

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

GEOQUÍMICA DOS SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PELOTAS

PLÍNIO EMANOEL RODRIGUES SILVA

CASCAVEL – PARANÁ - BRASIL
AGOSTO DE 2021

PLÍNIO EMANOEL RODRIGUES SILVA

GEOQUÍMICA DOS SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PELOTAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Silvio César Sampaio

CASCADEL – PARANÁ - BRASIL
AGOSTO DE 2021

FICHA CATALOGRÁFICA¹

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Silva, Plínio Emannel Rodrigues
Geoquímica dos solos e sedimentos do rio Pelotas / Plínio Emannel Rodrigues Silva; orientador Silvio César Sampaio. -- Cascavel, 2021.
51 p.

Tese (Doutorado Campus de Cascavel) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2021.

1. Sedimentos. 2. Elementos-traço. 3. Geoquímica. 4. Índice de qualidade Ambiental. I. Sampaio, Silvio César, orient. II. Título.

¹ Revisor de normas científicas, língua portuguesa e língua inglesa: Prof. Dr. José Carlos da Costa.

PLÍNIO EMANOEL RODRIGUES SILVA

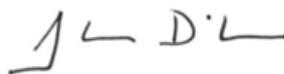
Geoquímica dos solos e sedimentos da bacia do rio Pelotas

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 Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Silvio César Sampaio

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Jonathan Dieter

Universidade Federal do Paraná (UFPR)



Marcus Metri Correa

Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)



Marcelo Bevilacqua Remor

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Marcio Antonio Vilas Boas

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 18 de agosto de 2021.

BIOGRAFIA

Plínio Emanuel Rodrigues Silva – Filho de Margareth Rodrigues da Silva e João Luiz da Silva, nasceu em 14 de setembro de 1992 e é natural da cidade de Brasília de Minas, Minas Gerais. Em 2010, ingressou no curso de Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), *campus* de Montes Claros. Durante a graduação trabalhou como bolsista em projetos de extensão que atendiam os produtores de leite da região Norte de Minas. Trabalhou também como monitor voluntário nas disciplinas de Estatística Experimental, Hidrologia, Hidráulica e Tratamento de Resíduos. Em 2014, concluiu a graduação e, em 2015, ingressou no mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), *campus* de Cascavel, no qual trabalhou com pesquisas relacionadas ao tratamento e aproveitamento de resíduos sólidos agroindustriais. Em 2017, ingressou no doutorado em Engenharia Agrícola, na área de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, desenvolvendo pesquisa com concentração em metais pesados em solos e sedimentos de bacias hidrográficas, sob orientação do Prof. Dr. Silvio César Sampaio.

“Presentemente, eu posso me considerar um sujeito de sorte,
porque, apesar de muito moço, me sinto são e salvo e forte
e tenho comigo pensado: Deus é brasileiro e anda do meu lado
e assim já não posso sofrer no ano passado
Tenho sangrado demais, tenho chorado pra cachorro
Ano passado eu morri, mas esse ano eu não morro...”
(Belchior)

Dedico a meus pais, João Luiz e Margareth a minhas irmãs, Anissa, Nath e carinhosamente à minha caçulinha Aninha, que me mostrou a força que devemos ter para enfrentar nossos fantasmas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da vida, por todas as bênçãos e por ser minha fortaleza e calma nos momentos turbulentos.

Agradeço ao meu orientador professor Dr. Sílvio Sampaio, por todos os conselhos, conversas e por não ter me deixado desistir desse sonho.

Ao Marcelo Remor pelo aprendizado e por toda ajuda, para que esse trabalho fosse concluído.

Ao professor Dr. Ralpo Reis, pelo incentivo, confiança, ensinamentos, “puxões de orelha” e ajuda.

A meus pais, João Luiz e Margareth, por sempre incentivarem a mim e minhas irmãs pela busca ao conhecimento, por não medirem esforços para a realização dos nossos sonhos, por todo amor, carinho e aceitação. Agradeço às minhas irmãs, Anissa, Nath e Aninha, pela parceria, incentivo e por acreditarem em mim. Ao Gabriel, pelo companheirismo, apoio, incentivo e por ser meu ponto de paz no turbilhão de pensamentos. A meus familiares, que sempre torceram e me motivaram nessa caminhada.

A todos os professores que colaboraram com meu aprendizado, desde os professores do ensino básico no CEDULC, os professores da graduação na UFMG e os professores da pós-graduação na Unioeste, obrigado por todo conhecimento compartilhado e por serem exemplos. Aos professores que aceitaram participar da banca, por disponibilizarem seu tempo e conhecimento na contribuição desse trabalho.

Aos colegas de laboratório: Kat, Mari, Dani, Cris, Fagner, Ari, Marcelo, Marga, Karine, Nati e Cleuci, por todos os momentos compartilhados, cada conversa, troca de conhecimentos, ajuda, conselhos, desabafos, café da tarde, chimarrão, comidas.

Às alunas de iniciação científica que estão e as que passaram pelo laboratório: Thaís, Jaque, Isis, Luana e Ana, que sempre nos ajudaram nas análises laboratoriais.

Aos colegas da pós-graduação: Ângelo, Jianice, Juan, Felipe, Fran, Fernanda, Iza, Edu, por toda amizade, bons momentos, pelo exemplo e aprendizado.

Aos colegas de projeto no LABHEA, professora Dra. Irene, Lígia, Juliete, Juliana, Renata, Mayara, Patrick, Luiz Fernando, Cathryne e Giovana, pelo acolhimento, aprendizado e desenvolvimento do projeto.

Agradeço à Dona Cida, Sr. Paulo e sua família, por me acolherem quando cheguei em Cascavel. Aos amigos da República Gigante Africana, Higor, Victor, Maico, Cadu, Hudson e Alex, muito obrigado pela boa convivência, conversas, amizade e parceria. À Tamiris, que se tornou uma irmã para mim, obrigado pela convivência, pelas risadas, pelos bons momentos, ajuda, incentivo, parceria e amizade. Agradeço aos amigos que fiz em Cascavel: Gui, Tasca, Letícia, Odair, Poliana, Alexandre, Júlio, Cleverson, Maria, Du, Luan, Leandro, Lucas e Duda,

obrigado por todos os bons momentos, pelos jogos de vôlei, pelos almoços, jantas, churrascos, vocês foram a minha família em Cascavel.

Agradeço ao apoio dos meus grandes amigos de Minas Gerais que, mesmo à distância, se fazem presente em minha vida, me apoiando, incentivando e torcendo sempre por mim, sou muito feliz por ter vocês em minha vida e poder chamá-los de amigos: Gabi, Francis, Rê, Sá, Flavinha, Mila, Thalita, Lara, Ramon, Sane, Shirley, Samara, Bell e Isley. E agradeço muito às minhas duas grandes amigas que a pós me presenteou, Kat e Vivi, vocês foram anjos que Deus colocou em meu caminho, obrigado por sempre ouvirem meus desabafos, por me apoiarem, incentivarem, por cada risada, choro, momentos compartilhados, enfim, obrigado por tudo, estarão sempre presentes em meu coração.

Agradeço à Unioeste, por fornecer toda estrutura para realização e condução desse estudo.

Ao apoio financeiro da Fundação Araucária e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos fornecida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

A todos os funcionários da Unioeste, em especial ao Edison, por toda ajuda nas análises laboratoriais e pelo conhecimento compartilhado. Ao Euro e à Tatiana, que dedicam seu trabalho para o bom funcionamento do programa de pós-graduação. E à psicóloga Jane, que muito me ajudou nesse período, na busca pelo autoconhecimento, superação dos medos, dos sofrimentos e angústias.

O meu muito obrigado a todos aqui citados e a quem por acaso tenha me esquecido de citar, mas que contribuíram direta ou indiretamente nessa minha jornada de estudos.

GEOQUÍMICA DOS SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PELOTAS

RESUMO

Silva, Plínio Emanuel Rodrigues. **Geoquímica dos solos e sedimentos da bacia do Rio Pelotas**. Orientador: Silvio César Sampaio. 2021. 51f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel – Paraná, 2021.

O aumento populacional e as atividades antrópicas têm afetado o meio ambiente, causando um desequilíbrio da concentração de elementos-traço no ecossistema. Devido às características biogeoquímicas dos sedimentos, parte desses elementos são adsorvidos e se depositam no fundo dos cursos d'água. Assim, a obtenção dos valores de referência geoquímicos para elementos-traço e a análise dos sedimentos das bacias hidrográficas constituem um importante método para investigar a contaminação do ambiente por elementos-traço. Este estudo tem por objetivo analisar a concentração de elementos-traço nos sedimentos e solo da bacia do rio Pelotas, definir os valores de referência geoquímico para a bacia e realizar uma análise ambiental, a partir de índices de qualidade. Para tanto, foram coletadas amostras de solo em oito pontos de uma área com pouca interferência antrópica, nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm, e calculado o valor de referência geoquímico para cada elemento-traço, por diversos métodos, para definição do melhor valor. Os sedimentos foram coletados trimestralmente, de maio de 2013 a fevereiro de 2014, em seis pontos do rio Pelotas e em dois pontos de seus afluentes. Determinou-se a concentração total dos elementos Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Pb e Zn, bem como os teores de carbono orgânico total e pH. Também foi determinada a concentração biodisponível dos elementos Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb e Zn. A partir dos resultados alcançados, foram calculados o fator de contaminação dos elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, o grau de contaminação e o índice de risco ecológico potencial da bacia. Tanto o solo, quanto os sedimentos da bacia apresentaram concentrações mais altas dos elementos Fe, Ca, K, Mg, Mn e Na, que são elementos que apresentam pouco risco ambiental e estão mais associados à origem geogênica. Os elementos Cd, Cr, Ni e Pb foram os que apresentaram menores concentrações, sendo um bom indicativo, já que tais elementos estão associados à poluição antropogênica. A bacia apresentou um valor de referência geoquímico alto para os elementos Cd e Co, quando comparada ao valor de referência geoquímico definido em outros estudos, sendo um indicativo para estudos relacionados ao material de origem dos solos da bacia. Constatou a importância da determinação de valores de referência em escalas regionais.

Palavras-chave: elementos-traço; neossolo; poluição antrópica; qualidade ambiental.

GEOCHEMISTRY OF THE SOIL AND SEDIMENTS OF PELOTAS RIVER BASIN

ABSTRACT

Silva, Plínio Emanuel Rodrigues. **Geochemistry of the soil and sediments of Pelotas river basin**. Advisor: Silvio César Sampaio. 2021. 51f. Thesis (PhD Programme in Agricultural Engineering) – Western Paraná State University, Cascavel – Paraná, 2021.

Population growth and human activities have affected the environment, causing an imbalance in the concentration of trace elements in the ecosystem. Due to the biogeochemical characteristics of sediments, part of these elements is adsorbed and deposited at the bottom of water courses. Thus, obtaining geochemical reference values for trace elements and analyzing watershed sediments consist in an important method to investigate the contamination of the environment by trace elements. This study aims to analyze the concentration of trace elements in the sediments and soil of the Pelotas River basin, define the geochemical reference values for the watershed and carry out an environmental analysis, based on quality indexes. For this purpose, soil samples were collected from eight points in an area with little human interference, at depths of 0 – 20 and 20 – 40 cm, and it was calculated the geochemical reference value for each trace element, by various methods, in order to define the best value. The sediments were collected quarterly, from May 2013 to February 2014, from six points of the Pelotas river and two points of its tributaries. It was determined the total concentration of the elements Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Pb and Zn, as well as the contents of total organic carbon and pH. The bioavailable concentration of the elements Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb and Zn was also determined. From the results, the contamination factor of the elements Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn, the degree of contamination and the potential ecological risk index of the basin were calculated. Both the soil and the sediments of the basin displayed higher concentrations of the elements Fe, Ca, K, Mg, Mn and Na, which are elements that present little environmental risk and are more associated with the geogenic origin. The elements Cd, Cr, Ni and Pb were the ones with the lowest concentrations, which is a good indication, since such elements are associated with anthropogenic pollution. The basin presented a high geochemical reference value for the elements Cd and Co, when compared to the geochemical reference value defined in other studies, being an indication for studies related to the source material of the basin's soils. The importance of determining the reference values on regional scales was verified.

