

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU SENSU” EM ENGENHARIA
QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

MONITORAMENTO DA ÁGUA DO ENTORNO DE TANQUES-REDE PARA
CRIAÇÃO DE TILÁPIAS EM RESERVATÓRIO: BAIXO RIO IGUAÇU

MARCOS ROGERIO SISTI

TOLEDO – PR
2019

MARCOS ROGERIO SISTI

**MONITORAMENTO DA ÁGUA DO ENTORNO DE TANQUES-REDE PARA
CRIAÇÃO DE TILÁPIAS EM RESERVATÓRIO: BAIXO RIO IGUAÇU**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Monitoramento e Controle Ambiental.

**Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Co-orientador: Prof. Dr. José Dilson Silva de Oliveira**

TOLEDO – PR, 2019

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

Sisti, Marcos Rogerio

Monitoramento da água do entorno de tanques-rede para criação de tilápias em reservatório: baixo rio Iguaçu / Marcos Rogerio Sisti; orientador(a), Aparecido Nivaldo Módenes; coorientador(a), José Dilson Silva de Oliveira, 2019.

60 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. TXRF. 2. Aquicultura. 3. Metais pesados. 4. Criação intensiva de tilápias. I. Módenes, Aparecido Nivaldo. II. Oliveira, José Dilson Silva de . III. Título.

**MONITORAMENTO DA ÁGUA DO ENTORNO DE TANQUES-REDE PARA
CRIAÇÃO DE TILÁPIAS EM RESERVATÓRIO: BAIXO RIO IGUAÇU**

Banca Examinadora – Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Monitoramento e Controle Ambiental.

Aprovado em: ____/____/ 2019.

Local de defesa: UNIOESTE - *Campus* de Toledo.

**Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
(Presidente)**

Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele

Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

Dedicatória

À minha família e aos meus amigos e amigas, companheiros de trabalho, com os quais convivi nesses espaços de tempo, tornando possível minha participação no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Unioeste, sabendo que a experiência de uma produção compartilhada em comunhão com amigos foi uma rica experiência nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Em especial ao meu orientador Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes e meu co-orientador, Prof. Dr. José Dilson Silva de Oliveira, pela confiança depositada em mim, além de todo o auxílio prestado para a realização deste trabalho.

À minha família pelo apoio, carinho e incentivo.

Às Prof^{as} Dr^{as} Ana Paula de Oliveira e Liliane Hellmann pela colaboração valiosa no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Jhony Ferry Mendonça da Silva, pelo auxílio na elaboração de ilustração neste trabalho.

Aos meus amigos e colegas de mestrado.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná e a seus colaboradores.

Epígrafe

“Concentre-se em aprender e não em acreditar ...”
Albert Einstein

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
Resumo	ix
Abstract	x
I Introdução	1
II Objetivos	2
III Referencial teórico	3
III.1 Panorama sobre a alimentação	3
III.2. Caraterísticas do Rio Iguaçu	4
III.3. Análises físico-químicas de qualidade da água	9
III.4 Análises por TXRF.....	11
III.4.1. Fundamentos Teóricos da Fluorescência de Raios X	11
III.4.2. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) para análise elementar	14
III.4.3. Aplicação da técnica	18
IV. Materiais e Métodos.....	19
IV.1. Caracterização do local de estudo	19
IV.2. Amostragens	21
IV.3. Monitoramento de parâmetros físico-químicos de qualidade da água.	23
IV.4. Análises de metais por TXRF.....	24
V. Resultados e discussão	25
V.1. Dados de qualidade da água do reservatório	25
V.1.1 Dados físico-químicos medidos no local de estudo	25
V.1.2. Análises para determinação das concentrações de metais na água.	34
VI. Conclusão	41
VII. Referências bibliográficas	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Produção de tilápia pelos estados brasileiros, de 2013 a 2015	4
Figura 02 – Perfil do rio Iguaçu e seus reservatórios, evidenciando o relevo acidentado ao longo de seu percurso.....	6
Figura 03 - Mapa de localização e da qualidade da água de rios e reservatórios do Estado do Paraná elaborado pelo IPARDES	7
Figura 04 – Representação do efeito fotoelétrico	12
Figura 05 - Representação esquemática da espectroscopia de raios X	13
Figura 06 – Ilustração esquemática do arranjo experimental da técnica TXRF	16
Figura 07 – Arranjo esquemático de funcionamento do aparelho de TXRF	17
Figura 08 – Localização da propriedade no reservatório da Usina Hidrelétrica Governador José Richa (Salto Caxias)	20
Figura 09 – Detalhamento da localização dos tanques-rede da propriedade no reservatório da Usina Hidrelétrica Governador José Richa (Salto Caxias)	21
Figura 10 - Detalhamento dos tanques-rede no local do estudo	22
Figura 11 - Outra imagem dos tanques-rede no local do estudo.....	22
Figura 12 – Localização dos pontos de coleta das amostras de água no reservatório ...	23
Figura 13 – Variação de temperatura da água do reservatório registrada no período do estudo	26
Figura 14 - Gráfico dos valores médios mensais de oxigênio dissolvido no período do estudo	28
Figura 15 - Índices de precipitações pluviométricas ocorridas na região do local de estudo	29
Figura 16 - Valores mensais de pH da água do reservatório no período de estudo	30
Figura 17 - Dados de condutividade elétrica da água do reservatório no período de estudo	31
Figura 18 - Gráfico dos valores mensais de transparência da água	33
Figura 19 - Gráfico dos valores mensais de turbidez verificados	33
Figura 20 – Variações de concentrações de metais nos pontos de amostragens da água do reservatório.....	36
Figura 21 – Gráfico dos dados de determinação de metais por SR-TXRF.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Valores de temperatura registrados no período do estudo.....	25
Tabela 02 - Valores de oxigênio dissolvido registrados no período de estudo.....	27
Tabela 03 – Dados de precipitação pluviométrica - Estação: Salto Caxias, Código ANA: 25315329, região do Município: Capitão Leônidas Marques	28
Tabela 04 – Valores mensais de pH e condutividade elétrica da água do reservatório e valores médios mensais de oxigênio dissolvido, verificados no período de estudo ...	30
Tabela 05 – Valores mensais de transparência e de turbidez da água do reservatório, verificados no período de estudo	32
Tabela 06 – Valores médios mensais de cada conjunto de medidas realizadas em triplicata em cada ponto de coleta no reservatório, dos metais presentes na água (mg.L ⁻¹)	35
Tabela 07 – Médias das concentrações dos metais calculadas para cada ponto de amostragem, para todo o período do estudo	36
Tabela 08 – Médias mensais das medidas dos três pontos de amostragens para cada metal presente na água do reservatório	37

SISTI, Marcos Rogerio monitoramento da água do entorno de tanques-rede para criação de tilápias em reservatório: Baixo Rio Iguaçu. 49 p. 2019.
Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o monitoramento da qualidade da água do entorno de tanques-rede para criação comercial de tilápias, em desenvolvimento em uma propriedade localizada no Baixo rio Iguaçu, no Reservatório de Salto Caxias, Paraná-Brasil, no município de Três Barras do Paraná-PR, no período de maio/2016 a abril/2017. Foi realizado o monitoramento de parâmetros físico-químicos de qualidade da água, como temperatura, pH, teor de oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, transparência e turbidez, bem como determinação de metais em amostras da água empregando-se a técnica SR-TXRF. Os resultados obtidos permitiram concluir que os valores médios das variáveis de qualidade da água do reservatório consideradas para os pontos de amostragens não apresentaram variação significativa. Em relação aos metais, foram identificados e quantificados o zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), cálcio (Ca) e potássio (K). Observou-se variação significativa de concentração apenas em amostragens relativas a dois meses para os metais cobre e ferro. Assim, no que se refere aos parâmetros descritos e analisados, estes apresentam-se em concordância com as condições e padrões permitidos para águas da classe II, segundo a resolução n. 357/2005-CONAMA. A criação de peixes nos tanques-rede não afetou a integridade ambiental do reservatório considerado, apresentando-se propício para a criação intensiva de peixes.

Palavras-chave: TXRF, aquicultura, metais pesados, criação intensiva de tilápia.

SISTI, Marcos Rogerio. Monitoring of water around network tanks for tilapia culture in reservoir: Lower Iguaçu River. 49 p. 2019. State University of Western Paraná.

ABSTRACT

This work focused on the monitoring the quality of the water around the net tanks for commercial tilapia production under development at a property located in the Lower Iguaçu River, at the Salto Caxias Reservoir, Paraná-Brazil, in the municipality of Três Barras do Paraná-PR, in the period from May 2016 to April 2017. It was carried out the monitoring of physical-chemical parameters of water quality, such as temperature, pH, dissolved oxygen content, electrical conductivity, transparency and turbidity, as well as determination of metals in water samples using fluorescence spectrometry technique Full Reflection X-ray SR-TXRF. The obtained results allowed to conclude that the average values of the water quality variables of the reservoir considered for the sampling points did not present significant variation. In relation to metals, zinc (Zn), copper (Cu), iron (Fe), calcium (Ca) and potassium (K) were identified and quantified. Significant concentration variation was observed only in two-month samplings for copper and iron metals. Thus, with respect to the parameters described and analyzed, these are in accordance with the conditions and standards allowed for class II waters, according to resolution n. 357/2005-CONAMA. The breeding of fish in the net tanks did not affect the environmental integrity of the reservoir in question, and it is conducive to intensive fish farming.

Keywords: TXRF, aquaculture, heavy metals, intensive tilapia production.

Introdução

Atualmente, produções com altas densidades de estocagem da tilápia do Nilo têm sido exploradas comercialmente no Brasil, sendo a mais cultivada no país. E isto tem ocorrido com sucesso em reservatórios do baixo rio Iguaçu, no estado do Paraná, em que essa espécie revela importante potencial para a produção em tanques-rede.

Ante a evidente importância da piscicultura para a produção de alimento nesses reservatórios, o uso destes tem se intensificado e, nesse ínterim, é importante considerar que há necessidade do uso racional e consciente dos recursos hídricos mencionados, de forma planejada, para que sejam garantidas a sua preservação e a sua capacidade de uso.

Assim sendo, dentre as múltiplas formas de uso dos recursos hídricos, a piscicultura, como uma das várias atividades humanas, para a sua efetivação nesses reservatórios, não pode gerar situações que possam resultar em risco de degradação desse meio, e a boa qualidade das águas deve se constituir objetivo imprescindível durante as atividades de criação de pescado em cativeiro no ambiente considerado.

Comumente, a criação de peixes em tanques-rede constitui-se uma modalidade de criação intensiva, com elevada densidade de estocagem, exigindo constante renovação de água, sendo necessário um constante monitoramento da qualidade dessa água.

Em decorrência dessas considerações, relativamente à produção comercial de tilápias do Nilo em tanques-rede em desenvolvimento em uma propriedade localizada no Baixo rio Iguaçu, no Reservatório de Salto Caxias, Paraná-Brasil, de forma a complementar análises rotineiramente realizadas no monitoramento da qualidade da água do reservatório em questão, propôs-se a avaliação de metais nela presentes, também de importância fundamental para se assegurar a adequada qualidade ao pescado ali produzido, destinado ao consumo humano.

II. Objetivos

II.1. Objetivo Geral

- Monitoramento de analitos de natureza metálica *in situ* na água do entorno de tanques-rede de uma propriedade comercial de criação de tilápias do Nilo.

II.2. Objetivos específicos

- Monitoramento de parâmetros físico-químicos de qualidade da água.
- Monitoramento dos níveis de elementos-traço metálicos em amostras de água do reservatório considerado empregando-se a técnica de SR-TXRF.
- Verificar as possíveis correlações entre os dados das análises da água obtidos nas análises correspondentes.

III. Referencial teórico

III.1. Panorama sobre alimentação

Segundo a FAO (2018), as sociedades humanas enfrentam o imenso desafio de ter que proporcionar alimentos e meios de vida a uma população que superará os cerca de 9 bilhões de pessoas em meados do século XXI, ao mesmo tempo em que deverão abordar os efeitos desproporcionais da mudança climática e a degradação ambiental na base dos recursos. E esse mesmo órgão reconhece o papel essencial da pesca e da aquicultura para a segurança alimentar e a nutrição no contexto da mudança climática, especialmente no mundo em desenvolvimento. E, também, põe em relevo a importância crítica da pesca e da aquicultura para a alimentação, a nutrição e o emprego de milhões de pessoas, muitas das quais têm grandes dificuldades para manter meios de vida razoáveis.

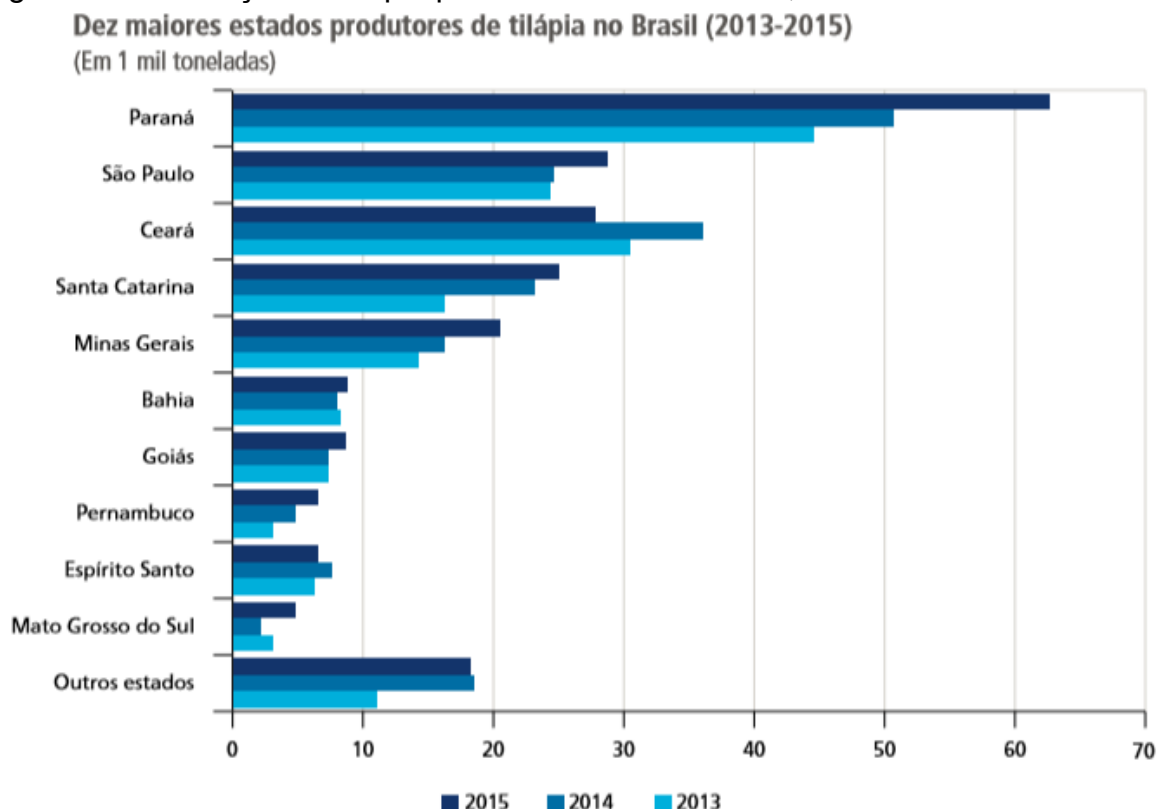
Nesse cenário, de acordo com Schulter e Vieira Filho (2017), atentando para a produção nacional aquícola, principalmente em relação à de tilápia, no Brasil houve crescimento anual de 14,2% desde 2004, caracterizando-se como uma atividade emergente na cadeia produtiva de carnes no país. E, segundo esses autores, com base em dados da publicação bianual *The State of World Fisheries and Aquaculture* da FAO (2016), o Brasil produziu 561,8 mil toneladas de pescado em 2014, incluindo todas as espécies aquáticas, ocupando a 13ª posição no ranking geral dos maiores produtores nessa atividade.

