selecionada para investigação neste estudo, destaca-se pela mudança brusca em torno de sua média na amostragem de Julho de 2013 (35,1 NTU). Tal fato está relacionado à mudança no fluxo da corrente ocasionada por eventos de chuvas que eventualmente elevam este parâmetro.

Os principais dados referentes ao processo de monitoramento do Rio 5 denominado de Rio Toledo estão apresentados na Figura 6.

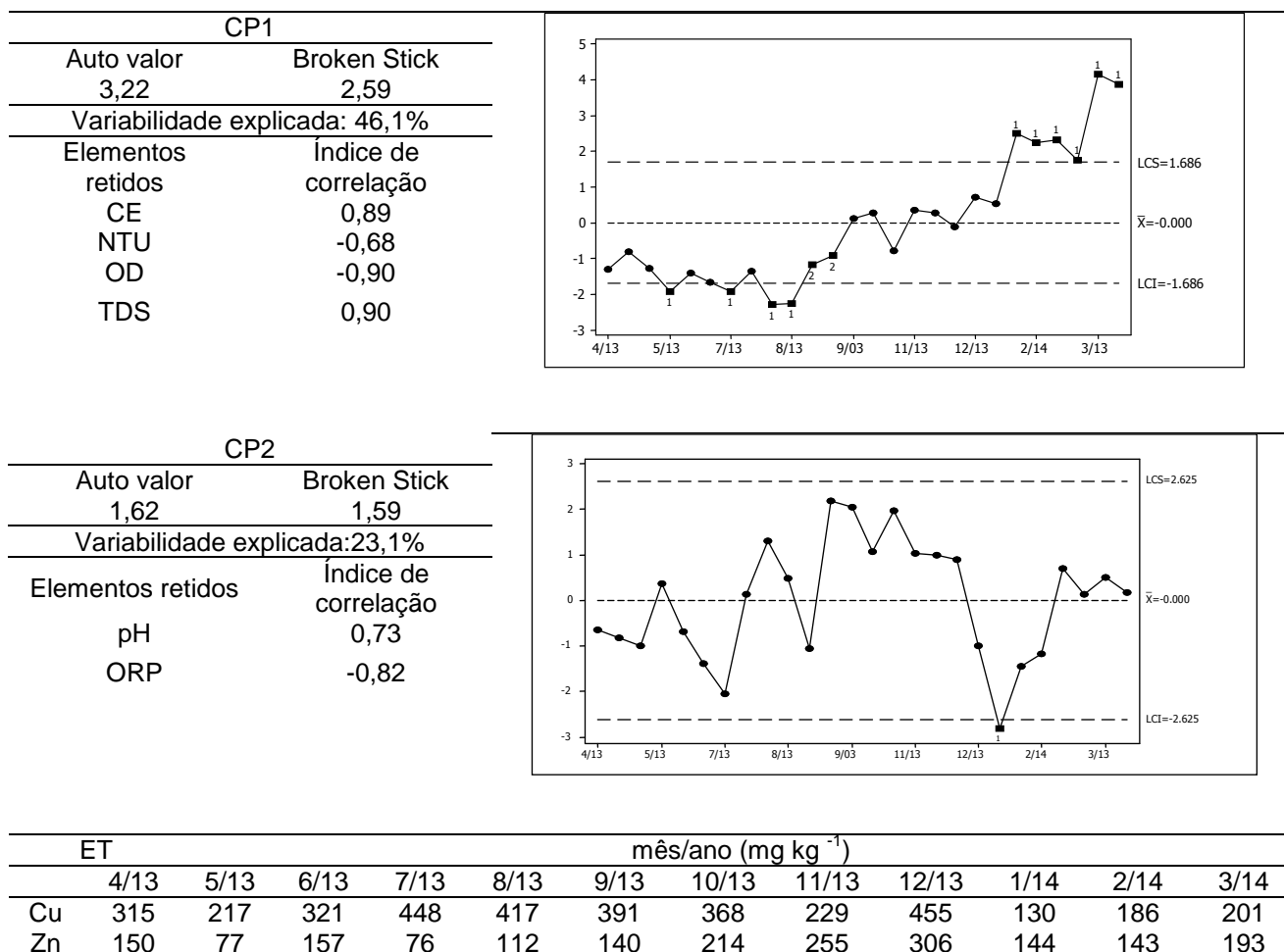


Figura 6 Gráficos de controle univariados, teores de Cobre e Zinco e resultados das componentes principais passíveis de serem interpretadas do Rio 5.

No Rio 5, as componentes retidas são a CP1 que reteve os parâmetros CE, NTU, OD e TDS e a CP2 que reteve os parâmetros PH e ORP, e quando juntas explicam aproximadamente 70% da variabilidade. As águas dessas componentes apresentam uma CE expressiva para o mês de março de 2014 (0,26 mV), que é o dobro da média do ciclo hidrológico. O TDS, retido fortemente na CP1 (índice de correlação de 0,9), é complementar aos valores encontrados para a CE. De modo contrário, o parâmetro OD apresentou um dos menores índices determinados para

este mesmo mês (2 mg kg^{-1}). Assim, as variáveis retidas na CP1 têm alterações significativas, nos períodos de verão de 2014, que impactam negativamente as características da água desse rio e promovem condições físico-químicas substancialmente diferentes dos valores médios das demais amostragens. Os parâmetros pH e ORP retidos na CP2 têm grande amplitude de variação (5,17 para 7,13) nos meses de agosto e setembro de 2013 e o parâmetro ORP destaca-se pelos valores acima da média no mês de janeiro de 2014 (383 mV).