Keywords: trace elements; anthropogenic pollution; environmental quality; neosoil.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Bacia do rio Pelotas.....	4
3.2 Determinação dos valores de referência geoquímico em solos	5
3.3 Uso dos sedimentos em estudos de qualidade ambiental	6
3.4 Índice de qualidade de elementos traço em sedimentos	7
REFERÊNCIAS	9
4 ARTIGOS	11
4.1 ARTIGO 1: VALORES DE REFERÊNCIA GEOQUÍMICOS PARA BACIA DO RIO PELOTAS.....	11
4.1.1 INTRODUÇÃO	12
4.1.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
4.1.2.1 Área de estudo.....	13
4.1.2.2 Coleta e preparo de amostras	14
4.1.2.3 Análises físico-químicas	14
4.1.2.4 Análise estatística	15
4.1.2.5 Valores de referência geoquímico	15
4.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
4.1.4 CONCLUSÕES	21
REFERÊNCIAS	22
4.2 ARTIGO 2: GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DO RIO PELOTAS.....	25
4.2.1 INTRODUÇÃO	26
4.2.2 MATERIAL E MÉTODOS	26
4.2.2.1 Área de estudo.....	26
4.2.2.2 Coleta e preparo das amostras	27
4.2.2.3 Procedimentos analíticos.....	28
4.2.2.4 Análise dos dados	29
4.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30

4.2.4 CONCLUSÕES	33
REFERÊNCIAS	34
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	36

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

Tabela 1	Estatística descritiva da concentração de elementos-traço nas amostras de solo	17
Tabela 2	Métodos de determinação de valores de referência geoquímicos de elementos-traços do solo da bacia do rio Pelotas (ppm).....	20
Tabela 3	Valores de referência geoquímica para a bacia do rio Pelotas e obtidos em outros estudos e valor de prevenção definido pela legislação brasileira (ppm).....	20

ARTIGO 2

Tabela 1	Pontos de coleta de sedimentos e suas coordenadas geográficas	27
Tabela 2	Concentração de COT (%), elementos-traço (ppm) e pH dos sedimentos do rio Pelotas	30
Tabela 3	Fator de contaminação (FC), grau de contaminação (CG) e índice de risco ecológico potencial (IREP) dos sedimentos do rio Pelotas	33

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1

- Figura 1** Localização da bacia do rio Pelotas e pontos de coleta das amostras de solo. . 13
- Figura 2** Análise granulométrica das amostras de solo do rio Pelotas, representadas pelo diagrama de Shepard. 16
- Figura 3** Gráfico *box plot* para cada elemento estudado..... 18
- Figura 4** Análise de componentes principais para elementos-traço estudados. 19

ARTIGO 2

- Figura 1** Mapa de localização da área de estudo e pontos de coleta dos sedimentos. 27
- Figura 2** Concentração de elementos disponíveis e indisponíveis para cada amostra de sedimento do rio Pelotas. A) cromo (Cr); B) cobre (Cu); C) manganês (Mn); D) níquel (Ni), E) fósforo (P); F) chumbo (Pb) e G) zinco (Zn). 32

1 INTRODUÇÃO

Os elementos-traço são encontrados de forma natural no ambiente em concentrações muito baixas, em níveis de parte por milhão ou bilhão (GUILHERME et al., 2005). Com o processo de intemperismo das rochas e a formação do solo esses elementos são disponibilizados ao ecossistema. Contudo, as atividades antrópicas, como a agricultura, a mineração e atividades industriais inserem esses elementos no meio ambiente, ultrapassando os níveis naturais. Conseqüentemente, parte deles atingem os recursos hídricos, ligando-se aos sedimentos.

Os sedimentos são depositados no fundo de lagos e rios e são constituídos por partículas sólidas que são transportadas pela água, gelo e vento para os recursos hídricos. Possuem grande importância no ambiente aquático, pois participam de processos biogeoquímicos nesse ambiente e suas características coloidais estão associadas à adsorção dos elementos-traço presentes na água.

O rio Pelotas é um dos principais afluentes do rio Uruguai, que representa uma das bacias hidrográficas mais importantes da região sul do Brasil. Localizado na divisa dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, é de grande importância para o abastecimento das cidades da região, bem como para o uso da água em atividades agropecuárias, industriais e hidrelétricas. Tendo em vista a relevância desse rio, o estudo do panorama de contaminação da bacia é necessário, pois auxiliará na realização de diagnósticos ambientais, visando futuras tomadas de decisão, elaboração de políticas públicas e diretrizes para conservação e preservação da bacia.

Os estudos de contaminação dos recursos hídricos, ainda estão direcionados à avaliação da qualidade físico-química da água, como turbidez, coloração, eutrofização, demandas química e bioquímica de oxigênio. Todavia, também é necessário avaliar elementos que se encontrem em concentrações mais baixas, pois seu desequilíbrio contribui para a contaminação dos corpos hídricos, prejudicando a biota aquática.

Uma das maneiras de avaliar o desequilíbrio na concentração de elementos-traço é realizar o estudo em solos da bacia que sofreram pouca ou nenhuma intervenção antrópica. Esses estudos são conhecidos como *background* geoquímico ou determinação de valores de referência geoquímicos e são importantes para determinar os níveis de concentração natural de elementos-traço e avaliar os riscos potenciais em ambientes contaminados.

Alguns estudos já foram realizados na bacia do rio Pelotas, como o de Model et al. (2018), que determinaram a concentração de pesticidas organoclorados e organofosforados

em seus sedimentos e, em relação aos elementos-traço, Remor et al. (2018a) determinaram a concentração de mercúrio (Hg) nos sedimentos do rio Pelotas. Outros autores avaliaram a concentração de elementos em solos preservados de outras bacias, no intuito de gerarem valores de referência e contribuir para os estudos sobre contaminação de sedimentos por esses elementos (CEMBRANEL et al., 2017, REMOR et al., 2018b).

Sendo assim, o presente estudo visa dar continuidade às pesquisas supracitadas, traçando um panorama do cenário de contaminação da bacia do rio Pelotas, avaliando, especificamente a presença de: cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), sódio (Na), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn), bem como determinar os valores de referência geoquímicos desses elementos e os respectivos níveis de concentração nos sedimentos.

2 OBJETIVO

Analisar a concentração e distribuição de elementos-traço nos sedimentos e solo da bacia do rio Pelotas.

2.1 Objetivos específicos

- Determinar os valores de referência geoquímicos para a bacia do rio Pelotas;
- Realizar um diagnóstico ambiental da bacia a partir dos estudos de concentração de elementos traços totais e biodisponíveis nos sedimentos do rio Pelotas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Bacia do rio Pelotas

O Brasil possui oito grandes bacias hidrográficas, sendo: bacia Amazônica, Paraná, Paraguai, Araguaia – Tocantins, Paraíba, São Francisco, Paraguai, Paraíba do Sul e Uruguai. Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA, 2015), o rio Uruguai possui, em território brasileiro, uma área de 274.300 km², representando cerca de 3% do território nacional. Ela abrange os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul e é considerada uma bacia hidrográfica de grande importância para o país, devido às atividades agroindustriais e o seu grande potencial hidrelétrico.

Um dos principais afluentes do rio Uruguai é o rio Pelotas, que possui uma área de drenagem de 13.227 km² e apresenta um relevo com predominância de fortemente ondulado e ondulado (72,78% da área da bacia), favorecendo o seu potencial hidrelétrico (MODEL et al., 2018). Em relação ao uso e ocupação do solo da bacia, a pastagem e o uso agrícola são as principais atividades de uso do solo, sendo responsáveis pelo uso de 53,71% da área total da bacia (MODEL et al., 2018; REMOR et al., 2018b).

Segundo Strassburger (2005), as atividades antrópicas contribuem para a alteração das características da bacia hidrográfica, refletindo na qualidade da água e podendo causar enchentes que acarretam problemas sociais. Ainda segundo a autora, no rio Pelotas, os principais tipos de contaminação do curso hídrico são os efluentes tóxicos, orgânicos e agrotóxicos, provenientes das indústrias papeleiras, lavoura, fruticultura e urbano-industrial. Esses contaminantes, quando despejados nos cursos d'água, podem se associar a materiais em suspensão e, posteriormente, serem depositados no fundo do corpo hídrico.

Há alguns anos as pesquisas relacionadas a sedimentos deixaram de ser voltadas apenas para a parte física dos sedimentos, como a deposição e estabilidade da calha fluvial, iniciando também estudos relacionados ao monitoramento da composição química, que pode afetar a biota aquática (POLETO; MERTEN, 2006).

3.2 Determinação dos valores de referência geoquímico em solos

No início do século XXI, surgem estudos inserindo o termo “valores de referência geoquímicos” nas ciências ambientais que, até então, era utilizado na geoquímica, apenas para fins de prospecção, em que a fonte da anomalia não era considerada importante, tendo como objetivo a exploração desses elementos, sendo o ouro (Au), prata (Ag), arsênio (As), bismuto (Bi) e antimônio (Sb) os mais estudados. Nas ciências ambientais, o principal objetivo dos estudos é verificar a influência antrópica na poluição de ambientes, diferenciando as concentrações que são provindas de fontes naturais daquelas que são de origem antrópica. Os principais elementos estudados são: cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e zinco (Zn) (GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011).

Os estudos de *background* iniciaram-se por geoquímicos que comparavam as concentrações dos elementos nas amostras, com o valor médio da concentração desses elementos na crosta terrestre. Em seguida, o pesquisador Clarke criou os “valores Clarke”, que é uma média ponderada das concentrações elementares das rochas presentes na superfície terrestre, que se tornou referência para outros estudos geoquímicos (RUDNICK; GAO, 2003).

Outros termos são utilizados por pesquisadores, que são sinônimos de *background* geoquímico e são definidos para melhor representar a origem do elemento e seu receptor. Como exemplo podem ser citados: “*natural background*”, “*ambient background*”, “*pré-industrial background*”, utilizados por Reimann e Garret (2005); “*anthropogenic background*”, “*area background*”, “*naturally occurring background*” e “*pedogeochemical background*”, utilizados por Galuszka (2007).

Ainda não existe uma definição de qual método utilizar para estabelecer os valores de *background* geoquímico. Em geral, são utilizados três diferentes métodos: o direto, o indireto e o integrado. Os métodos diretos utilizam valores médios ou medianos de amostras, que representam o período pré-industrial (aspecto histórico) ou que foram coletadas em áreas primitivas, ou seja, com pouca ou nenhuma interferência antrópica (aspecto contemporâneo). Esse método tem como desvantagens a subjetividade, a necessidade de um conhecimento profundo sobre a área de coleta, altos custos de coleta e análise, além de ser mais trabalhoso (RODRIGUES; NALINI JUNIOR, 2009; GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011; DUNG et al., 2013).

O método indireto, também chamado de estatístico, utiliza técnicas gráficas e computacionais para eliminação de *outliers* da distribuição dos resultados da análise química das amostras. Nesse método, é comum serem utilizadas duas técnicas: a de frequência estatística, que visa à eliminação de *outliers* da distribuição geral e por análise espacial, que

analisa os mapas geoquímicos. A vantagem desse método é que ele utiliza análises robustas, claras e precisas, além de possuir uma grande quantidade de técnicas que podem ser aplicadas e que utilizam programas de computador amigáveis e acessíveis (RODRIGUES; NALINI JUNIOR, 2009; GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011; DUNG et al., 2013).

O terceiro método, conhecido como misto ou integrado, utiliza as duas técnicas. Nesse método, as amostras são coletadas em áreas primitivas e os resultados são submetidos a cálculos estatísticos. A vantagem desse método é que ele não requer processamento de dados, pois as amostras em áreas primitivas apresentam pouca variabilidade, apresentando a variabilidade natural (RODRIGUES; NALINI JUNIOR, 2009; GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011; DUNG et al., 2013).

Segundo Galuszka e Migaszewski (2011), os estudos do *background* geoquímico são de grande importância na determinação dos critérios de qualidade dos sedimentos, solos e água, pois consideram não apenas as anomalias geoquímicas, mas também a influência antrópica no aumento das concentrações de elementos químicos e concluem que, nas pesquisas futuras de *background* geoquímico, em estudos ambientais, devem ser padronizados o termo e a definição da melhor metodologia de avaliação, além de utilizar dados confiáveis para poder aplicar os resultados na avaliação dos riscos de contaminação e iniciar as ações corretivas.