Já no ano de 2016, segundo o IBGE (2016), dados da produção nacional indicam que, considerando somente o total de 507,1 mil toneladas de peixes produzidos pela piscicultura brasileira, dentre as espécies a tilápia foi a mais criada no Brasil, com 239,09 mil toneladas despescadas nesse ano, representando quase metade (47,1%) do total da piscicultura, tendo a produção aumentado 9,3% em relação a 2015.

Schulter e Vieira Filho (2017) também mencionam que, devido às condições de boa adaptação a diferentes ambientes, a produção brasileira vem se especializando na criação e na exploração da tilápia, transformando-a na principal espécie aquícola, e que a produção de tilápia no Brasil transformou algumas regiões do país em polos produtivos, os quais apresentam-se em crescente desenvolvimento e têm fortalecido a cadeia produtiva, induzindo a diversificação de

suas linhas de processamento de pescado para a tilápia. E que, também, com base em dados do IBGE (2016), o Paraná é o maior produtor de tilápia, dentre os estados brasileiros, ultrapassando 63.000 T em 2015 (Figura 01), observando que nesse estado empreendimentos têm se destacado no baixo rio Iguaçu no que se refere à produção dessa espécie.

Figura 01 – Produção de tilápia pelos estados brasileiros, de 2013 a 2015.



(Fonte: IBGE, 2016. Gráfico extraído de Schulter e Vieira Filho, 2017).

Nesse contexto, o rio Iguaçu assume importância fundamental na cadeia produtiva de pescado desenvolvida no país.

III.2. Características do Rio Iguaçu

O rio Iguaçu tem sua nascente no encontro dos rios Irai e Atuba, localizados na parte leste do município de Curitiba, na divisa com o município de Pinhais, no Estado do Paraná, Brasil, apresentando um curso de 1320 km, estendendo-se pelos três planaltos paranaenses, desaguando no Rio Paraná, e seus principais rios contribuintes são os rios Iraí, Atuba, Passaúna, Barigui, Verde, Passa Dois, da

Várzea, Chopin, Palmital, Cavernoso, Adelaide, Gonçalves Dias, Castro Alves, Ampére e Silva Jardim, cuja bacia abrange uma superfície aproximada de 70.800 km² (SEMA, 2010).

De acordo com relatório do IAP (2009), constatou-se a existência de trechos desse rio e de alguns de seus afluentes que se apresentavam com péssimas condições de preservação, incapazes de suportar vida aquática superior, e alguns deles com teores tão elevados de matéria orgânica que se aproximam de esgotos sanitários brutos.

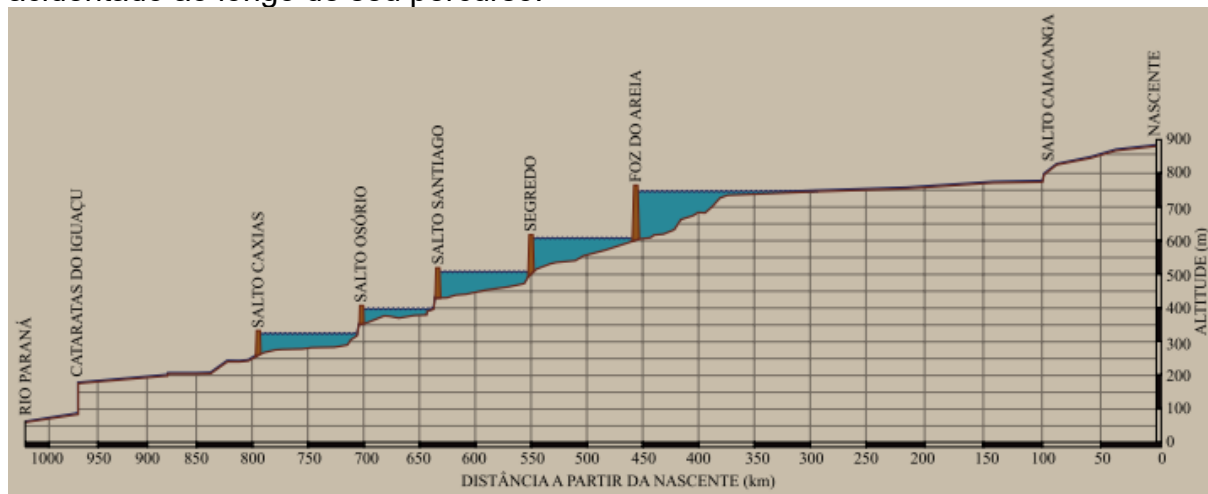
Essa condição no corpo principal do Alto Rio Iguaçu, é influenciada pelos afluentes da margem direita, que drenam a cidade de Curitiba, como os Rios Belém, Ivo, Atuba, Bacacheri, Padilha, Barigui, Água Verde, Fanny e Parolin, caracterizados como poluídos e extremamente poluídos, incapazes de manter vida aquática, observando-se que, após a Região Metropolitana de Curitiba, em Porto Amazonas, o rio Iguaçu apresenta melhora ao longo de seu percurso, sendo considerado pouco degradado nos reservatórios de Santiago, Osório e Caxias (SEMA, 2010).

Relativamente ao trecho médio de sua bacia hidrográfica, no Rio Iguaçu há cinco empreendimentos hidrelétricos, conforme o relatório técnico mais recente, localizados em cascata, operando de forma integrada, sendo eles o Foz do Areia, Segredo, Salto Santiago, Salto Osório e Salto Caxias, localizados de montante para jusante (IAP, 2017).

Segundo esse mesmo relatório, o Reservatório de Salto Caxias, o último dos grandes reservatórios do Rio Iguaçu, abrange uma área inundada de 124 km², na divisa dos municípios de Capitão Leônidas Marques e Nova Prata do Iguaçu, com o seu entorno apresentando uma área de relevo menos acentuado, com ocupação agrícola mais intensa, com predomínio de pastagens e pequenas áreas de matas secundárias (Figura 02).

Dessa forma, embora o rio renove suas águas em um processo de autodepuração, conforme se interioriza no território paranaense, transpondo os reservatórios hidrelétricos existentes no seu percurso, o crescimento das atividades humanas ao longo do rio Iguaçu pode afetar a qualidade da água e prejudicar a qualidade do pescado produzido em seus reservatórios localizados na região denominada Baixo Iguaçu.

Figura 02 – Perfil do rio Iguaçu e seus reservatórios, evidenciando o relevo acidentado ao longo de seu percurso.



(Fonte: Ilustração de Jaime Luiz Lopes Pereira – adaptado de Júlio Júnior, Bonecker e Agostinho, 1997. In: Baumgartner, G. *et al.*, 2012. Disponível em: <<http://books.scielo.org/id/sn23w/pdf/baumgartner-9788576285861.pdf>. Acesso em: 21 set. 2018).

Nesse contexto, Braga *et al.* (2005) afirmam que os poluentes, nos corpos de água, sofrem a ação de diversos mecanismos físicos, químicos, biológicos e bioquímicos, que ocorrem na natureza e que, dentre os mecanismos físicos, tem-se a diluição, a ação hidrodinâmica, a difusão molecular, a difusão turbulenta, a gravidade, a luz, a temperatura, todos importantes fatores, além dos demais, que contribuem para alterar o comportamento e respectivas concentrações desses poluentes na água dos reservatórios.

Mas, ante a importância do fenômeno de autodepuração, Liscio *et al.* (2009) mencionam que, considerando que os poluentes na água sofrem rápida diluição, podendo sofrer alterações, torna-se necessário o seu monitoramento com o emprego de técnicas analíticas que permitam a avaliação da qualidade da água e elevado número de amostragens em período longo de tempo.

E, para isso, além dessas observações, no monitoramento de qualidade de água deve-se incluir a coleta de dados e de amostras de água em locais específicos, georreferenciados, em intervalos regulares de tempo, para a geração de informações que possam ser utilizadas para a definição das condições presentes de qualidade da água (ANA, 2009).

Segundo o IAP (2017), o Reservatório de Salto Caxias apresentou em quase todo o período de 1998 a 2013 boas condições de transparência das águas, baixos teores de matéria orgânica, baixos a médios teores de fósforo e nitrogênio e

biomassa fitoplantônica, baixa alcalinidade, valores de pH aceitáveis entre 6,0 e 9,0 unidades, ausência de florações de cianobactérias, evidenciando as boas condições da qualidade das águas, classificando-o como “pouco degradado”, com valores padrões de qualidade de água conforme estabelecido na resolução nº 357/2005-CONAMA para corpos de água doce classe II (Figura 03).

Figura 03 - Mapa de localização e da qualidade da água de rios e reservatórios do Estado do Paraná, podendo-se observar o segmento do Baixo Iguaçu: Unidade 12.



Fonte: IAP (2018). Elaborado pelo IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social, com base em informações do IAP.

Por sua vez, Feiden *et al.* (2015) avaliaram as características limnológicas na área de abrangência da criação de peixes em tanques-rede no reservatório de Salto Caxias, Rio Iguaçu, mais precisamente no município de Boa Vista da Aparecida-PR, durante o período de um ano, e determinaram a capacidade de suporte do local, tendo identificado a melhor época de produção de tilápias em função da temperatura da água, bem como não constatarem indícios de deterioração da qualidade da água no local, identificado como propício para a criação de peixes, e que sua capacidade de produção pode ser aumentada até 663 toneladas sem exceder o limite de fósforo total recomendado pela Resolução n. 375/05-CONAMA.

Em outro estudo, Godoy *et al.* (2018) avaliaram a dinâmica vertical da qualidade da água do mesmo reservatório, nas estações de verão e inverno,

evidenciando que a criação de peixe em tanques-rede no local não alterou a qualidade da água nesses dois períodos, corroborando o estudo anterior, de que a criação de peixes em tanques-rede no local não influenciou a qualidade da água do reservatório. Porém, esses autores recomendam que no verão a criação de peixes deve ter menor densidade de estocagem nos tanque-rede, devido à estratificação térmica verificada para naquele período, podendo aumentá-la no inverno, devido à maior homogeneidade quanto à estratificação térmica, tanto vertical, como longitudinal, e que essas observações são concordantes com os dados levantados pelo IAP (2017) para o reservatório.

Já Marengoni *et al.* (2008) observaram que, na produção de tilápia do Nilo, a densidade de estocagem é um fator limitante totalmente relacionado ao estado de saúde do animal e reflete no seu desempenho produtivo, com influência direta dos insumos utilizados na produção, afetando o custo de produção, produtividade e viabilidade do cultivo. E Crivelenti *et al.* (2006) ressaltam, nesse mesmo sentido, que sistemas de produção intensivos têm como objetivo maior lucratividade em uma menor área, e isso significa também o emprego de tecnologias, alimentação balanceada e qualidade de água, e que todos esses fatores propiciam produções com altas densidades de estocagem de peixes dessa espécie.

Além disso, abordando a criação comercial desse peixe em tanques-rede, em propriedade localizada no Baixo Rio Iguaçu, no Reservatório de Salto Caxias, Paraná-Brasil, Fritzen (2015) assinalou a importância de se fazer uma análise econômica da produção, visando a melhoria das condições dessa produção e o controle da qualidade do pescado para a distribuição e consumo.

Em outro estudo sobre esse mesmo empreendimento comercial, Deparis (2016) mencionou dados da FAO (2014) relativos às espécies mais cultivadas no Brasil, dentre as quais está a tilápia, e que há alguns anos a tilapicultura vem apresentando constante crescimento e está fixada como o carro chefe da piscicultura brasileira, representando 41,9% da produção, deixando o tambaqui na segunda colocação, com 29,3%.

Leonardo *et al.* (2011) constataram que é possível uma produção de tilápias em tanques-rede em reservatório de uma hidrelétrica sem que haja um impacto significativo no estado trófico da lagoa, porém, o produtor deve seguir um modelo de práticas zootécnicas, e faz referência sobre a necessidade do monitoramento da qualidade de água.

Considerando o sucesso da produção de pescado nos reservatórios do rio Iguaçu, no estado do Paraná, é importante salientar também a observação de Arana (2007) de que, consideradas pela Organização das Nações Unidas (ONU) como atividades estratégicas para a segurança alimentar sustentável do planeta, a pesca e a aquicultura, além de possibilitar a produção de alimento proteico de alta qualidade, resultam na geração de emprego em países desenvolvidos e em desenvolvimento.

Mallasen *et al.* (2008) mencionam que, durante a produção de pescado em cativeiro, é necessário monitorar frequentemente a qualidade de água e do manejo alimentar, com especial atenção nos períodos de menor renovação de água dos reservatórios, para se avaliar o comportamento do ambiente aquático no qual os tanques-rede são instalados, para evitar impactos negativos, de modo que a atividade seja desenvolvida de forma ecologicamente correta.

Assim, no sentido de agregar novos conhecimentos para essa produção de peixes em cativeiro, estudo abrangendo a determinação dos teores de metais na água pode servir como informação de suporte às análises rotineiras realizadas para o monitoramento da qualidade da água desse reservatório, de forma a se garantir que o ambiente de instalação dos tanques-rede atenda às necessidades voltadas à saúde do pescado ali produzido.

E, no que se refere à coleta de dados, em termos de determinação de analitos de natureza metálica em amostras de água, os quais podem se apresentar no nível de ppb (partes por bilhão), Pauli (2014) menciona que, neste caso, a utilização de técnicas suficientemente sensíveis é uma realidade e, dessa forma, a fluorescência de raios-X permite a detecção desses analitos com um alto nível de precisão e acuracidade e, resultados de estudos dessa natureza podem contribuir para que o produtor possa tomar decisões de ordem qualitativa e quantitativa sobre o desenvolvimento de seu empreendimento.

III.3. Análises físico-químicas de qualidade da água

As determinações de temperatura da água, índices pluviométricos, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e pH, bem como as medidas de turbidez e transparência da água de um reservatório, permitem caracterizar a qualidade da

água, tanto sob os aspectos naturais, como também em decorrência de atividades antrópicas.

A temperatura tem influência direta sobre propriedades da água, afetando a vida aquática, podendo variar devido a fenômenos naturais e ações antropogênicas. Segundo Percebon *et al.* (2005), a temperatura é uma característica de qualidade das águas atrelada à sensibilidade dos organismos vivos, observando que sua alteração para um corpo hídrico é significativa a ponto de alterar a sua qualidade quando, então, passa a ser caracterizada como poluição térmica.

Já o índice pluviométrico corresponde ao somatório da quantidade da precipitação de água ocorrida num determinado local, em um determinado período de tempo. Para sua determinação é utilizado o pluviômetro, sendo o índice medido em milímetros. A medida corresponde ao nível da água, em altura, relativamente a um período determinado de tempo, em um certo local, recebida em um recipiente aberto com um metro quadrado de área.