O gráfico de controle de Shewhart para a CP1 apresenta muitas tendências que transgridem diversas regras estabelecidas pelo software para sua análise. Este rio, dentre os analisados, é o que possui o maior volume d'água e que se expressa pela menor variabilidade dos parâmetros físico-químicos e pela manutenção das tendências observadas, ou seja, pode-se concluir que o volume d'água interfere no sentido de diluir os impactos ambientais advindos dos resíduos e efluentes diariamente recebidos.

Sampaio et al. (2013) relatam que a caracterização físico-química da água pode interferir diretamente na influência do Cu para os organismos. Observou-se que os teores de Cu determinados nos sedimentos de fundo deste rio variaram significativamente durante o ciclo hidrológico investigado, com amplitude de 455 mg Kg^{-1} em dezembro 2013 a 130 mg Kg^{-1} em janeiro de 2014, ou seja de um mês para outro existe uma forte desorção de Cu dos sedimentos para o meio hídrico, influenciados diretamente pela forte variação da CE e conseqüentemente do TDS. Da mesma maneira, o Zn variou de 76 a 306 mg Kg^{-1} nos meses de julho e dezembro de 2013, respectivamente e, conseqüentemente, repete-se o processo descrito para o Cu. Deste modo, pode-se concluir que a água deste rio recebe, dilui e transporta grande carga destes dois ETs.

Este estudo evidencia para todos os rios analisados que, dentre os parâmetros físico-químicos utilizados, a CE é retida de forma expressiva em todas as CP1 e possui maior influência sobre os processos de oxidação, sorção ou desorção sobre os teores de Cu e Zn, que proporcionam maior concentração desses íons dissolvidos na água.

Por fim, conclui-se que os ambientes aquáticos estudados estão expostos a processos de poluição causados pela variedade e quantidade de substâncias químicas que nele ingressam. Via de regra, estudos realizados para avaliar o comportamento e os efeitos dos parâmetros físico-químicos nos organismos aquáticos são baseados na observação dos efeitos dos componentes isolados (SAMPAIO, 2013). Porém, o estudo feito por Ferreira *et al.* (2008) e por esta pesquisa mostram que tal abordagem vem sendo modificada pelo aumento de pesquisas com efeitos combinados.

CONCLUSÕES

1. Os percentuais de não conformidades mostram que não houve, entre 2013 e 2014, qualquer ação ambiental para melhoria da qualidade d'água dos rios monitorados;
2. A construção dos gráficos de controle individuais que utilizaram os escores das CP selecionadas permitiu demonstrar a instabilidade da qualidade d'água;
3. O critério de selecionamento das CP reteve os parâmetros físico-químicos que influenciaram a adsorção e a dessorção de Cu e Zn dos sedimentos para o meio hídrico;
4. O principal parâmetro retido na primeira componente de todos os rios analisados foi a CE, logo, é o fator que pode responder mais significativamente pelas alterações da qualidade deste meio hídrico;
5. Os rios do perímetro urbano de Toledo PR recebem carga de sedimentos ricos em Cu e Zn advindos das contribuições antrópicas do município;
6. Devido ao fato de apresentar maior volume de água corrente, os dados físico-químicos obtidos no Rio Toledo foram menores que os dos demais rios analisados;
7. O método utilizado demonstrou ser eficiente para avaliar o comportamento sazonal dos parâmetros físico-químicos dos rios monitorados.

