



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS DE CERRO LARGO  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**MATEUS VINÍCIUS REIS**

**DETERMINAÇÃO DE Cd, Cu E Pb EM ÁGUAS SUPERFICIAIS NO MÉDIO  
RIO URUGUAI E SEUS AFLUENTES**

**CERRO LARGO**

**2019**

**MATEUS VINÍCIUS REIS**

**DETERMINAÇÃO DE Cd, Cu E Pb EM ÁGUAS SUPERFICIAIS NO MÉDIO RIO  
URUGUAI E SEUS AFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Profa. Dra. Marlei Veiga dos Santos

**CERRO LARGO**

**2019**

#### **Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Reis, Mateus Vinicius

Determinação de Cd, Cu e Pb em Águas Superficiais no  
Médio Rio Uruguai e Seus Afluentes / Mateus Vinicius  
Reis. -- 2019.

63 f.:il.

Orientadora: Doutora Marlei Veiga dos Santos.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS ,  
2019.

1. Contaminantes. 2. Elementos-traço. 3. Bacia  
Hidrográfica do Rio Uruguai. 4. Voltametria. 5.  
Qualidade da água. I. Santos, Marlei Veiga dos, orient.  
II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

**MATEUS VINÍCIUS REIS**

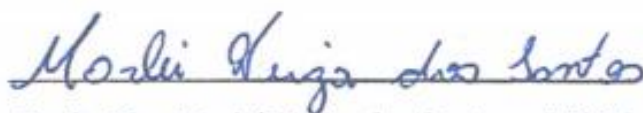
**DETERMINAÇÃO DE Cd, Cu E Pb EM ÁGUAS SUPERFICIAIS NO MÉDIO RIO  
URUGUAI E SEUS AFLUENTES**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção de  
grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e  
Sanitária da Universidade Federal da Fronteira  
Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Marlei Veiga dos Santos

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 09/07/2019.

BANCA EXAMINADORA

  
Profa. Dra. Marlei Veiga dos Santos – UFFS

Orientadora

  
Prof. Dr. Alexandre Batista Schneider – UFRGS

  
Profa. Dra. Liziara da Costa Cabrera – UFFS

Dedico o presente trabalho aos meus familiares e a minha namorada Luisa, que nunca mediram esforços para que a graduação fosse possível e pelo apoio incondicional em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos meus familiares, que sempre me apoiaram e me ajudaram quando foi necessário, seja com palavras de incentivo, financeiramente ou qualquer outra maneira, para que pudesse realizar a graduação. Em segundo lugar, agradeço a minha namorada Luisa e seus pais, que sempre estiveram presentes, me dando conforto e me ajudando onde fosse preciso.

À Professora Doutora que me orientou neste trabalho, a Professora Marlei Veiga dos Santos, que passou seus conhecimentos para a melhor condução da realização do trabalho. Também agradeço ao Professor Doutor Alexandre Batista Schneider e seu mestrando Cristian Henrique Krause, ambos do Instituto de Química da UFRGS, por ajudar a realizar a determinação dos elementos analisados e por passarem seus conhecimentos para a produção deste trabalho. Também ao DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) pela doação do potenciostato portátil na modalidade Alumni-Sachmitellprogramm, que foi usado para as determinações voltamétricas.

Aos demais professores da UFFS, que tentaram passar os seus conhecimentos da melhor forma possível.

Aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado. De uma maneira mais especial, aos colegas de coletas, os quais se tornaram importantíssimos para realização do trabalho, Marthoni Massaro, Sr. Giba e família, Lucas Pachla e família, Ricardo Hilgert, Sr. Santo e Fabiano, Sr. Genésio Martine e família, Aldair Cavalheiro, Oldair José Meinerz e o pessoal de Tenente Portela além dos Guarda-Parque do Parque Estadual do Turvo pela ajuda tanto para deslocamentos, cedência de equipamentos, hospedagem, quanto na parceria para fazer o trabalho de campo.

À equipe de técnicos dos laboratórios da UFFS, também fica meu agradecimento, por estarem sempre à disposição quando foi preciso.

Agradecer ainda ao pessoal do Fritz Society, que gentilmente colaborou doando as garrafas PET que foram usadas para armazenar as amostras de água.

Enfim, à todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

“Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um homem de valor.” (Albert Einstein)

## RESUMO

A presença de elementos metálicos em corpos hídricos deve ser tratada como um importante tema de pesquisa científica. A detecção e determinação destes metais em águas naturais são de suma importância, não só como uma forma de estabelecer sua influência nos vários ecossistemas, mas também para monitorar e controlar as vias críticas pelas quais eles atingem a hidrosfera. Para tanto, existem as legislações ambientais que tratam das classificações e limites de tolerância dos metais pesados em água. Na região Sul do Brasil, o Rio Uruguai apresenta-se como um grande objeto de estudo, por sua importância e dimensões. Existem poucos estudos indicando a presença, ou não, de metais nos trechos Alto e Médio Rio Uruguai. Em função disso, o objetivo principal deste estudo foi avaliar a contaminação pelos metais: cádmio (Cd), cobre (Cu) e chumbo (Pb) em águas de superfície. Isto se deu através de coletas de amostras de água em pontos ao longo do trecho médio do Rio Uruguai, as quais foram submetidas às análises voltamétricas e de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Foram coletadas amostras de água em cinco pontos de amostragem, durante as quatro estações do ano, tendo por início na estação de inverno, no mês de julho de 2018, e terminando em junho de 2019, na estação de outono. Este estudo foi realizado em parceria com o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), onde foram realizadas as determinações dos metais. A partir dos resultados encontrados, procurou-se estabelecer uma relação entre elementos metálicos com as atividades realizadas no entorno do rio uma vez que existe forte presença de atividades agropecuárias e algumas indústrias na Bacia Hidrográfica do Rio Uruguai. Apesar de existirem fontes potenciais de lançamento dos metais pesados, os resultados apresentaram valores inferiores aos permitidos pela legislação.

Palavras-chave: Metais pesados. Rio Uruguai. Voltametria. Águas superficiais.

## **ABSTRACT**

The presence of metallic elements in water bodies should be treated as an important topic of constant research. The detection and determination of these metals are of paramount importance in water resources, not only as a method of identifying their influence in the various ecosystems but also to monitor and control the pathways through which they spread into the hydrosphere. Therefore, there are environmental regulations that specify classifications and tolerance limits of heavy metals in water. In the southern region of Brazil, the Uruguay River presents as a great object of study, in reason of its importance and dimensions. There have been few studies indicating the presence or not of metals in the Upper and Middle of Uruguay River stretches. As a result, the main aim of this study was to evaluate the contamination by metals: cadmium (Cd), copper (Cu) and lead (Pb) in surface waters. The analysis occurred through the water sampling at points along the middle stretch of the Uruguay River, which were submitted to voltammetric analysis and atomic absorption spectrometry with graphite furnace. The water samples were collected at five sampling points during the four seasons of the year, beginning in the winter season in July 2018 and ending on June 2019 in the fall season. This study was realized in partnership with the Institute of Chemistry of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), where the determination of the metals was examined. From the results found, it was tried to establish a relation between metallic elements and the activities presents around of these river stretches since there is a strong presence of agricultural activities and some industries in the Uruguay River Basin. Although there are potential sources of heavy metals release, the results were lower than allowed by the legislation.

**Keywords:** Heavy metals. Uruguay River. Voltammetry. Surface water.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Panorama de atividades na Bacia Hidrográfica do Rio Uruguai e afluentes.....                                                                           | 18 |
| Figura 2 – Programa de temperatura para atomização de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.....                                                | 23 |
| Figura 3 – Localização dos pontos de coleta .....                                                                                                                 | 25 |
| Figura 4 – Técnica de coleta de água de superfície. ....                                                                                                          | 31 |
| Figura 5 – Coleta de amostra .....                                                                                                                                | 32 |
| Figura 6 - Filtração a vácuo de amostra de corpo hídrico.....                                                                                                     | 32 |
| Figura 7 - Potenciostato portátil.....                                                                                                                            | 33 |
| Figura 8 – Célula voltamétrica. Com destaque para os três eletrodos: referência, auxiliar e de trabalho.....                                                      | 34 |
| Figura 9 – Sinal elétrico para determinação de Cd e Pb em amostra.....                                                                                            | 35 |
| Figura 10 – Resultado da análise voltamétrica para a amostra do centro do Rio Uruguai a montante do Rio Piratini .....                                            | 36 |
| Figura 11 – Curva de calibração para o elemento cobre determinado por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite.....                                | 37 |
| Figura 12 - Parâmetros físico-químicos do Rio Uruguai. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade. ....   | 39 |
| Figura 13 - Parâmetros físico-químicos do Rio Icamaquã. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade. ....  | 40 |
| Figura 14 - Parâmetros físico-químicos do Rio Piratini. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade. ....  | 41 |
| Figura 15 - Parâmetros físico-químicos do Arroio Bonito. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade. .... | 42 |
| Figura 16 - Parâmetros físico-químicos do Rio Turvo. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade. ....     | 43 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Concentrações médias de elementos-traço dissolvidos em alguns rios do mundo                                                           | 20 |
| Tabela 2 – Descrição e localização das amostragens.....                                                                                          | 26 |
| Tabela 3 – Padrões de Cd e Pb.....                                                                                                               | 30 |
| Tabela 4 – Parâmetros analíticos do método voltamétrico .....                                                                                    | 35 |
| Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas no centro dos corpos hídricos no inverno .....  | 53 |
| Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas na borda dos corpos hídricos no inverno.....    | 54 |
| Tabela 7 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas no centro dos corpos hídricos na primavera..... | 55 |
| Tabela 8 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas na borda dos corpos hídricos na primavera.....  | 56 |
| Tabela 9 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas no centro dos corpos hídricos no verão.....     | 57 |
| Tabela 10 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas na borda dos corpos hídricos no verão .....    | 58 |
| Tabela 11 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas no centro dos corpos hídricos no outono.....   | 59 |
| Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas na borda dos corpos hídricos no outono.....    | 60 |
| Tabela 13 – Determinações de Cu em águas superficiais coletadas dos corpos hídricos no inverno .....                                             | 61 |
| Tabela 14 – Determinações de Cu em águas superficiais coletadas dos corpos hídricos na primavera .....                                           | 61 |
| Tabela 15 – Determinações de Cu em águas superficiais coletadas dos corpos hídricos no verão.....                                                | 62 |
| Tabela 16 – Determinações de Cu em águas superficiais coletadas dos corpos hídricos no outono.....                                               | 62 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                  |                                             |
|------------------|---------------------------------------------|
| ANA              | Agência Nacional das Águas                  |
| ASV              | <i>Anodic Stripping Analysis</i>            |
| CCR              | Centro de Ciências Rurais                   |
| Cd               | Cádmio                                      |
| CETESB           | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  |
| cm               | Centímetro                                  |
| CONAB            | Companhia Nacional de Abastecimento         |
| CONAMA           | Conselho Nacional do Meio Ambiente          |
| CONSEMA          | Conselho Estadual do Meio Ambiente          |
| Cu               | Cobre                                       |
| EMBRAPA          | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| GPS              | <i>Global Positioning System</i>            |
| HCl              | Ácido Clorídrico                            |
| HNO <sub>3</sub> | Ácido Nítrico                               |
| Km <sup>2</sup>  | Quilômetro quadrado                         |
| L                | Litro                                       |
| LD               | Limite de detecção                          |
| mg               | Miligrama                                   |
| mL               | Mililitro                                   |
| mm               | Milímetro                                   |
| NC               | Não coletado                                |
| ND               | Não detectado                               |
| OD               | Oxigênio dissolvido                         |
| Pb               | Chumbo                                      |
| PET              | Polietileno Tereftalato                     |
| Ppb              | Parte por bilhão                            |
| Ppm              | Parte por milhão                            |
| RS               | Rio Grande do Sul                           |

|       |                                           |
|-------|-------------------------------------------|
| UFFS  | Universidade Federal da Fronteira Sul     |
| UFRGS | Universidade Federal do Rio Grande do Sul |
| UFSM  | Universidade Federal de Santa Maria       |
| VMP   | Valor Máximo Permitido                    |
| Zn    | Zinco                                     |
| µL    | Microlitro                                |
| µm    | Micrômetro                                |
| µS    | Microsiemens                              |