No que se refere ao oxigênio dissolvido, de acordo com Esteves (1998) e Esteves e Furtado (2011), esse parâmetro é muito importante na dinâmica e na caracterização de ecossistemas aquáticos, tendo relação direta com a temperatura e a pressão de um corpo d'água e, devido a suas propriedades decorrentes de sua natureza gasosa, seu teor pode diminuir com o aumento da temperatura. O autor menciona ainda que o oxigênio dissolvido é um parâmetro fundamental para a criação de peixes em sistemas de criação intensiva, pois está relacionado diretamente com o crescimento e desempenho desses animais.

Segundo Maia e Bianchi (2007, p. 205), por se tratar de um gás, a presença do oxigênio na água depende da temperatura e da pressão, ou seja, a solubilidade dos gases diminui com o aumento da temperatura, e será maior a solubilidade dos gases na água com o aumento da pressão. Assim, com o aumento da temperatura e a diminuição da pressão, a solubilidade do oxigênio na água diminui. Assim, com a diminuição da temperatura e aumento da pressão haverá maior concentração de oxigênio dissolvido em águas frias.

Quanto à condutividade elétrica, trata-se de um parâmetro de rápida determinação, constituindo-se em uma medida de qualidade de um corpo d'água. A condutividade elétrica em água comumente é resultado da dissolução de sólidos que originam compostos iônicos, os quais permitem a passagem da eletricidade, cuja

intensidade varia dependendo do material dissolvido. Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica na água. Sua medida não fornece valores reais de concentração dos íons na água, mas permite que se tenha uma estimativa da origem e do grau de contaminação da água.

Também é muito importante o monitoramento do pH da água pois, segundo Boyd (1990), a faixa adequada para a criação da maioria das espécies de peixes deve estar na faixa de 6,5 a 9,0 unidades de pH.

O potencial hidrogeniônico indica se uma água é ácida, neutra ou alcalina, e pode ser alterado pela introdução de substâncias na água, por mecanismos naturais ou por atividades antrópicas.

Em relação à medida da transparência da água, trata-se de um procedimento simples que permite verificar o nível de eutrofização da água. Quanto mais turva, menor penetração de luz solar e menor o índice de desenvolvimento de fitoplâncton nela presente. Assim, a transparência da água relaciona-se à passagem dos raios solares.

Quanto aos níveis de turbidez, esta depende da presença de matéria de origem mineral em suspensão na água, bem como de substâncias orgânicas e micro-organismos.

Portanto, a transparência diminui com a profundidade e com o aumento da turbidez. As alterações dos parâmetros mencionados, caso atinjam patamares significativos, podem caracterizar uma possível interferência natural ou antrópica no meio.

Os parâmetros mencionados são importantes à medida em que os dados obtidos permitem avaliar a qualidade da água, no que se refere à classificação das águas conforme regulamentações do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), por meio de suas resoluções.

III.4 Análises por TXRF

III.4.1. Fundamentos Teóricos da Fluorescência de Raios X

O princípio da técnica baseia-se na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra, após irradiada por

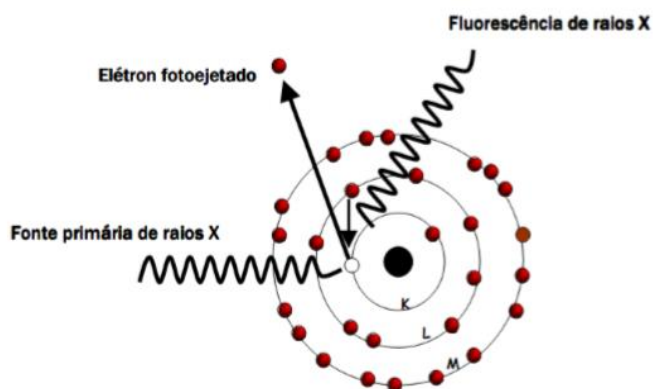
agentes ionizantes, tais como elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas, tratando-se de uma técnica de elevadas precisão e sensibilidade, enquadrando-se como uma técnica de emissão atômica com fundamento no efeito fotoelétrico (OLIVEIRA, 2012).

Bortoleto (2007) menciona que se uma determinada amostra receber uma radiação de elevada energia, esta colide com os átomos da amostra, e será absorvida resultando na ejeção de elétrons das camadas mais internas dos átomos, promovendo sua ionização. E, conforme Espinoza-Quiñones (2007), quando o elétron retorna à sua camada original, é emitido um fóton de raio X característico, resultante da transição desse elétron do orbital atômico de estado de menor para orbital de maior energia de ligação, sendo este processo conhecido como fluorescência.

Para estabilização desse estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam rapidamente as vacâncias geradas, liberando energia, sendo esse fenômeno representado na Figura 04.

Weber Neto (2007) e Espinoza-Quiñones (2007) citam que a vacância de um elétron de um nível K ejetado pode ser preenchida por elétrons dos níveis M, N e que essa transição eletrônica resulta em uma perda de energia para o elétron, originando uma emissão de um fóton de raios-X, com energia igual à diferença entre os dois níveis de energia envolvidos e específicos de cada elemento químico.

Figura 04 – Representação do efeito fotoelétrico.



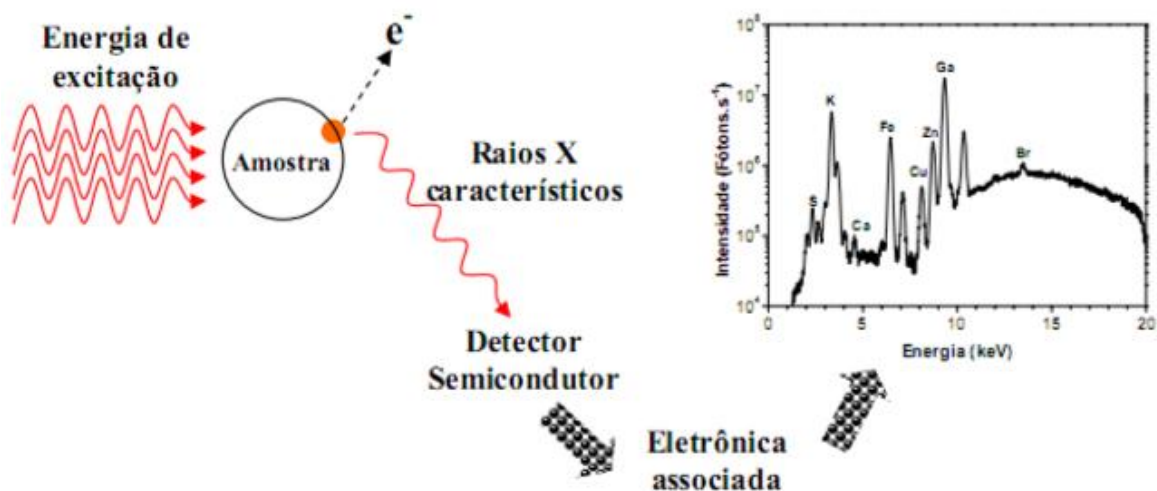
(Fonte: BORTOLETO, 2007).

Representação esquemática dos níveis de energia atômicos, das transições possíveis e das respectivas denominações são descritas por Weber Neto (2007).

Na Figura 05 estão ilustrados os processos básicos de excitação, produção e detecção dos raios X característicos e a subsequente informação da composição elementar da amostra por intermédio da análise do espectro dos raios X característicos da XRF.

Oliveira (2012) observa que a correta preparação de amostras e a calibração adequada do equipamento são necessárias para se evitar desvios na quantificação dos elementos de uma amostra. E também alerta acerca das interferências devido à presença de outros elementos químicos na amostra, os quais ao interagir entre si promovem efeitos de absorção e efeitos de intensificação de fluorescência, chamados de efeitos da matriz.

Figura 05 – Representação esquemática da espectroscopia de raios X.



(Fonte: SERPA, 2007).

Pandolfo (2006), esclarece que os efeitos de absorção são causados pela absorção dos raios X que irradiam a amostra e pela absorção dos raios X fluorescentes pela amostra, enquanto os efeitos de intensificação são observados quando um elemento pode ser excitado pelos raios X fluorescentes de outros elementos coexistentes na amostra. Esse mesmo autor salienta que a intensidade de fluorescência total é a soma da fluorescência dos átomos excitados pelos raios X que irradiam a amostra e a fluorescência dos átomos excitados pelos raios X provenientes de átomos vizinhos. E diz que, devido a efeitos de absorção e intensificação, a concentração dos elementos é diretamente proporcional às

intensidades dos raios X fluorescentes e que, assim, é necessário fazer a correção dos efeitos de matriz ao se fazer os cálculos de concentração.

Espinoza-Quiñones (2007), cita outra possível interferência devido aos raios X característicos interagirem com os elétrons mais externos do próprio átomo e, desse modo, em vez de serem emitidos raios X característicos, são emitidos elétrons, denominados elétrons Auger, de energias também características. E, de acordo com Leitão (2009), uma importante consequência na emissão de elétrons Auger é o fato de que o número de raios X característicos produzidos é menor do que o esperado, sendo esse efeito Auger mais comum em elementos com baixo número atômico porque os elétrons estão mais fracamente presos e os fótons característicos são mais facilmente absorvidos.

III.4.2. Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF) para análise elementar

A espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), segundo Hoogerstraete *et al.* (2014), é uma técnica analítica de análise simultânea multielementar, podendo detectar diversos elementos da tabela periódica, exceto os mais leves, por serem menos sensíveis aos raios X primários, afirmação reforçada por Cherkashina *et al.* (2014), os quais mencionam que a técnica pode ser utilizada para a análise abrangendo elementos geológicos e ambientais, como rochas, minerais e água, permitindo um preparo mínimo de amostra.

Em seus estudos, Sampaio (2007) faz um retrospecto desde as primeiras pesquisas exploratórias em amostras de origem ambiental com emprego dos raios X, iniciadas a partir do desenvolvimento da técnica em 1922, evidenciando sua importância nas determinações de metais em amostras de diferentes origens.

Por exemplo, Oliveira (2012) empregou a técnica espectrométrica de TXRF para verificar se há influência de nutrientes, como o fósforo, na determinação da concentração de elementos metálicos sobre a adsorção do chumbo pela macrófita *E. crassipes* e se a presença de chumbo na solução de cultivo interfere na adsorção de nutrientes como o fósforo e o potássio.

Segundo Wang *et al.* (2016), a técnica é muito utilizada para a análise de metais, sendo uma das mais sensíveis para a quantificação destes elementos. Já

Espinoza-Quiñones *et al.* (2005) mencionam que essa técnica tem se mostrado efetiva para análises elementares de amostras de água.

Szoboszlai *et al.* (2009) também observam que a técnica foi desenvolvida principalmente para amostras líquidas, sendo possível também analisar amostras sólidas, desde que estas sejam precedidas por digestão química em meio ácido.

Em seu estudo, Pauli (2014) fez uma avaliação da qualidade da água subterrânea utilizada para consumo humano na região rural do município de Toledo-PR, Brasil, utilizando-se dessa mesma técnica, constatando que a determinação de muitos analitos de natureza metálica requer a utilização de técnicas suficientemente sensíveis e, neste caso, a fluorescência de raios X mostrou-se eficaz para a detecção desses analitos, com precisão e acurácia nos níveis de partes por bilhão (ppb).

A técnica de TXRF consiste na emissão da radiação incidente a ângulos muito rasos sobre a superfície refletora para que se obtenha reflexão total e, para que haja a menor interação possível entre a radiação incidente e o material refletor, busca-se um ângulo de incidência em que todo feixe incidente seja refletido, diminuindo o espalhamento e a fluorescência dos elementos do material refletor (BELMONTE, 2005).

Segundo Pauli (2014), essa técnica não destrutiva permite utilizar pouca quantidade de amostra, observando-se baixos limites de detecção, com possibilidade de detecção simultânea e multielementar, podendo-se detectar vários elementos da tabela periódica, com baixo custo operacional.

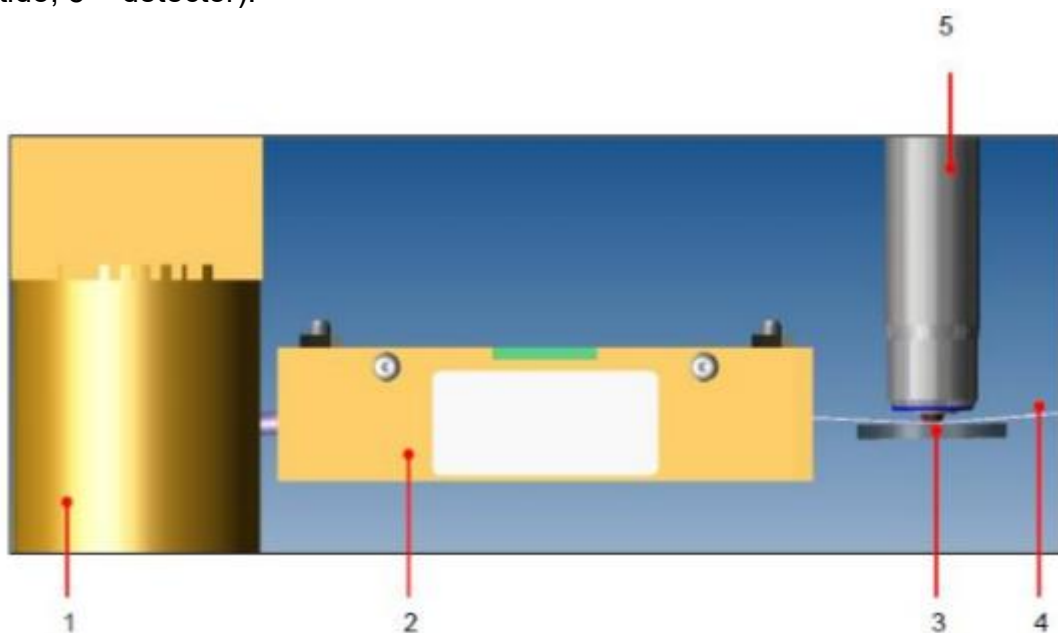
Ficaris (2004) descreve que ao passar por um meio, um feixe de energia ao atingir uma superfície plana de um determinado material, pode originar os fenômenos de reflexão ou refração, e a ocorrência de um ou outro dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação.

Os raios X podem ser produzidos por várias fontes, que podem ser tubos de raios X ou gama, que são emitidos por fontes radioativas e radiação sincrotron (SILVA, 2012).

Conforme Klockenkämper e Von Bohlen (2001), o feixe primário oriundo dos tubos de raios X é reduzido a uma estreita faixa de energia por um monocromador multicamada e atinge a superfície refletora sob um ângulo muito pequeno, sendo totalmente refletido, e quanto menor a densidade do material refletor, menor será a

penetração da radiação no meio e mais refletido é então o feixe primário e, a amostra a ser analisada deve ser colocada sobre a referida superfície refletora em pequena quantidade, para que a reflexão total não seja restrita e o detector não seja bloqueado, conforme o arranjo experimental da técnica ilustrado na Figura 06.

Figura 06 – Ilustração esquemática do arranjo experimental da técnica TXRF (1 - tubo de raios X, 2 - monocromador, 3 - disco com a amostra, 4 - feixe de excitação refletido, 5 – detector).



(Fonte: BRUKER, 2011).