REFERÊNCIAS

- ALVES, I. C. C.; EL-ROBRINI, M.; SANTOS, M. L. S.; MONTEIRO, S. M.; BARBOSA, L. P. F.; GUIMARÃES, J. T. F. Qualidade das águas superficiais e avaliação do estado trófico do Rio Arari (Ilha de Marajó, norte do Brasil). **Acta Amazonica**, v. 42, n. 1, p. 115-124, 2012.
- APHA AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION & WEF. Water Environment Federation. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**. Washington D.C: Ed Greenberg, 2005. n. 20.
- ANDRADE, E. M. DE; ARAÚJO, L. DE F. P.; ROSA, M. DE F.; DISNEY, W. ALVES, A. B. Seleção dos indicadores da qualidade das águas superficiais pelo emprego da análise multivariada. **Engenharia Agrícola**, v. 27, p. 683-690, 2007.
- BERNARDI, J. V. E.; LACERDA, L. D.; DÓREA, J. G.; LANDIM, P. M. B.; GOMES, J. P. O.; ALMEIDA, R.; MANZATTO, A. G.; BASTOS, W. R. Aplicação da análise das componentes principais na ordenação dos parâmetros físico-químicos no alto rio madeira e afluentes, Amazônia ocidental. **Geochimica Brasiliensis**, v. 23, p. 79-90, 2009.
- BERTOL, O. J.; FEY, E.; FAVARETTO, N.; LAVORANTI, J.; RIZZI, N. E.; Mobilidade de P, Cu e Zn em colunas de solo sob sistema de semeadura direta submetido às adubações mineral e orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.1841-1850, 2010.
- BRASIL. *Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005*. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 8 abr. 2014.
- EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2013. Brasília, DF. 353 p.
- FERREIRA, A. B. G.; AMADEU, S. L.; SOARES, V. M. Toxicity prediction of binary combinations of cadmium, carbendazim and low dissolved oxygen on *Daphnia magna*. **Aquatic Toxicology**. v. 89, n. 1, p. 28-39, 2008.
- GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 15. ed. Piracicaba: Esalq, 2009. 477p.
- GUEDES, H. A. S., SILVA, D., ELESBON, A. A. A., RIBEIRO, C. B. M., MATOS, A. T., SOARES, J. H. P. Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba, MG. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 558-563, 2012.
- HENNING, E.; WALTER, O. M. F. C.; ALVES, C. C.; SAMOHYL, R. W. Aplicação de gráficos de Controle Estatístico de Processos para o monitoramento dos casos de meningite no município de Joinville. **Revista Eletrônica Produção em Foco**, v. 2, p. 01-26, 2012.
- KATO, T.; KURODA, H.; NAKASONE, H. Runoff characteristics of nutrients from an agricultural watershed with intensive livestock production. **Journal of Hydrology**, v. 368, n. 1-4, p. 79-87, 2009.
- LIAO, S. W.; GAU, H. S.; LAI, W. L.; CHEN, J. J.; LEE, C. G. Identification of pollution of Tapeng Lagoon from neighbouring rivers using multivariate statistical method. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 286-292, 2008.
- LI, YING; YUE, QINYAN; GAO, BAOYU. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 455-461, jun. 2010.
- MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao Controle Estatístico de Qualidade**. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- RODRIGUES, L. S.; SILVA, I. J. DA; ZOCCATO, M. C. DE O.; PAPA, D. N.; SPERLING, M. V. & OLIVEIRA, P. R. DE. Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de águas

residuárias de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 94-100, 2010.

SAMPAIO, F. G.; BOIJINK, C. L.; RANTIN, F. T. O uso do sulfato de cobre em ecossistemas aquáticos: fatores que afetam sua toxicidade em peixes de água doce. Jaguariúna SP: Boletim: **Embrapa Meio Ambiente**, Ed. 91, 101 p., 2013.

SAMOHYL, R. W. **Controle Estatístico da Qualidade**. Rio de Janeiro, 2009.

SMANHOTTO, A.; SOUSA, A. P.; SAMPAIO, S. C.; NÓBREGA, L. H. P.; M. PRIOR. Cobre e zinco no material percolado e no solo com a aplicação de água residuária de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 2, p. 346-357, mar./abr. 2010.

USEPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils and oils. EPA SW 846 3051a, 30p, 2007. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Acesso em 05 fev. 2013.

ZHANG, X.; WANG, Q.; LIU, Y.; WU, J.; YU, M. Application of multivariate statistical techniques in the assessment of water quality in the Southwest New Territories and Kowloon, Hong Kong. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 137, p. 17-27, 2010.

ZUIN, V.G.; IORIATTI, M. C. S.; MATHEUS, C. E. O emprego de parâmetros físicos e químicos para a avaliação da qualidade de águas naturais: Uma proposta para a educação química e ambiental na perspectiva CTSA. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 31, n. 1, 2009.

APÊNDICES

LISTA DE FIGURAS



Figura 1 Reserva legal nº 5 próximo ao perímetro urbano do município de Toledo-PR.

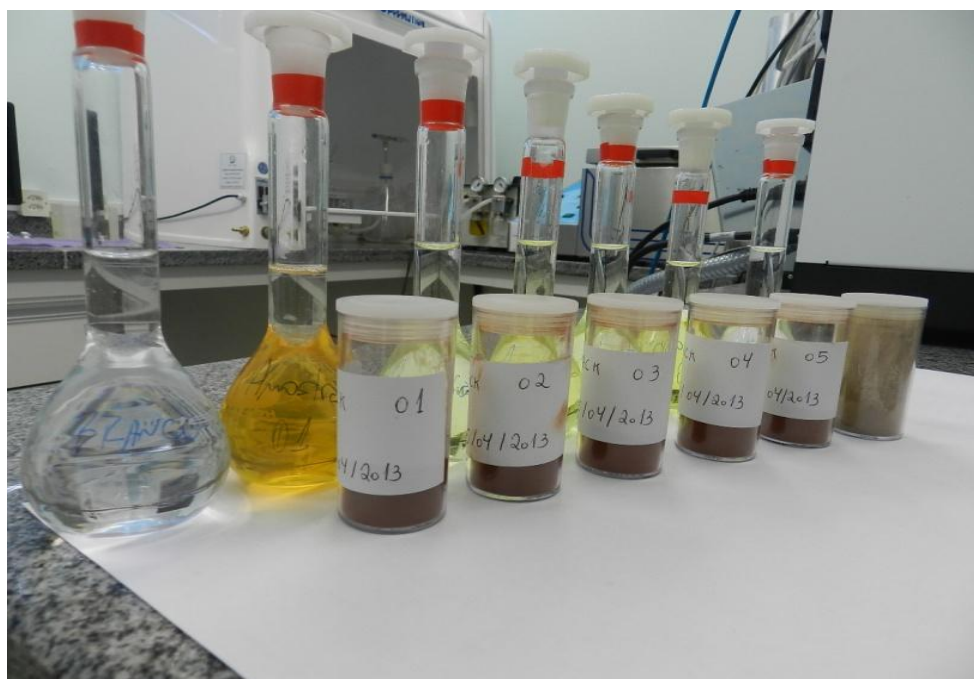


Figura 2 Resultados dos procedimentos de abertura das amostras de solo.