3.3 Uso dos sedimentos em estudos de qualidade ambiental

Os sedimentos são fragmentos de rocha e solo, que podem ser oriundos de processos naturais, como o intemperismo e a erosão, mas que também podem ser resultados de ação antrópica (POLETO; CASTILHOS, 2008). Assim, alterações no ambiente, sejam elas de origem natural ou antrópica, causam modificação na quantidade e qualidade da produção de sedimentos.

Em relação à quantidade de produção de sedimentos, a alta produção pode afetar a capacidade adsortiva por parte das partículas mais finas e causar redução do suprimento de oxigênio, mas a baixa produção também pode ter impactos negativos, como a alteração das características morfológicas de um curso d'água. Em relação à qualidade, a maior preocupação é em relação a inserção de poluentes por atividade antrópicas, que pode dar origem à eutrofização dos corpos hídricos e ocasionar o aumento de concentração dos elementos-traço, prejudicando a biota aquática (OWENS et al., 2010).

Bevilacqua (1996) afirmou que o estudo dos sedimentos fluviais é de grande importância para os estudos de contaminação do ambiente por metais pesados ou outros elementos que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais, devido à sua grande capacidade de adsorver compostos, sejam eles orgânicos, como pesticidas e herbicidas, ou inorgânicos, como os elementos-traço.

Os sedimentos são uma grande fonte de estudos, pois apresentam características bem distintas, em relação a tamanho, forma e composição química. Segundo Bevilacqua (1996), o tamanho da partícula pode influenciar na adsorção e retenção de contaminantes, em que a tendência é de que, quanto menor o tamanho da partícula, maior é a concentração de elementos, pois apresentam uma maior superfície de adsorção.

Com isso, diversos autores desenvolveram índices de qualidade para avaliar a contaminação dos sedimentos por elementos-traço. Pode-se citar o índice de risco ecológico potencial desenvolvido por Fiori et al. (2013), que considera as concentrações totais de elementos-traço nos sedimentos.

3.4 Índice de qualidade de elementos traço em sedimentos

O termo elementos-traço se refere a metais catiônicos e aniônicos e que apresentam baixa concentração em solos e plantas (GUILHERME et al., 2005). Alguns desses elementos são considerados essenciais, outros nem tanto. Mas, mesmo os que são essenciais, quando em concentrações elevadas, podem comprometer o ecossistema aquático e terrestre, sendo considerados contaminantes.

Os elementos-traço podem ser encontrados de forma natural em solos e sedimentos, provindos do processo de intemperismo de rochas e formação do solo; suas concentrações são influenciadas pela característica química do seu material de origem (NANOS; RODRÍGUEZ MARTÍN, 2012). Porém, as atividades antrópicas, como por exemplo, a mineração, a agricultura e os aterros sanitários, entre outras, faz com que ocorra uma inserção desses elementos no ambiente e, conseqüentemente, aumente as concentrações acima dos valores de referência geoquímicos (HERNÁNDEZ-CRESPO; MARTÍN, 2015).

A Revolução Industrial, que ocorreu na Grã-Bretanha no século XVIII, é tida como a principal causa do aumento da concentração de elementos no ambiente. Por isso, vários pesquisadores utilizam amostras que representam a era anterior, para comparar e avaliar a influência antrópica. Os cálculos geoquímicos também são muito utilizados para avaliar o grau de influência antrópica na poluição do ambiente. Dentre eles, são citados o fator de

enriquecimento (FE), o fator de contaminação (FC), o índice de carga de poluição (ICP) e o índice de geoacumulação (IG). Todos esses exemplos utilizam dados de concentração nas amostras estudadas e concentrações tidas como referência, como os valores de Clarke ou as médias das concentrações de amostras representativas do período pré-industrial (GASLUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011).

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO – ANA. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras**. Edição especial. Brasília - DF: ANA, 2015. 163 p.

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

CEMBRANEL A. S, SAMPAIO S. C, REMOR M. B, GOTARDO J. T, ROSA P. M. D. Geochemical background in an oxisol. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 3, p. 565-573, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v37n3p565-573/2017>.

DUNG, T. T. T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, p. 335–353, 2013. DOI: 10.1007/s11157-013-9315-1.

FIORI, C. S.; RODRIGUES, A. P. C.; SANTELLI, R. E.; CORDEIRO, R. C.; CAVALHEIRA, R. G.; ARAUJO, P. C.; BIDONE, E. D. Ecological risk index for aquatic pollution control: a case study of coastal water bodies from the Rio de Janeiro State southeastern Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, p. 24-36, 2013. DOI: 10.5327/Z0102-9800201300010003.

GALUSZKA, A. Different approaches in using and understanding the term “geochemical background” – practical implications for environmental studies. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 16, n. 3, p. 389-395, 2007.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. Geochemical background – an environmental perspective. **Mineralogia**, v. 42, n. 1, p. 7-17, 2011. DOI: 10.2478/v10002-011-0002-y.

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

HERNÁNDEZ-CRESPO, C.; MARTÍN, M. Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. **CATENA**, v. 133, p. 206–214, 2015.

MODEL, K. J.; SAMPAIO, S. C.; REMOR, M. B.; MERCANTE, E.; VILAS BOAS, M. A. Organoclorated and organophosphorus pesticides in the Pelotas river sediment. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 38, n. 1, p. 124-134, 2018.

NANOS, N.; RODRÍGUEZ MARTÍN, J. A. Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: spatial variability in the Duero river basin (Spain). **Geoderma**, v. 189–190, p. 554–562, nov. 2012.

OWENS, P. N.; PETTICREW, E. L., PERK, M. van der. Sediment response to catchment disturbances. **Journal Soils Sediments**, v. 10, p. 591-596, 2010.

POLETO, C.; CASTILHOS, Z. C. Impacto por poluição difusa de sedimentos em bacias urbanas. In: POLETO, C. (Org.). **Ambiente e sedimento**. 1. ed. Porto Alegre: ABRH. 2008. p. 193-216.

POLETO, C.; MERTEN, G. Rede de monitoramento e coleta de amostras. In: POLETO, C.; MERTEN, G. (Org.). **Qualidade dos sedimentos**. 1. ed. Porto Alegre: ABRH. 2006. p. 1-33.

REIMANN, C.; GARRETT, R. G. Geochemical background – concept and reality. **Science of the Total Environment**, v. 350, p. 12-27, 2005.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.047.

REIMANN, C., FILZMOSE, P., GARRETT, R. G. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Science of the Total Environment**, v. 346, p.1-16, 2005.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.023.

REMOR, M. B; SAMPAIO, S. C.; MODEL, K. J.; FALCO, T. D.; PRUDENTE, V. H. R. Mercury in the sediment of Pelotas River basin, Brazil. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal v. 38, n 1, p. 117-123. 2018a.

REMOR, M. B; SAMPAIO, S. C.; RIJK, S.; VILAS BOAS, M. A.; GOTARDO, J. T.; PINTO, E. T.; SCHARDONG, F. A. Sediment geochemistry of the urban Lake Paulo Gorski. **International Journal of Sediment Research**, v. 33, n. 4, p. 406-414. 2018b.

RODRIGUES, A. S. L.; NALINI JÚNIOR, H. A. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **Revista Escola de Minas**, v. 62 (2), p. 155-165, 2009.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672009000200006>

RUDINICK, R. L.; GAO, S. The composition of the continental crust. In: H. D. Holland; K. K. Turekian (Eds.). **Treatise on Geochemistry**, v. 3, p. 1-64, 2003.

STRASSBURGER, L. **Uso da terra nas bacias hidrográficas do Rio do Peixe (SC) e do Rio Pelotas (RS/SC) e sua influência na limnologia do reservatório da UHE-Itá (RS/SC)**. Dissertação (Mestrado em Geografia e Geociências) – Departamento de Geociências, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, p. 138, 2005.

4 ARTIGOS

4.1 ARTIGO 1: VALORES DE REFERÊNCIA GEOQUÍMICOS PARA BACIA DO RIO PELOTAS

RESUMO

Os valores de referência geoquímicos (VRG) são utilizados para avaliar a concentração de elementos-traço no ambiente, distinguindo os que são de origem natural, dos que são provenientes de ações antrópicas. O objetivo deste estudo foi determinar os VRG's para a bacia do rio Pelotas, que contribuirá com o desenvolvimento de leis e diretrizes para a conservação e preservação da bacia. Para isso, foram selecionados 8 pontos de coletas, em áreas preservadas da bacia, nas quais foram coletadas amostras de solos nas profundidades de 0-20 e 20-40cm. Foram analisados os teores totais dos seguintes elementos: Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn. Para determinação dos VRG's foram testados seis métodos, para identificar qual apresentava melhores valores. Para os elementos que apresentaram uma porcentagem de *outliers* menor que 15%, foi adotado o método $VRG = Q3 + 1,5 * (Q3 - Q1)$ e para os que apresentaram porcentagem de *outlier* acima de 15%, utilizou-se o método $VRG = Q2 + 2 * DAM$. O solo da bacia apresentou um alto teor de fração mais fina (silte e argila) e dentre os elementos estudados, os que tiveram maiores médias de concentração foi o Ca, Fe, K, Mg, Mn e Na. O elemento Cr apresentou VRG baixo, quando comparado a outros trabalhos, indicando baixo teor desse elemento nos solos da bacia. Enquanto os elementos Co e Cd apresentaram um VRG alto, indicando uma necessidade de estudos mais aprofundados sobre a pedogênese do solo.

PALAVRAS-CHAVE: Elementos potencialmente tóxicos; geoquímica ambiental, neossolos.

4.1.1 INTRODUÇÃO

O termo elemento-traço (ET) foi criado em substituição a metais-pesados e se refere a elementos que se encontram de forma natural no ambiente e em concentrações muito baixas, na ordem de partes por bilhão (ppb) ou por milhão (ppm) (GUILHERME et al., 2005). Muitos desses elementos fazem parte da constituição da biota, porém, em concentrações elevadas se tornam tóxicos e prejudiciais (RODRIGUES; NALINI JUNIOR, 2009). O que mais colabora com o aumento das concentrações desses elementos no ambiente são as ações antrópicas, como a mineração, agricultura, industrialização e efluentes, entre outras.

Uma forma de avaliar a contaminação por ET no ambiente é determinando o valor de referência geoquímico (VRG). Esse é um método que consiste em distinguir as concentrações de origem natural das que são oriundas de ações antrópicas. Pesquisadores propuseram diversos métodos para determinação do VRG. A princípio, o método mais utilizado era o direto ou geoquímico, que consiste no valor médio de concentração de amostras que não possuem nenhuma ou mínima interferência antrópica. Porém, esse método além de ser bastante trabalhoso e ter um elevado custo, exige grande conhecimento a respeito da área de coleta (GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011). O advento dos computadores e programas estatísticos, trouxe o método indireto para determinação do VRG, que consiste na utilização de técnicas estatísticas como *box plot*, gráficos de frequência e análises espaciais, com o intuito de eliminar *outliers* e estabelecer faixas de concentração de ET. Apesar de ser um método claro, robusto e preciso, muitos pesquisadores o criticam por haver muita interferência sobre os dados reais. Para superar essa dificuldade, foi proposto o método integrado, que alia os outros dois: o direto e o indireto, utilizando amostras de áreas preservadas e análises estatísticas com os resultados observados (RODRIGUES; NALINI JUNIOR, 2009; DUNG et al., 2013)

Em alguns países, a determinação dos VRG para determinados elementos está bem avançada, como por exemplo a distribuição espacial de vários elementos potencialmente tóxicos para a Bulgária (YOTOVA et al., 2018) e o projeto *Geochemical Mapping of Agricultural Soil* – GEMAS, que determinou o VRG para os solos de 33 países da Europa (REIMANN et al., 2018). Segundo a legislação brasileira, é de responsabilidade dos órgãos ambientais de cada estado e do Distrito Federal realizar os estudos e determinação do VRG. Porém, ainda são poucos os estudos com a determinação de VRG, sendo que a maioria são para pequenas bacias e em alguns estados, como os realizados por Cembranel et al. (2017) e Melo et al. (2017), que determinaram o VRG para solos de microbacias do Paraná.