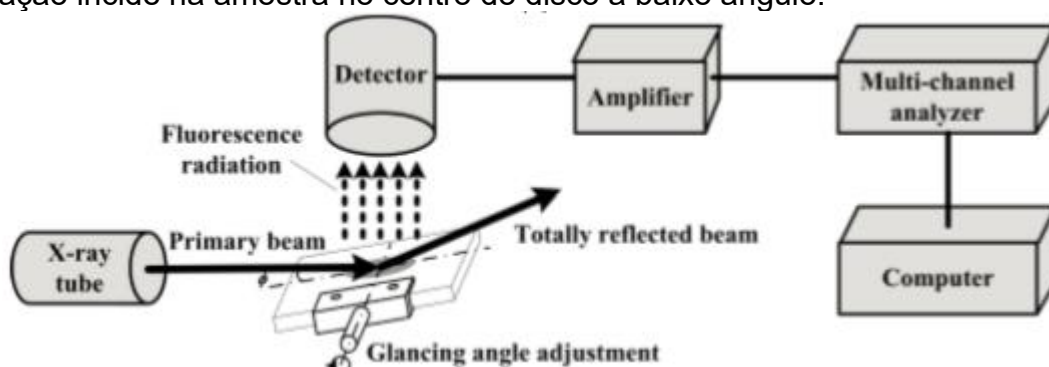
Bohlen (2009) observa que, por se tratar de uma das partes mais importantes da instrumentação da TXRF, o suporte da amostra apresenta ainda mais uma função básica, a de atuar como um refletivo, mencionando ainda que na TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência quanto na emergência e, dessa forma, há grande probabilidade de excitação dos átomos que compõem a amostra. E, segundo Pauli *et al.* (2004), os suportes devem ser livres de impurezas, quimicamente inertes, não devem produzir pico fluorescente na região do espectro considerado e devem refletir totalmente os raios incidentes.

A técnica de TXRF, conforme Szoboszlai *et al.* (2009), apresenta muitas vantagens, dentre elas o fato de possuir excelentes níveis de detecção, permitindo a detecção da maioria dos elementos da tabela periódica, além de praticamente eliminar os efeitos da matriz. Esses autores mencionam também que a eliminação

dos efeitos de geometria e da variação da intensidade do feixe de raios X é possível pelo emprego de um elemento como padrão interno para análise quantitativa e que o padrão interno não deve estar inicialmente presente na amostra, para isso utilizando-se elementos raros, como o ítrio, ou gálio em ácido e germânio em soluções básicas.

A Figura 07 ilustra o arranjo esquemático de funcionamento do aparelho de TXRF.

Figura 07 – Arranjo esquemático de funcionamento do aparelho de TXRF, em que a radiação incide na amostra no centro do disco a baixo ângulo.



(Fonte: MA *et al.*, 2015).

No estudo de amostras pela técnica de fluorescência de raios X por reflexão total, segundo Meirer *et al.* (2010), não se observa o efeito de absorção e reforço devido à pequena espessura das amostras e à alta energia dos raios X utilizados na excitação, não sendo necessária a correção para o efeito matriz.

Sobre o limite de detecção da técnica, Espinoza-Quiñones (2007) mencionam que em um espectro de pulsos de raios X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõem a amostra.

Segundo Meirer *et al.* (2010), essa linha decorre principalmente das interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector e, também, das próprias radiações características emitidas pelos elementos, definindo-se este contínuo como background e, assim, em cada pico no espectro de pulsos há uma área devido em parte à intensidade dos raios X característicos (denominada intensidade líquida) de um elemento *i* e o *background* (BG) naquela região *i*.

Esse mesmo autor ainda observa que o limite de detecção (LD) representa a menor quantidade (concentração, massa, volume etc.) que pode ser discriminada

estatisticamente em relação ao *background* de uma medida e que o limite de detecção LD_i para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do BG_i sob o pico desse elemento, como mostrado na Equação 01.

$$LD = 3 \frac{\sqrt{I_i(BG)}}{t} \cdot \frac{C_{Ga}}{I_{Ga} S_{Ri}} \quad (\text{Equação 01})$$

Em que:

LD = Limite de Detecção;

I_i(BG) = intensidade do background;

t = tempo de medida;

C_{Ga} = concentração do padrão interno;

I_{Ga} = intensidade da radiação fluorescente do padrão interno;

S_{Ri} = sensibilidade relativa para o elemento i em relação ao padrão interno.

Bohlen (2009) menciona que, para elementos que apresentam número atômico menor que 13, o limite de detecção (LD) é afetado pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações, como o baixo valor para o efeito fotoelétrico, a absorção dos raios X característicos pela janela de Berílio (Be) e o ar contido entre a amostra e o detector.

III.4.3. Aplicação da técnica

Espinoza-Quiñones *et al.* (2009) monitoraram os níveis de elementos-traço na água do rio Toledo, empregando a técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (SR-TXRF), e estabeleceram uma forte correlação com parâmetros físico-químicos da água entre sítios de amostragens do rio, sugerindo que poluentes orgânicos tiveram influência direta no decréscimo da qualidade da água.

Também utilizando a mesma técnica em seus estudos, Lattuada *et al.* (2009) determinaram as concentrações de metais presentes na água do rio Mãe Luzia, impactado pela mineração de carvão na região de Criciúma-SC, no sul do Brasil, evidenciando a influência da atividade extrativista nos receptores aquáticos e a clara relação entre os metais presentes no curso d'água e a ecotoxicidade nesse sistema.

Ainda, Espinoza-Quiñones *et al.* (2010) analisaram elementos inorgânicos nos músculos, fígado e gônadas de sete espécies de peixes do rio São Francisco, localizado no estado do Paraná, usando SR-TXRF, e os resultados relativos às concentrações dos elementos também permitiram concluir que o método pode ser aplicado com sucesso para fins de determinação de vários elementos de amostras de peixe, ilustrando desta maneira a versatilidade da técnica.

Tavares *et al.* (2011) também avaliaram elementos-traço por SR-TXRF durante a etapa de purificação de água em uma planta de produção de água deionizada, verificando que a técnica tem a vantagem de ser de baixo custo, multielementar e de detecção simultânea e a água assim obtida é eficaz para uso em todas as etapas analíticas para avaliação de diversos metais em solos, plantas e amostras de animais.

Dullius (2018), em seu estudo, monitorou e avaliou a qualidade de águas superficiais e minas d'água em zonas de risco de poluição no entorno do aterro sanitário do município de Cascavel – PR, Brasil, utilizando a técnica, tendo verificado que os elementos químicos que apresentaram caráter cumulativo nas águas superficiais e minas d'água foram o Cl, Ca, Ti, Mn, Ni, Cu e o Ba.

A técnica empregada é descrita ainda por Ramos (2016), que a considera importante para rastreamento e análise de elementos-traço, e que menciona, também, as vantagens de seu uso para determinações de metais na indústria de semicondutores, nas análises ambientais, biológicas, industriais e de alimentos.

Assim, considerando a eficaz aplicabilidade da técnica na análise de água, propôs-se realizar o monitoramento *in situ* da água no entorno dos tanques-rede da mesma propriedade comercial anteriormente citada, de criação de tilápias do Nilo, localizada no baixo rio Iguaçu, e a determinação de elementos-traço empregando-se a técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (SR-TXRF) para avaliação da qualidade da água e sua influência na produção de pescado nessa localidade.

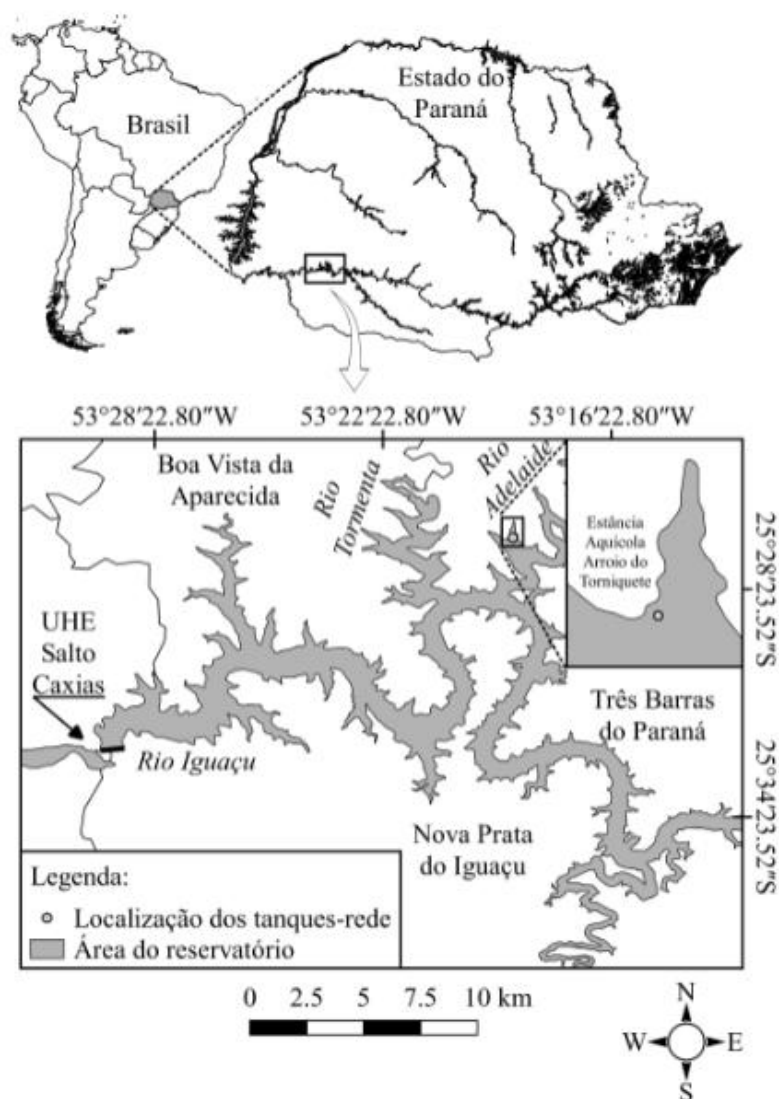
IV. Materiais e Métodos

IV.1. Caracterização do local de estudo

A propriedade comercial de criação de tilápias do Nilo é localizada no baixo rio Iguaçu, Reservatório da Usina Hidrelétrica Governador José Richa (Salto Caxias),

na Estância Aquícola Arroio do Torniquete – Linha Vargem Bonita, município de Três Barras do Paraná – PR (Coordenadas: 25°27'4.75"S 53°19'2.80"O) (Figuras 08 e 09).

Figura 08 – Localização da propriedade no reservatório da Usina Hidrelétrica Governador José Richa (Salto Caxias).



Fonte: Elaborado a partir de dados do World Wide Fund for Nature (WWF), disponíveis em: <<https://www.worldwildlife.org/pages/hydrosheds>>.

Nesse local, a propriedade citada dispõe de 450 tanques-rede ancorados no local de maior profundidade (40,0 m), distantes 8,0 m entre si e dispostos transversalmente ao fluxo de água do reservatório, mantidos imediatamente abaixo do limite da superfície da água do reservatório, com uma produção média de 480 T/ano.

Figura 09 – Detalhamento da localização dos tanques-rede da propriedade no reservatório da Usina Hidrelétrica Governador José Richa (Salto Caxias, 25°27'4.75"S 53°19'2.80"O).



(Fonte: Deparis, 2016).

Os tanques-rede são construídos com malha $\frac{3}{4}$ de arame galvanizado e revestidos de PVC.

Cada um tanque possui as dimensões de 2,0 x 2,0 x 1,7 m de comprimento, largura e altura, respectivamente, e volume total de 6,0 m³, coberto com o mesmo material para evitar a fuga dos peixes e ação de predadores.

As Figuras 10 e 11 ilustram detalhes dos tanques no local.

IV.2. Amostragens

As amostragens de água para análises foram realizadas mensalmente, no período de maio/2016 a abril/2017, abrangendo todas as estações do período, bem como a dinâmica de composição química presente na água e as diferentes concentrações de seus elementos químicos.

Figura 10 –Detalhamento dos tanques-rede no local do estudo.



(Fonte: o autor).

Figura 11 – Outra imagem dos tanques-rede no local do estudo.

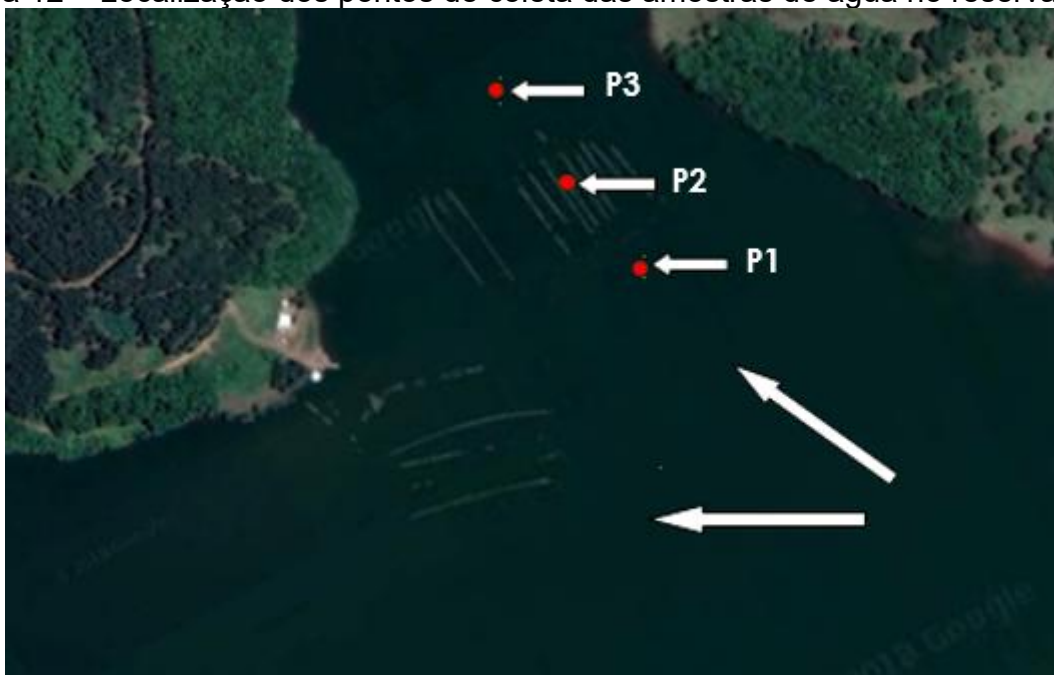


(Fonte: o autor).

Foram considerados 03 pontos de amostragens, o primeiro localizado cerca de 100m antes dos tanques-rede (Ponto 1), o segundo em meio aos tanques-rede (Ponto 2) e o terceiro cerca de 100m após os tanques-rede (Ponto 3), considerando-se o fluxo das águas nesse sentido, conforme a figura 12.

Para o ponto 1, foram determinados mensalmente os parâmetros físico-químicos de qualidade da água e, para as análises por SR-TXRF foram realizadas coletas de amostras de água em triplicata para cada um dos 03 pontos de amostragens (Pontos 1, 2 e 3).

Figura 12 – Localização dos pontos de coleta das amostras de água no reservatório.



(Recorte da foto dos tanques-rede no reservatório. Setas menores=locais das coletas de água, setas maiores=sentido do fluxo da água).

IV.3. Monitoramento de parâmetros físico-químicos de qualidade da água

Para a caracterização da qualidade da água do reservatório, as determinações de temperatura da água, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e pH foram obtidas utilizando-se um equipamento Multiparâmetro Profissional Plus YSI, modelo Pro.