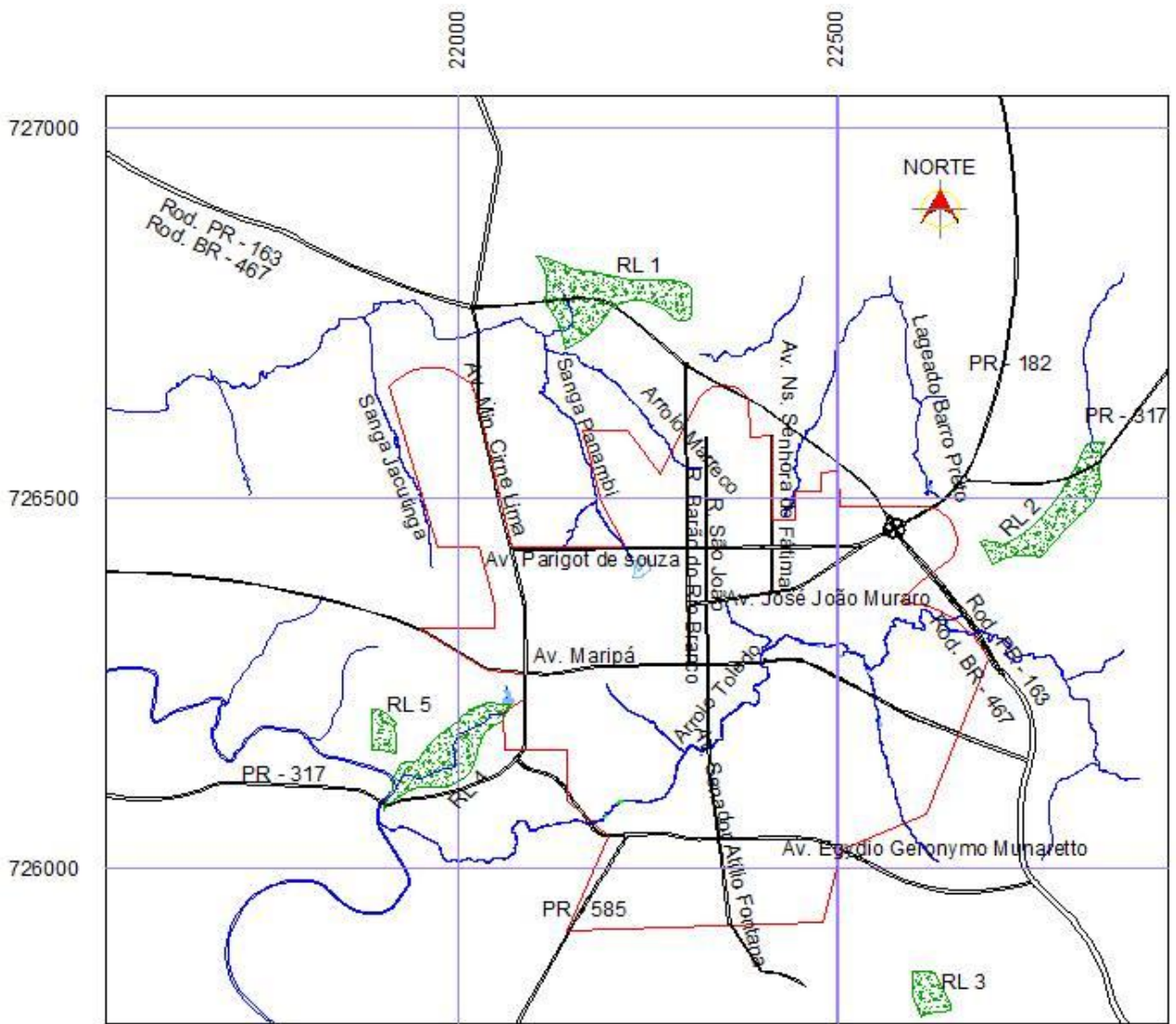


Figura 3 Indicação de ruas, rios e localização das cinco reservas legais situadas logo após o perímetro urbano do município de Toledo-PR.

a)



b)



c)



d)

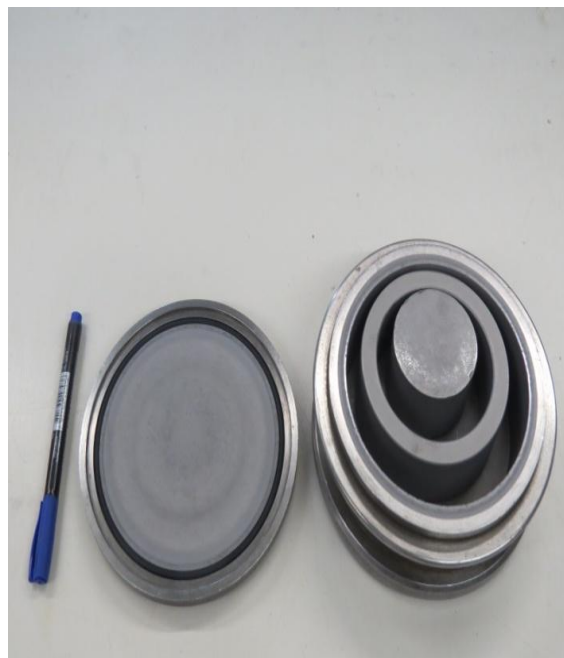


Figura 4 Coletores tipo “piston-core” desenvolvidos para amostragens de sedimentos (a e b) quarteadores do tipo Jones (c) e moinho cilíndrico (d).