## SUMÁRIO

|           |                                                   |           |
|-----------|---------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>  | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                           | <b>15</b> |
| 1.1       | OBJETIVOS .....                                   | 16        |
| 1.1.1     | Objetivo geral .....                              | 16        |
| 1.1.2     | Objetivos específicos .....                       | 16        |
| <b>2</b>  | <b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>                 | <b>17</b> |
| 2.1       | BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO URUGUAI.....            | 17        |
| 2.2       | LEGISLAÇÃO.....                                   | 18        |
| 2.3       | METAIS.....                                       | 19        |
| 2.4       | VOLTAMETRIA.....                                  | 21        |
| 2.4.1     | Método de Redissolução .....                      | 21        |
| 2.5       | ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....           | 22        |
| <b>3</b>  | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                  | <b>24</b> |
| 3.1       | AMOSTRAGEM .....                                  | 24        |
| 3.1.1     | Pontos de coleta e denominação das amostras ..... | 25        |
| 3.2       | PREPARO DE SOLUÇÕES.....                          | 28        |
| 3.2.1     | Preparo da solução de descontaminação .....       | 28        |
| 3.2.2     | Preparo da solução tampão .....                   | 28        |
| 3.2.3     | Preparo de padrões analíticos.....                | 29        |
| 3.3       | DESCONTAMINAÇÃO DE MATERIAIS .....                | 30        |
| 3.4       | COLETA DE AMOSTRAS.....                           | 31        |
| 3.5       | PREPARO DA AMOSTRA .....                          | 32        |
| 3.6       | DETERMINAÇÕES VOLTAMÉTRICAS .....                 | 33        |
| 3.7       | DETERMINAÇÕES ESPECTROMÉTRICAS.....               | 36        |
| <b>4</b>  | <b>RESULTADOS.....</b>                            | <b>38</b> |
| <b>5</b>  | <b>DISCUSSÕES DOS RESULTADOS .....</b>            | <b>44</b> |
| 5.1       | PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....                  | 44        |
| 5.2       | DETERMINAÇÕES DE Cd, Pb e Cu .....                | 45        |
| <b>6</b>  | <b>CONCLUSÃO .....</b>                            | <b>48</b> |
| <b>7.</b> | <b>PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>  | <b>49</b> |
|           | REFERÊNCIAS.....                                  | 50        |

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>APÊNDICE A - TABELAS DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E</b> |           |
| <b>DETERMINAÇÕES DE Cd E Pb.....</b>                        | <b>53</b> |
| <b>APÊNDICE B – TABELAS DE DETERMINAÇÃO DE Cu .....</b>     | <b>61</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Sistemas fluviais estão entre os ambientes naturais mais impactados pelas atividades antrópicas, sobretudo as urbanas, agrícolas e industriais, sendo assim as águas dos cursos, que drenam para uma região, apresentam características físico-químicas próprias, que refletem as atividades do solo da respectiva bacia hidrográfica.

Conforme Yabe e Oliveira (1998), é possível encontrar metais em águas superficiais pois a sua ocorrência é devido a processos geoquímicos e pelo intemperismo natural, além da contribuição proveniente de atividades antrópicas, como setores de industrialização e produção. As concentrações de metais podem servir de parâmetro para qualificar recursos hídricos, quanto aos seus níveis de poluição.

A região hidrográfica do médio Rio Uruguai é baseada na agricultura e suinocultura e o uso agrícola dos entornos dos rios, diante dos tipos de manejo usados, pode levar a contaminação e alterar os ecossistemas aquáticos. Diante disso, buscou-se avaliar a qualidade da água de superfície do Rio Uruguai e alguns de seus afluentes, em relação à presença dos elementos metálicos, cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cobre (Cu), de maneira a fornecer dados, atualmente pouco conhecidos, sobre sua presença neste corpo hídrico. As coletas de água foram mensais pelo período de um ano, abrangendo as quatro estações. No momento da coleta foi realizada a determinação de temperatura, pH e de oxigênio dissolvido (OD) com um medidor multiparâmetro portátil, próprio para análises realizadas em campo. Estas análises físico-químicas são de suma importância, uma vez que estes ambientes são constituídos basicamente pelas fases líquida e sólida, água e sedimentos respectivamente, e que a liberação de metais dos sedimentos para a coluna d'água é facilitada pela diminuição do pH e do OD, bem como pela alta concentração de matéria orgânica (LENNIK & ZUBENKO, 2000).

A região hidrográfica abrangida pelo Rio Uruguai é de 405 municípios, onde 354 municípios possuem suas sedes municipais dentro dessa região hidrográfica, em que 247 situam-se no território brasileiro e o restante, 107, estão localizados em território argentino e uruguaio, em uma área aproximada de 384.000 km<sup>2</sup>. Essa área abriga uma população de cerca de 6,2 milhões de habitantes (ANA, 2015), sendo uma região que possui forte atividade agropecuária e algumas indústrias.

Pelo fato de apresentar atividades com potencial poluidor no trecho médio do Rio Uruguai, como agricultura, criação de suínos e indústrias, pode ocorrer a presença de elementos

químicos em níveis não desejáveis, como metais pesados. Estes podem se distribuírem nas águas superficiais, nos sedimentos e até nos tecidos da fauna e flora que habita esta região.

A partir deste estudo, foi possível monitorar os parâmetros físico-químicos e determinar os metais Cd, Cu e Pb, e a partir destes resultados, tentar estabelecer uma correlação entre as atividades desenvolvidas nas áreas do entorno do Rio Uruguai com a ocorrência destes elementos nas amostras analisadas.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Determinar Cd, Cu, Pb em água de superfície do trecho médio do Rio Uruguai e em alguns de seus afluentes, com o intuito de adquirir dados sobre a presença, ou não, destes elementos nos corpos hídricos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Estabelecer pontos de coleta ao longo do trecho médio Rio Uruguai e realizar coleta de água nos mesmos;
- Medir nos pontos de coleta pH, temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade;
- Determinar Cd e Pb através da técnica de voltametria de redissolução anódica;
- Determinar Cu por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite;
- Estabelecer uma relação entre as atividades realizadas no entorno do Rio Uruguai e seus afluentes com os resultados obtidos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO URUGUAI

A região hidrográfica do Rio Uruguai tem grande importância para o país em função das atividades agroindustriais desenvolvidas e pelo seu potencial hidrelétrico. O Rio Uruguai em seu trecho nacional divide os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, e em seu trecho compartilhado materializa a fronteira entre o Brasil e a Argentina. Seu curso, com 2.200 km de extensão, é dividido em três partes: alto Rio Uruguai, onde se caracteriza por um forte gradiente topográfico, o que propicia alto potencial de geração hidrelétrica; médio Rio Uruguai, assumindo a condição de fronteiro, economia local baseada em suinocultura e agricultura de soja e milho; e baixo Rio Uruguai, que se desenvolve pela Campanha Gaúcha, com aproveitamento de suas águas para irrigação da rizicultura (MMA, 2006).

Pensando nesta bacia em relação ao território brasileiro, conforme os dados apresentados na Conjuntura dos Recursos Hídricos do Brasil: regiões hidrográficas brasileiras, elaborado pela ANA (2015), esta bacia hidrográfica ocupa cerca de 3% do território nacional, e passando para os territórios estaduais, está presente em 26% de Santa Catarina e em 74% do estado do Rio Grande do Sul.

O clima que predomina nesta região é o temperado. Ocorrem chuvas bem distribuídas ao longo do ano, onde os maiores índices pluviométricos normalmente se apresentam entre os meses de maio a setembro. (ANA, 2015).

Em relação à característica da água do Rio Uruguai, conforme classificação da resolução 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pode-se enquadrar como de classe 1 (MMA, 2006).

Conforme Barros e colaboradores (2009), esta bacia possui várias possíveis fontes de poluição dos corpos receptores. Existem grandes áreas agropecuárias, suinocultura, principalmente na região do Alto Uruguai, no oeste catarinense e norte e noroeste gaúcho, conforme é retratado na figura 1.



permanece praticamente igual, porém ela agora está junto com outras portarias de consolidação do Ministério da Saúde.

Em relação aos valores máximos permitidos por esta portaria, eles estão anexados em tabelas na referida legislação. Para os metais submetidos à análise foram o Cd com valor máximo permitido (VMP) de 0,005 ppm ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Cu com VMP de 0,009 ppm ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e o Pb com VMP de 0,01 ppm ( $\text{mg L}^{-1}$ ), sendo estes para um curso hídrico de água doce e classe I, que é onde o Rio Uruguai se enquadra dentro do trecho em estudo.

## 2.3 METAIS

Os metais, tanto os essenciais como cobre e zinco e não essenciais como cádmio, chumbo e cromo, encontram-se entre as principais constituintes contaminantes de água superficial em rios (MILESI *et al.*, 2008; PORTO & ETHUR, 2009; MACHADO *et al.*, 2016). Desta forma, devido à capacidade persistente e acumulativa, a presença elevada de metais pode ocasionar efeitos adversos aos sistemas aquáticos e, conseqüentemente, representar riscos à saúde humana.

A contaminação de águas por elementos metálicos pode ser originária de insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura (NIENCHESKI *et al.*, 2004; CAMPOS *et al.*, 2005), bem como defensivos agrícolas (LUIZ-SILVA *et al.*, 2006). Embora menos importantes do ponto de vista quantitativo, esses insumos (fertilizantes, calcários, esterco e lodos de esgoto) podem se constituir em fontes de poluição não pontuais de solos e sistemas aquáticos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). As fontes de poluição não pontuais são as provenientes de emissões que se propagam por uma extensa área e se originam de atividades agrícolas, humanas, florestais, urbanas, de construção e mineração, além de deposição atmosférica (GUILHERME *et al.*, 2005).

Campos *et al.* (2005) evidenciaram que as condições locais dos solos podem levar a perdas por erosão de partículas de solo enriquecidas em metais pesados para outras áreas ou para corpos d'água. Okonkwo & Mothiba (2004) verificaram que atividades agrícolas no entorno de rios poderiam estar contribuindo para a contaminação por elementos metálicos e sugeriram que a presença destes poderia estar associada ao uso de fertilizantes. Além dos fertilizantes, os defensivos agrícolas e fungicidas utilizados na agricultura, os rejeitos da exploração mineral e os efluentes domésticos e industriais são grandes fontes de metais para o sistema aquático (PYLE *et al.* 2005, COSTA *et al.*, 2005; LIMA *et al.*, 2015). Além do mais, vale destacar, ainda, que a suinocultura, possui grande potencial poluidor em virtude da

quantidade de dejetos animais que são produzidos, necessitando de tratamento e disposição adequados (RHEINHEIMER *et al.*, 2003).

Verifica-se, portanto, que os metais podem atingir o ambiente aquático por meio de várias fontes antrópicas. Esses elementos, uma vez no ar ou no solo, se transportam facilmente para os sistemas aquáticos, podendo ficar disponíveis ou retidos nos sedimentos. A afinidade dos elementos metálicos pelas partículas sólidas, as quais tendem a se sedimentar, controla o tempo de residência e a sua concentração na água (STUMM & MORGAN, 1996).

Guilherme e colaboradores (2005) destacaram que, normalmente, os elementos-traços se encontram em concentrações bastante baixas em meios aquáticos não poluídos. Os autores ressaltaram a dificuldade em determinar suas concentrações, uma vez que é necessário ter acesso a instrumentos analíticos que possam ser sensíveis para determinar baixas concentrações (GUILHERME *et al.*, 2005). No estudo, foi apresentada uma tabela contendo concentrações médias de alguns elementos metálicos, presentes em rios distribuídos pelo mundo.

Tabela 1 – Concentrações médias de elementos-traço dissolvidos em alguns rios do mundo

| Rio                         | Cádmio |        | Cobre  |         | Chumbo |        | Zinco   |           |
|-----------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|-----------|
|                             | nmol/L | µmol/L | nmol/L | µmol/L  | nmol/L | µmol/L | nmol/L  | µmol/L    |
| Rios da costa leste dos EUA | 0,095  | 0,011  | 0,17   | 0,011   | 0,11   | 0,023  | 13      | 0,85      |
| Mississipi                  | 0,12   | 0,013  | 23     | 1,5     | -      | -      | 3       | 0,2       |
| Yangtzé                     | 0,01   | 0,001  | 18-21  | 1,1-1,3 | -      | -      | 0,6-1,2 | 0,04-0,08 |
| Amazonas                    | 0,06   | 0,007  | 24     | 1,5     | -      | -      | 0,3-3,8 | 0,02-0,25 |
| Orinoco                     | 0,035  | 0,004  | 19     | 1,2     | -      | -      | 2       | 0,13      |

Fonte: GUILHERME *et al.*, 2005, adaptado de Stumm e Morgan (1996).