Sobre a bacia do rio Pelotas existem alguns estudos, porém relacionados à contaminação dos sedimentos por pesticidas (MODEL et al., 2018) e por mercúrio (REMOR

et al., 2018), mas nenhum estudo de determinação de VRG, incluindo vários elementos-traço. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar as concentrações de elementos traços na bacia do rio Pelotas e determinar os valores de referência geoquímicos para a bacia, que podem auxiliar na criação de legislações referentes à conservação desse ecossistema e controle no uso do solo dessa bacia.

4.1.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.2.1 Área de estudo

A bacia do rio Pelotas está localizada na divisa dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, na região fisiográfica do Planalto Meridional (Figura 1). O rio Pelotas é um dos principais afluentes do rio Uruguai, que é uma das principais bacias hidrográficas da região sul do Brasil, localizada em uma região com solos do tipo Neossolo litólico (EMBRAPA, 2011) e possui uma área total de 13.227 Km²; grande parte dessa área é utilizada como pastagem (52,79%); em seguida, encontram-se áreas de vegetação (45,16%), agricultura (0,92%) e urbanização (0,46%) (MODEL et al., 2018; REMOR et al., 2018).

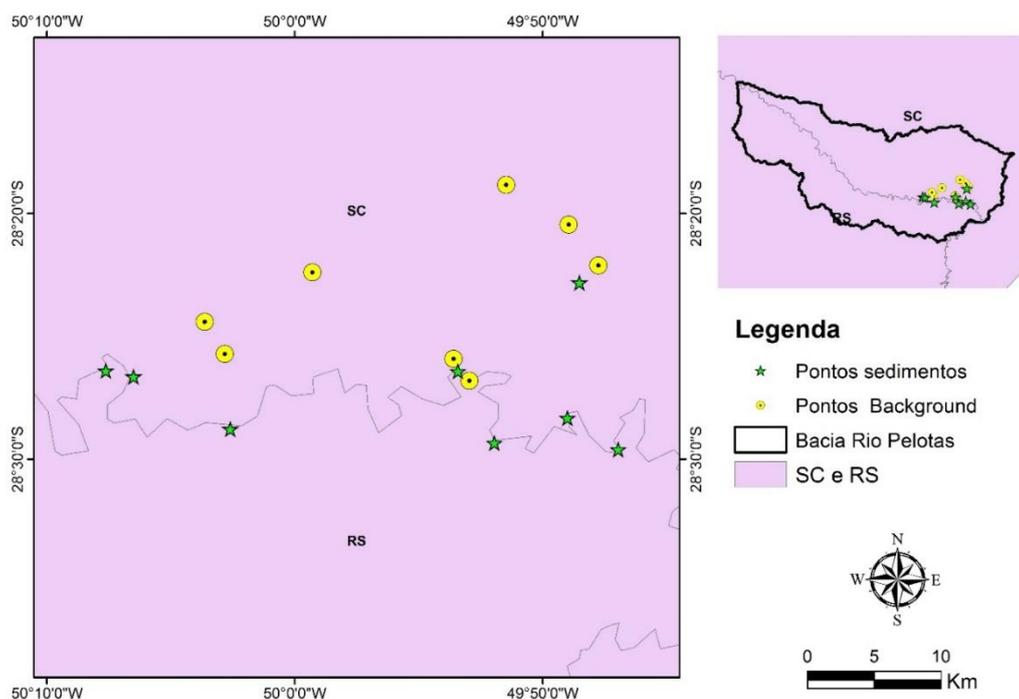


Figura 1 Localização da bacia do rio Pelotas e pontos de coleta das amostras de solo.

Segundo a classificação climática de Köppen, a bacia do rio Pelotas se encontra em uma região do tipo Cfa, que representa um clima temperado, com verões quentes, temperaturas acima de 22 °C nos meses mais quentes e inferior a 18 °C nos meses mais frios e não possuem uma estação seca definida.

4.1.2.2 Coleta e preparo de amostras

Foram selecionados oito pontos de coleta de solo (Figura 1), em que havia mínima ou nenhuma interferência antrópica (CONAMA, 2009). Para tal, foi utilizado um trado holandês de aço inox e, em cada ponto, foram coletadas 10 amostras simples, que foram misturadas para formar uma amostra composta. As amostras foram coletadas nas profundidades de 0-20 e de 20-40 cm.

As amostras de solo foram secas em ambiente fechado e temperatura ambiente, sem influência de vento e exposição solar. Após a secagem, as amostras foram destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira com 2,00 mm de abertura de malha, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), para realização da análise granulométrica. A determinação dos elementos-traço em solos foi realizada apenas na fração silte e argila, conforme recomendação da Organização Mundial da Saúde (WHO, 1982). Então, após secagem, as amostras foram passadas em peneira de PVC e malha de nylon, com abertura de 0,63 µm.

4.1.2.3 Análises físico-químicas

Foi utilizada a metodologia da NBR 7181/1984, da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, para determinação da granulometria das amostras de solo, que utiliza a combinação dos métodos de sedimentação e peneiramento (ABNT, 1984). Para determinação dos elementos-traço, foi utilizada a metodologia da USEPA 3050B/1996, que consiste na digestão de amostras com ácidos nítrico e clorídrico e posterior leitura dos elementos em aparelho de Espectroscopia de Absorção Atômica (USEPA, 1996). Foram determinadas as concentrações totais de cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), manganês (Mn), magnésio (Mg), sódio (Na), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) nas amostras de solo.

4.1.2.4 Análise estatística

Os dados das análises granulométricas das amostras de solo para determinação da textura foram interpretados por meio do Diagrama de Shepard, utilizando o pacote *Rysgran* (GILBERT et al., 2012) do *software* estatístico R.

Os dados de concentração dos ET's foram analisados por estatística descritiva para cada elemento, determinando os valores mínimo, máximo, quartis, média, mediana, desvio padrão e coeficiente de variação. Também foram analisados por meio de gráficos *box plot*, para identificar e quantificar *outliers* no conjunto de dados de cada variável.

Também foi utilizada a estatística multivariada para análise dos dados de concentração dos ET's. Todas as variáveis foram autoescaladas e foi realizada a matriz de correlação de Pearson, para análise dos coeficientes de correlação, sendo considerado apenas os que apresentaram valores acima de 60%. No intuito de sumarizar e agrupar as variáveis, foi construído o gráfico de Análise de Componentes Principais (ACP), utilizando do critério de *broken stick* para determinação das Componentes Principais (CP) retidas.

4.1.2.5 Valores de referência geoquímico

Os valores de referência geoquímico (VRG) para cada ET estudado foram calculados pelos percentis 75% e 90%, conforme recomendado pela Res. 420/2009 (CONAMA, 2009) e segundo as equações descritas por Cembranel et al. (2017).

$$VRG = \bar{X} + DP \quad (1)$$

em que:

\bar{X} - média;

DP - desvio padrão.

$$VRG = \bar{X} + (2 * DP) \quad (2)$$

e

$$VRG = Q_3 + 1.5 * (Q_3 - Q_1) \quad (3)$$

em que:

Q_3 - terceiro quartil;

Q_1 - primeiro quartil.

$$VRG = Q_2 + (2 * DAM) \quad (4)$$

em que:

Q_2 – mediana;

DAM - desvio absoluto da mediana.

$$DAM = 1,4826 * Q_{2i} (|X_i - Q_{2j(X_j)}|) \quad (5)$$

em que:

Q_{2i} – mediana;

X_i – valor da amostra;

$Q_{2j(X_j)}$ – mediana da variável.

4.1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação aos dados de granulometria das amostras de solo, conforme se observa no diagrama de Shepard (Figura 2), a maioria dos pontos se concentrou na região 3, que representa uma granulometria de argila siltica. Apenas dois pontos se concentraram em outras regiões: o P8 de 20-40cm na região 4 e o P8 de 0-20cm na região 5, demonstrando um maior teor da fração areia nesses pontos.

Todos os pontos apresentaram um teor acima de 50% da fração mais fina (silte e argila), representando um risco maior de acúmulo de elementos traços nos solos da bacia, pois metais pesados apresentam uma grande afinidade com a argila e suas formas de revestimento (ALOUPI; ANGELIDIS, 2001; ROUSSIEZ et al., 2005); dentre as características físico-químicas dos solos, há uma alta correlação positiva entre o teor de silte e argila com a concentração de elementos traço (FERNANDES et al., 2018).

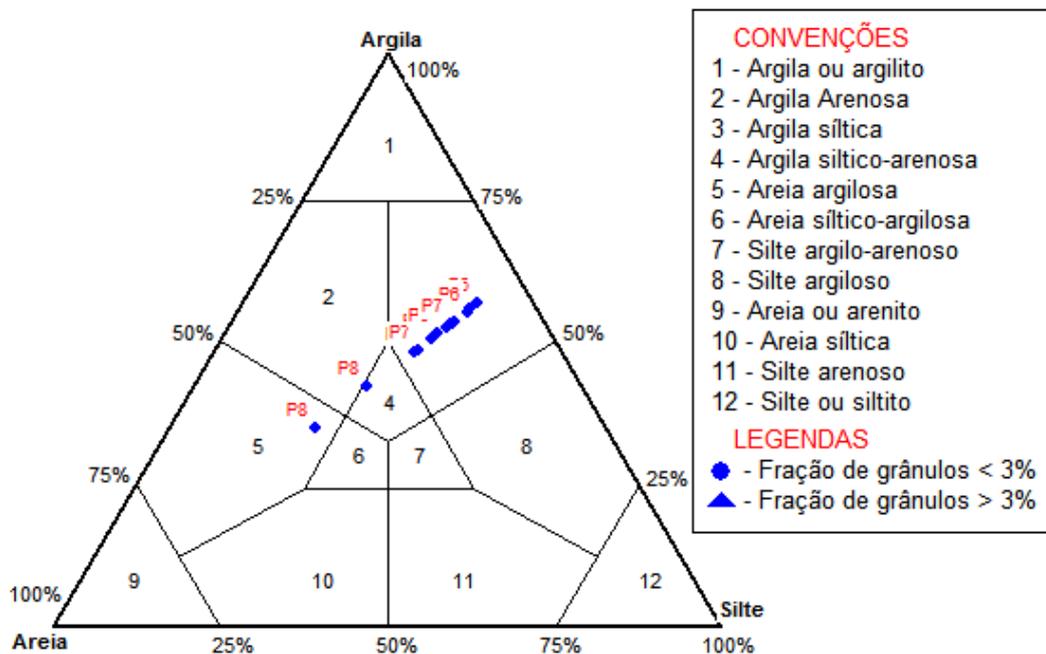


Figura 2 Análise granulométrica das amostras de solo do rio Pelotas, representadas pelo diagrama de Shepard.

Os dados descritivos para cada elemento-traço estudado são apresentados na Tabela 1, em que é possível observar que apenas para o elemento Fe o coeficiente de variação foi inferior a 10% e o maior coeficiente de variação foi observado para o elemento Ca. Dados geoquímicos raramente apresentam uma distribuição normal (REIMANN; FILZMOSER, 2000), sendo comum a presença de *outliers* e, conseqüentemente, coeficientes de variação elevados. Em relação ao valor médio de concentração para cada ET, classificando o de maior concentração para o menor, apresenta-se o Fe, Mg, K, Na, Mn, Ca, Zn, Cu, Co, Pb, Ni, Cr e Cd.

Tabela 1 Estatística descritiva da concentração de elementos-traço nas amostras de solo

	Min	Q1	Med	Q3	Max	Média	D.P.	c.v (%)
Ca	8,800	23,100	61,400	107,100	584,100	135,900	180,200	132,62
Cd	0,541	0,695	0,879	1,077	1,275	0,880	0,215	24,47
Co	8,600	18,060	37,370	49,170	57,910	35,230	16,210	46,02
Cr	0,000	0,218	2,538	4,405	11,240	3,204	3,461	108,03
Cu	24,300	36,500	74,000	97,320	119,380	71,930	32,210	44,79
Fe	48,579	57,100	59,610	61,707	66,091	58,930	4,443	7,54
K	0,612	0,996	1,214	2,509	6,046	2,064	1,826	88,44
Mg	0,962	1,391	1,924	3,944	7,969	2,735	2,048	74,89
Mn	0,177	0,511	0,648	0,738	0,807	0,603	0,187	30,92
Na	0,409	0,534	0,673	0,772	0,984	0,668	0,158	23,62
Ni	1,540	6,910	21,960	26,510	29,200	17,790	10,070	56,61
Pb	9,710	17,210	22,940	31,470	37,350	24,410	8,360	34,24
Zn	42,670	52,780	75,400	80,860	106,120	72,840	19,300	26,50

Notas: Amostras de solo das camadas de 0-20cm e 20-40cm (n = 16); Min – mínimo; Q1 – primeiro quartil; Med – mediana; Q3 – terceiro quartil; Max – máximo; D.P. – desvio padrão; cv – coeficiente de variação.