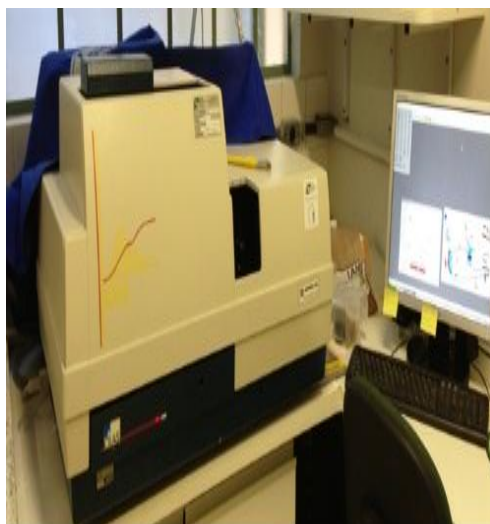
a)



b)



c)



d)



Figura 5 Preparação de lâminas para análises mineralógicas (a) e os equipamentos: difratômetro marca EMPYREAN (b), granulômetro a laser (c) e moinho excêntrico de vibração (d).

a)



b)



c)



d)



Figura 6 Coleta dos parâmetros físico-químicos (a) e de sedimentos de ruas (b e d) e de rios (c) no município de Toledo-PR.

a)



b)



c)



d)



Figura 7 Desagregaçoçe de sedimentos em almoxarife de àgata (a), materiais de peneiraçoçe e secagem (b e c) e equipamento de TOC (d).

Tabela 1 Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Jacutinga do município de Toledo-PR.

Dia da coleta	T °C	pH	ORP mV	CE mS cm ⁻¹	NTU	OD mg L ⁻¹	TDS g L ⁻¹
4/1/2013	20.5	5.56	255	0.022	5.3	2.4	0.014
4/11/2013	21.8	5.56	219	0.02	2.1	2.03	0.013
5/1/2013	20.77	5.58	245	0.02	4.5	2.45	0.015
5/19/2013	20.84	5.61	261	0.021	7.9	4.53	0.014
6/11/2013	20.02	5.36	268	0.021	6.9	4.68	0.014
6/25/2013	20.01	5.01	300	0.022	6.1	4.88	0.015
7/1/2013	19.46	4.95	305	0.026	6.3	4.98	0.017
7/11/2013	20.85	6.52	219	0.035	5.9	6.57	0.023
7/24/2013	13.78	5.68	226	0.02	3.9	5.63	0.013
8/5/2013	19	7.47	124	0.028	3.1	7.19	0.018
8/30/2013	18.97	5.75	251	0.026	1.5	8.28	0.017
9/18/2013	15.55	5.89	273	0.022	2.9	4.92	0.014
9/26/2013	19.4	6.6	235	0.02	1.5	4.37	0.013
10/10/2013	20.64	5.79	228	0.019	2	3.72	0.013
10/28/2013	20.3	6.34	173	0.022	2.5	7.36	0.014
11/19/2013	22.15	5.85	44	0.04	12.6	3.3	0.026
11/30/2013	21.87	6.38	35	0.033	12.3	1.94	0.022
12/5/2013	23.48	6.44	60	0.053	5	3.22	0.035
12/20/2013	22.53	5.3	68	0.031	14.5	1.41	0.02
1/10/2013	23.81	6.11	254	0.026	6.8	1.91	0.017
1/25/2014	23.09	6	365	0.025	2.8	4.54	0.016
2/10/2014	23.09	5.83	220	0.032	2.4	3.04	0.021
2/28/2013	20.97	5.49	247	0.026	2.3	2.11	0.017
3/8/2013	21.88	6.05	223	0.025	2.4	3.53	0.016
3/28/2013	21.17	5.59	268	0.025	2.4	3.72	0.016
4/5/2014	22.06	5.41	281	0.033	1.5	2.35	0.021

Tabela 2 Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Panambi do município de Toledo-PR.