As medidas de turbidez foram obtidas utilizando-se turbidímetro Instruterm TD-300, com faixa de trabalho de 0 a 1000 NTU e para avaliação da transparência da água foi utilizado disco de Secchi.

Índices de precipitação pluviométrica na região do local de estudo foram levantados junto ao SIMEPAR - Sistema Meteorológico do Paraná, relativos ao período de maio/2016 a abril/2017, constando a data 08/2018 de geração dos dados pelo órgão mencionado.

IV.4. Análises de metais por TXRF

As amostras de água foram recolhidas em recipientes plásticos, previamente lavados com solução de ácido nítrico a 10% e água destilada e deionizada (V/V), e mantidas sob refrigeração.

Posteriormente, em laboratório, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo Quanta, JP42, faixa azul, $\varnothing$ 11cm, poros 8 μ - J PROLAB, para eliminar material em suspensão, e transferidas para tubos plásticos e levadas para análise pela técnica de SR-TXRF.

As concentrações dos elementos-traço das amostras foram determinadas utilizando-se a técnica TXRF no espectrômetro S2 *Picofox*® (*Bruker*), com excitação por tudo de raios X de Mo-K e operado com voltagem de 50kV e corrente de 700 μ A, instalado na Central Analítica Multiusuário da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), campus de Toledo.

Utilizaram-se nas análises das amostras de água o padrão de calibração de Gálio, graxa de silicone *Dow Corning*® e discos de quartzo.

As amostras foram preparadas em microtubos do tipo Eppendorf com capacidade de 2 mL, em que foram adicionados 990 μ L da amostra e 10 μ L da solução do padrão interno Gálio, perfazendo uma concentração de 10 ppm do padrão.

Foram utilizadas micropipetas aferidas com o uso de uma balança analítica. Foram pipetados 5 μ L de silicone (para fixar a amostra) e 5 μ L da amostra preparada sobre o centro de discos de quartzo de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, previamente limpos, conforme procedimento descrito por Espinoza-Quiñones *et al.* (2015).

Para a limpeza dos discos foi utilizado álcool isopropílico e os discos foram colocados em um suporte adequado e mantidos em solução de RBS 5%, sob aquecimento (80° C) por trinta minutos.

Em seguida, os discos foram enxaguados com água ultrapura Milli-Q e colocados em solução de ácido nítrico 10% sob aquecimento por duas horas. Posteriormente, foram enxaguados com água ultrapura Milli-Q e deixados em água ultrapura sob aquecimento por mais trinta minutos. Então, os discos foram enxaguados individualmente com água ultrapura e colocados para secar em capela de fluxo laminar à temperatura ambiente.

V. Resultados e Discussão

V.1. Dados de qualidade da água do reservatório

Para caracterização da qualidade da água do reservatório foram realizadas medidas de temperatura da água, oxigênio dissolvido (OD), unidades de pH, condutividade elétrica (CE), índices de transparência e índices de turbidez da água. Concomitantemente, a fim de verificar possível influência de chuvas sobre essas medidas, foram também relacionados os índices pluviométricos registrados na região no período de estudo.

Os valores de temperatura e OD foram medidos semanalmente. Para os demais parâmetros foi realizada uma medida mensal. Todas as medidas foram realizadas no ponto 1 do reservatório, de forma que fosse possível averiguar a qualidade da água imediatamente antes dos tanque-redes.

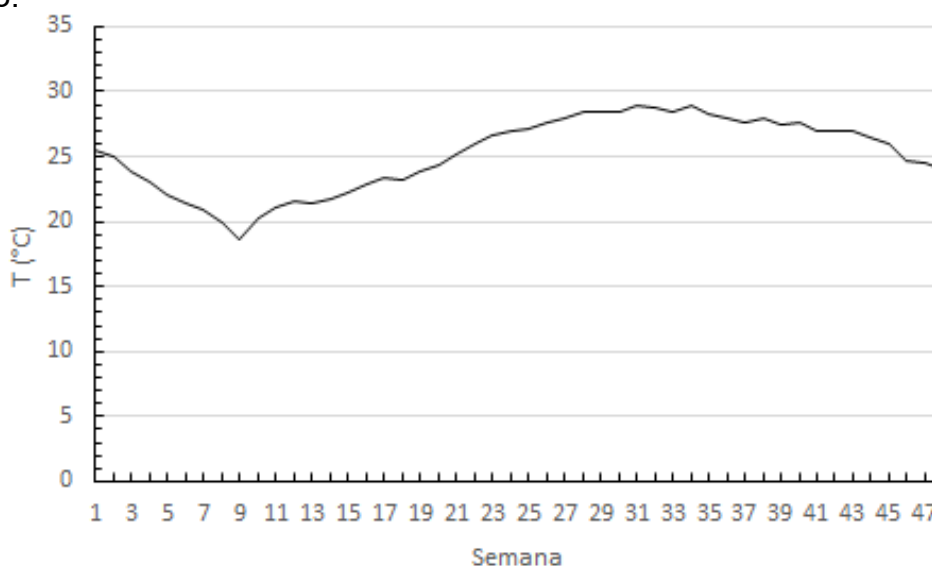
V.1.1 Dados físico-químicos medidos no local de estudo

Em relação à temperatura da água (Tabela 01), a partir dos valores verificou-se a temperatura média de $25,1 \pm 2,9^\circ\text{C}$ para todo o período do estudo. O gráfico de temperaturas da água do reservatório está ilustrado na Figura 13.

Tabela 01 - Valores de temperatura registrados no período do estudo.

2016						2017		
Mês	Semana	T(°C)	Mês	Semana	T(°C)	Mês	Semana	T(°C)
maio	1	25,5	set.	17	23,3	jan.	33	28,4
	2	25,0		18	23,2		34	29,0
	3	23,8		19	23,9		35	28,3
	4	23,0		20	24,4		36	28
jun.	5	22,0	out.	11	25,1	fev.	37	27,6
	6	21,4		22	25,9		38	27,9
	7	20,9		23	26,7		39	27,5
	8	20,0		24	27,0		40	27,6
jul.	9	18,6	nov.	25	27,1	mar.	41	27,0
	10	20,2		26	27,6		42	27,0
	11	21,1		27	28,0		43	27,0
	12	21,5		28	28,5		44	26,4
ago.	13	21,4	dez.	29	28,4	abr.	45	25,9
	14	21,8		30	28,5		46	24,7
	15	22,3		31	29,0		47	24,5
	16	22,8		32	28,7		48	24,0

Figura 13 – Variação de temperatura da água do reservatório registrada no período do estudo.



De acordo com Esteves (1998), a temperatura é um dos principais limitantes dos vários processos biológicos, envolvendo desde a velocidade de simples reações químicas até a distribuição ecológica das espécies animais.

Em relação a esse parâmetro, a bacia do rio Iguaçu, segundo Maack (1981) apud Baumgartner *et al.* (2012), caracteriza-se pelo clima subtropical úmido, mesotérmico, registrando-se verão quente e ausência de estação seca no inverno, verificando-se regimes térmicos distintos.

Os valores de temperatura da água registrados apresentaram variação ao longo do período do estudo, com a média mensal mínima 20,4°C no mês de julho/2016 e máxima de 28,7°C no mês de dezembro/2017, não se relacionando a qualquer atividade antrópica no reservatório.

Em seu estudo, Leonardo *et al.* (2011) constataram em seu estudo sobre qualidade da água de reservatório utilizado para criação de tilápias em tanques-rede que, mesmo ocorrendo variação de temperatura ao longo de oito meses de trabalho, desde mínima abaixo de 20°C até a máxima de 32°C, os peixes criados em tanques-rede apresentaram bom potencial de crescimento quando a temperatura da água permitiu-lhes explorar ao máximo todas as condições propícias para bom desenvolvimento animal, como água de boa qualidade e na temperatura de conforto, alimento de boa qualidade e quantidade certa, e densidade populacional correta, mas observando que, quando a temperatura da água manteve-se abaixo de 20°C,

os peixes passaram a assimilar somente a energia exigida para manter as atividades mínimas para sobrevivência e não para crescimento. Sob esse aspecto, observa-se que a água do reservatório se apresenta adequada para a criação de peixe estabelecida no local deste estudo.

No que se refere ao teor de oxigênio dissolvido (OD), os valores observados estão apresentados nas Tabelas 02.

Tabela 02 - Valores de oxigênio dissolvido registrados no período de estudo.

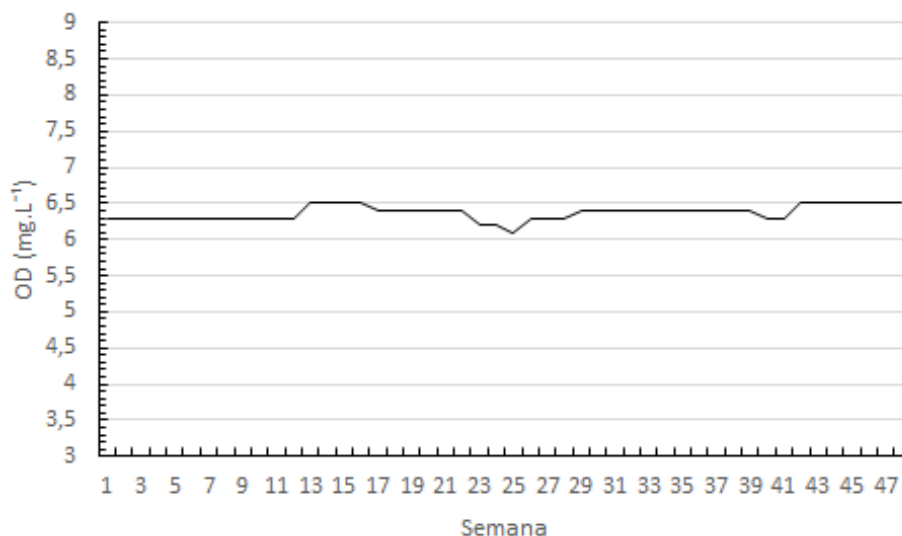
2016						2017		
Mês	Semana	mg.L ⁻¹	Mês	Semana	mg.L ⁻¹	Mês	Semana	mg.L ⁻¹
maio	1	6,3	set.	17	6,4	maio	33	6,4
	2	6,3		18	6,4		34	6,4
	3	6,3		19	6,4		35	6,4
	4	6,3		20	6,4		36	6,4
jun.	5	6,3	out.	11	6,4	jun.	37	6,4
	6	6,3		22	6,4		38	6,4
	7	6,3		23	6,2		39	6,4
	8	6,3		24	6,2		40	6,3
jul.	9	6,3	nov.	25	6,1	jul.	41	6,3
	10	6,3		26	6,3		42	6,5
	11	6,3		27	6,3		43	6,5
	12	6,3		28	6,3		44	6,5
ago.	13	6,5	dez.	29	6,4	ago.	45	6,5
	14	6,5		30	6,4		46	6,5
	15	6,5		31	6,4		47	6,5
	16	6,5		32	6,4		48	6,5

Também os valores de OD foram medidos semanalmente no ponto 01, calculando-se o valor médio de OD de $6,4 \pm 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para o período do estudo. O gráfico dos dados de OD está ilustrado na Figura 14.

Não se verificou alteração significativa desses valores, constatando-se uma estabilidade das condições de qualidade da água quanto a esse parâmetro.

Conforme Esteves e Furtado (2011), o oxigênio dissolvido na água em reservatórios tem sua origem em decorrência da interação da água com o ar atmosférico, bem como da fotossíntese realizada pelo fitoplâncton presente no meio. Pereira (2004) complementa que o oxigênio dissolvido é um dos principais parâmetros para controle dos níveis de poluição das águas, sendo fundamental para manter e verificar as condições aeróbicas num curso d'água que recebe material poluidor.

Figura 14 - Gráfico dos valores médios mensais de oxigênio dissolvido no período do estudo.



Segundo Kubitza (2007), o oxigênio dissolvido é a principal variável limnológica para o crescimento e desempenho dos peixes em criação intensiva e, no caso da espécie criada no local, deve ter sua concentração superior a 3,0mg.L⁻¹.

Quanto à precipitação pluviométrica na região, os dados estão assinalados na Tabela 03.

Tabela 03 – Dados de precipitação pluviométrica - Estação: Salto Caxias, Código ANA: 25315329, região do Município: Capitão Leônidas Marques.

Data (mês/ano)	Precipitação total (mm)		Média
	Medida 1	Medida 2	
05/2016	169,4	147,2	158,3
06/2016	54,8	52,2	54,5
07/2016	78,0	85,6	81,8
08/2016	188,0	166,4	177,2
09/2016	26,2	2,6	14,4
10/2016	197,6	230,0	213,8
11/2016	115,2	128,8	122,0
12/2016	265,8	267,8	266,8
01/2017	92,2	99,8	96,0
02/2017	159,0	131,4	145,2
03/2017	70,8	72,0	71,4
04/2017	168,6	214,4	191,5

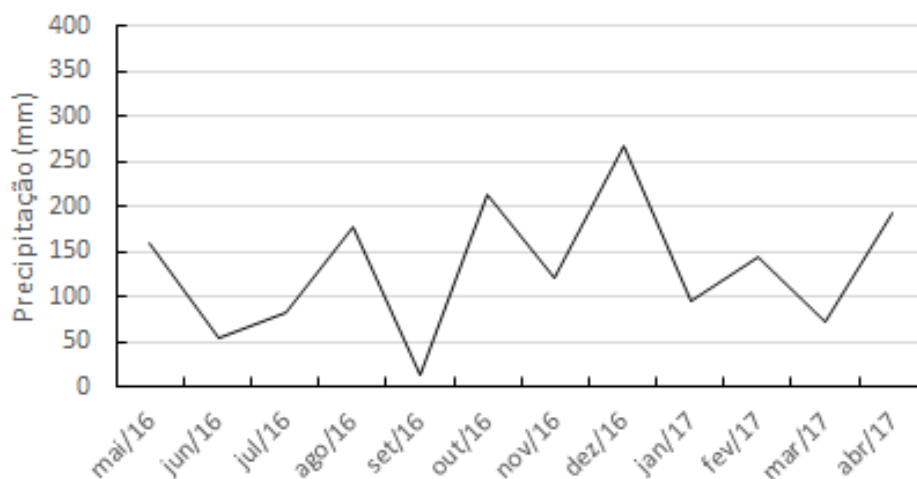
(Fonte: SIMEPAR – Sistema Meteorológico do Paraná, 2018 - Data de geração: 8/2018).

A partir dos dados levantados, verificou-se a variação dos índices para os meses em todo o período de estudo, observando-se registros de chuvas de elevada intensidade na região em que se localiza a propriedade no reservatório.

Esses índices permitem inferir que, dadas as dimensões do reservatório, torna-se evidente uma elevada capacidade de diluição de substâncias e particulados diversos em suas águas.

A Figura 15 ilustra o gráfico com as médias dos índices de precipitações pluviométricas ocorridas na região do local e período de estudo.

Figura 15 – Médias dos índices de precipitações pluviométricas ocorridas na região do local de estudo.



(Gráfico elaborado a partir dos dados do SIMEPAR).