As técnicas analíticas, mais comumente utilizadas para determinação de metais-traço, são a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, a espectrometria de absorção atômica e a voltametria, sendo esta última bastante sensível para determinar espécies orgânicas e inorgânicas, até moléculas biológicas e bioquímicas (HOLLER *et al.*, 2009).

## 2.4 VOLTAMETRIA

Voltametria é um conjunto de técnicas eletroanalíticas, junto a quais são realizadas medidas de corrente em função de uma varredura de potenciais aplicado no eletrodo de trabalho, versus um eletrodo de referência. Nessas técnicas, a polarização do eletrodo de trabalho é favorecida (SKOOG *et al.*, 2013).

Essas técnicas são bastante usadas para trabalhar com processos oxidativos e redutivos em vários meios, adsorção às superfícies e para mecanismos de transferência de elétrons nas superfícies modificadas em eletrodos. Em relação à análise de elementos-traços, principalmente em determinação de elementos metálicos em amostras ambientais, tem-se a voltametria de redissolução. (SKOOG *et al.*, 2013).

### 2.4.1 Método de Redissolução

Nesse tipo de análise, ocorrem processos eletroquímicos onde, primeiramente, existe uma pré-concentração quantitativa e depois acontece outra etapa voltamétrica. Basicamente, o analito vai ser colocado junto com um pequeno volume de mercúrio, onde ambos estarão mantidos agitados. Após um certo tempo, a eletrólise é descontinuada e a agitação da solução também é interrompida. Então o analito é determinado. Na segunda etapa, acontece a redissolução do analito, onde este é retirado do eletrodo de trabalho. Para esta segunda etapa, pode-se ter dois caminhos a serem seguidos: redissolução anódica ou catódica. Na primeira, o eletrodo funciona como um cátodo no processo de deposição, e como ânodo na etapa de redissolução, onde o analito é oxidado para sua forma original. Já no método de redissolução catódica, ocorre o processo contrário: primeiro o eletrodo de trabalho é um ânodo e na etapa de redissolução, funciona como cátodo (SKOOG *et al.*, 2013).

Na medida voltamétrica utilizam-se três eletrodos ao mesmo tempo: um eletrodo auxiliar, um eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho mais comum é o de mercúrio, mas existem outros tipos de eletrodo, como por exemplo o eletrodo de carbono vítreo.

Quando se faz o uso desse tipo de célula, os eletrodos ficam conectados em um amplificador operacional, que opera em conjunto com o circuito do potenciostato. O amplificador aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, aumentando a resistência do eletrodo de referência e diminuindo a do auxiliar. É graças a esse

processo que a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, diminuindo o risco de interferências no eletrodo de referência (ALEIXO, 2003).

Eletrodos de trabalho de carbono vítreo são usados na região anódica, atuando entre 1,5 V a -1,1 V. Eles trabalham bem, mas ainda assim não são superiores ao eletrodo gotejante de mercúrio, em função de sempre ter uma gota nova para a determinação, sendo que os não gotejantes precisam sofrer uma limpeza manual, um polimento, para retirar o filme formado sobre a superfície de interação durante a determinação (ALEIXO, 2003).

Segundo Aleixo (2003), na etapa de deposição do metal, deve-se ter cuidado para não deixar em agitação contínua, pois em certo momento, o sistema entre em equilíbrio e o agitador deve ser desligado. Caso a agitação permanecer ligada, a solução não terá a concentração do metal homogeneizado, provocando erro de medida.

Como etapa final desse processo, o analito depositado no eletrodo de trabalho pode sofrer varredura linear anódica, a agitação é interrompida conforme tratado anteriormente. O potencial aplicado é reduzido a uma velocidade linear fixa em relação ao seu valor catódico natural e a corrente negativa resultante será registrada em função ao potencial aplicado. Normalmente usam-se padrões do cátion em estudo para fazer métodos de calibrações. (HOLLER *et al.*, 2009). O resultado dessa varredura é um voltamograma.

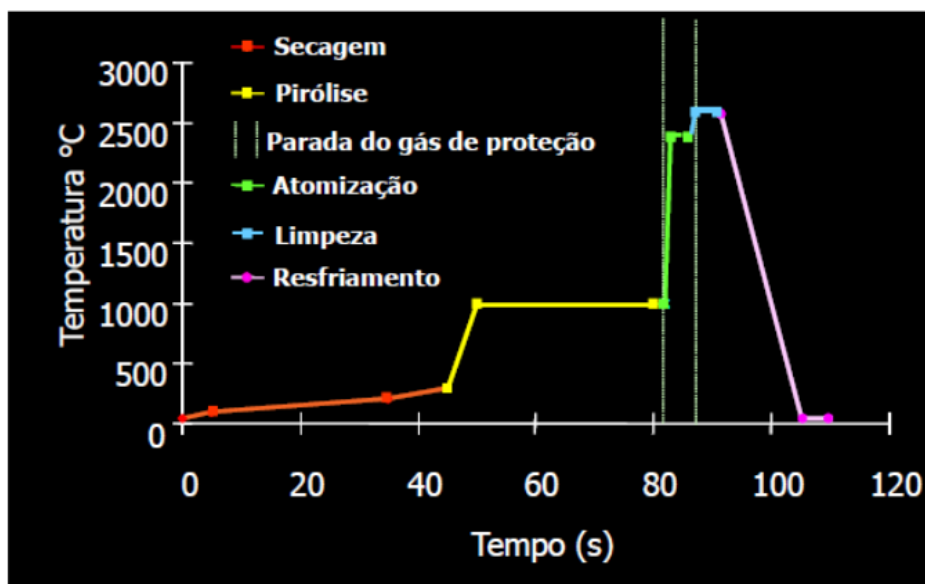
## 2.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica espectroanalítica para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso. Os dois tipos de atomizadores mais usados em EAA são a chama e o forno de grafite. A espectrometria de absorção atômica com chama é a técnica mais utilizada para análises elementares em concentrações da ordem de  $\text{mg L}^{-1}$ , enquanto que a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite é utilizada para determinações de baixas concentrações  $\mu\text{g L}^{-1}$  (HOLLER, 2009).

A atomização eletrotérmica consiste na presença de um forno de grafite acoplado ao espectrômetro, que é, então, aquecido por uma resistência elétrica. Este método necessita de pouco volume de amostra, na casa de microlitros, que são evaporados em uma temperatura baixa e depois queimados em uma temperatura pouco superior. Após a queima, a corrente aumenta rapidamente fazendo com que a temperatura também aumente em pouco tempo. Então a atomização acontece nessa etapa de alto calor, e a medida é direta, feita em forma de absorção do vapor atômico na superfície aquecida e em um curtíssimo espaço de tempo, milissegundos

a segundos (HOLLER, 2009). Esse processo de temperaturas é programado e por isso aumenta a eficiência e precisão das medidas. Na figura 2 tem-se uma ilustração de como funciona esse programa de temperatura para atomização das amostras.

Figura 2 – Programa de temperatura para atomização de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite



FONTE: Adaptado de SILVA, 2013.

O sinal de saída do equipamento é a absorvância que se relaciona com a concentração pela lei de Lambert-Beer. De uma forma resumida tem-se:

$$A = \log_{10} I_0/I_t = a b c \quad (\text{equação 1})$$

A = absorvância

$I_0$  = intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz

$I_t$  = intensidade da radiação transmitida (não absorvida)

a = coeficiente de absorção do meio ou absortividade

b = espessura do volume de observação ou volume de absorção

c = concentração de átomos no estado fundamental

A combinação das leis de Beer e Lambert possui um significado de extrema importância para EAA, pois permite relacionar a concentração de átomos no estado fundamental com a absorção de radiação eletromagnética monocromática (HOLLER, 2009).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi dividido em três etapas: a primeira envolveu o preparo e descontaminação de materiais; a segunda tratou da amostragem, coleta e o preparo das amostras e a terceira etapa, a determinação de Cd, Cu e Pb presentes nas amostras. Devido à hipótese de encontrar concentrações baixas dos elementos metálicos nas águas superficiais em função do grande volume de água que escoia pelo Rio Uruguai, as amostras foram levadas à UFRGS para a análise, utilizando-se de métodos voltamétricos e espectrométricos, já otimizados para a determinação de pequenas concentrações de metais pesados em água.

#### 3.1 AMOSTRAGEM

Foram selecionados cinco municípios para amostragem, conforme ilustrado na figura 3: São Borja (P1), próximo à foz do Rio Icamaquã; São Nicolau (P2), perto da foz do Rio Piratini; Porto Vera Cruz (P3); Alecrim (P4) e Esperança do Sul (P5), onde existe o Rio Turvo que desemboca no Rio Uruguai. Estes pontos foram escolhidos em função de apresentarem uma boa distribuição geográfica no trecho do médio Rio Uruguai, além de estarem próximos de importantes afluentes do Rio Uruguai, o que pode servir para melhor caracterizar as amostragens, totalizando 28 pontos de coleta.

Figura 3 – Localização dos pontos de coleta



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Devido a seleção dos municípios contemplados para amostragem serem próximos a rios tributários do Rio Uruguai, também foram coletadas amostras nestes afluentes localizados próximos aos pontos inicialmente selecionados. Esse aumento no número de pontos de amostragem visou melhorar a qualidade e representatividade deste estudo nas águas do Rio Uruguai. As coletas foram realizadas nos meses de julho de 2018 até junho de 2019. Em cada ponto ocorreu duas coletas, sendo uma amostra coletada na borda do rio e a outra no centro do rio, sempre em duplicata. Nos pontos em que foi possível coletar em rio afluente do Rio Uruguai, foram realizadas coletas: uma coleta acima da foz do afluente (montante), outra coleta a jusante da foz do afluente, além da coleta no próprio rio afluente (centro e borda).

As amostras coletadas foram retiradas da parte superficial do Rio Uruguai e dos seus afluentes, cerca de 30 cm de profundidade da superfície. No ato da coleta também foram determinados o pH, a temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido com o auxílio do medidor multiparâmetros (AK88/Akso).

### 3.1.1 Pontos de coleta e denominação das amostras

Foram feitas coletas durante as quatro estações do ano. Para cada ponto, foram registrados os dados físico-químicos da amostra, e além disso, foram marcados os pontos

através de localização por georreferenciamento através de um aplicativo grátis para *smartphone* C7 GPS Dados, desenvolvido pelo Departamento de Engenharia Rural do Centro de Ciências Rurais (CCR) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Tentou-se coletar as amostras sempre próximo aos pontos demarcados na tabela 2.