Dias de Coleta	T °C	pH	ORP mV	CE mS cm ⁻¹	NTU	OD mg L ⁻¹	TDS g L ⁻¹
4/1/2013	21.5	6.35	155	0.095	26.3	5.55	0.078
4/11/2013	22.22	6.23	163	0.079	21.1	4.89	0.052
5/1/2013	21.89	6.45	168	0.089	29.8	5.55	0.078
5/19/2013	21.53	6.87	90	0.133	64.2	5.46	0.086
6/11/2013	20.14	6.55	98	0.158	68.2	5.55	0.088
6/25/2013	20.52	6.34	130	0.069	37.3	5.93	0.056
7/1/2013	19.52	6.14	132	0.071	18.3	6.13	0.046
7/11/2013	23	6.25	198	0.097	43.2	5.33	0.061
7/24/2013	13.95	6.02	125	0.063	28.2	7.23	0.041
8/5/2013	18.63	6.56	174	0.07	29.1	5.41	0.046
8/30/2013	18.33	5.95	88	0.078	20.6	4.4	0.051
9/18/2013	15.49	6.44	108	0.08	31.3	6.77	0.052
9/26/2013	20.88	7.04	76	0.217	70.4	3.17	0.141
10/10/2013	22.41	7.13	86	0.191	48.2	2.75	0.124
10/28/2013	20.19	6.66	117	0.08	22	5.6	0.052
11/19/2013	22.77	6.54	64	0.096	30.4	3.35	0.094
11/30/2013	21.93	6.83	64	0.096	11.7	3.91	0.063
12/5/2013	23.62	6.35	86	0.078	25.7	4.59	0.5
12/20/2013	22.41	5.75	83	0.102	27.5	3.61	0.066
1/10/2013	26.06	5.92	301	0.206	78.5	2.56	0.134
1/25/2014	23.45	6	419	0.094	22.8	5.28	0.061
2/10/2014	23.39	5.72	316	0.103	28.9	6.68	0.067
2/28/2014	20.81	6.35	213	0.114	16.3	4.99	0.074
3/8/2014	22.39	6.43	174	0.135	22	3.38	0.088
3/28/2014	21.39	6.39	186	0.114	9.8	4.36	0.074
4/5/2014	21.98	6.44	209	0.114	17	4.1	0.074

Tabela 3 Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Marreco do município de Toledo-PR.

Dias de Coleta	T °C	pH	ORP mV	CE mS cm ⁻¹	NTU	OD mg L ⁻¹	TDS g L ⁻¹
4/1/2013	21.02	6.23	180	0.086	18.8	5.78	0.058
4/11/2013	22.02	6.47	220	0.081	16.1	5.02	0.053
5/1/2013	21.56	6.33	195	0.088	18.7	5.77	0.057
5/19/2013	21.85	6.61	166	0.098	16.5	5.48	0.063
6/11/2013	20.11	6.43	241	0.088	14.4	5.89	0.06
6/25/2013	20.76	6.23	231	0.078	12.4	5.9	0.059
7/1/2013	19.76	6.15	221	0.076	15.4	6.9	0.049
7/11/2013	21.08	7.01	144	0.091	13.1	6.55	0.059
7/24/2013	14.51	6.32	172	0.078	13.6	6.1	0.051
8/5/2013	18.42	6.41	179	0.09	12.2	3.98	0.059
8/30/2013	18.44	6.37	85	0.127	17.8	2.43	0.083
9/18/2013	15.99	6.71	82	0.15	49.8	2.83	0.097
9/26/2013	20.23	7.14	77	0.122	29.1	3.88	0.08
10/10/2013	21.31	7.04	90	0.123	18.4	4.22	0.08
10/28/2013	20.24	6.84	153	0.104	35.9	8.65	0.068
11/19/2013	22.15	6.62	105	0.139	23.7	4.54	0.09
11/30/2013	22.12	6.9	213	0.17	50.1	4.78	0.11
12/5/2013	23.72	6.81	113	0.138	30.4	4.65	0.09
12/20/2013	22.72	6.47	100	0.193	27.1	3.92	0.126
1/10/2013	24.94	6	342	0.101	28.2	8.43	0.066
1/25/2014	23.02	5.9	435	0.124	9.5	4.63	0.081
2/10/2014	23.12	5.78	340	0.129	11.3	4.99	0.084
2/28/2013	21.22	6.76	289	0.175	14.9	5.79	0.114
3/8/2013	22.41	6.64	262	0.185	10.4	4.27	0.12
3/28/2013	21.55	6.76	261	0.181	8.3	4.69	0.118
4/5/2014	22.29	6.78	267	0.254	21.9	3.38	0.165

Tabela 4 Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Barro Preto do município de Toledo-PR.

Dias de Coleta	T °C	pH	ORP mV	CE mS cm ⁻¹	NTU	OD mg L ⁻¹	TDS g L ⁻¹
4/11/2013	21.7	6.32	297	0.016	20.7	7.58	0.012
4/11/2013	22.04	6.27	304	0.016	16.4	6.13	0.011
5/1/2013	21.8	6.33	299	0.016	20.8	7.68	0.012
5/19/2013	20.94	6.54	245	0.016	13.3	7.22	0.011
6/11/2013	19.92	6.44	288	0.016	18.7	6.58	0.011
6/25/2013	19.12	6.41	289	0.016	18.3	7.22	0.011
7/1/2013	19.05	6.43	294	0.017	23.9	8.43	0.011
7/11/2013	20.96	7.46	193	0.013	35.1	7.46	0.008
7/24/2013	15.16	6.79	203	0.017	9.7	6.76	0.011
8/5/2013	18.49	7.55	196	0.015	7.2	8.66	0.01
8/30/2013	18.48	6.82	181	0.02	11.5	9.38	0.013
9/18/2013	15.87	6.98	246	0.017	12.8	7.59	0.011
9/26/2003	19.73	7.1	205	0.014	8.6	8.99	0.009
10/10/2013	21.22	6.92	171	0.016	8.3	7.81	0.01
10/28/2013	20.7	7.42	187	0.018	15	7.38	0.012
11/19/2013	22.33	6.41	190	0.016	17.7	7.85	0.01
11/30/2013	21.96	6.64	216	0.021	18.1	6.87	0.014
12/5/2013	23.21	6.59	222	0.018	22.7	8.46	0.012
12/20/2013	21.95	7.2	132	0.017	14.7	7.12	0.011
1/10/2013	24.23	6.2	356	0.017	9.9	7.87	0.011
1/25/2014	22.97	6.1	464	0.018	4.9	7.1	0.012
2/10/2014	22.82	6	404	0.023	8.5	7.45	0.015
2/28/2013	20.81	7.05	364	0.021	8.6	8.09	0.014
3/8/2013	22.14	6.63	350	0.02	7.4	6.88	0.013
3/28/2013	21.43	6.71	345	0.021	7.4	6.98	0.014
4/5/2014	21.8	6.84	342	0.021	6.5	7.44	0.013