Com relação aos valores médios para pH e condutividade elétrica (CE) verificados no período de estudo para as amostragens de água do ponto 01, os dados observados estão registrados na Tabela 04, registrando-se o valor médio para pH de $6,8 \pm 0,2$ e para CE de $46,6 \pm 5,5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

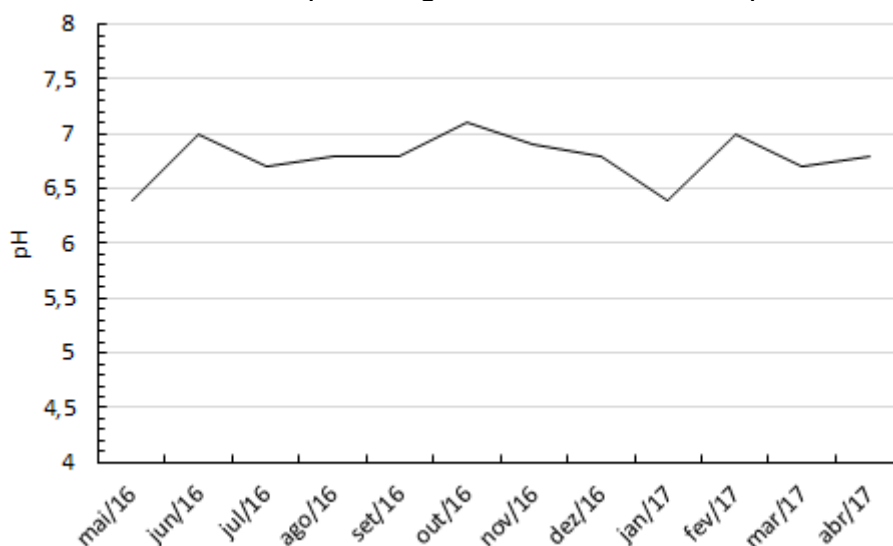
As Figuras 16 e 17 ilustram os gráficos dos valores de pH e condutividade elétrica da água do reservatório verificados no local de estudo.

Quanto ao pH da água, Leonardo *et al.* (2011) citam alguns autores para os quais esse parâmetro está relacionado diretamente com processos de dissolução, precipitação, oxidação, redução de várias substâncias e ao metabolismo dos organismos aquáticos.

Tabela 04 – Valores mensais de pH e condutividade elétrica da água do reservatório verificados no período de estudo.

Data (mês/ano)	pH	CE $\mu\text{S.cm}^{-1}$
05/2016	6,4	44,6
06/2016	7,0	59,6
07/2016	6,7	50,8
08/2016	6,8	45,3
09/2016	6,8	51,2
10/2016	7,1	41,1
11/2016	6,9	45,2
12/2016	6,8	39,2
01/2017	6,4	44
02/2017	7,0	43,2
03/2017	6,7	49,9
04/2017	6,8	45,5

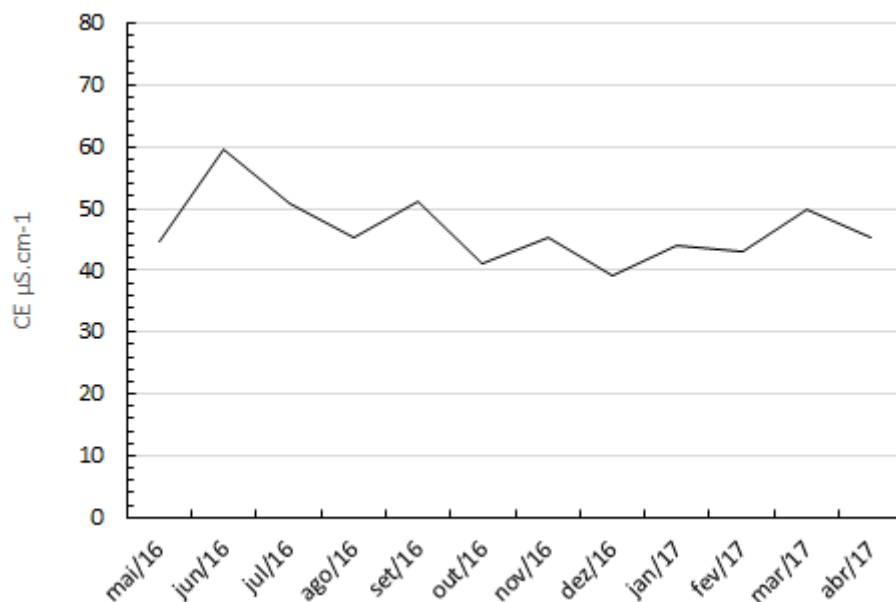
Figura 16 - Valores mensais de pH da água do reservatório do período de estudo.



Os valores médios obtidos para o potencial hidrogeniônico oscilaram entre 6,6 e 7,1. A literatura registra que a faixa de pH desejada para um cultivo de peixes deve estar entre 6,5 e 9,0 (BOYD, 1997; ARANA, 2007), e o ideal para o cultivo de tilápias deve ser mantido na faixa de 6,0 a 8,5 (KUBITZA, 2000).

Dessa forma, o pH da água no local de instalação dos tanques apresentou valores dentro da faixa considerada ideal para o desenvolvimento dos peixes.

Figura 17 – Dados de condutividade elétrica da água do reservatório no período de estudo.



Os valores medidos de condutividade apresentaram-se baixos e não evidenciaram alterações significativas no período.

Em relação à condutividade elétrica em água, Piñeiro Di Blasi *et al.* (2013) salientam sua importância para controlar e determinar o estado e a qualidade de água e Tundisi e Matsumura-Tundisi (2008) fazem referência à existência de uma correlação estatística entre a condutividade da água e a concentração de diversos elementos e íons.

De acordo com Esteves, Petrucio e Barros (2011), as características geoquímicas de regiões tropicais e suas condições climáticas, envolvendo a periodicidade de precipitações, estão relacionadas com a condutividade elétrica das águas. E Frančišković-Bilinski *et al.* (2013) mencionam que, para rios de mesma nascente e diferentes drenagens, observam-se também diferenças nos valores de condutividade elétrica.

Piratoba *et al.* (2010) reafirmam observação de Von Sperling (2007) de que, embora não exista um padrão de condutividade na legislação, as águas doces naturais apresentam teores de condutividade entre 10 e 100μS.cm⁻¹, e esses valores podem chegar até 1000μS.cm⁻¹ em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou

industriais. E, também, segundo CETESB (2010), a condutividade elétrica pode representar uma medida indireta do efeito antrópico, já que depende das concentrações iônicas e da temperatura, indicando a quantidade de sais existentes na água e que valores de condutividade elétrica acima de $100\mu\text{S.cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados.

Assim, pode-se afirmar que não houve ocorrência de uma fonte de contaminação no corpo hídrico natural ou derivada de ação antrópica no reservatório, no que se refere à condutividade elétrica da água.

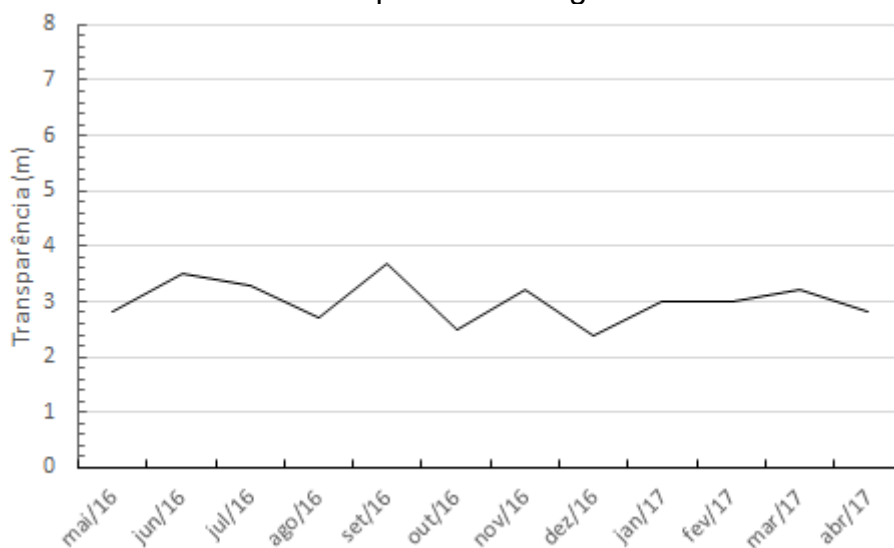
Quanto à transparência e turbidez da água do reservatório, os dados mensais observados estão assinalados na Tabela 05 e ilustrados nas Figuras 18 e 19.

Tabela 05 – Valores mensais de transparência e de turbidez da água do reservatório, verificados no período de estudo.

Data (mês/ano)	Transparência (m)	Turbidez NTU
05/2016	2,8	7
06/2016	3,5	5,4
07/2016	3,3	6
08/2016	2,7	7,6
09/2016	3,7	4,9
10/2016	2,5	8
11/2016	3,2	6,3
12/2016	2,4	8,8
01/2017	3,0	6,1
02/2017	3,0	6,6
03/2017	3,2	5,7
04/2017	2,8	7,8

Para os valores mensais de transparência verificou-se a média de $3,0\pm 0,4$ m e para turbidez de $6,7\pm 1,2$ NTU.

Figura 18 - Valores mensais de transparência da água.

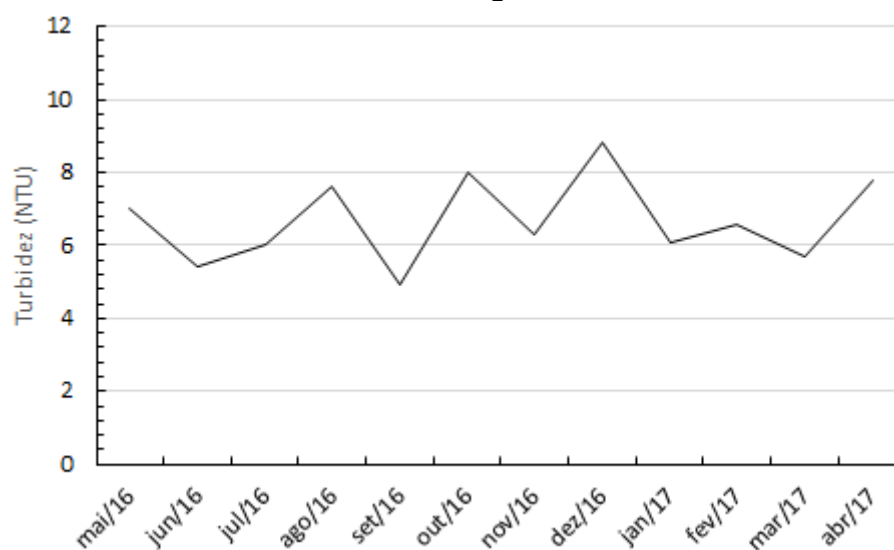


Os maiores níveis de transparência foram observados nos meses de menores índices pluviométricos.

Boyd (1990) salienta que uma transparência da água maior que 200cm permite produtividade acima de 200 kg/m^3 , se entre 80 e 200cm, a produtividade será menor, até o limite de 200 kg/m^3 .

Além disso, no que se refere ao índice de turbidez, os valores verificados no monitoramento caracterizam água límpida e evidenciando pouco material em suspensão, de acordo com Horbe *et al.* (2005).

Figura 19 - Valores mensais de turbidez da água.



Desta forma, o local se apresenta propício à criação intensiva de peixes em tanques-rede, permitindo obter produtividade elevada para a atividade.

V.1.2. Análises para determinação das concentrações de metais na água

Os dados obtidos da análise das amostras de água para os pontos 1, 2 e 3 do reservatório evidenciaram a presença dos micronutrientes zinco (Zn), cobre (Cu) e ferro (Fe) e também a presença de cálcio (Ca) e potássio (K).

Os valores médios de concentração dos metais nos três pontos para cada mês estão apresentados na Tabela 06.

A fim de verificar o efeito das fontes de variação, temporal (meses do ano) e especial (pontos de coleta), sobre as concentrações das variáveis em estudo (Zn, Cu, Fe, Ca, K), realizou-se a análise de variância (ANOVA) desses dados, por meio do software Statistica by StatSoft® Inc. A um nível estatisticamente significativo ($p < 0,05$), os resultados evidenciam que há diferenças apenas para as variações temporais.

Pode-se observar que os dados verificados não evidenciaram variação significativa de concentração entre os três pontos de coleta, conforme ilustrado na Tabela 07, cujos dados estão ilustrados na Figura 20.

Assim, para a realização das demais análises, utilizou-se a média das concentrações, abrangendo os três pontos de amostragem para cada metal, correspondentemente a cada mês de coleta de amostras da água do reservatório, conforme assinalado na Tabela 08. Os valores médios de concentração dos metais calculados estão representados na Figura 21.

Em relação aos metais, para o zinco observa-se relativa estabilidade na sua concentração. O zinco, conforme Pereira (2004), é um micronutriente essencial ao metabolismo celular e apresenta propriedade não-acumulativa, mas que, entretanto, sua ingestão em altas concentrações pode causar mudanças adversas na morfologia e fisiologia dos peixes.

Tabela 06 – Valores médios mensais de cada conjunto de medidas realizadas em triplicata em cada ponto de coleta no reservatório, dos metais presentes na água (mg.L⁻¹).

Mês	Zn			Cu			Fe			Ca			K		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
05/2016	0,034	0,013	0,016	3,076	2,242	0,001	0,306	0,265	0,281	3,076	2,242	2,857	1,535	1,054	1,181
06/2016	0,004	0,001	0,049	2,332	2,490	0,003	0,141	0,514	0,244	2,332	2,490	3,715	1,186	0,684	1,241
07/2016	0,064	0,015	0,067	2,515	1,834	0,005	0,096	0,093	0,047	2,515	1,834	1,772	0,950	0,827	0,988
08/2016	0,020	0,026	0,019	1,564	2,062	0,004	0,476	0,268	0,562	1,564	2,062	3,392	0,606	1,691	1,538
09/2016	0,020	0,025	0,040	1,526	1,407	0,006	0,094	0,322	0,136	1,526	1,407	2,163	1,316	1,385	1,876
10/2016	0,074	0,033	0,051	1,230	0,866	0,011	0,058	0,027	0,021	1,230	0,866	1,223	0,327	0,358	0,357
11/2016	0,024	0,020	0,034	0,772	0,940	0,003	0,062	0,145	0,218	0,772	0,940	0,602	0,373	0,328	0,445
12/2016	0,030	0,045	0,059	3,681	4,279	0,013	0,531	0,266	0,156	3,681	4,279	4,889	2,222	1,630	2,072
01/2017	0,016	0,021	0,026	3,979	3,458	0,003	0,169	0,219	0,430	3,979	3,458	2,937	1,863	2,559	1,345
02/2017	0,026	0,023	0,043	3,264	3,268	0,008	0,125	0,101	0,215	3,264	3,268	3,683	1,269	1,281	1,878
03/2017	0,050	0,075	0,034	5,145	8,380	0,004	0,409	0,315	0,294	5,145	8,380	5,253	2,187	2,085	1,641
04/2017	0,013	0,027	0,103	2,138	2,535	0,008	0,243	0,229	0,174	2,138	2,535	3,488	1,521	1,400	2,093

Tabela 07 - Médias das concentrações dos metais calculadas para cada ponto de amostragem, para todo o período do estudo.