Tabela 2 – Descrição e localização das amostragens

| <b>Amostra</b> | <b>Descrição</b>                                            | <b>Coordenada Geográfica</b>          |
|----------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| P1.1           | Amostra do centro do Rio Icamaquã                           | 28° 34' 2.345" S<br>53° 59' 47.594" O |
| P1.2           | Amostra da borda do Rio Icamaquã                            | 28° 34' 2.979" S<br>55° 59' 49.653" O |
| P1.3           | Amostra do centro do Rio Uruguai a montante do Rio Icamaquã | 28° 33' 47.374" S<br>56° 0' 41.654" O |
| P1.4           | Amostra da borda do Rio Uruguai a montante do Rio Icamaquã  | 28° 33' 56.13" S<br>56° 0' 20.731" O  |
| P1.5           | Amostra do centro do Rio Uruguai a jusante do Rio Icamaquã  | 28° 37' 7.918" S<br>56° 1' 33.712" O  |
| P1.6           | Amostra da borda do Rio Uruguai a jusante do Rio Icamaquã   | 28° 37' 13.786" S<br>56° 1' 30.187" O |
| P2.1           | Amostra do centro do Rio Piratini                           | 28° 6' 0.673" S<br>55° 25' 30.947" O  |
| P2.2           | Amostra da borda do Rio Piratini                            | 28° 6' 1.751" S<br>55° 25' 31.486" O  |
| P2.3           | Amostra do centro do Rio Uruguai a montante do Rio Piratini | 28° 4' 35.523" S<br>55° 25' 47.801" O |
| P2.4           | Amostra da borda do Rio Uruguai a montante do Rio Piratini  | 28° 4' 35.18" S<br>55° 25' 37.178" O  |
| P2.5           | Amostra do centro do Rio Uruguai a jusante do Rio Piratini  | 28° 5' 44.02" S<br>55° 26' 28.478" O  |
| P2.6           | Amostra da borda do Rio Uruguai a jusante do Rio Piratini   | 28° 5' 48.994" S<br>55° 26' 23.264" O |
| P3.1           | Amostra do centro do Arroio Bonito                          | 27° 42' 3.103" S<br>54° 53' 27.431" O |

|       |                                                              |                                        |
|-------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| P3.2  | Amostra da borda do Arroio Bonito                            | 27° 42' 3.1" S<br>54° 53' 27.354" O    |
| P3.3  | Amostra do centro do Rio Uruguai a montante do Arroio Bonito | 27° 41' 36.463" S<br>54° 54' 0.551" O  |
| P3.4  | Amostra da borda do Rio Uruguai a montante do Arroio Bonito  | 27° 41' 38.207" S<br>54° 53' 43.48" O  |
| P3.5  | Amostra do centro do Rio Uruguai a jusante do Arroio Bonito  | 27° 43' 41.714" S<br>54° 54' 14.482" O |
| P3.6  | Amostra da borda do Rio Uruguai a jusante do Arroio Bonito   | 27° 43' 47.183" S<br>54° 54' 2.549" O  |
| P4.1  | Amostra do centro do Rio Uruguai                             | 27° 37' 10.639" S<br>54° 50' 48.066" O |
| P4.2  | Amostra da borda do Rio Uruguai                              | 27° 37' 17.810" S<br>54° 50' 41.811" O |
| P5.1  | Amostra do centro do Rio Turvo                               | 27° 16' 10,002" S<br>54° 3' 8,345" O   |
| P5.2  | Amostra da borda do Rio Turvo                                | 27° 16' 10.139" S<br>54° 3' 9,02" O    |
| P5.3' | Amostra do centro do Rio Uruguai a jusante do Rio Turvo      | 27° 16' 41.573" S<br>54° 3' 53.12" O   |
| P5.4' | Amostra da borda do Rio Uruguai a jusante do Rio Turvo       | 27° 16' 43.914" S<br>54° 3' 48.982" O  |
| P5.3  | Amostra do centro do Rio Uruguai a montante do Rio Turvo     | 27° 15' 48.886" S<br>54° 3' 18.842" O  |
| P5.4  | Amostra da borda do Rio Uruguai a montante do Rio Turvo      | 27° 15' 51.728" S<br>54° 3' 9.745" O   |
| P5.5  | Amostra do centro do Rio Uruguai a jusante do Rio Turvo      | 27° 16' 19.437" S<br>54° 3' 39.659" O  |
| P5.6  | Amostra da borda do Rio Uruguai a jusante do Rio Turvo       | 27° 16' 20.525" S<br>54° 3' 34.693" O  |

FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

### 3.2 PREPARO DE SOLUÇÕES

Para a coleta das amostras todos os frascos precisaram ser descontaminados, bem como descontaminou-se, também, o sistema de filtração. Para tanto foi necessário preparar uma solução de descontaminação. Além do mais, para as determinações voltamétricas e espectrométricas foi necessário o preparo de soluções padrão e também solução tampão.

#### 3.2.1 Preparo da solução de descontaminação

Foi necessário preparar uma solução para realizar a descontaminação dos frascos a serem utilizados neste estudo. Para isso, utilizou-se de um banho de ácido nítrico à 10% em etanol/água. A mistura foi preparada da seguinte maneira:

Em uma proveta graduada de 2 L:

- Adicionou-se 900 mL de água destilada;
- Adicionou-se 900 mL de álcool na proveta;
- Com um bastão de vidro, foi feita a homogeneização da mistura;
- Posteriormente, foram adicionados 200 mL do ácido nítrico;
- Adicionou-se o ácido lentamente na proveta de 2 L, verificando a temperatura da mistura;
- Transferiu-se a mistura para um frasco de 2 L e, em seguida, ela foi homogeneizada;

Depois da solução estar homogeneizada, prosseguiu-se com a lavagem dos frascos com água ultrapura (Milli Q, Millipore) que foram levados para fazer coleta.

#### 3.2.2 Preparo da solução tampão

A elaboração da solução tampão de pH 5,0 do acetato a partir de ácido acético e hidróxido de amônio ocorreu por:

$$pH = pKa + \log\left[\frac{A^-}{HA}\right]$$

$$5 = 4,76 + \log\left[\frac{A^-}{HA}\right]$$

$$0,24 = \log\left[\frac{A^-}{HA}\right]$$

$$\left[\frac{A^-}{HA}\right] = 1,738$$

$$A^- = \left[ \frac{1,738}{1+1,738} \right] = 0,635$$

$$HA = \left[ \frac{1}{2,738} \right] = 0,365$$

$$MA^- = 1\text{mol/L} * 0,635 = 0,635\text{mol/L}$$

$$MHA = 1\text{mol/L} * 0,365 = 0,365\text{mol/L}$$

$$\text{Moles de } A^- = 0,635\text{mol/L} * 100\text{mL} = 0,0635 \text{ mols}$$

$$\text{Moles de HA} = 0,365\text{mol/L} * 100\text{mL} = 0,0365 \text{ mols}$$

$$\text{Moles totais} = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$L_{A^-} = \frac{0,0635\text{mols}}{7,1\text{mol/L}} = 8,94\text{mL de hidróxido de amônio}$$

$$L_{HA} = \frac{0,0365\text{mols}}{17,43\text{mol/L}} = 3,64\text{mL de ácido acético}$$

$$cxd = g/100\text{mL}$$

$$104,69\text{g} \rightarrow 100\text{mL}$$

$$X \rightarrow 1000\text{mL}$$

$$M = \left[ \frac{m}{pm * V} \right] = \left[ \frac{1046,9}{60,05 * 1L} \right] = 17,43\text{mol/L}$$

### 3.2.3 Preparo de padrões analíticos

Os padrões de cádmio e chumbo, ambos de 50 mg L<sup>-1</sup> e 10 mL, foram preparados a partir de adições conforme a tabela abaixo:

Tabela 3 – Padrões de Cd e Pb

| <b>Cd 50 mg L<sup>-1</sup> e 10 mL</b>                                                                    | <b>Pb 50 mg L<sup>-1</sup> e 10 mL</b>                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10 µL de HCl destilado<br>500 µL Cd 1000 mg L <sup>-1</sup><br>Completo-se com H <sub>2</sub> O ultrapura | 10 µL de HCl destilado<br>500 µL Pb 1000 mg L <sup>-1</sup><br>Completo-se com H <sub>2</sub> O ultrapura |
| <b>Cd 1 mg L<sup>-1</sup> e 20 mL</b>                                                                     | <b>Pb 1 mg L<sup>-1</sup> e 20 mL</b>                                                                     |
| 20 µL de HCl destilado<br>400 µL Cd 50 mg L <sup>-1</sup><br>Completo-se com H <sub>2</sub> O ultrapura   | 20µL de HCl destilado<br>400µL Pb 50 mg L <sup>-1</sup><br>Completo-se com H <sub>2</sub> O ultrapura     |

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

### 3.3 DESCONTAMINAÇÃO DE MATERIAIS

Para a coleta das amostras foi utilizado garrafas de polietileno tereftalato (PET) de reuso de água mineral. Estas foram previamente descontaminadas na solução alcoólica de ácido nítrico à 10%, por um período de 24 horas. Após descontaminadas, as mesmas foram enxaguadas com água ultrapura. Esta parte do trabalho foi realizada no laboratório da UFFS *Campus Cerro Largo*.

Tomando como metodologia para lavagem e descontaminação de recipientes para a coleta de efluentes líquidos, utilizou-se o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, elaborado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em conjunto com a Agência Nacional de Águas (ANA) de 2011, combinado a ao Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) (PARRON, 2011). A seguir segue um roteiro estabelecido para esta etapa:

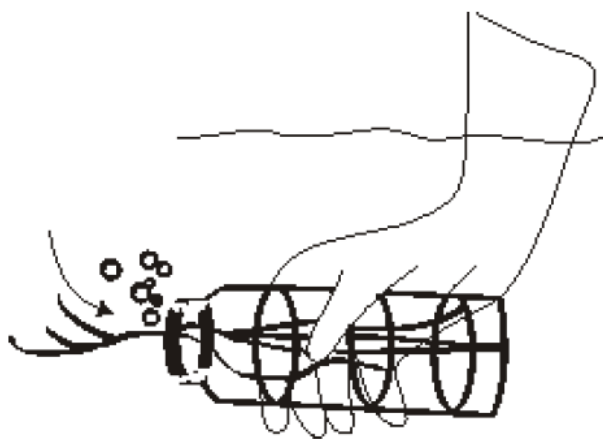
- Lavou-se as garrafas com água destilada com enxágue duplo;
- Preencheu-se as garrafas com a solução alcoólica de ácido nítrico à 10%;
- Deixou-se esta solução dentro das garrafas por no mínimo 24 horas e no máximo 48 horas;
- Retirou-se a solução e enxaguou-se as garrafas com água ultrapura (Milli-Q) 5 vezes, (ou 3 vezes com água destilada + 3 vezes com água ultrapura, com volume sempre até quase metade da garrafa);
- Em seguida, as garrafas foram tampadas e etiquetadas;
- Abriu-se as garrafas somente no ato das coletas.

### 3.4 COLETA DE AMOSTRAS

Para a coleta das amostras líquidas, foram seguidos os seguintes passos:

- Transportou-se as garrafas PET devidamente descontaminadas aos pontos de amostragem;
- Lavou-se a garrafa com três alíquotas da água do rio no ponto da coleta a fim de ambientar o recipiente com a amostra, e então realizou-se a coleta;
- Identificou-se, no rótulo da garrafa, o ponto da amostragem e a data da coleta;
- Armazenou-se a garrafa dentro de uma caixa térmica com a presença de gelo reciclável, a fim de preservar a amostra.

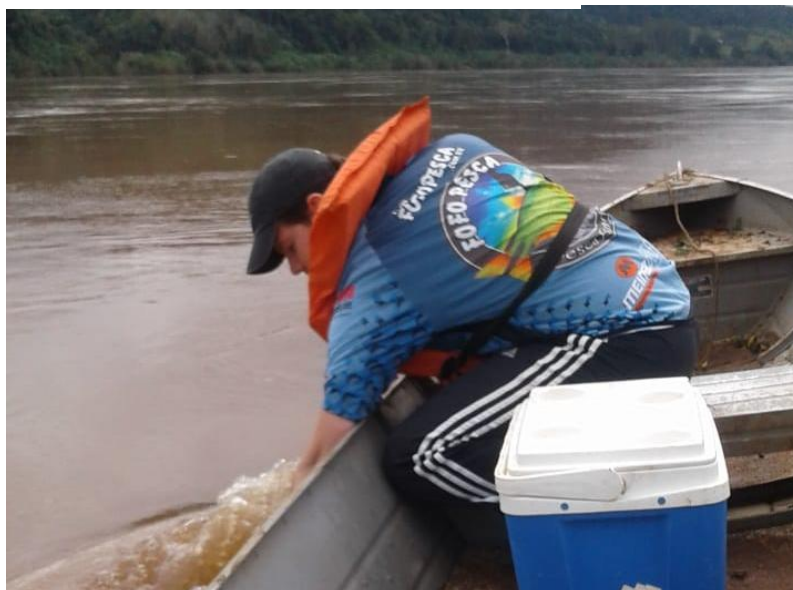
Figura 4 – Técnica de coleta de água de superfície.



FONTE: EMBRAPA, 2011.

Na figura 4, é ilustrado como foi feita uma coleta de água superficial, de acordo com o manual da EMBRAPA (PARRON, 2011). Deve-se colocar o bocal da garrafa à favor do sentido do fluxo da água e um pouco inclinado, para que a amostra adentre à garrafa de forma não forçada. A figura 5, exemplifica uma coleta de água de superfície no rio Uruguai.

Figura 5 – Coleta de amostra



FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

### 3.5 PREPARO DA AMOSTRA

As amostras coletadas foram transportadas ao laboratório, onde antes de armazená-las em geladeira foi necessário preparar as mesmas para posterior análise. Sendo assim, as amostras foram filtradas em filtros de acetato de celulose 0,2  $\mu\text{m}$ , com um sistema de filtração a vácuo (Sartorius), previamente descontaminado, conforme ilustrado na figura 6.

Figura 6 - Filtração a vácuo de amostra de corpo hídrico



FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Após a filtração, foi realizada a acidificação das amostras a pH 2,0, com a adição de ácido clorídrico destilado (HCl), para melhor conservar as amostras e manter os metais em suspensão, facilitando o processo de determinação posterior.