Valores apresentados em g/kg para os elementos Fe, K, Mg, Mn, Na e em ppm para os demais elementos.

A análise por gráficos *box plot* permite analisar a distribuição dos dados e além de apresentar os *outliers*, também permite visualizar a mediana, os quartis, a assimetria e a curtose de um conjunto de dados (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005). Na Figura 3 observa-se a presença de *outliers* nos dados de Ca, Cr, Fe, K e Mg, o que contribui para o aumento no valor do coeficiente de variação para esses elementos. O conjunto total de dados é de 208, sendo apontado apenas 10 *outliers*, representando menos de 5% do total de dados.

Considerando individualmente os elementos, a porcentagem de *outliers* foi de 16,7% para o Ca e K, 11,1% para o Cr e 5,6% para o Fe e Mg. Os *outliers* podem ser considerados anomalias presentes na bacia, que pode representar um ponto de contaminação ou de teores naturalmente elevados, assim, para o cálculo do VRG foram eliminados os *outliers* observados.

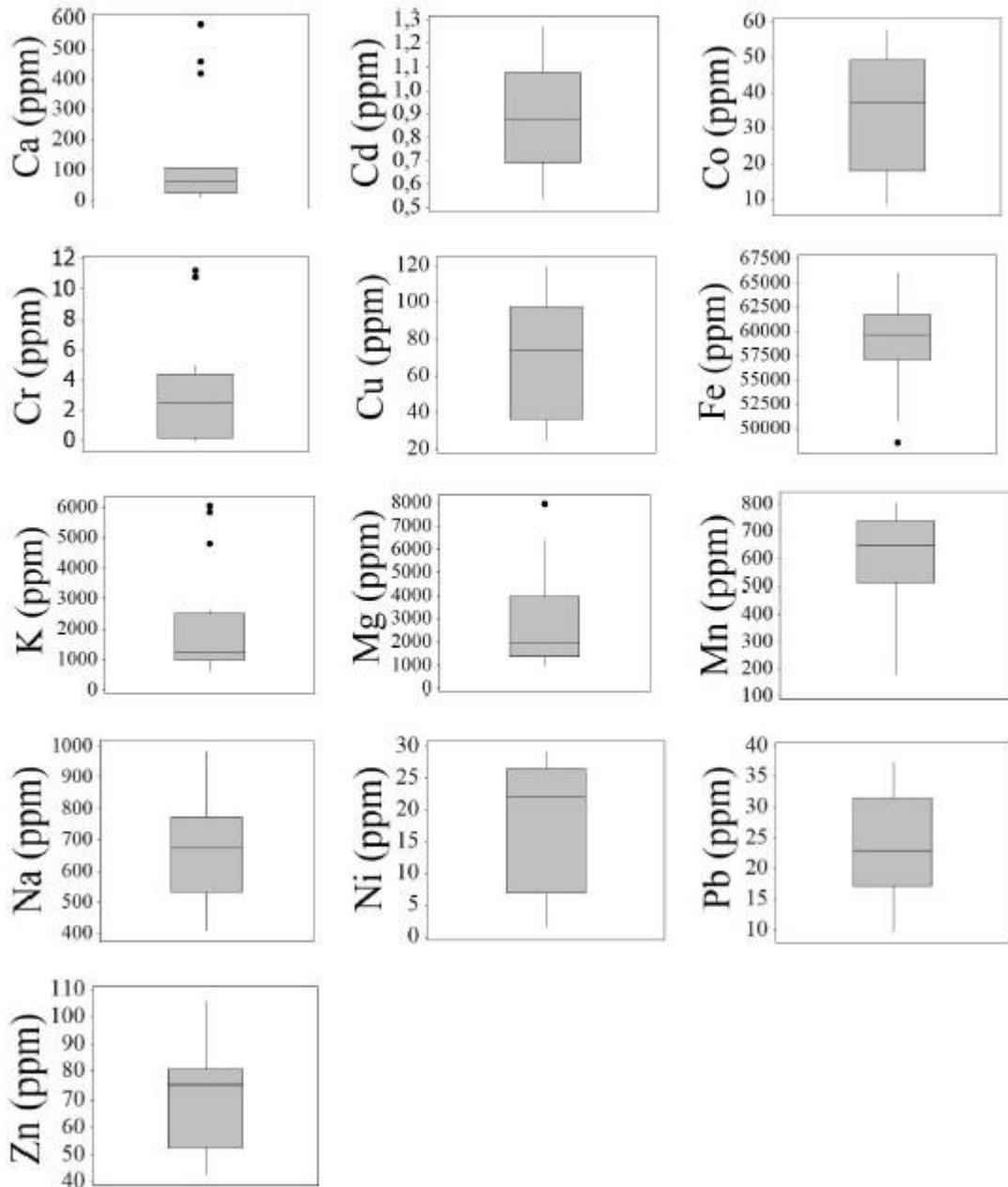


Figura 3 Gráfico *box plot* para cada elemento estudado.

A análise de componentes principais (Figura 4) foi capaz de explicar 68,2% da variância dos dados, sendo 44,26% pela primeira componente (CP1) e 23,94% pela segunda componente (CP2). Observa-se que os elementos Ni, Zn, Mn, Co, Cu, Cr, Fe e Pb estão mais relacionados com a PC1, enquanto os elementos K, Ca e Cd estão mais relacionados com a PC2. Os elementos Na e Mg não aparecem na ACP, porque apresentaram valores inferiores e, segundo o critério de *broken stick*, não se relacionam com a PC1 e PC2.

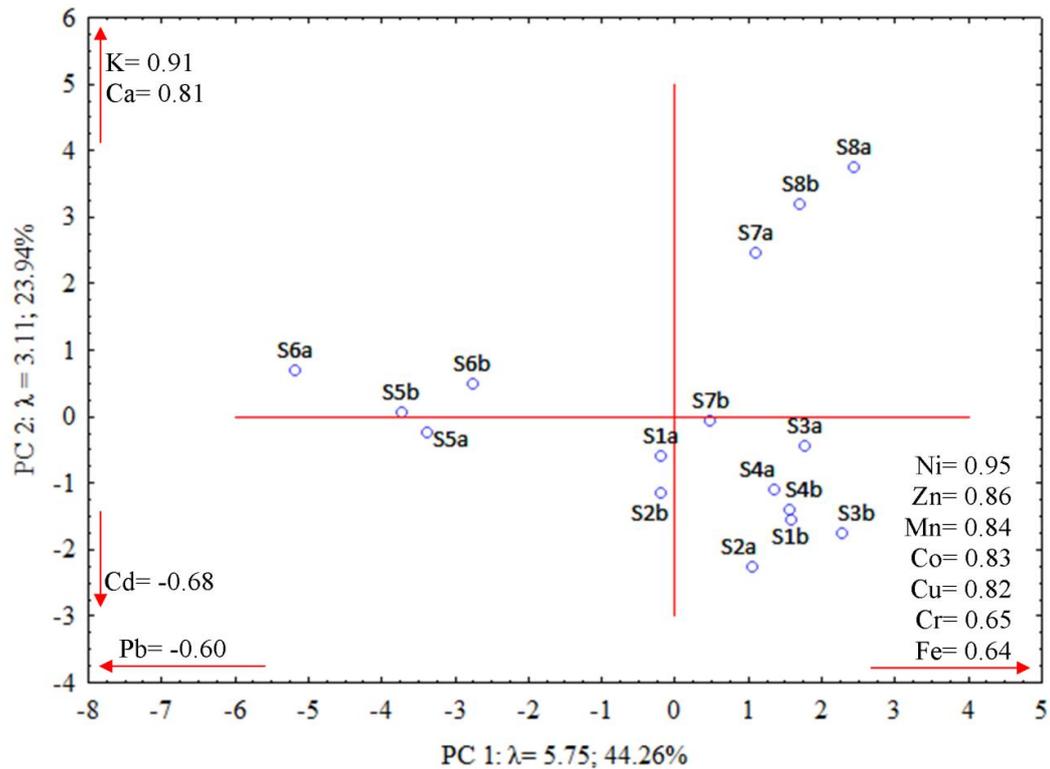


Figura 4 Análise de componentes principais para elementos-traço estudados.

Os pontos localizados mais à direita (S1, S2, S3, S4, S7 e S8) são os que apresentaram maiores concentrações de Ni, Zn, Mn, Co, Cu, Cr e Fe e menores concentrações de Pb, de forma inversa aos pontos S5 e S6. Em relação aos elementos K, Ca e Cd, os pontos que se localizam na parte superior da ACP são os que apresentaram maiores concentrações de K e Ca e os que estão localizados na parte mais abaixo são os que apresentaram maiores concentrações de Pb e menores concentrações de K e Ca.

Em seu estudo, Paye et al. (2012) verificaram uma correlação positiva entre a fração silte e argila com os elementos Co, Cr, Cu e Ni e afirmam que se deve ao fato dessa fração conter óxidos de ferro e alumínio, que são os principais minerais adsorventes do solo, que tais elementos apresentem maiores concentrações nas amostras, que também apresentaram altas concentrações de Fe.

Conforme pode ser observado na Tabela 2, o método $Q3+1,5(Q3-Q1)$ foi o que apresentou os maiores VRG para a maioria dos elementos, exceto para o K, que foi o método PER 90% e para o Mn e o Zn, que foi o método $\bar{X} + (2*DP)$.

Tabela 2 Métodos de determinação de valores de referência geoquímicos de elementos-traços do solo da bacia do rio Pelotas (ppm)

	$\bar{X} + DP$	$\bar{X} + (2*DP)$	PER 75%	PER 90%	Q3+1,5(Q3-Q1)	Q2+(2*DAM)
Ca	90,00	125,36	85,00	100,53	188,42	143,59
Cd	1,10	1,31	1,03	1,14	1,47	1,37
Co	51,45	67,66	47,91	53,73	80,78	70,48
Cr	3,83	5,52	3,24	4,34	7,61	5,83
Cu	104,14	136,35	96,20	113,31	166,13	141,49
Fe	63223,93	66828,15	61662,44	63233,50	67582,49	65899,30
K	1833,83	2410,00	1239,57	1994,13	1606,14	1848,50
Mg	3936,46	5487,35	3064,63	4066,94	5562,38	3414,45
Mn	789,96	976,53	729,09	761,31	940,35	901,45
Na	825,57	983,29	753,01	836,98	1041,63	980,88
Ni	27,86	37,93	24,71	28,43	45,27	41,13
Pb	32,77	41,13	31,47	35,59	51,54	42,13
Zn	92,14	111,44	79,74	99,94	110,43	105,54

Segundo Reimann, Filzmoser e Garrett (2005), os métodos utilizados para determinação do VRG, em que são considerados apenas a média e o desvio padrão, apresentam estimativas arbitrárias, por se tratarem de métodos que consideram uma distribuição normal e independência dos dados, o que não ocorre em dados geoquímicos. Assim, os autores sugerem utilizar métodos mais robustos, que considerem a mediana e o desvio absoluto da mediana, considerando o método $Q3+1,5*(Q3-Q1)$ o mais recomendando, quando a porcentagem de *outliers* for de até 15%; acima disso utilizar o método $Q2+(2*DAM)$.

Foi então utilizado o método $Q3 + 1,5*(Q3-Q1)$, para determinar o VRG da maioria dos elementos da bacia, considerado o mais confiável para qualquer conjunto de dados (REIMANN; CARITAT, 2017). Para os elementos Ca e K, que apresentaram mais de 15% de *outliers*, foi utilizado o método $Q2+(2*DAM)$, que resulta em valores mais baixos e estimativas mais conservadoras (REIMMAN et al., 2018). Na Tabela 3 são apresentados os VRG determinados para a bacia do rio Pelotas, comparados com os obtidos em outros estudos do Brasil e do mundo, além dos valores limites definidos na Res. 420/2009 (CONAMA, 2009).