Local de amostragem	Médias das concentrações dos metais para cada ponto de amostragem (mg.L ⁻¹)				
	Zn	Cu	Fe	Ca	K
Ponto 1	0,031 ± 0,021	0,008 ± 0,007	0,226 ± 0,007	2,602 ± 1,277	1,280 ± 0,638
Ponto 2	0,027 ± 0,019	0,006 ± 0,005	0,230 ± 0,130	2,813 ± 2,024	1,273 ± 0,672
Ponto 3	0,045 ± 0,024	0,006 ± 0,004	0,231 ± 0,151	2,998 ± 1,387	1,388 ± 0,581

Figura 20 – Variações de concentrações de metais nos pontos de amostragens da água do reservatório, relativas ao período de estudo.

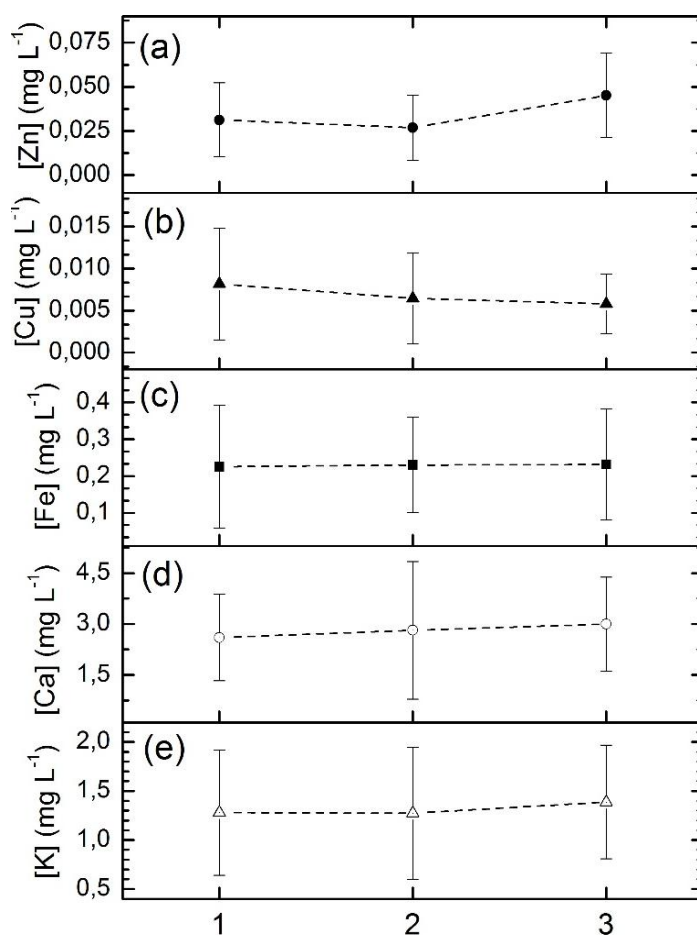


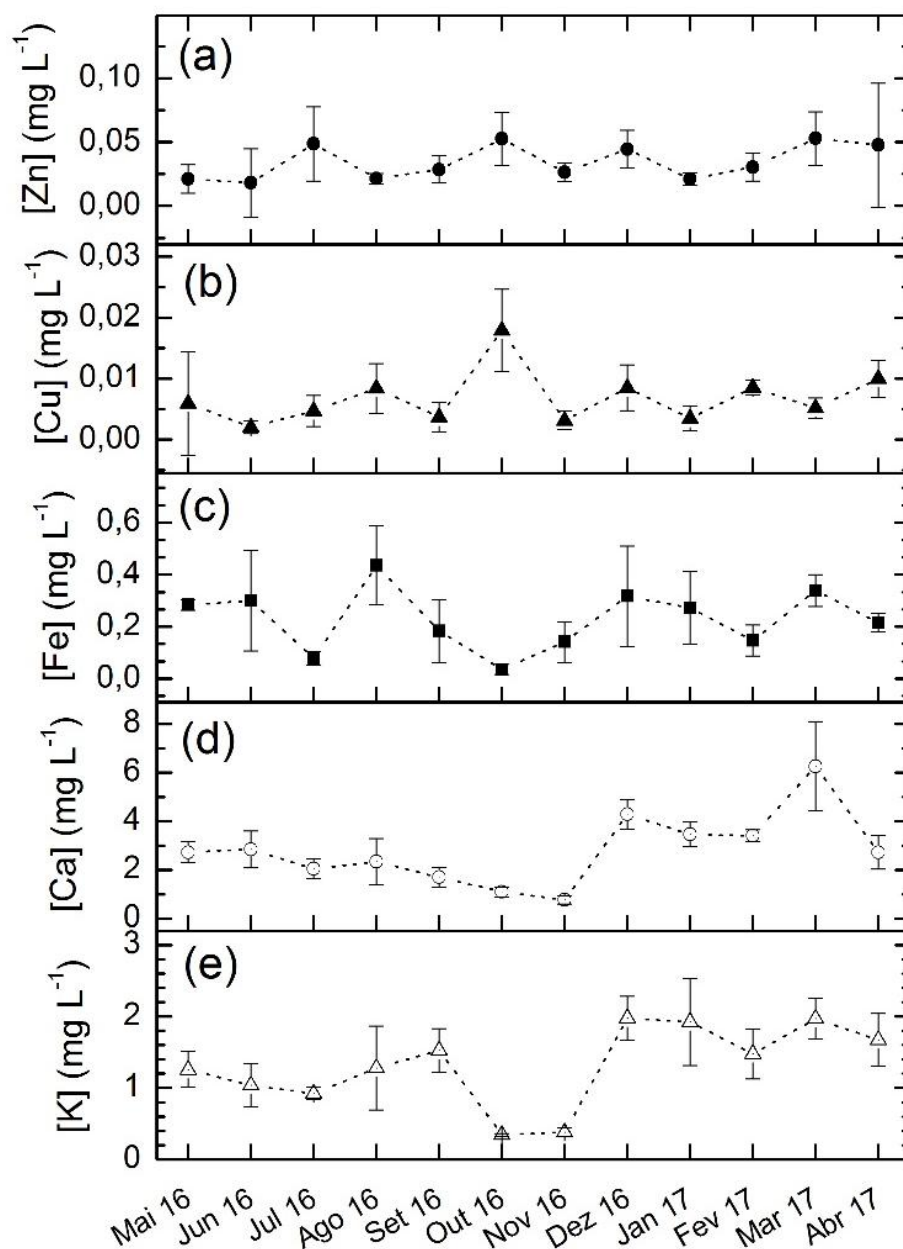
Tabela 08 - Médias mensais das medidas dos três pontos de amostragens (P1, P2 e P3) para cada metal presente na água do reservatório.

Mês	Médias das concentrações dos metais (mg.L ⁻¹)				
	Zn	Cu	Fe	Ca	K
05/2016	0,021 ± 0,011	0,006 ± 0,009	0,284 ± 0,021	2,725 ± 0,432	1,257 ± 0,249
06/2016	0,018 ± 0,027	0,002 ± 0,001	0,300 ± 0,193	2,846 ± 0,757	1,037 ± 0,307
07/2016	0,049 ± 0,029	0,005 ± 0,003	0,078 ± 0,027	2,040 ± 0,412	0,922 ± 0,084
08/2016	0,022 ± 0,004	0,008 ± 0,004	0,436 ± 0,151	2,339 ± 0,945	1,278 ± 0,587
09/2016	0,028 ± 0,011	0,004 ± 0,002	0,184 ± 0,121	1,699 ± 0,406	1,526 ± 0,305
10/2016	0,053 ± 0,021	0,012 ± 0,012	0,035 ± 0,020	1,106 ± 0,208	0,347 ± 0,017
11/2016	0,026 ± 0,007	0,003 ± 0,002	0,142 ± 0,078	0,771 ± 0,169	0,382 ± 0,059
12/2016	0,014 ± 0,175	0,009 ± 0,004	0,317 ± 0,193	6,028 ± 3,078	1,975 ± 0,308
01/2017	0,012 ± 0,173	0,003 ± 0,002	0,273 ± 0,138	5,592 ± 3,732	1,922 ± 0,609
02/2017	0,031 ± 0,011	0,009 ± 0,001	0,147 ± 0,060	3,405 ± 0,241	1,476 ± 0,348
03/2017	0,053 ± 0,021	0,001 ± 0,002	0,339 ± 0,400	6,260 ± 1,837	1,971 ± 0,290
04/2017	0,048 ± 0,048	0,010 ± 0,003	0,215 ± 0,036	2,721 ± 0,694	1,671 ± 0,370

Oliveira *et al.* (2014) ressaltam que o estudo de metais essenciais, como o zinco, é importante, pois participam do metabolismo dos organismos também em processos envolvendo compostos enzimáticos do sistema aceptor/doador de elétrons.

Quanto ao metal cobre, a alteração de concentração para valores maiores foi observada para o mês de outubro/2016 e abril/2017, conforme a Tabela 08. De acordo com Ferrari *et al.* (2004), o cobre é um micronutriente essencial à vida, tendo importante função no metabolismo dos organismos aquáticos, participando de vários processos fisiológicos, contudo, o excesso desse mineral é prejudicial ao organismo, causando intoxicação hepática e impedindo a absorção de outros minerais, com os quais esse metal forma complexos insolúveis.

Figura 21 – Gráfico dos dados de determinação de metais por SR-TXRF.



Ainda, de acordo com a Tabela 08, para o ferro verificou-se o mesmo comportamento de alteração de concentrações para valores maiores no mês de agosto/2016, dezembro/2016 e março/2017.

Conforme Pinheiro *et al.* (2005), o ferro é um micronutriente essencial para a formação das células vermelhas, sendo importante na transferência de CO₂. Mas,

Bury *et al.* observam que o excesso desse metal pode resultar em prejuízo à saúde do peixe, podendo tornar-se tóxico para as células devido à sua capacidade de gerar radicais livres na presença de oxigênio.

Relativamente ao cálcio, notou-se uma variação com elevação da concentração do metal na água a partir do mês de dezembro/2016, com os maiores índices nos meses de dezembro/2016 e março/2017, possivelmente pela intercorrência de chuvas devido conforme os respectivos e elevados índices pluviométricos verificados nesse período, relacionada com atividades na agricultura na região, de possível processo de lixiviação do solo submetido a correção de acidez com emprego de calcário.

Para o potássio, observou-se ligeira queda de concentração do metal nos meses de outubro e novembro/2016, seguindo-se elevação de concentração nos meses subsequentes, mantendo-se estável até o mês de abril/2017. Isso, provavelmente, pode estar relacionado com atividades na agricultura no entorno do reservatório, com o solo submetido a processo de adição de fertilizante, parcialmente lixiviado pela precipitação pluviométrica na região.

Segundo Esteves (2011), o cálcio e o potássio são essenciais na produtividade global dos ecossistemas aquáticos, fazendo parte de importantes processos fisiológicos de suas comunidades. Esse autor salienta ainda que a dinâmica do cálcio influencia a ciclagem de outros elementos químicos, além de outras importantes propriedades, e que o potássio dificilmente atua como fator limitante no meio aquático, cuja principal função é a troca e transporte de outros íons para os meios intra e extracelulares.

Conforme registrado na Resolução n. 357/2005-CONAMA, o limite permitido para o zinco total é de 0,18 mg.L⁻¹, para cobre total dissolvido o limite é de 0,009 mg.L⁻¹ e para o metal ferro dissolvido a concentração máxima permitida é de 0,3 mg.L⁻¹.

Constatou-se, assim, que houve aumento com variação significativa de valores de concentração dos metais cobre e ferro entre os dados obtidos para os três pontos de amostragens de água, em meses caracterizados por período chuvoso no local.

Com relação aos dados obtidos para cálcio e potássio, para estes a Resolução n. 357/2005-CONAMA não traz limite de concentração, considerando-se que não resultam influência negativa quanto à qualidade da água.

Segundo o mapa de localização e da qualidade da água de rios e reservatórios do Estado do Paraná elaborado pelo IPARDES (Figura 03, p. 17), a água do reservatório de Salto Caxias é classificada como de Classe II, pouco degradada, conforme os limites considerados para os parâmetros de qualidade da água na referida resolução, assinalando que esse tipo de água pode ser utilizado para a aquicultura e atividade de pesca, aplicando-se às águas doces as condições e padrões permitidos para águas da classe I.

VI. Conclusão

Na análise dos resultados obtidos verificou-se que os valores médios de temperatura se apresentaram dentro de uma faixa aceitável para a criação de peixe estabelecida no local deste estudo.

Ante os parâmetros analisados, como oxigênio dissolvido, pH e condutividade elétrica da água no reservatório, não se verificou alteração significativa de valores, evidenciando uma estabilidade com relação às condições de qualidade da água, não evidenciando nenhuma possível fonte de contaminação no corpo hídrico, natural ou de origem antrópica, assim como os dados de transparência e turbidez da água evidenciam a possibilidade de se alcançar níveis de produtividade de peixes elevada.

Em relação aos teores do metal zinco, estes apresentaram-se abaixo do limite imposto pela legislação e os teores de cálcio e potássio não evidenciam nenhuma influência negativa quanto à qualidade da água.

Quanto às concentrações verificadas dos metais ferro e cobre, embora amostragens para o ferro e o cobre tenham se apresentado acima do preconizado pela legislação em alguns meses com períodos de tempo chuvosos, excedendo as exigências quanto aos valores padrões de qualidade de água recomendados para corpos de água doce classe II pela Resolução n. 357/2005-CONAMA, como nos demais meses de coleta mantiveram-se abaixo dos limites assinalados na referida resolução, dessa forma pode-se considerar que não se verificou influência da criação de peixes nos tanques-rede que pudesse afetar a integridade ambiental do reservatório.

Assim, no que se refere apenas aos parâmetros descritos e analisados, estes não constituem impedimento para o uso do reservatório para a aquicultura e atividade de pesca, considerando-se as condições e padrões permitidos para águas da classe II, segundo a resolução n. 357/2005-CONAMA.

VII. Referências bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - **ANA**. Disponível em: <<http://pnqa.ana.gov.br/Estrutura/Inicio.aspx>>. Acesso em: 12 ago. 2017.

AGOSTINHO, A. A.; GOMES, L. C. (Ed.). **Reservatório de segredo**: bases ecológicas para o manejo. Maringá: Eduem, 1997. Cap. 1, p. 1-17.

ARANA, L.V. **Aquicultura e desenvolvimento sustentável**: subsídios para a formulação de políticas de desenvolvimento da aquicultura brasileira. Florianópolis: Editora da UFSC, 2007. 310 p.

BAUMGARTNER, G.; PAVANELLI, C. S.; BAUMGARTNER, D.; BIFI, A. G.; DEBONA, T.; FRANA, V. A. **Peixes do baixo rio Iguaçu**. Maringá: EDUEM, 2012. 203 p.

BELMONTE, E. P. **Espectrometria por fluorescência de raios X por reflexão total: Um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Programa de pós-graduação em engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

BOHLEN, A. V. Total reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry - Tools for micro and surface analysis. A review. **Spectrochim. Acta B**; v. 64; p. 821–832; 2009.

BORTOLETO, G. G. **Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de raios X e quimiometria**. Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2007.

BOYD, C. E. **Water quality in ponds for aquaculture**. Auburn: Birmingham, 1990. 482 p.

BOYD, C. E. **Manejo do solo e da qualidade da água em viveiro para aquicultura**. Campinas: Associação Americana de Soja, 1997. 55 p.

BOYD, C.E. & TUCKER, C.S. **Pond aquaculture water quality management**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998. 700 p.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRASIL - Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, n. 053, de 18 de março de 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2018.