### 3.6 DETERMINAÇÕES VOLTAMÉTRICAS

Para determinar Cd e Pb, utilizou-se a técnica de voltametria de redissolução anódica, onde foi usado um potenciostato portátil (EmStat Blue da marca PalmSens) com eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata e um eletrodo auxiliar de platina, como pode ser observado nas figuras 7 e 8.

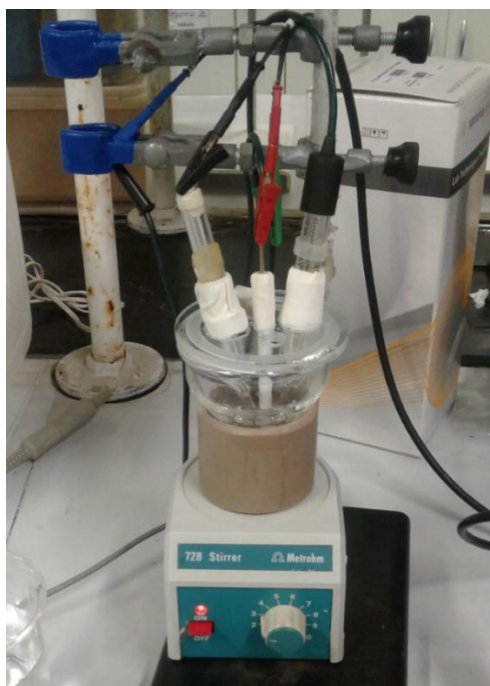
Figura 7 - Potenciostato portátil



FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

O potenciostato foi conectado a um computador, que possui o *software* PSTrace instalado.

Figura 8 – Célula voltamétrica. Com destaque para os três eletrodos: referência, auxiliar e de trabalho

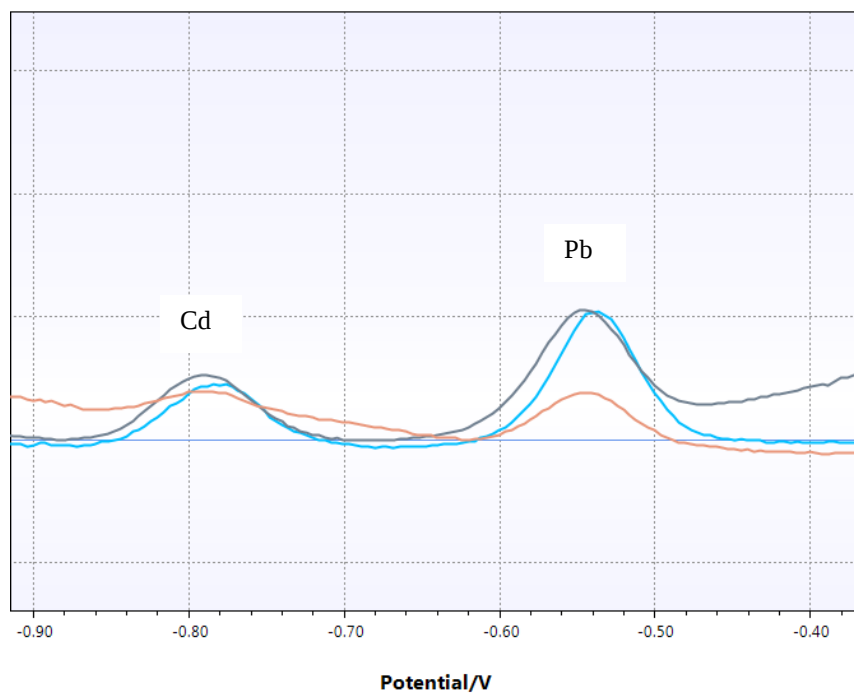


FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Fazendo a distinção dos eletrodos da figura 9, o eletrodo de carbono vítreo é o do centro, e este necessitou ser polido a cada determinação realizada. Esse polimento foi feito com o auxílio de uma superfície de material macio, parecido com camurça, em que era pipetado uma gota de alumina (BAS Inc) para polimento, sendo que este processo é necessário para limpeza da superfície de interação entre o eletrodo de trabalho e o analito. O eletrodo de Prata/Cloreto de Prata da direita é o de referência e o da esquerda é o eletrodo auxiliar de platina.

Outro elemento adicionado na cela de determinação foi uma solução de bismuto. Segundo o trabalho de Barnet (2016), o bismuto auxilia a potencializar o sinal de Cd e Pb na hora da determinação, o que facilita a integração da área abaixo da curva do gráfico gerado (BARNET, 2016). Para as determinações foi acrescentado um volume de 15  $\mu\text{L}$  de bismuto (III) em cada determinação. Na figura 9 é ilustrado a geração do sinal da corrente elétrica em função do potencial aplicado para uma determinação, onde foram feitas adições de padrão de Cd e Pb na amostra de água de superfície do Rio Uruguai.

Figura 9 – Sinal elétrico para determinação de Cd e Pb em amostra



FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Como parâmetros analíticos para as determinações voltamétricas, foram usados os apresentados na tabela 4, a partir da otimização do método de Barnet (2016).

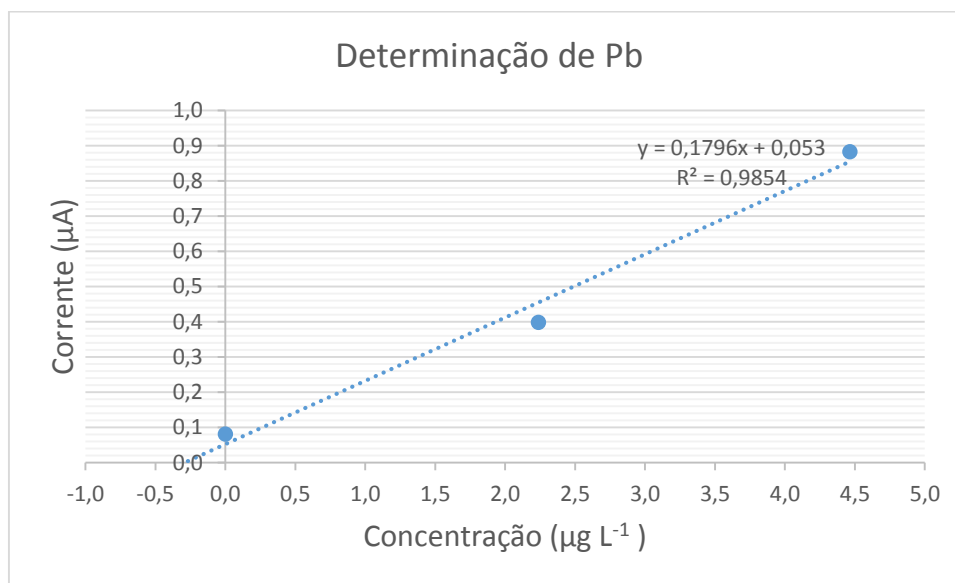
Tabela 4 – Parâmetros analíticos do método voltamétrico

| Parâmetro                             | Cd                         | Pb                         |
|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Faixa de concentração                 | 10-50 $\mu\text{g L}^{-1}$ | 10-50 $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) | $\geq 0,95$                | $\geq 0,95$                |
| LD                                    | 0,318 $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,285 $\mu\text{g L}^{-1}$ |
| pH                                    | 4,5                        | 4,5                        |
| Tempo de deposição                    | 100 s                      | 100 s                      |
| Potencial de pré-concentração         | -1,2 V                     | -1,2 V                     |
| Velocidade de varredura               | 100 $\text{mV s}^{-1}$     | 100 $\text{mV s}^{-1}$     |
| Amplitude de pulso                    | 80 mV                      | 80 mV                      |
| Volume de bismuto                     | 15 $\mu\text{L}$           | 15 $\mu\text{L}$           |

FONTE: Adaptado de BARNET (2016).

A figura 10 exemplifica o resultado de uma amostra analisada, mais especificamente uma amostra coletada no centro no Rio Uruguai a montante do Rio Piratini.

Figura 10 – Resultado da análise voltamétrica para a amostra do centro do Rio Uruguai a montante do Rio Piratini

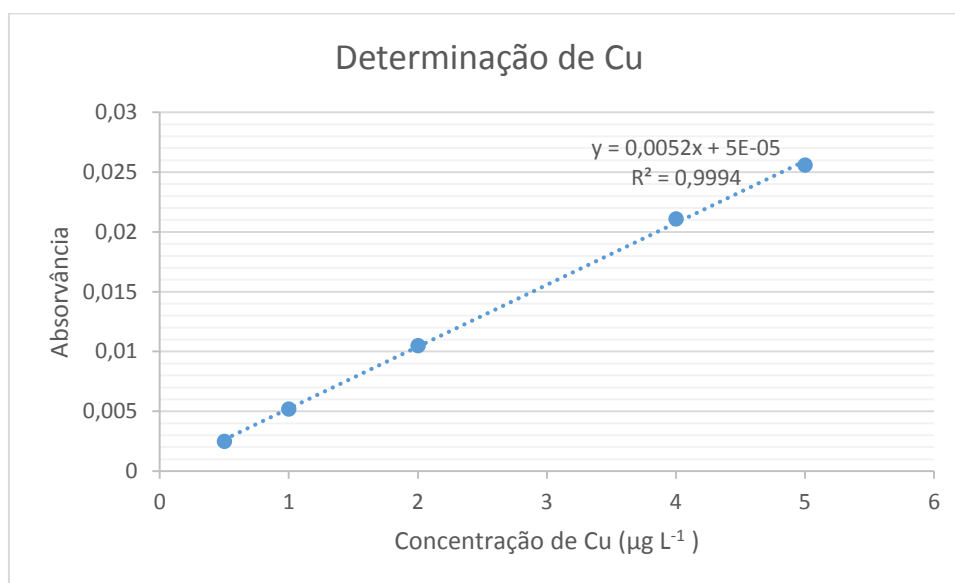


FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

### 3.7 DETERMINAÇÕES ESPECTROMÉTRICAS

Para a determinação de cobre foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (PinAAcle 900T, PerkinElmer), com lâmpada de cátodo oco de cobre (PerkinElmer), onde o comprimento de onda de 324,70 nm foi selecionado. A curva de calibração foi preparada mediante diluição da solução padrão estoque de cobre  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  (fluka) realizada pelo autosampler (AS 900). A mesma pode ser observada na figura 11.

Figura 11 – Curva de calibração para o elemento cobre determinado por espectrometria de absorção atômica por forno de grafite



FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

## 4 RESULTADOS

Após a amostragem, coleta e o preparo das amostras foi realizada a determinação voltamétrica dos metais Cd e Pb e espectrométrica do Cu. Com o resultado instrumental obtido para os metais e também com os parâmetros (temperatura, pH, condutividade e OD) medidos em campo com a sonda multiparâmetros, gerou-se as tabelas 5 a 16, que encontram-se nos Apêndices A e B. Foram elaboradas duas tabelas por estação, onde a primeira sempre é relacionada aos pontos do centro dos cursos de água e a segunda traz os dados referentes as amostras coletadas na borda dos rios.