Tabela 3 Valores de referência geoquímica para a bacia do rio Pelotas e obtidos em outros estudos e valor de prevenção definido pela legislação brasileira (ppm)

	Rio Pelotas	União Européia ¹	Bulgária ²	Res. 420 ³	Rio Cascavel ⁴	Planície Costeira do Paraná ⁵
Ca	143,59	88616,00	-	-	-	-
Cd	1,47	1,10	0,78	1,30	<0,16	1,02
Co	80,78	66,00	-	25,00	27,88	<0,17
Cr	7,61	157,00	160,00	75,00	20,70	48,7
Cu	166,13	118,00	74,4	60,00	263,48	17,8
Fe	67582,49	96522,00	-	-	20540,00	-
K	1848,50	8472,00	-	-	1025,95	-
Mg	5562,38	40831,00	-	-	889,20	-
Mn	940,35	3345,00	-	-	887,10	-
Na	1041,63	367,00	-	-	311,73	-
Ni	45,27	216,00	85,90	30,00	48,44	17,2
Pb	51,54	87,00	44,70	72,00	44,92	16,9
Zn	110,43	239,00	126,00	300,00	86,38	52,5

Fontes: ¹Reimann et al. (2018), ²Yotova et al. (2018), ³Conama (2009), ⁴Cembranel et al. (2017), ⁵Melo et al. (2017).

Alguns elementos apresentam menos risco ao ecossistema e à saúde humana, sendo considerados importantes por fazerem parte da composição da biota. Por isso, muitos estudos não determinam o VRG para esses elementos. É o caso do Ca, Fe, K, Mg e Na, que, conforme pode ser observado na Tabela 1, foram os elementos que apresentaram maiores médias de concentração no solo da bacia. Porém, todo elemento em concentrações elevadas, pode se tornar contaminante e apresentar risco de contaminação do solo e lençóis freáticos, sendo importante conhecer os valores de referência para tais elementos também.

Em relação aos outros elementos, quando comparados aos VRG's determinados para a União Europeia (REIMANN et al., 2018), os elementos Cd, Co, Cu e Na apresentaram valores maiores, que podem estar associados ao processo de formação do solo, além dos processos de intemperismo e teores de matéria orgânica. Quando comparados aos valores limites determinados pela legislação brasileira, os elementos Cd, Cu, Co e Ni apresentaram valores superiores, o que pode ocorrer devido ao material de origem do solo, por isso a necessidade de fazer a determinação do VRG em escala regional, para cada tipo de solo (MELO et al., 2017; SALOMÃO et al., 2019).

O Cr apresentou um VRG baixo quando comparado aos outros estudos, sendo um bom sinal, pois é um elemento bastante tóxico. Porém, os elementos Cd e Co apresentaram valores superiores aos dos demais estudos, indicando uma necessidade de estudos mais aprofundados a respeito do processo de formação e material de origem dos solos da bacia.

4.1.4 CONCLUSÕES

O solo da bacia apresentou um alto teor de silte e argila, que podem colaborar com o acúmulo de elementos-traço. Em relação aos elementos estudados, foram observadas maiores concentrações de Fe, Ca, K, Mg, Mn e Na e menores concentrações de Cd, Cr, Ni e Pb, que são considerados elementos potencialmente tóxicos.

Em relação aos métodos de determinação de VRG, foram adotados os métodos não paramétricos, pois são considerados mais robustos para dados geoquímicos, que não apresentam distribuição normal.

Dentre os VRG determinados para o solo, os elementos Cd, Co e Cu apresentaram valores altos, quando comparados a outros estudos, sendo necessário estudos mais aprofundados sobre a litologia do solo.

Verificou-se a necessidade da determinação de VRG regionais, que auxiliaram na criação de legislações específicas para uso de solos, dragagem e outras atividades antrópicas na bacia.

REFERÊNCIAS

- ALOUPI M.; ANGELIDIS M. O. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. **Environmental Pollution**, v. 113, n. 2, p. 211-219, 2001.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00173-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00173-1).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, **NBR 7181**: Solos – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.
- CEMBRANEL A. S, SAMPAIO S. C, REMOR M. B, GOTARDO J. T, ROSA P. M. D. Geochemical background in an oxisol. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 3, p. 565-573, 2017.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v37n3p565-573/2017>.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução Nº 420, de 30 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União Brasília – DF**, n. 249, p. 81-84. 2009. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 20 jul. 2021.
- DUNG, T. T. T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 12, n. 4, p. 335-353, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1>.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **O novo mapa de solos do Brasil**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.
- FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S.; BRAZ, A. M. S.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453-463, 2018
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>.
- GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. Geochemical background – an environmental perspective. **Mineralogia**, v. 42, n. 1, p. 7-17, 2011.
DOI: 10.2478/v10002-011-0002-y.
- GILBERT, E. R.; CAMARGO, M. G.; SANDRINI NETO, L. **rysgran**: grain size analysis, textural classifications and distribution of unconsolidated sediments. R package version 2.0. 2012.
- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sedimentos aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P. (Eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. p 345-390.
- MELO, V. F.; BUSCHLE, B.; SOUZA, L. C. P.; BONFLEUR, E. J. Reference values for potentially harmful elements in soils from Atlantic Rainforest, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 181, p. 138 – 147, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.07.009>

MODEL, K. J.; SAMPAIO, S. C.; REMOR, M. B.; MARCANTE, E.; VILAS BOAS, M.A. Organochlorated and organophosphorus in the Pelotas River sediment. **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 1, p. 124-134, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v38n1p124-134/2018>.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V.; MELO, S. B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 3, p. 1031-1041, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000300033>.

REIMANN, C.; FILZMOSER, P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for statistical treatment of geochemical and environmental data. **Environmental Geology**, v. 39, p. 1001-1014, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1007/s002549900081>

REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRETT, R. G. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Science of the Total Environment**, v. 346, n. 1-3, p. 1-16, 2005. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2004.11.023](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023).

REIMANN, C.; FABIAN, K.; BIRKE, M.; FILZMOSER, P.; DEMETRIADES, A.; NÉGREL, P.; OORTS, K.; MATSCHULLAT, J.; CARITAT, P. GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. **Applied Geochemistry**, v. 88B, p. 302-318, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.021>.

REIMANN, C.; CARITAT, P. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australia surface soil. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 633-648, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>.

REMOR, M. B.; SAMPAIO, S. C.; MODEL, K.J.; FALCO, T. D.; PRUDENTE, V. H. R. Mercury in the sediment of Pelotas River basin, Brazil. **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 1, p. 117-123, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v38n1p117-123/2018>

RODRIGUES, A. S. L.; NALINI JÚNIOR, H. A. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **Revista Escola de Minas**, v. 62, n. 2, p. 155-165, 2009. DOI: <https://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672009000200006>.

ROUSSIEZ, V.; LUDWIG, W.; PROBST, J. L.; MÔNACO, A. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. **Environmental Pollution**, v. 138, n. 1, p. 167-177, 2005. DOI: [10.1016/j.envpol.2005.02.004](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.004).

SALOMÃO, G. N.; FIGUEIREDO, M. A.; DALL'AGNOL, R.; SAHOO, P. K.; MEDEIROS FILHO, C. A.; COSTA, M. F.; ANGÉLICA, R. S. Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil – implication for risk assessment. **Journal of South American Earth Science**, v. 92, p. 151-166, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.03.014>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3050B. Acid digestion of sediments sludges and soils**. USEPA, 1996. CD-ROM.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Micropollutants in river sediments**. Copenhagen: World Health Organization, 1982. 90 p.

YOTOVA, G.; PADAREVA, M.; HRISTOVA, M.; ASTEL, A.; GEORGIEVA, M.; DINEV, N.; TSAKOVSKI, S. Establishment of geochemical background and threshold values for 8 potential toxic elements in the Bulgarian soil quality monitoring network. **Science of the Total Environment**, v. 643, p. 1297-1303, dec. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.237>.

4.2 ARTIGO 2: GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DO RIO PELOTAS

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi quantificar as concentrações totais e biodisponíveis de elementos-traço nos sedimentos do rio Pelotas e, com essas informações, realizar um estudo da qualidade ambiental da bacia, utilizando o índice de risco potencial ecológico. Foram avaliados os teores totais de Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn, extraídos das amostras de sedimentos a partir da digestão com ácidos nítrico e clorídrico e posterior leitura em absorção atômica. Os elementos-traço biodisponíveis avaliados foram o Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, que foram extraídos utilizando-se um ácido fraco ($\text{HCl } 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) sob agitação e posterior leitura em absorção atômica. Também foram determinados os teores de carbono orgânico total pelo método Walkley-Black, os teores de P total e biodisponível, por colorimetria e o pH em solução de CaCl_2 . Observaram-se maiores concentrações dos elementos Fe, Ca, K, Mg, Mn e Na nas amostras, que são elementos mais associados à origem geogênica dos solos da bacia. Enquanto, os elementos mais associados a atividades antrópicas: Cd, Cr, Ni e Pb foram os que apresentaram concentrações mais baixas. Porém, mesmo em concentração baixa, em alguns pontos foi observado teores de Cd biodisponível, que podem ser provenientes de poluição antrópica. Em relação à qualidade ambiental da bacia, apenas o elemento Cr apresentou um fator de contaminação moderado em todos os pontos. O índice de risco ecológico potencial foi considerado baixo para todos os pontos, indicando uma boa preservação da bacia.

PALAVRAS-CHAVE: elementos-traço; índice de risco ecológico; qualidade ambiental

4.2.1 INTRODUÇÃO

Os sedimentos são definidos como um material particulado derivado do processo de intemperismo das rochas ou de materiais biológicos e que são transportados pelo vento, gelo ou água e depositados no fundo de recursos hídricos (DUNG et al., 2013). Por possuírem características coloidais, participam dos processos biogeoquímicos do ambiente aquático, podendo adsorver compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água.

Segundo Li et al. (2013), a concentração de elementos-traço em sedimentos requer uma atenção especial, por sua persistência, toxicidade e bioacumulação. Assim, nos últimos anos, os sedimentos passaram a ter grande importância nos estudos da qualidade ambiental de ambientes aquáticos, pois é possível avaliar o incremento de elementos-traço pelas ações antrópicas e determinar os níveis de fundo, de acordo com a datação dos sedimentos.

Desde então, foram propostos diversos índices para determinar a qualidade de ambientes que possuem a vantagem de transformar dados ambientais brutos em informações simplificadas para não-especialistas (DUNG et al., 2013). Porém, a maioria desses índices considera apenas os teores totais de elementos-traços nos sedimentos, desconsiderando a fração solúvel ou biodisponível (REMOR et al., 2018a).

Por sua grande importância na região, além de ser de grande interesse em uso para produção de energia hidrelétrica, alguns estudos já foram realizados na bacia do rio Pelotas para avaliar a qualidade ambiental, porém foram avaliadas apenas as concentrações de pesticidas (MODEL et al., 2018) e o teor de mercúrio (REMOR et al., 2018b). Nenhum estudo ainda abordou os teores de elementos-traço nos sedimentos da bacia. Assim, este estudo objetivou quantificar os teores totais e biodisponível de elementos-traço presentes nos sedimentos da bacia e, então, determinar o índice de risco ecológico potencial da bacia.

4.2.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.2.1 Área de estudo

A bacia do rio Pelotas possui uma área total de 13.227 Km², sendo que 62% dessa área está localizada no estado de Santa Catarina e 38% no Rio Grande do Sul. Grande parte da área da bacia é utilizada para pastagens (52,79%), seguida por áreas de vegetação (45,16%), agricultura (0,92%) e área urbana (0,46%). Em relação ao relevo, a bacia tem

predominância de relevo fortemente ondulado e ondulado, sendo uma bacia de grande interesse hidrelétrico (MODEL et al., 2018; REMOR et al., 2018b).