Tabela 5 Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelas amostragens quinzenais na água do Rio Toledo do município de Toledo-PR.

Dias de Coleta	T °C	pH	ORP mV	CE mS cm ⁻¹	NTU	OD mg L ⁻¹	TDS g L ⁻¹
4/1/2013	20.2	6.51	250	0.098	89	7.02	0.04
4/11/2013	21.89	6.83	264	0.114	86.5	5.74	0.01
5/1/2013	21.1	6.55	265	0.096	90.5	6.56	0.02
5/19/2013	20.7	6.71	121	0.055	95.9	7.09	0.036
6/11/2013	20.8	6.66	256	0.085	95.7	7.02	0.04
6/25/2013	20.2	6.2	285	0.065	98	7.05	0.042
7/1/2013	19.45	5.93	350	0.069	102	7.82	0.045
7/11/2013	20.39	6.63	181	0.081	80	7.35	0.053
7/24/2013	13.69	6.41	178	0.096	56.9	9.22	0.062
8/5/2013	17.98	6.63	164	0.053	83.7	7.59	0.034
8/30/2013	18.71	5.17	201	0.09	38.5	7.73	0.059
9/18/2013	15.47	7.13	167	0.128	37.1	8.3	0.083
9/26/2013	19.13	7.12	81	0.163	63.3	6.65	0.106
10/10/2013	21.15	6.9	125	0.141	58.7	6.18	0.092
10/28/2013	20.35	7.25	96	0.092	36.5	7.67	0.06
11/19/2013	22.51	6.85	107	0.161	66.2	6.96	0.104
11/30/2013	22.28	7.04	121	0.196	106	7.32	0.127
12/5/2013	23.81	7.05	96	0.016	62.6	5.54	0.106
12/20/2013	22.49	5.49	163	0.167	60.7	6.11	0.109
1/10/2013	25.37	6.1	383	0.139	98.8	6.14	0.09
1/25/2014	23.44	6.2	342	0.182	24.2	4.32	0.118
2/10/2014	23.46	6.27	305	0.187	39.5	4.59	0.122
2/28/2013	20.56	6.86	244	0.211	22.2	5.02	0.137
3/8/2013	21.22	6.76	289	0.175	14.9	5.79	0.114
3/28/2013	21.51	6.79	232	0.262	22.2	2.17	0.171
4/5/2014	22.36	6.85	276	0.257	24.9	3.2	0.167

Tabela 6 Resultados normalizados das concentrações em mg kg⁻¹ dos elementos-traço analisados nas amostras de solo das reservas legal.

Planilhas	Al	Ba	Cu	Cd	Cr	Fe	Mn	Mg	Na	Ni	Pb	Sb	Zn
1	102521.7	35.7	197.2	0.6	46.1	107141.5	639.8	2365.9	1293.6	34.7	15.7	5.9	65.4
1	102125.0	32.9	140.0	0.8	55.7	106035.7	795.3	2418.7	1019.1	25.7	20.0	4.1	72.7
1	101930.9	34.3	114.4	0.6	29.1	105442.7	717.5	2036.2	2367.9	18.8	13.0	5.0	80.0
2	102027.9	68.5	150.5	0.6	33.0	106206.6	885.7	2440.3	1646.9	26.4	16.2	5.0	72.7
2	102027.9	68.1	187.5	0.6	60.8	106206.6	853.5	2440.3	1312.1	27.2	20.7	4.9	86.5
2	101828.3	68.3	197.2	0.8	62.8	105349.1	869.6	2382.2	1485.7	26.4	17.1	3.9	95.7
3	101988.0	37.0	187.5	0.7	44.6	105872.4	537.7	2430.6	1703.1	26.6	17.1	3.0	78.8
3	101988.0	44.0	227.6	0.9	63.5	106063.7	737.5	2298.7	1703.1	37.0	20.1	4.0	78.8
3	102421.7	40.5	234.4	0.7	67.9	104991.5	637.6	2296.6	1087.0	32.4	17.5	4.9	79.4
4	102042.2	76.3	231.0	0.7	55.6	105944.6	732.4	2052.5	1703.1	28.4	17.5	4.9	78.9
4	102264.3	128.9	272.8	0.6	71.5	105944.6	1807.7	2324.5	1615.1	43.9	19.7	4.9	115.0
4	102556.3	102.6	322.6	0.8	92.8	106266.7	1270.0	2111.1	1312.1	43.9	18.4	4.9	97.4
5	103599.2	42.5	205.2	0.7	41.0	104698.9	766.2	2360.3	1593.6	31.0	18.2	4.9	83.4
5	103540.7	91.2	305.0	0.7	72.8	107141.5	1408.3	2236.2	1009.1	42.8	18.2	3.9	57.9
5	102713.5	66.8	212.4	0.7	16.0	106035.7	1087.3	2354.1	1544.9	8.6	12.6	4.5	89.6