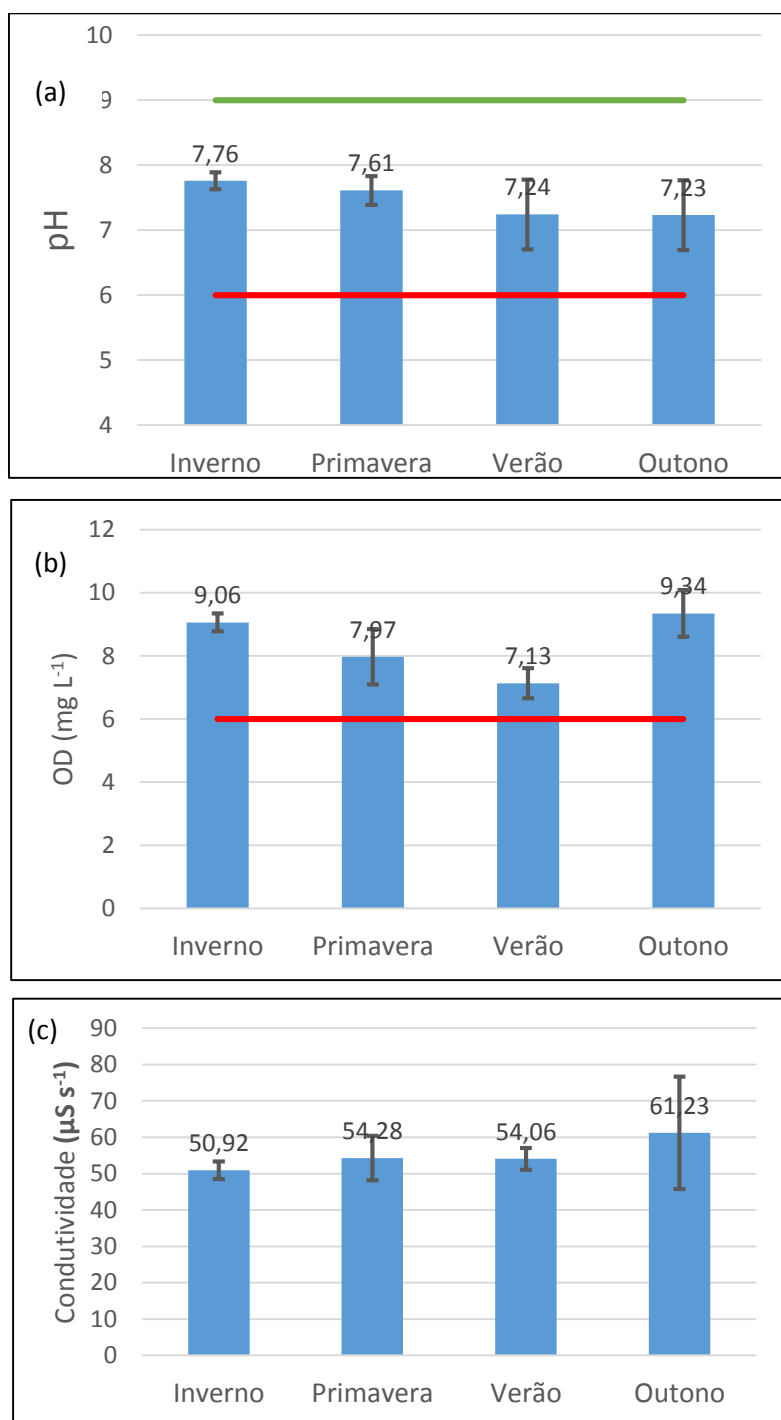
O total de amostras coletadas foi de 102, porém, do número total de amostras, somente foi possível determinar Cu em 55, devido à indisponibilidade de uso do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite do laboratório da UFRGS.

Foram realizadas médias dos resultados das amostras de borda e centro dos pontos de coleta de cada corpo hídrico, para cada estação, a fim de ter um valor para comparar com o VMP da legislação CONAMA 357/2005, em relação aos parâmetros físico-químicos e às determinações pelo método voltamétrico e pelo método espectrométrico.

A figura 12 apresenta os parâmetros físico-químicos em relação ao Rio Uruguai. As linhas vermelhas representam o valor mínimo para a água ser enquadrada como classe 1 e as linhas verdes significam o limite superior para este enquadramento. No caso da condutividade, não existe um valor máximo ou mínimo estipulado pela legislação. A figura 13 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos para o Rio Icamaquã, a figura 14 traz dados para o Rio Piratini, a figura 15 para o Arroio Bonito e a figura 16 apresenta os parâmetros para o Rio Turvo.

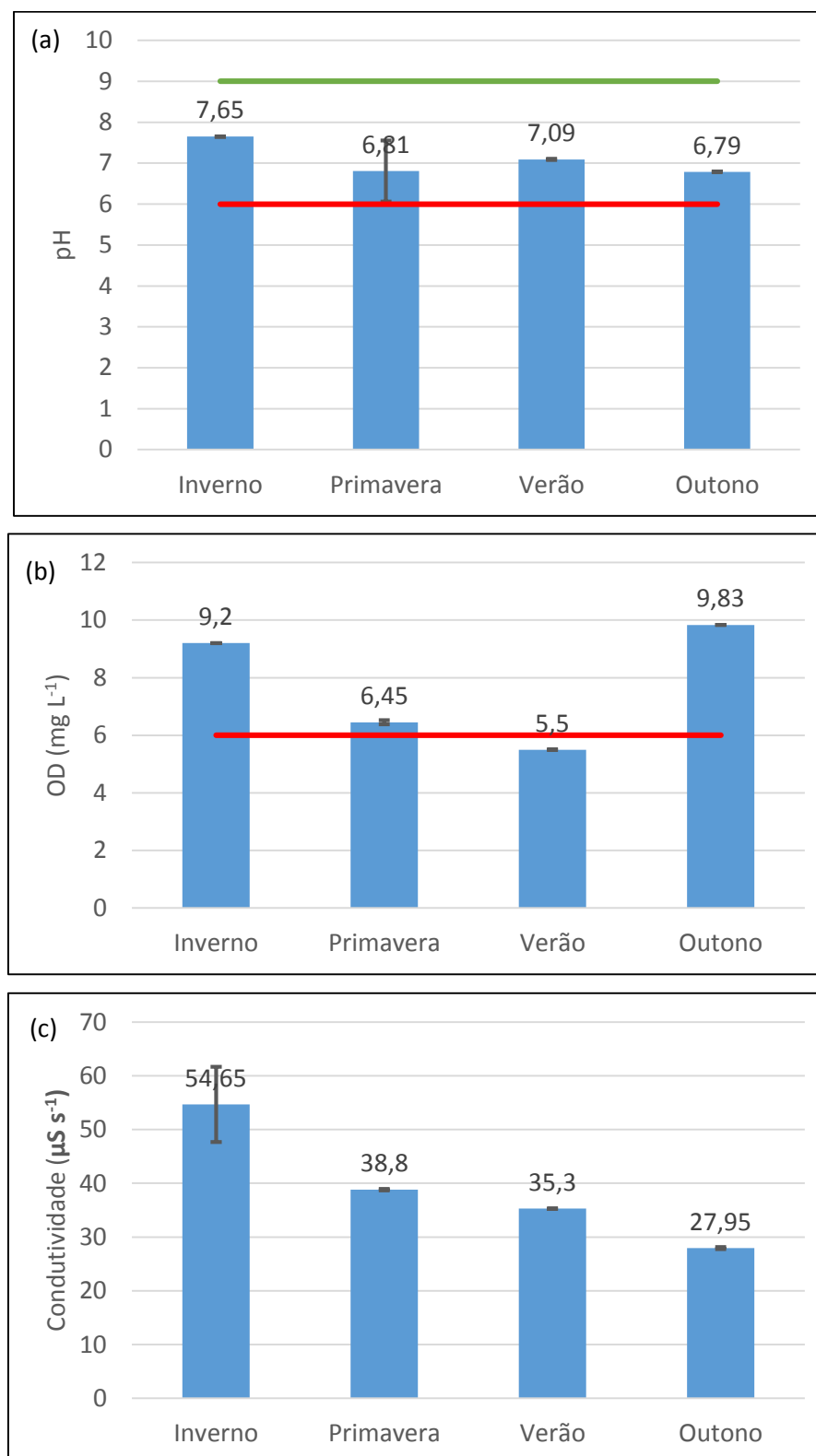
As médias obtidas para os valores das figuras 12, 13, 14, 15 e 16 encontram-se nas tabelas 5 a 12 do Apêndice A, onde estão explicitados os valores dos parâmetros físico-químicos para cada amostra coletada.

Figura 12 - Parâmetros físico-químicos do Rio Uruguai. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade.



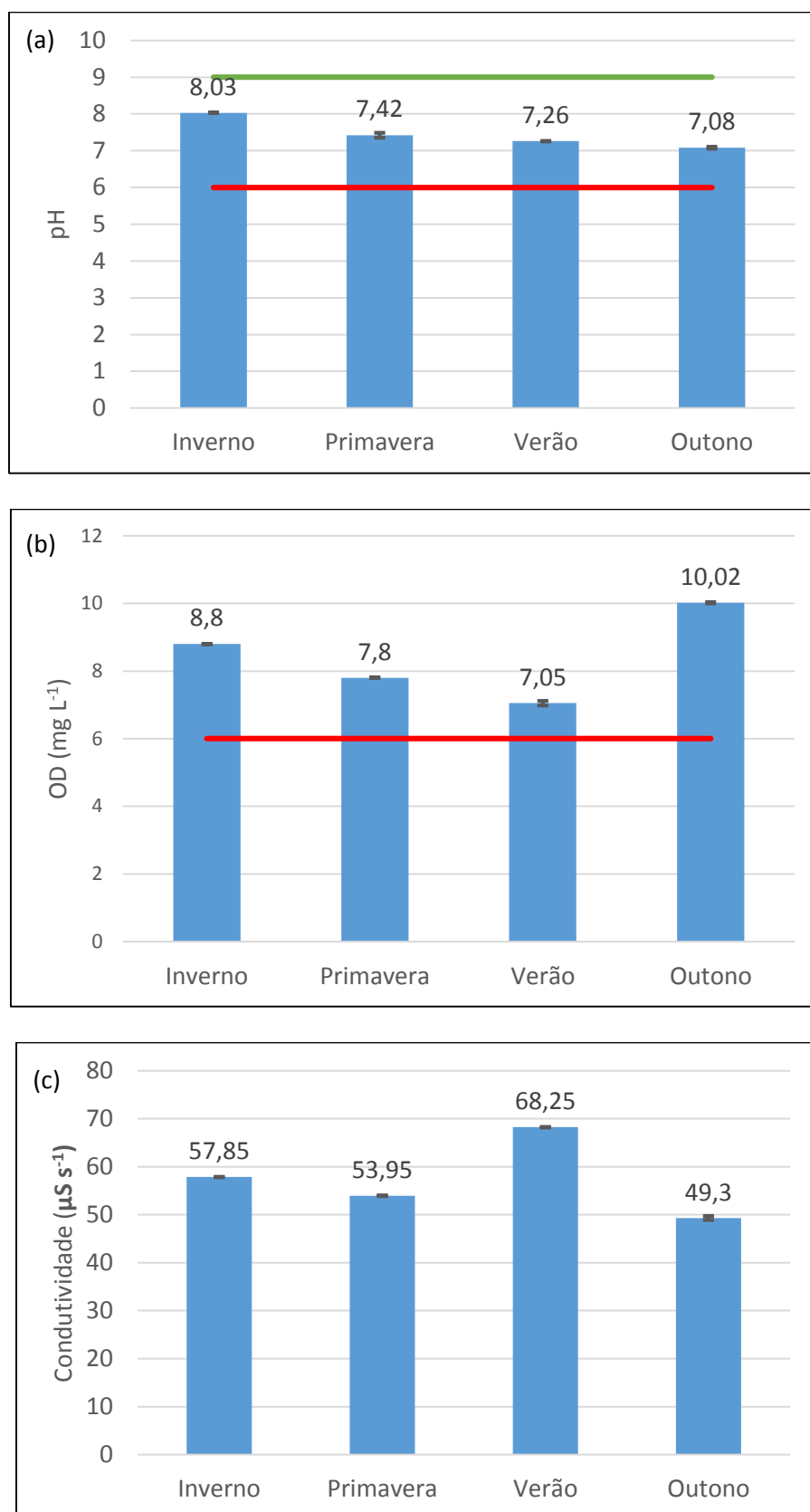
FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 13 - Parâmetros físico-químicos do Rio Icamaquã. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade.