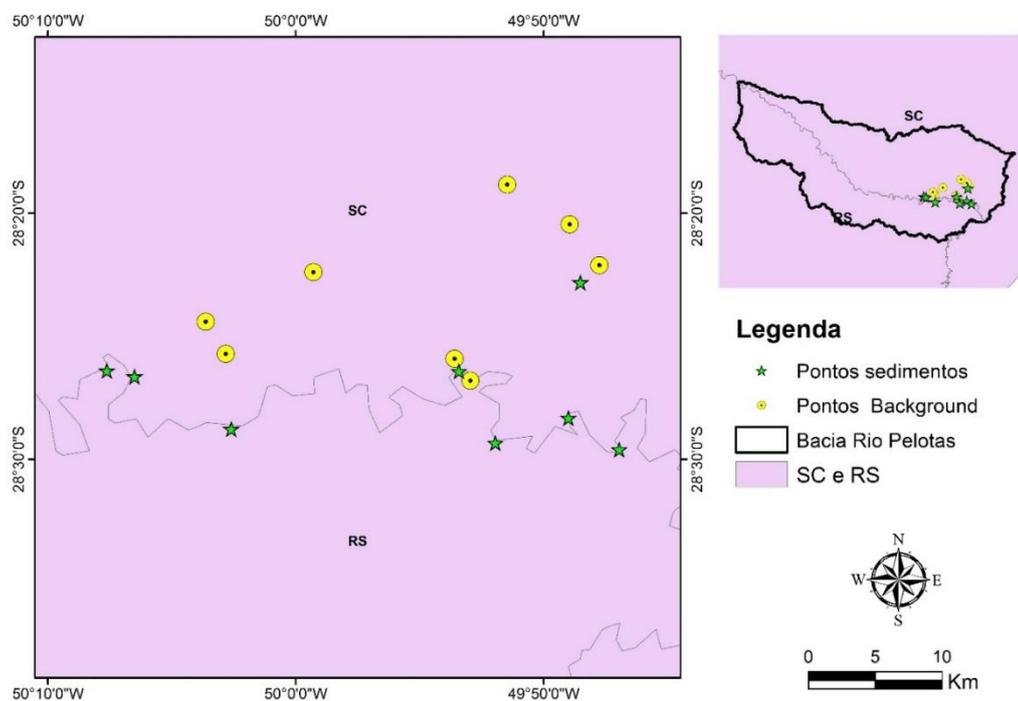


Figura 1 Mapa de localização da área de estudo e pontos de coleta dos sedimentos.

A bacia está localizada em uma região que apresenta o clima tipo Cfa, segundo a classificação climática de Köppen, caracterizando-se por um clima temperado, com chuvas bem distribuídas ao longo do ano, temperatura média acima dos 22 °C nos meses mais quentes e abaixo dos 16 °C nos meses mais frios, com possibilidade de geadas no inverno.

4.2.2.2 Coleta e preparo das amostras

As coletas de sedimentos foram realizadas em 6 pontos do rio Pelotas, um do rio das Contas (S7) e um ponto no riacho São Sebastião do Avoredo (S8), que são afluentes do rio Pelotas (Figura 1). As coordenadas geográficas de cada ponto estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 Pontos de coleta de sedimentos e suas coordenadas geográficas

Ponto	Coordenadas geográficas	
S1	28°22'49" S	49°48'31" W
S2	28°28'19" S	49°48'60" W
S3	28°29'20" S	49°51'57" W
S4	28°26'25" S	49°53'25" W
S5	28°28'46" S	50°02'36.4" W
S6	29°29'36" S	50°07'37.66" W
S7	29°29'36" S	49°46'57" W
S8	28°26'38.22" S	50°06'30.3" W

Foram realizadas coletas trimestrais dos sedimentos, no período de maio de 2013 a fevereiro de 2014, no intuito de abranger os quatro períodos hidrológicos do rio (seca, enchente, cheia e vazante), conforme recomendado pela Cetesb e ANA (BRASIL, 2011). Para a coleta dos sedimentos foi utilizada uma draga Peterson, que consegue coletar amostras superficiais, em uma profundidade de 0-5 cm. Em cada ponto, foram coletadas 5 amostras simples, que foram misturadas, formando uma amostra composta. Após a coleta as amostras foram acondicionadas e transportadas em ambiente refrigerado (4°C) ao Laboratório de Biosistemas Agrícolas. Em seguida, as amostras foram colocadas para secar em ambiente fechado e temperatura ambiente, sem influência de vento e exposição solar.

4.2.2.3 Procedimentos analíticos

O pH das amostras foi determinado utilizando-se uma solução de 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂. Para determinação do fósforo biodisponível (Ps), foi feita a extração por Mehlich e leitura por colorimetria, assim como a determinação do fósforo total (Pt). A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) foi feita pelo método Walkley-Black (SILVA, 2009).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1982), a análise de elementos-traço deve ser realizada na fração silte e argila dos sedimentos. Esse procedimento foi executado e, após secagem, as amostras foram peneiradas em tubo de PVC com uma malha de nylon de 0,63 µm de abertura. Foi utilizada a metodologia da USEPA 3050B/1996 (USEPA, 1996), que consiste na digestão das amostras em bloco à temperatura de 95 °C, com ácidos nítrico e clorídrico e posterior leitura dos elementos em aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica. Essa metodologia foi utilizada para determinar os teores pseudototais de cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), sódio (Na), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) nas amostras de sedimentos.

A determinação dos elementos-traço biodisponíveis também foi realizada na fração silte e argila das amostras e utilizou a metodologia proposta por Bevilacqua et al. (2009), que faz a extração dos elementos com um ácido fraco (HCl 0,1 mol L⁻¹) e agitação por 2 horas à 200 rpm. Após repouso por 2 horas, o material é filtrado e utilizado para leitura em aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica dos elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn biodisponíveis nas amostras de sedimentos.

Verificou-se a acurácia dos resultados obtidos, realizando-se as mesmas análises em material de referência certificado e os resultados obtidos foram concordantes com 95% de nível de confiança.

4.2.2.4 Análise dos dados

A partir dos resultados obtidos foi realizada uma análise exploratória dos dados, determinando-se os valores médios para cada elemento-traço estudado: pH, COT e teores de P. Também foram feitos gráficos comparativos entre os teores totais e biodisponível dos elementos Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb e Zn.

O diagnóstico do estado de poluição da bacia foi determinado a partir dos cálculos do fator de contaminação (FC), do grau de contaminação (GC), do fator de sensibilidade sedimentológica (FSS) e do índice de risco ecológico (IRE), conforme proposto por Hakanson (1980) e adaptado por Fiori et al. (2013) para ambientes tropicais. As equações para determinação dos índices citados são descritas abaixo.

$$FC = \frac{C_i}{C_0} \quad (1)$$

em que:

C_i - concentração de um metal individual;

C_0 – valor de referência geoquímica do metal ou concentração do metal individual do período pré-industrial.

$$GC = \sum_{i=1}^n FC \quad (2)$$

e

$$FSS = \frac{P_t}{TOC} \times 100 \quad (3)$$

em que:

P_t – teor de fósforo total em mg.g^{-1} ;

TOC – porcentagem total de carbono orgânico.

$$E_r^i = FC \times T_r^i \quad (4)$$

em que:

E_r^i – índice de risco ecológico potencial de um metal individual;

T_r^i – fator de resposta tóxica para a substância i , fornecida por Fiori et al. (2013).

$$IREP^i = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (5)$$

4.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de concentração média dos elementos-traço analisados, além dos valores de pH, carbono orgânico total e teor de fósforo estão apresentados na Tabela 2. É possível observar que os sedimentos, em todos os pontos de coleta, apresentaram um pH abaixo de 6, sendo considerado um pH ácido. Isso foi observado em estudos realizados por Remor et al. (2018a) em sedimentos de um lago urbano que afirmaram que o valor baixo de pH está relacionado aos ácidos húmico e fúlvico, que fazem parte do COT e, conseqüentemente, abaixam o teor do pH, ocorrendo uma correlação negativa.

Tabela 2 Concentração de COT (%), elementos-traço (ppm) e pH dos sedimentos do rio Pelotas

	Pontos de coleta							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
pH	4,11	4,16	4,01	5,11	4,14	4,27	4,15	4,77
COT	8,54	12,92	14,68	7,07	5,88	5,08	10,76	5,15
Ca	584,47	456,65	598,66	502,19	743,35	513,58	507,89	510,70
Co	22,16	16,99	43,32	23,90	25,12	35,51	22,22	18,47
Cr	13,94	9,24	19,24	13,38	12,91	8,99	8,44	15,32
Cr _b	0,20	0	0	0	0	0,21	0,50	0,98
Cu	56,12	55,75	109,18	74,02	66,48	40,51	38,39	69,11
Cu _b	24,53	19,02	17,00	21,00	19,50	15,48	14,19	11,49
Fe	68228,25	59541,79	66504,95	66038,50	65077,86	62132,11	59046,34	60241,88
K	731,08	727,50	949,42	913,63	975,37	867,10	852,78	1419,21
Mg	2932,81	2803,90	4281,31	3544,96	4058,39	2811,76	2981,23	6260,20
Mn	871,04	420,67	1078,61	1256,32	861,51	941,97	468,08	495,31
Mn _b	170,95	150,02	144,55	166,80	166,78	165,20	164,49	157,86
Na	311,45	414,77	452,38	484,48	496,51	386,18	472,44	2384,27
Ni	10,28	7,02	8,36	26,33	21,31	24,07	21,69	24,57
Ni _b	0,68	0,63	0,21	0,36	0,22	0,26	0,15	0,11
P	642,75	552,65	599,13	504,62	571,69	457,89	507,97	516,03
P _b	8,01	8,40	12,92	9,87	9,70	7,59	5,39	9,44
Pb	13,45	10,30	23,27	16,02	20,60	13,73	16,60	72,95
Pb _b	1,84	2,71	3,15	3,37	6,58	3,09	1,90	1,84
Zn	119,10	100,96	84,75	92,11	80,63	120,64	59,56	178,98
Zn _b	16,09	17,72	16,96	11,98	20,19	16,10	17,27	15,02

Nota: ^b fração biodisponível.

Os sedimentos da bacia apresentaram uma granulometria variável, enquanto os pontos S2, S3, S6 e S5 apresentaram maior porcentagem de fração fina, os pontos S1, S4, S7 e S8 apresentaram maiores porcentagens da fração areia, que influenciam na sua hidrodinâmica, sendo os pontos com maior porcentagem de areia com uma hidrodinâmica alta e maior porcentagem de fração fina com hidrodinâmica moderada (REMOR et al., 2018b). Segundo Armid et al. (2014), o tamanho da partícula também influencia nos teores de COT encontrados, sendo comumente observado um maior teor de COT em sítios com maior porcentagem da fração fina.

A concentração de cádmio em todas as amostras de sedimentos foi inferior ao limite de quantificação desse elemento, que é de 0,16 ppm (REMOR et al., 2015; CEMBRANEL et al., 2017), por isso não é apresentado na Tabela 2. De acordo com a determinação do valor de referência geoquímico, o Cd era um elemento preocupante, por apresentar um VRG maior, quando comparado ao definido para outras bacias, porém ao analisar os sedimentos foi possível observar que este está bem imobilizado nos solos e que, provavelmente, a sua alta concentração no solo é de origem geogênica. De forma geral, os elementos que apresentaram maiores concentrações foram o Fe, Mg, Mn, K, P, Ca e Na, o que corrobora outros resultados obtidos nos solos da bacia.

A Figura 2 apresenta os gráficos de comparação entre as frações biodisponíveis e indisponíveis dos elementos-traço estudados. Nota-se que os elementos que tiveram um maior percentual de fração biodisponível, em relação à total, foram o Cu, Mn, Zn e Pb. Os elementos Cr e P apresentaram uma concentração de elementos biodisponíveis muito baixa, sendo o P inferior a 2% em todos os pontos e o Cr inferior a 7%. Em alguns pontos não ocorria a presença da fração disponível, levando a acreditar que a fração biodisponível de Cr nos pontos S1, S6, S7 e S8, são de origem antropogênica.

Não foi possível observar nenhum padrão de porcentagem de elementos-traço biodisponíveis em função do teor total, quando comparado por local de amostragem. Assim, não é possível afirmar que determinado ponto de coleta tem sofrido um maior impacto com poluição antrópica.