Tabela 9 Resultados médios das concentrações em mg kg^{-1} e $\log(x+1)$ dos elementos-traço analisados nas amostras de solo das reservas legal.

n	15	10	15	10	15	10	10	15	15	10	15	15	15	10	15	15	15	10	15
	Al2	Ba1	Ba2	Cu1	Cu2	Cd1	Cr1	Cr2	Fe2	Mn1	Mn2	Mg2	Na2	Ni1	Ni2	Pb2	Sb2	Zn1	Zn2
RL1	102192.50	32.86	34.80	114.40	150.53	0.64	29.11	43.63	106206.60	795.27	717.50	2273.60	560.20	18.84	26.43	16.20	5.01	72.67	72.68
RL2	101961.40	68.10	68.32	197.23	178.41	0.64	62.84	52.20	105920.80	853.47	869.60	2420.90	481.50	26.41	26.66	18.00	4.59	86.52	84.96
RL3	102132.60	43.97	40.51	234.38	216.46	0.00	67.85	58.66	105642.50	737.47	637.60	2341.90	497.80	32.43	32.01	18.23	3.98	0.00	79.01
RL4	102287.60	128.89	102.61	322.60	275.46	0.70	92.78	73.29	106051.90	1807.70	1270.00	2162.70	543.40	43.94	38.72	18.50	4.89	114.97	97.09
RL5	103284.40	42.50	66.40	305.00	240.85	0.69	72.77	43.25	105958.70	766.18	1087.30	2316.90	382.50	42.80	27.46	16.35	4.44	89.59	76.98
log(x+1)	Al2	Ba1	Ba2	Cu1	Cu2	Cd1	Cr1	Cr2	Fe2	Mn1	Mn2	Mg2	Na2	Ni1	Ni2	Pb2	Sb2	Zn1	Zn2
RL1	5.01	1.53	1.55	2.06	2.18	0.21	1.48	1.65	5.03	2.90	2.86	3.36	2.75	1.30	1.44	1.24	0.78	1.87	1.87
RL2	5.01	1.84	1.84	2.30	2.25	0.21	1.81	1.73	5.02	2.93	2.94	3.38	2.68	1.44	1.44	1.28	0.75	1.94	1.93
RL3	5.01	1.65	1.62	2.37	2.34	0.00	1.84	1.78	5.02	2.87	2.81	3.37	2.70	1.52	1.52	1.28	0.70	0.00	1.90
RL4	5.01	2.11	2.02	2.51	2.44	0.23	1.97	1.87	5.03	3.26	3.10	3.34	2.74	1.65	1.60	1.29	0.77	2.06	1.99
RL5	5.01	1.64	1.83	2.49	2.38	0.23	1.87	1.65	5.03	2.88	3.04	3.37	2.58	1.64	1.45	1.24	0.74	1.96	1.89

Tabela 10 Resultados percentuais obtidos pelas análises granulométricas de amostras de sedimentos de ruas e de rios do município de Toledo-PR.

Local	AREIA							SILTE							Arg		
	MG	G	M	F	MF	G	M	F	MF	M	F	MF					
	Abertura (mm)																
	4.00	2.00	1.00	0.50	0.25	0.18	0.09	0.06	0.04	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Rio 1	8.19	7.08	7.88	14.78	27.58	0.78	3.77	2.11	3.78	2.61	4.08	4.59	4.91	2.01	2.16	2.45	1.24
Rio 2	9.10	22.49	25.63	21.24	10.19	0.00	0.74	1.14	1.93	1.05	1.36	1.26	1.34	0.65	0.74	0.80	0.35
Rio 3	3.40	11.35	20.10	31.49	18.82	0.00	0.57	0.94	1.55	0.98	1.61	2.05	2.60	1.19	1.31	1.40	0.65
Rio 4	5.65	10.84	14.08	20.91	18.97	0.00	0.00	0.33	2.28	1.68	2.62	3.88	6.75	2.99	3.21	3.94	1.88
Rio 5	3.03	3.35	4.40	8.40	31.24	1.42	7.53	4.49	6.91	3.86	5.09	4.82	5.09	2.46	2.84	3.21	1.86
Rua 1	5.75	7.20	5.16	9.13	21.37	3.51	17.30	8.30	3.65	2.20	2.83	2.86	3.47	1.83	2.17	2.25	1.04
Rua 2	1.95	2.89	7.11	16.78	30.04	1.60	10.51	6.66	6.08	2.41	2.84	2.52	2.73	1.46	1.78	1.83	0.82
Rua 3	2.69	27.92	4.30	12.39	22.81	1.85	9.25	4.19	3.37	1.30	1.61	1.64	2.24	1.19	1.35	1.32	0.59
Rua 4	2.68	5.81	7.32	14.55	31.84	1.03	6.69	4.37	4.60	2.20	3.07	3.48	4.50	2.14	2.24	2.21	1.27
Rua 5	4.99	6.15	7.29	14.57	19.60	1.29	8.39	5.48	5.76	2.76	3.85	4.37	5.64	2.68	2.81	2.77	1.60