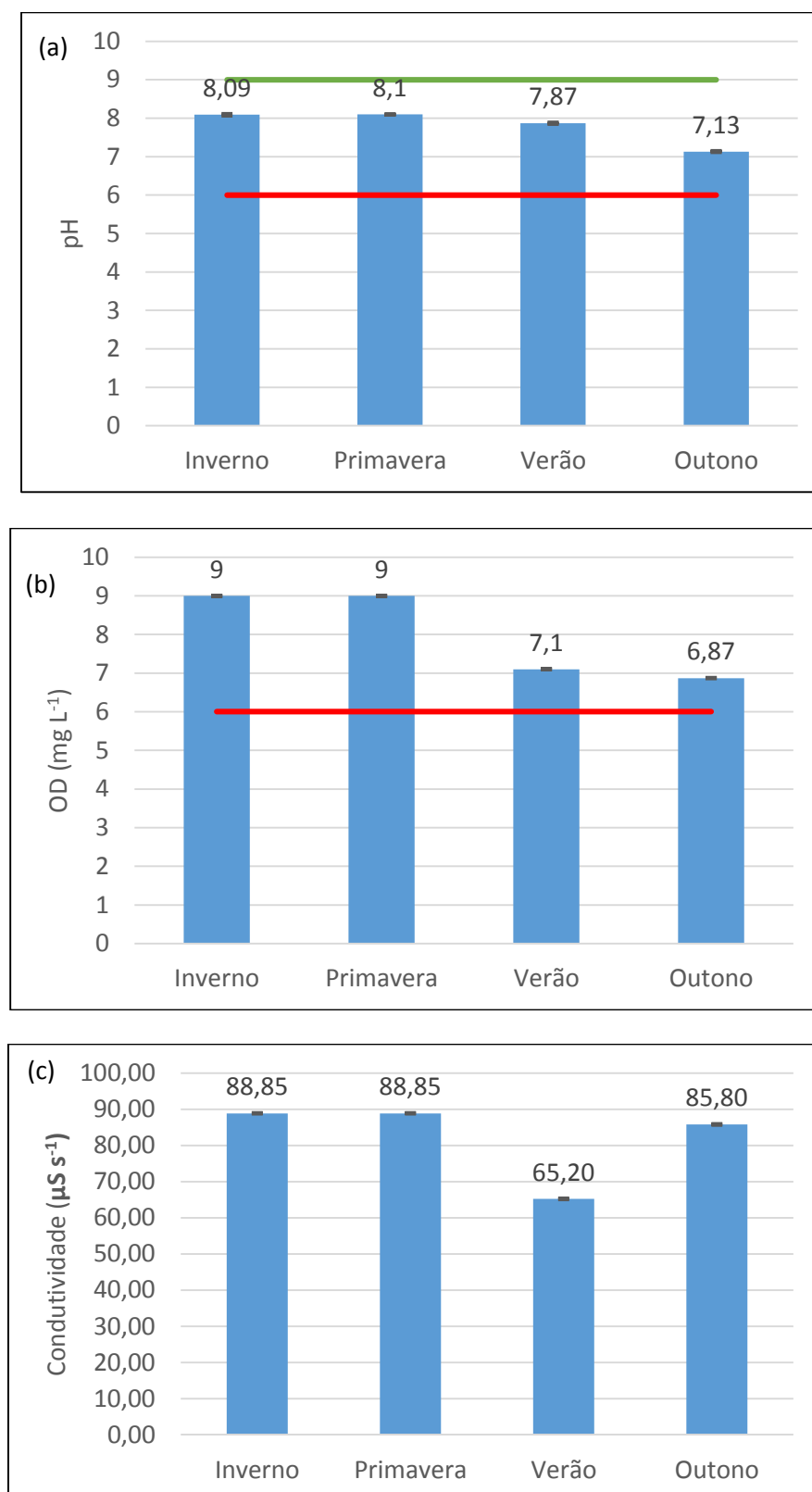
FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 14 - Parâmetros físico-químicos do Rio Piratini. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade.



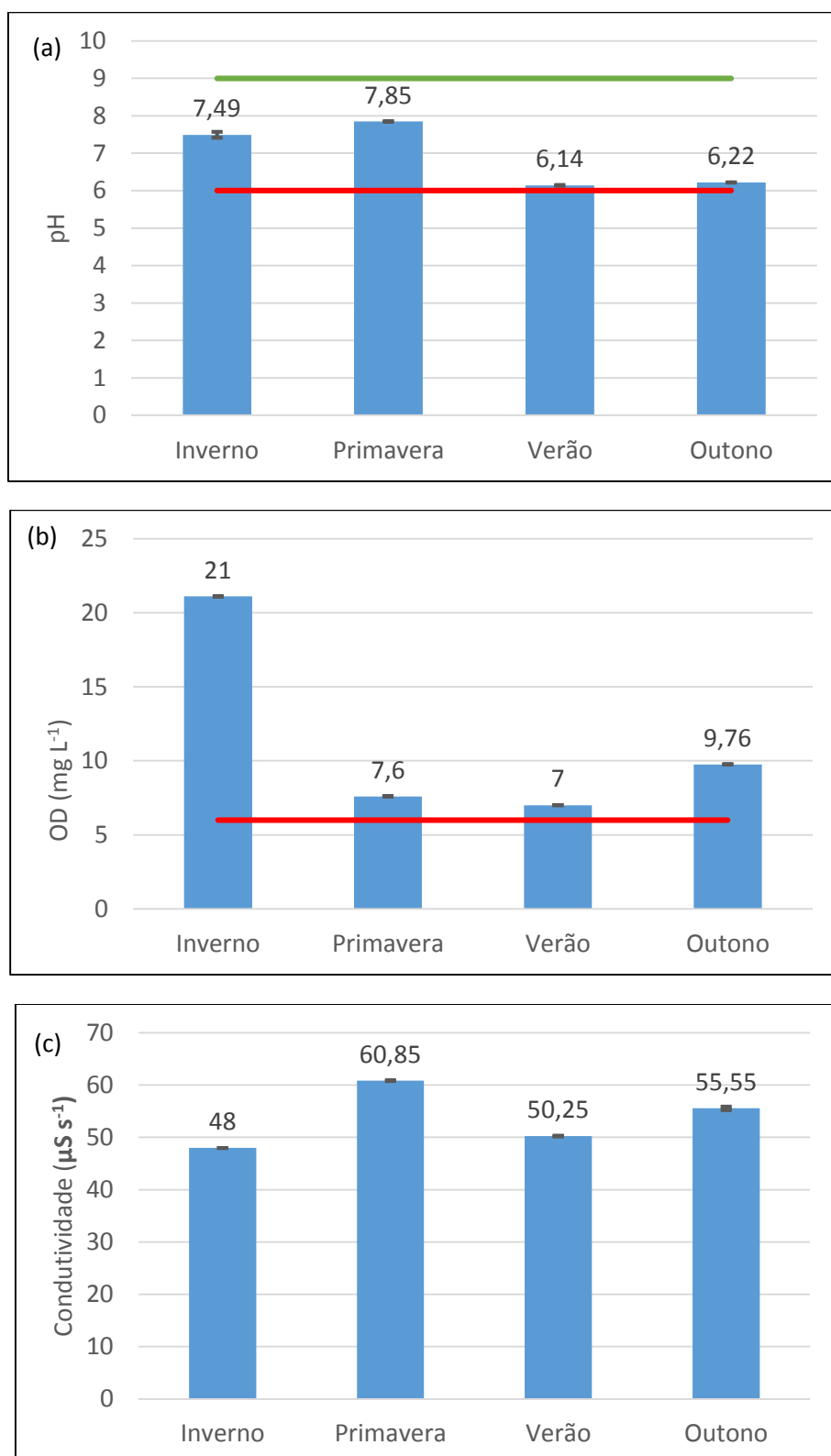
FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 15 - Parâmetros físico-químicos do Arroio Bonito. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade.



FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 16 - Parâmetros físico-químicos do Rio Turvo. (a) Determinação do pH; (b) Determinação do oxigênio dissolvido; (c) Determinação da condutividade.



FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

## 5 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

### 5.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

A temperatura da água foi um parâmetro determinado durante as coletas, visto que a mesma interfere nas determinações de pH e condutividade. Observou-se que a temperatura variou de 12,1 a 20,4 °C durante as coletas de inverno, 16,7 a 28,1 °C na primavera, onde pôde-se perceber a maior amplitude de dados para este parâmetro. No verão, houve variação de 22,1 a 26,2 °C, considerando os rios investigados. Na estação de primavera, percebe-se um aumento na temperatura das amostras, em consequência do aumento da temperatura ambiente.

O pH também foi determinado no ato de coleta das amostras, exceto para os valores seguidos de asterisco (\*) nas tabelas 7 e 8, do Apêndice A. Estas determinações de pH não foram realizadas em campo, em função de problemas no eletrodo de vidro da sonda multiparâmetro. Para estes pontos, amostras de água coletadas tiveram o pH determinado por equipamento de bancada (Hanna HI2210-01), onde pode-se observar que o ato de coletar e transportar amostras teve influência no pH das mesmas.

Os valores de pH tiveram uma variação de 6,02 até 8,10, e o valor médio para todos os pontos de coleta ficou em 7,36, indicando que as águas se encontram dentro dos limites estabelecidos pela CONAMA 357/2005 como água doce de classe 1. Em um estudo que traz dados físicos e químicos das águas do Rio Uruguai, Carvalho e colaboradores determinaram pH variando de 5,42 a 7,7. No afluente Arroio Salso de Baixo foi evidenciado um pH mais ácido, de 4,92 (CARVALHO *et al.*, 2007).

O parâmetro oxigênio dissolvido (OD) variou de 6 a 21 mg L<sup>-1</sup>, mantendo um valor médio de 8,26 mg L<sup>-1</sup>, considerando maioria os rios e todas as estações, ou seja, está em concordância com a faixa estipulada pela legislação ( $\geq 6$ ) para os corpos hídricos. Isso demonstra que apesar de uma intensa atividade agropecuária, onde existe aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes, além de atividades industriais presentes nesta bacia hidrográfica, as águas ainda se enquadram como classe 1. Entretanto obteve-se resultados superiores ao preconizado para as determinações ocorridas no inverno para o rio Uruguai (P5 de Esperança do Sul), porém isto não resulta em um problema visto que o preocupante é valores abaixo de 6. Segundo Santos e colaboradores (2016) quantidades de OD abaixo de 5 mg L<sup>-1</sup> refletem a presença de maior número de microrganismos oriundos do lançamento de esgoto nos corpos hídricos (SANTOS *et al.*, 2016).

Na estação do verão, percebeu-se nas amostras do Rio Icamaquã (P1.1 e P1.2), que o valor de oxigênio dissolvido estava abaixo de  $6 \text{ mg L}^{-1}$ , um indício que nesta coleta, existia uma maior demanda de OD pelos microrganismos presentes no curso de água. Inerente a esse valor, cabe ressaltar que o rio estaria em uma condição de classe 2 para águas doces, segundo a resolução CONAMA 357/2005, que estabelece que quando o OD está abaixo de  $6 \text{ mg L}^{-1}$  e até  $4 \text{ mg L}^{-1}$ , o curso de água doce deve ser enquadrado como de classe 2.

Nas determinações do parâmetro de condutividade, na estação de outono, percebe-se uma grande variabilidade entre os pontos. De acordo com DUTRA (2014), este parâmetro está ligado à presença de íons dissolvidos na água. Como ocorreu uma grande variação dos níveis dos cursos de água, em função de chuvas, pode-se afirmar que essa variação está atrelada a esse fator. Porém, cabe ressaltar que, normalmente, quando ocorrem chuvas, o nível de íons dissolvidos aumenta. E analisando os pontos de Esperança do sul, no Rio Uruguai (P5.3 a P5.6), os mesmos estavam altos, mesmo sem a presença de chuvas. Provavelmente isso se deve, ao volume da água no referido dia de coleta.

## 5.2 DETERMINAÇÕES DE Cd, Pb e Cu

Observando-se os resultados obtidos, tanto em relação aos parâmetros físico-químicos quanto aos metais determinados pelos métodos analíticos, pode-se dizer que não existe contaminação pelas atividades que ocorrem na Bacia Hidrográfica do Rio Uruguai, mesmo levando em conta a grande área territorial, a população que nela está instalada, além as atividades agropecuárias, que poderiam ser agentes causadores de contaminação das águas superficiais (BENITES et al, 2014; BARBOSA et al, 2012). Porém as determinações revelaram a presença de pequenas quantidades de Cu e Pb, que podem ser provenientes das fontes anteriormente abordadas.

Linnik e Zubenko (2000) relatam que a liberação de metais de sedimentos para a coluna d'água é facilitada pela diminuição de pH, oxigênio dissolvido e alta concentração de matéria orgânica e que a ocorrência de metais depende das características físico-químicas da água. O pH tem grande influência no destino dos elementos metálicos na coluna d'água, afetando sua solubilidade e sua capacidade de formar complexos. Para cátions metálicos, a concentração na forma dissolvida decresce com o aumento do pH, uma vez que as formas precipitadas e adsorvidas são favorecidas em valores mais altos de pH. Portanto, o pH do meio influencia nas reações de adsorção e dessorção, e por consequência na biodisponibilidade destes elementos para os organismos aquáticos, pois a extensão de superfícies ativas das partículas suspensas

compete com aquela de espécies de metais livres biologicamente disponíveis na água (GUILHERME *et al.*, 2005). Sendo assim, a absorção e a acumulação de metais pelos organismos aquáticos dependem, principalmente, da quantidade destes elementos livres ionizados presentes na água.