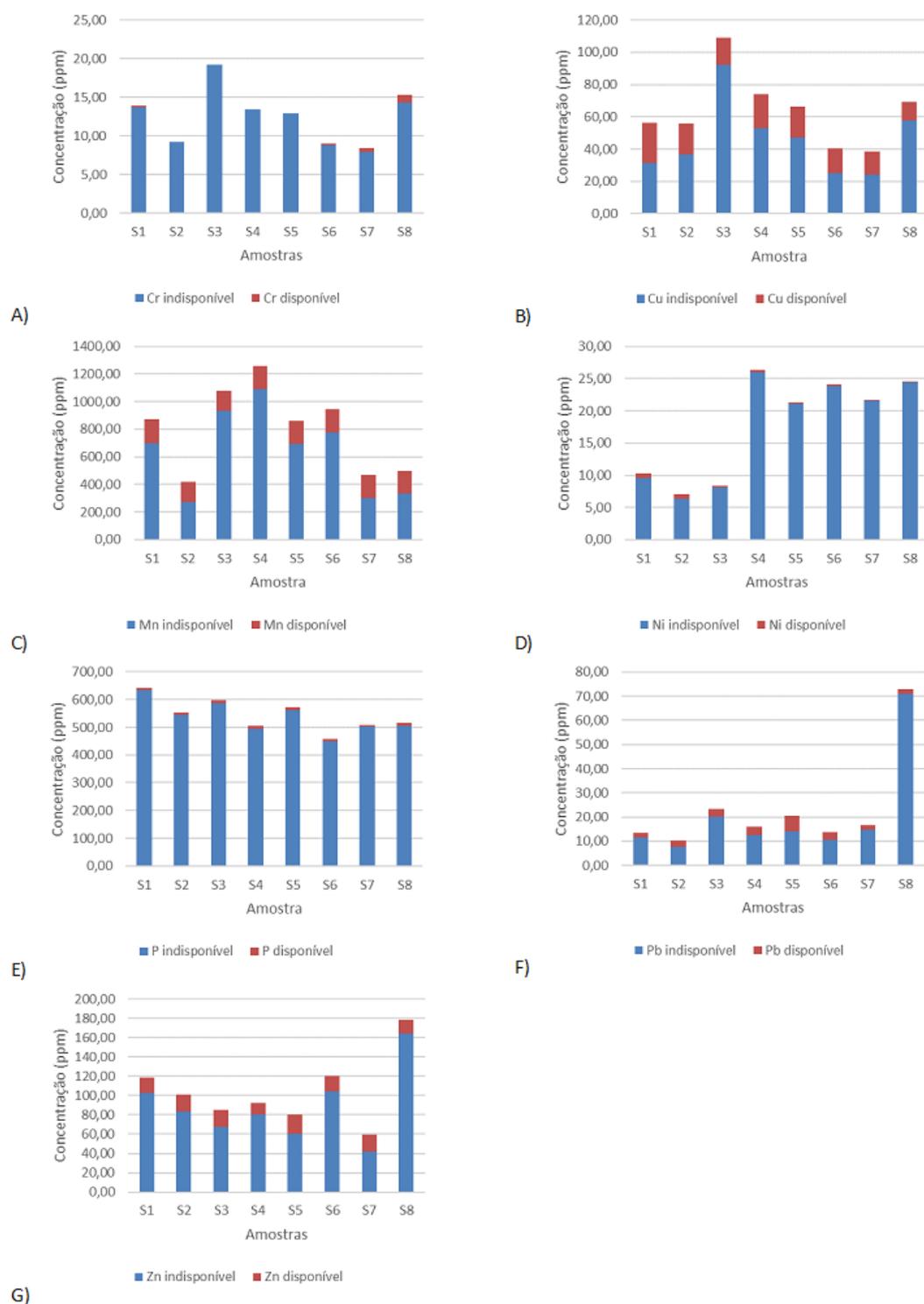


Figura 2 Concentração de elementos disponíveis e indisponíveis para cada amostra de sedimento do rio Pelotas. A) cromo (Cr); B) cobre (Cu); C) manganês (Mn); D) níquel (Ni), E) fósforo (P); F) chumbo (Pb) e G) zinco (Zn).

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros ambientais avaliados, de acordo com equações adaptadas por Fiori et al. (2013), utilizando os valores de referência geoquímicos definidos neste estudo. Em relação ao fator de contaminação, nota-se que para os elementos

Co, Cu e Ni, todos os pontos apresentaram um fator baixo, enquanto para o elemento Cr, todos apresentaram um fator de contaminação moderado. Porém, esse resultado é influenciado pelo VRG definido para a bacia (7,61), muito abaixo do VRG obtido em outros estudos.

Tabela 3 Fator de contaminação (FC), grau de contaminação (CG) e índice de risco ecológico potencial (IREP) dos sedimentos do rio Pelotas

FC	Pontos de Coleta							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Co	0,27 ^a	0,21 ^a	0,54 ^a	0,30 ^a	0,31 ^a	0,41 ^a	0,28 ^a	0,23 ^a
Cr	1,83 ^b	1,21 ^b	2,53 ^b	1,76 ^b	1,70 ^b	1,18 ^b	1,11 ^b	2,01 ^b
Cu	0,34 ^a	0,34 ^a	0,66 ^a	0,45 ^a	0,40 ^a	0,24 ^a	0,23 ^a	0,42 ^a
Mn	0,93 ^a	0,45 ^a	1,15 ^b	1,34 ^b	0,92 ^a	1,00 ^b	0,50 ^a	0,53 ^a
Ni	0,23 ^a	0,16 ^a	0,18 ^a	0,58 ^a	0,47 ^a	0,53 ^a	0,48 ^a	0,54 ^a
Pb	0,26 ^a	0,20 ^a	0,45 ^a	0,31 ^a	0,40 ^a	0,27 ^a	0,32 ^a	1,42 ^b
Zn	1,08 ^b	0,91 ^a	0,77 ^a	0,83 ^a	0,73 ^a	1,09 ^b	0,54 ^a	1,62 ^b
GC	5,74 ^c	4,82 ^c	6,59 ^d	5,93 ^c	5,70 ^c	5,32 ^c	4,68 ^c	8,01 ^d
IREP	55,49 ^a	85,73 ^a	94,01 ^a	58,27 ^a	46,54 ^a	47,58 ^a	78,25 ^a	49,45 ^a

Notas: Classes de fator de contaminação: $FC < 1$ – baixo, $1 \leq FC < 3$ – moderado, $3 \leq FC < 6$ – considerável, $FC \geq 6$ – muito alto. Classes do grau de contaminação: $GC < 8$ – baixo, $8 \leq GC < 16$ – moderado, $16 \leq GC < 32$ – considerável, $GC \geq 32$ – muito alto. Classes do índice de risco ecológico potencial: $IREP < 150$ – baixo, $150 \leq IREP < 300$ – moderado, $300 \leq IREP < 600$ – considerável, $IREP \geq 600$ – muito alto (Fiori et al., 2013). Os resultados que aparecem com ^a são considerados baixo, ^b é moderado, ^c é considerável e ^d é muito alto.

Em relação ao grau de contaminação (GC) da bacia, todos os pontos apresentam um grau de contaminação baixo (< 8) e o índice de risco ecológico potencial (IREP), para todos os pontos, foi classificado como baixo, que garante uma boa preservação da bacia e pode ser confirmado pelos resultados obtidos por Model et al. (2018), que verificaram que grande parte da área da bacia é de vegetação, enquanto a agricultura e urbanização, que são potenciais poluidores, representam menos de 2% do uso e ocupação do solo da bacia.

4.2.4 CONCLUSÕES

A bacia apresentou um índice de risco ecológico potencial baixo, evidenciando sua boa preservação. Em relação aos elementos-traço estudados, os que apresentaram maiores concentrações foram o Fe, Mg, Mn, K, P e Ca e as menores concentrações foram de Cr, Ni e Pb. O elemento Cd apresentou concentração inferior ao limite de quantificação, evidenciando a origem geogênica e imobilização desse elemento nos solos da bacia. Os elementos Cr e P apresentaram porcentagem baixa de biodisponibilidade nos sedimentos, sendo de possíveis fontes antropogênicas.

REFERÊNCIAS

ARMID, A.; SHINJO, R.; ZAENI, A.; SANI, A.; RUSLAN, R. The distribution of heavy metals including Pb, Cd and Cr in Kendari Bay surficial sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, p. 373-378, 2014. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.05.021.

BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTIG, J.; MASIINI, J. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 26-33, 2009.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100005>

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional de Águas- ANA. SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Organizadores: Carlos Jesus Brandão [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

CEMBRANEL, A. S.; SAMPAIO, S. C.; REMOR, M. B.; GOTARDO, J. T.; ROSA, P. M. D. Geochemical background in an oxisol. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 3, p. 565-573, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v37n3p565-573/2017>.

DUNG, T. T. T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 12, n. 4, p. 335-353, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1>.

FIORI, C. S.; RODRIGUES, A. P. C.; SANTELLI, R. E.; CORDEIRO, R. C.; CAVALHEIRA, R. G.; ARAUJO, P. C.; BIDONE, E. D. Ecological risk index for aquatic pollution control: a case study of coastal water bodies from the Rio de Janeiro State southeastern Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, p. 24-36, 2013. DOI: 10.5327/Z0102-9800201300010003.

HAKANSON, L. Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. **Water Research**, v.14, p. 975–1001, 1980. DOI:10.1016/0043-1354(80)90143-8.

LI, F.; HUANG, J.; ZENG, G.; YUAN, X.; LI, X.; LIANG, J.; WANG, X.; TANG, X.; BAI, B. Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from the Dongting Lake, Middle China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 132, p. 75–83, 2013. DOI:10.1016/j.gexplo.2013.05.007.

MODEL, K. J.; SAMPAIO, S. C.; REMOR, M. B.; MARCANTE, E.; VILAS BOAS, M. A. Organoclorated and organophosphorus in the Pelotas River sediment. **Engenharia Agrícola**, v. 38 (1), p. 124-134, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v38n1p124-134/2018>

REMOR, M. B.; SAMPAIO, S. C.; DAMATTO, S. R.; CASTILHOS, Z. C.; STEVAUX, J. C.; VILAS BOAS, M. A.; DOS REIS, R. R. Geochemistry of the Upper Paraná River floodplain: study of the Garças Pond and Patos Pond. **Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry**, v. 305, p. 409-418, 2015. DOI:10.1007/s10967-015-4021-9

REMOR, M. B.; SAMPAIO, S. C.; RIJK, S.; VILAS BOAS, M. A.; GOTARDO, J. T.; PINTO, E. T.; SCHARDONG, F. A. Sediment geochemistry of the urban Lake Paulo Gorski. **International Journal of Sediment Research**, v. 33, n. 4, p. 406-414. 2018a.

REMOR, M. B.; SAMPAIO, S. C.; MODEL, K.J.; FALCO, T. D.; PRUDENTE, V. H. R. Mercury in the sediment of Pelotas River basin, Brazil. **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 1, p. 117-123, 2018b.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v38n1p117-123/2018>

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed., Brasília – DF: EMBRAPA, 2009. 627 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3050B. Acid digestion of sediments sludges and soils**. USEPA, 1996. 1 CD-ROM.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Micropollutants in river sediments**. Copenhagen: World Health Organization, 1982. 90 p.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo da concentração de elementos-traços em bacias hidrográficas é de grande importância para avaliar a sua qualidade ambiental. Com a obtenção da concentração dos elementos-traço em solos preservados da bacia, foi possível calcular e definir os valores de referência geoquímica, para que, assim, possa distinguir as concentrações naturais das concentrações de origem antropogênica. Nota-se também a importância de realizar essa determinação em escala regional, em que os solos apresentem as mesmas características, como material de origem, fontes de intemperismo, clima, entre outros.

Para a bacia do rio Pelotas os elementos que estão mais associados à origem geogênica (Fe, Mg, K, Na, Mn e Ca) foram os que apresentaram maiores concentrações, tanto no solo, quanto nos sedimentos. Enquanto os que estão mais associados à poluição antrópica (Co, Pb, Ni, Cr e Cd), foram os que apresentaram menores concentrações. Que pode ser comprovada com a análise dos sedimentos da bacia, em que foi observado um índice de risco ecológico potencial baixo para todos os pontos de coleta de sedimentos.

Os estudos ambientais da concentração de elementos-traço em bacias se tornam de grande ajuda para o poder público definir e nortear ações e normativas para o uso adequado e a preservação os recursos naturais da bacia.