BRUKER. **S2 PICOFOX TXRF Spectrometer for element analysis**. User manual. Berlim, 2011.

BURY, N. R.; WALKER, P. A.; GLOVER, C. N. Nutritive metal uptake in teleost fish. **J. Exp. Biol.**, n. 206, p. 11-23, 2003.

CETESB. Variáveis da qualidade de água. Disponível em: Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguassuperficiais/109-variaveis-de-qualidade-das-aguas>>. Acesso em: 02 out. 2018.

CHERKASHINA, T. Y.; PANTEEVA, S. V.; PASHKOVA, G. V. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects. **Spectrochim. Acta B**, v. 99, 2014, p. 59-66. ISSN 0584-8547.

CRIVELENTI, L. Z.; BORIN, S.; PIRTOUSCHEG, A.; NEVES, J. E. G.; ABDÃO, E. M. Desempenho econômico da criação de tilápias do Nilo (*Oreochromis niloticus*) em sistema de produção intensiva. **Vet. Not.**, Uberlândia-MG, v. 12, n. 2, p. 117-122, ago./dez. 2006.

CYRINO, J. E. e CONTE, L. **Tilapicultura em gaiolas**: produção e economia. In: CYRINO, J. E. P. e URBINATI, E. C. (Eds.). **AquaCiência 2004**: Tópicos Especiais em Biologia Aquática e Aquicultura. Jaboticabal: Sociedade Brasileira de Aquicultura e Biologia Aquática, 2006. Cap.12, p.151-171.

DEPARIS, A. **Frequência alimentar na fase de crescimento da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) criadas em tanques-rede**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca. Universidade Estadual do Oeste do Paraná-Unioeste, Campus de Toledo, PR, 2016.

DULLIUS, T. **Avaliação e monitoramento de águas superficiais e minas d'água no entorno do aterro sanitário no município de Cascavel – PR**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná-Unioeste, Campus de Toledo, PR, 2014.

EI-SAYED, A. F. M. **Tilapia Culture**. Massachusetts - EUA: CABI publishing, 2006.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALACIO, S. M.; GALANTE, R. M.; ROSSI, F. L.; ZENATTI, D. C.; PEREIRA, I. R. A.; WELTER, R. A.; ROSSI, N.; OBRGÓN, C. L.; ABREU, J. M. T. Trace element concentration in São Francisco river water using STXRF and PIXE techniques. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, n. 3B, 2005.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; SZYMANSKI, N.; WELTER, R. A.; RIZZUTTO, M. A.; BORBA, C.E.; KROUMOV, A. D. Evaluation of trace elements levels in muscles, liver and gonad of fish species from São Francisco River of the Paraná Brazilian state by using SR-TXRF technique. **Appl. Radiat. Isot.**, n. 68, p. 2202–2207, 2010.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; MÓDENES, A. N.; SZYMANSKI, N.; ZAKARKIM, C. E.; ZENATTI, D. C.; FORNARI, M. M. T.; RIZZUTTO, M. A.; TABACNIKS, M. H. Water quality assessment of Toledo River and determination of metal concentrations by using SR-TXRF technique. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, n. 283, v. 2, p. 465-470, fev. 2010.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; DE PAULI, A. R.; PALÁCIO, S. M. Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226(3), p. 1-12, 2015.

ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência: FINEP, 1998. Disponível em: <https://www.academia.edu/34265690/Fundamentos_de_Limnologia_-_Francisco_de.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

ESTEVEES, F. A. e FURTADO, A. L. S. Oxigênio dissolvido. In: ESTEVEES, F. A. (Coord.). **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

ESTEVEES, F. A.; BARROS, M. P. F.; PETRUCIO, M. M. Principais cátions e ânions. In: ESTEVEES, F. A. (Coord.). **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **The state of world fisheries and aquaculture**. Rome, 2014. 243 p.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **The state of world fisheries and aquaculture**: opportunities and challenges. Rome: FAO, 2016. 243 p.

FAO. ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA ALIMENTACIÓN Y LA AGRICULTURA. **El estado mundial de la pesca y la acuicultura**. Cumplir los objetivos de desarrollo sostenible. Roma, 2018. Licencia: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

FERRARI, J. E. C., BARROS, M. M., PEZZATO, L. E., GONÇALVES, G. S., HISANO, H., KLEEMAN, G. K. Níveis de cobre para a tilápia do Nilo, *Oreochromis niloticus*. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 26, n. 4, p. 429-436, 2004.

FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI, S.; CUCULIĆ, V.; BILINSKI, H.; HÄUSLER, H.; STADLER Ph. Geochemical and stable isotopic variability within two rivers rising under the same mountain, but belonging to two distant watersheds. **Chemie der Erde-Geochemistry**, v. 73, p. 293–308, 2013.

FRITZEN, N. A. **Produção de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) em Tanques-Rede: Avaliação Econômica e Técnica**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca. Universidade Estadual do Oeste do Paraná-Unioeste, Campus de Toledo, PR, 2015.

FICARIS, M. Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF).

Dissertação de Mestrado. Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

HOOGERSTRAETE, T. V.; JAMAR, S.; WELLENS, S.; BINNEMANS, K. Determination of Halide Ions in Solution by Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF). **Anal. Chem.**, v. 86(3), p. 1391–1394, 2014.

HORBE, A. M. C.; GOMES, I. L. F.; MIRANDA, S. F.; SILVA, M. S. R. Contribuição à hidroquímica de drenagens no Município de Manaus – AM. **Acta Amaz.**, v. 35, n. 2, p. 119-124, 2005.

IAP-Instituto Ambiental do Paraná. **Mapa de localização e da qualidade da água de rios e reservatórios do Estado do Paraná**. Elaborado pelo IPARDES. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/iqa_reservatorios_1999_2013.jpg>. Acesso em: 20 set. 2018.

IAP-Instituto Ambiental do Paraná. Monitoramento da qualidade das águas dos rios da Bacia do Alto Iguaçu, na região metropolitana de Curitiba, no período de 2005 a 2009. **Relatório Técnico**. Curitiba: IAP, 2009.

IBGE. **Produção da Pecuária Municipal**. Rio de Janeiro: IBGE, 2016. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2016_v44_br.pdf>. Acesso em: 10 out. 2018.

JÚLIO, J.; H. F., BONECKER; AGOSTINHO, A. A. Reservatório de Segredo e sua inserção na bacia do rio Iguaçu. In: AGOSTINHO, A. A.; GOMES, L. C. (Ed.). **Reservatório de segredo: bases ecológicas para o manejo**. Maringá: Eduem, 1997. Cap. 1, p. 1-17.

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Total-reflection X-ray fluorescence moving towards nanoanalysis: a survey. **Spectrochim. Acta B**, v. 56, p. 2005-2018, 2001.

KUBITZA F. **Tilápia: tecnologia e planejamento na produção comercial**. Jundiaí: Kubitza, 2000.

LATTUADA, R. M.; MENEZES, C. T. B.; PAVEI, P. T.; PERALBA, M. C. R.; DOS SANTOS, J. H. Z. Determination of metals by reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the South of Brazil. **J. Haz. Mat.**, n. 163, p. 531-537, 2009.

LEITÃO, C. C. G.; **Estudo de Doenças Hematológicas usando a Técnica de Fluorescência de Raios X com Radiação Sincrotron**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, Rio de Janeiro, 2009.

LEONARDO, A. F.; CORRÊA, C. F.; BACCARIN, A. E. Qualidade da água de um reservatório submetido à criação de tilápias em tanques-rede, no sul de São Paulo, Brasil. **Bol. Inst. Pesca**, n. 37(4), p. 341-354, 2011.

LISCIO, C.; MAGI, E.; DI CARRO, M.; SUTER, M. J.; VERMEIRSEN, E. L. Combining passive samplers and biomonitors to evaluate endocrine disrupting compounds in a wastewater treatment plant by LC/MS/MS and bioassay analyses. **Environ. Pollut.**, n. 157(10), p. 2716-2721, 2009.

LOV, N. V. Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis: Physical Foundations and Analytical Application (a Review). **Inorg. Materials**, v. 47, p. 1487-1499, 2011.

MA, J., WANG, Y.; YANG, Q.; LI, Y.; SHI, P. Intelligent Simultaneous Quantitative Online Analysis of Environmental Trace Heavy Metals with Total-Reflection X-Ray Fluorescence. **Sensors**, n. 15, p. 10650-10675, 2015. doi:10.3390/s150510650.

MAACK, R. **Geografia física do Estado do Paraná**. Apresentação: Riad Salumuni. Introdução: Aziz Nacib Ab'Sabber. 2. ed. Rio de Janeiro: J. Olympio; Curitiba: Secretaria da Cultura e do Esporte do Estado do Paraná, 1981. 442 p., il.

MAIA, D. J. e BIANCHI, J. C. A. **Química Geral**. Fundamentos. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2007.

MALLASEN, M.; BARROS, H. P.; YAMASHITA, E. Y. Produção de peixes em tanques-rede e a qualidade de água. **Tecnologia & Inovação Agropecuária**, p. 47-51, jun. 2008. Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/Publicacoes/T&IA/T&IAv1n1/Revista_Apta_Artigo_Qualidade_de_Agua.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2017.

MARENGONI, N. G.; BUENO, G. W.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; OLIVEIRA, A. A. M. A. Desempenho produtivo e viabilidade econômica de juvenis de tilápia do Nilo cultivados na região oeste do Paraná sob diferentes densidades de estocagem. **Rev. Bras. Saúde Prod. An.**, v. 9, n. 2, p. 341-349, abr./jun. 2008.

MEIRER, F.; SINGH, A.; PEPPONI, G.; STRELI, C.; HOMMA, T.; PIANETTA, P. Synchrotron radiation-induced total reflection X-ray fluorescence. Analysis. **Trends Anal. Chem.**, v. 29; n. 6, 2010.

OLIVEIRA, A. P. avaliação da influência dos macronutrientes na bioacumulação do chumbo pela *Eichhornia crassipes*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná-Unioeste, 2012.

OLIVEIRA, J. D. S.; BARILLI, D. J.; NEUMANN, G.; THEODORO, P. S.; BOMBARDELLI, R. A.; PIANA, P. A.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C. Estudo preliminar da biodisponibilidade de magnésio e zinco em espécimes de armado (*Pterodoras granulosus*), capturados no reservatório de Itaipu. **Bol. Inst. Pesca**, n. 40(3), p. 315 – 322, 2014.

PAULI, A. R. **Avaliação da qualidade da água subterrânea utilizada para consumo humano na região rural do município de Toledo-PR**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná-Unioeste, Campus de Toledo, PR, 2014.

PERCEBON, C. M.; BITTENCOURT, A. V. L.; ROSA FILHO, E. F. Diagnóstico da temperatura das águas dos principais rios de Blumenau, SC. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 56, p. 7-19, 2005.

PEREIRA, R. S. Identificação e Caracterização das Fontes de Poluição em Sistemas Hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, v. 1, n. 1, p. 23-40, jul./set., 2004.

PIÑEIRO DI BLASI, J. I.; MARTÍNEZ TORRES, J.; GARCÍA NIETO, P. J.; ALONSO FERNÁNDEZ, J. R.; DÍAZ MUÑIZ, C.; TABOADA, J. Analysis and detection of outliers in water quality parameters from 'different automated monitoring stations in the Miño river basin (NW Spain). **Ecological Engineering**, v. 60, p. 60–66, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.07.054>>. Acesso em 28 set. 2018.

PINHEIRO, D. M.; PORTO, K. R. A.; MENEZES, M. E. S. **A Química dos Alimentos: carboidratos, lipídeos, proteínas, vitaminas e minerais**. Alagoas: EDUFAL, 2005. 52p.

PIRATOBA, A. R. A.; RIBEIRO, H. M. C.; MORALES, G. P.; GONÇALVES E GONÇALVES, W. Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil. **Rev. Ambient. Água**, v. 12, n. 3, maio/jun. 2017. doi: 10.4136/ambi-agua.1910.

IAP-Instituto Ambiental do Paraná. Qualidade das águas dos reservatórios do Estado do Paraná. **Relatório Técnico**. IAP, 2017.

RAMOS, A. M. **Determinação de metais em águas de abastecimento público**: um estudo de caso, município de Ouro Preto. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), 2016.

SAMPAIO, S. A. **Quantificação de metais em águas e sedimentos do reservatório Billings por fluorescência de raios x com reflexão total e radiação síncrotron (SR-TXRF)**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, 2007.

SANTOS, J. **Avaliação e aplicação de metodologia da técnica espectrométrica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) na caracterização multielementar em particulados sólidos de amostras ambientais**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná-Unioeste, Campus de Toledo, PR, 2016.

SCHULTER, E. P.; VIEIRA FILHO, J. E. R. **Evolução da piscicultura no Brasil**: diagnóstico e desenvolvimento da cadeia produtiva de tilápia. Texto para discussão. Brasília: Ipea - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2017. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/8043/1/td_2328.pdf>. Acesso em: 10 out. 2018.

SCHMITTOU, H.R. **High density fish culture in low volume cages**. Singapura: American Soybean Association, 1993. 78 p.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS – SEMA, PARANÁ. **Bacias hidrográficas do Paraná**. Org.: Mauri César Barbosa Pereira e José Luiz Scroccaro. Curitiba, 2010. Disponível em: <http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Revista_Bacias_Hidrograficas_do_Parana.pdf>. Acesso em: 25 set. 2018.

SERPA, R. F. B.; **Análise multielementar de tecidos cerebrais através da Microfluorescência de Raios X e Fluorescência de Raios X por Reflexão Total**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, A. M. C. **Avaliação da concentração de Cl, K e Ca na urina, hemolinfa e túbulos de Malpighi de *Rhodnius prolixus* usando a técnica de fluorescência de raios X por reflexão total por radiação sincrotron (SR-TXRF)**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.

STATSOFT. **Statistica**. Data analysis software system. Tulsa: Statsoft, Inc. www.statsoft.com.

SZOBOSZLAI, N.; POLGARI, Z.; MIHUCZ, V. G.; ZARAY, G. Recent trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for biological applications. **Anal. Chim. Acta**; v. 633; p. 1–18; 2009.

TAVARES, G. A.; ALMEIDA, E.; DE OLIVEIRA, J. G. G.; BENDASSOLLI, J. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Elemental content in deionized water by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, n. 287, p. 377-381, 2011.

TUNDISI, J.G. Gerenciamento integrado de bacias hidrográficas e reservatórios estudos de caso e perspectivas. In: NOGUEIRA, M.G.; HENRY, R.; JORCIN, A. **Ecologia de reservatórios: impactos potenciais, ações de manejo e sistemas em cascata**. São Carlos: Rima, 2005. p. 1-21.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA TUNDISI, T. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 632 p.

WANG, J.; LIU, G.; FANG, T.; YUAN, Z. Assessment of pollution characteristics of heavy metals in the sediments of Huaihe River(Anhui Section) by pollution load index. *Zhongguo Kexue Jishu Daxue Xuebao/Journal of University of Science and Technology of China*, v. 43, n. 2, p. 97-103, 2013.

WANG, L. L. Yu, H. S., Li, L. N., Wei, X. J., Huang, Y. Y. The development of TXRF method and its application on the study of trace elements in water at SSRF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 375, p. 49–55, 2016.

WEBER NETO, J.; Avaliação de metais pesados em emissões atmosféricas de indústria automotiva por SR-TXRF. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.