Em relação aos valores determinados de Pb na estação de outono, determinou-se um valor um pouco diferente dos outros. No P5.3 foi determinado o valor de  $5,97 \mu\text{g L}^{-1}$  e no P5.4 o valor esteve abaixo do limite de determinação, conforme são apresentados os valores dos parâmetros no Apêndice A, na tabela 11. Tal diferença pode ter ocorrido pelo fato do Rio Uruguai estar com maior aporte de água quando comparado aos outros rios.

Em estudos similares, envolvendo análise de água de superfície e determinação de metais, os autores Oliveira e Silva (2013) obtiveram para o Cd e Cu valores abaixo dos limites de detecção  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$  para Cd e  $0,009 \text{ mg L}^{-1}$  para Cu pela legislação CONAMA 357/2005, enquanto para Pb os resultados variaram de 0,13 a  $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ . Este estudo trouxe dados sobre o Pb que indicaram contaminação, que não atenderia o padrão de potabilidade da portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

No trabalho de Alves e colaboradores (2010), as determinações para Cd variaram entre  $0,0205$  e  $0,0645 \mu\text{g L}^{-1}$ , Cu entre 1 e  $6,075 \mu\text{g L}^{-1}$  e Pb foi determinado de 7,1 até  $18,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , em que as determinações destes elementos-traços foram determinados por espectrometria de absorção atômica em chama. Neste caso, foi constatado que o Pb extrapolou os valores máximos para um rio de água doce de classe 1, mas ainda permaneceu como classe 3.

Já no presente estudo, foram encontrados resultados abaixo dos valores máximos permitidos para o enquadramento do Rio Uruguai e seus afluentes como rios de água doce de classe 1. Entretanto, ressalta-se que o Rio Uruguai constitui-se em um corpo hídrico maior que o Córrego Monte Alegre e o Córrego Barbado, citados nos trabalhos anteriores. Sendo assim, uma poluição pontual neste rio refletiria em um nível de contaminação inferior considerando a diluição do poluente em um grande volume de água.

A análise das águas para a determinação do elemento Cd apresentou como resultado valores inferiores ao limite de detecção do método voltamétrico, evidenciando a baixa concentração tanto nas águas do Rio Uruguai quanto de seus afluentes estudados.

Os níveis de Cu que foram determinados, e estão apresentados no Apêndice B nas tabelas de 13 a 16, variaram entre  $0,45 \mu\text{g L}^{-1}$  até  $3,53 \mu\text{g L}^{-1}$ . Evidencia-se com o dado de  $3,53 \mu\text{g L}^{-1}$  (tabela 15), por ser de uma coleta do Rio Icamaquã na estação de verão, que este aumento pode ser proveniente da fertilização do solo preparando o plantio de culturas de verão, em regiões

mais acima do trecho da foz do curso de água, visto que o rio percorre uma grande distância margeado por lavouras de soja, milho e arroz, as quais foram preparadas dos meses de setembro e outubro em diante, segundo o Calendário Agrícola da CONAB (2017).

## 6 CONCLUSÃO

Em relação a amostragem, determinou-se pontos de coleta ao longo do trecho médio do Rio Uruguai, sendo estes pontos representativos de todo o corpo hídrico. Também foi possível coletar amostras em rios tributários do Rio Uruguai: Icamaquã, Piratini, Bonito e Turvo.

As amostras coletadas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, para a determinação do Cu, e por voltametria de redissolução anódica, com eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado, para a determinação simultânea de Cd e Pb.

A partir dos resultados obtidos pode-se verificar que o elemento Cd não foi detectado em nenhuma amostra, ou seja, esteve sempre abaixo do limite de detecção da técnica de voltametria. Já o metal Pb foi determinado na maioria das amostras, seu maior valor foi de  $5,97 \mu\text{g L}^{-1}$  e está abaixo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , VMP estabelecido pela legislação.

Quanto ao elemento Cu, este apresentou resultados superiores quando comparado ao Cd e Pb nas amostras analisadas, isso pode ser justificado pela bacia hidrográfica atravessar municípios que possuem forte atividade no ramo agropecuário. O Cu pode ser originário das lavouras que tiveram aplicações de fertilizantes, agrotóxicos ou dejetos de suínos, outra fonte é o esgoto sanitário que vem das cidades no entorno dos corpos receptores (BARROS, 2009).

Cabe ainda ressaltar que a técnica voltamétrica devido ao seu nível de sensibilidade, e também ao custo das análises apresenta vantagens sobre as técnicas espectrométricas, além da possibilidade da análise *in situ*, visto que o potenciostato utilizado é um equipamento portátil, ou seja, pode ser levado ao local de amostragem.

Com os resultados das determinações instrumentais dos metais e também as medidas dos parâmetros físico-químicos, pôde-se ter uma ideia de que as águas de superfície do Rio Uruguai e seus afluentes não estão sofrendo processos de contaminações pontuais, uma vez que os resultados obtidos estiveram abaixo dos limites permitidos pelo CONAMA 357/2005.

Contudo, faz-se necessário observar as questões ambientais, mesmo tendo encontrado valores abaixo do limite estipulado pela legislação para os metais (Cu, Cd e Pb) pois somente foram analisadas amostras de água de superfície, visto que os elementos podem se distribuir de forma diferenciada na coluna d'água, sedimentar ou ainda serem absorvidos por plantas e animais aquáticos.

## 7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Pensando-se em uma melhor forma para determinar estes metais Cd, Cu e Pb, foram realizados alguns testes preliminares com material biológico de peixes (fígado). Foram obtidos por doação peixes provenientes de coletas de outros estudos que estavam sendo realizados no Rio Uruguai, no mesmo período.

Para uma amostra de fígado de um espécime de *Cyphocarax platanus* foi determinado uma concentração de  $0,71 \mu\text{g g}^{-1}$  de Pb e  $0,89 \mu\text{g g}^{-1}$  de Cd. Os resultados deste teste vão de acordo com o estudo de Porto e Ethur (2009) que investigaram elementos traço em água e vísceras de peixes na Bacia Hidrográfica Butuí-Icamaquã, para determinar alumínio, cádmio, manganês e níquel. Neste estudo foram encontrados valores acima dos permitidos pela legislação para estes últimos metais, e para cobre e cromo, valores próximos aos da legislação.

Outra ideia que surgiu lendo as literaturas, seria determinar os metais-traço em sedimentos.

Também cabe ressaltar que, com o potenciostato utilizado para fazer as determinações voltamétricas por ser um equipamento portátil poderia ser utilizado em determinações *in situ*, pensando-se em uma maior agilidade no processo, além de evitar possíveis contaminações.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras**. Edição especial. Brasília: ANA, 2015.

ALEIXO, Luiz Manoel. **Voltametria: Conceitos e Técnicas**. Disponível em: < <http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/> >. Acesso em 30 de junho de 2019.

ALVES, Renato Igor da Silva *et al.* Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimentos do Córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeirão Preto, SO, Brasil. **Ambi-Agua**, Taubaté, v.5, p. 122-132, 2010.

BARBOSA, Francisco Geraldo. Metais traço nas águas portuárias do estuário da Lagoa dos Patos, RS. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**.

BARNET, Lucas Sucheki. **Uso de eletrodo impresso modificado com filme de bismuto na quantificação de cádmio e chumbo em fertilizantes minerais por voltametria de redissolução**. 2016, 38p. Monografia – Graduação em Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

BARROS, Jorge Gomes do Cravo. **Regiões Hidrográficas Brasileiras. In: s Grandes Bacias Hidrográficas do Brasil – Poluição das Águas**, 2009, Brasília. 4ªCCR – GT Águas. Brasília-DF: GTÁguas, 2009. v.1 p. 01-154.

BENITES, L. M. *et al.* Avaliação do potencial mutagênico de cobre da água do rio Uruguai. **Ciência e Natura**, Santa Maria, v. 36 n. 2 mai-ago p. 107-113, 2014.

BRANDÃO, Carlos Jesus *et al.* **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

CAMPOS, Maria Lucia *et al.* Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.4, p. 361-367, abr. 2005.

CARVALHO, Laura de C. G *et al.* Diagnóstico ambiental do Arroio Salso de Baixo e Rio Uruguai, Uruguiana, RS, Brasil. **Biodiversidade Pampeana**, Uruguiana, v.5, p. 14-22, 2007.

CONAB. **Calendário de Plantio e Colheita de Grãos no Brasil 2017**. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/institucional/publicacoes/outras-publicacoes/item/7694-calendario-agricola-plantio-e-colheita> >. Acesso em 30 de junho de 2019.

COSTA, Ana Cristina Moraes da *et al.* Multi-element analysis of sea water from Sepetiba Bay, Brazil, by total reflection X-ray fluorescence. **ResearchGate**, X-ray Spectrometry, p. 183-188, 2005.

DUTRA, Wander Clay Pereira. **Modelagem dos Parâmetros de Qualidade de Água no Trecho Urbanizado do Rio Paraibuna em Juiz de Fora (MG)**. 2014. 56p. Monografia –

Graduação de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014. Disponível em: <  
[http://www.ufjf.br/engsanitariaeambiental/files/2014/02/VERS%C3%83OFINAL\\_WCPD\\_PDF.pdf](http://www.ufjf.br/engsanitariaeambiental/files/2014/02/VERS%C3%83OFINAL_WCPD_PDF.pdf)>.  
 Acesso em 25 de maio de 2019.

GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães. Tópicos em Ciência do Solo: Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, v. 4, p. 345-390, 2005.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. Tradução: Celio Pasquinin – 6ª ed, Porto Alegre: Bookman, 2009.

KABATA-PENDIAS, Aliana; PENDIAS, Henryk. Trace Elements in Soils and Plants. **CRC Press**, v.3, Florida, 2001.

LIMA, Daniel Pandilha de *et al.* Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. **ACTA AMAZONICA**, vol 45, p. 405-414, 2015.

LINNIK, P.M.; ZUBENKO, I.B. Role of bottom sediments in the secondary pollution of aquatic environments by heavy-metal compounds. *Lakes Reser.: Res. Manag.*, Japão, v. 5, n. 1, p. 11-21, 2000.

LUIZ-SILVA, W. *et al.* Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). **Quim. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 256-263, 2006.d

MACHADO, Carolina S. *et al.* Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineerig – ELSEVIER**, 162, p. 230-237, 2016.

MILESI, Silvia Vendruscolo *et al.* Efeito de metais Cobre (Cu) e Zinco (Zn) sobre a comunidade de macroinvertebrados bentônicos em riachos do sul do Brasil. **Acta Scientiarum – Biological Sciences**, Maringá, v.30, n.3, p. 283-289, 2008.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Caderno da Região Hidrográfica do Uruguai**. Brasília: MMA, 2006.

NIENCHESKI, L. F. H. *et al.* Natural Background Assessment and Its Anthropogenic Contamination of Cd, Pb, Cu, Zn, Al and Fe in the Sediments of the Southern Area of Patos Lagoon. **Journal of Coastal Research**, Brazil, p. 1040-1043, 2004.

OKONKWO, Jonathan O; MOTHIBA, M. Physico-chemical characteristics and pollution levels of heavy metals in the rivers in Thohoyandou, South Africa. **Journal of Hydrology - ELSEVIER**, n 308, p. 122-127, 2005.

OLIVEIRA, Adriana; SILVA, Nagila. Determinação da Concentração de Metais em Águas do Córrego Barbado, Cuiabá – MT. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v.2, p. 47-63, abr./set. 2013.

PARRON, Lucilia Maria *et al.* **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo: EMBRAPA FLORESTAS; 2011.

- PYLE, G.G.; Rajotte, J.W.; COUTURE, P. Effects of industrial metals on wild fish populations along a metal contamination gradient. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 61, p. 287-312, 2005.
- PORTO, Luiz Carlos Santos; ETHUR, Eduardo Miranda. Elementos traço na água e em vísceras de peixes na Bacia Hidrográfica Butuí-Icamaquã, Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, online, 2009.
- RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R. Impactos das atividades agropecuárias na qualidade da água. **Ciência e Ambiente**, 27:85-96, 2003.
- SANTOS, Rosa Cecília Lima. Aplicação de índices para avaliação da qualidade da água da Bacia Costeira do Sapucaia em Sergipe. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 23, p. 33-46, 2016.
- SILVA, Julio J. C. **Aula 5 – Espectrometria de absorção atômica**. Disponível em: < <http://www.ufjf.br/baccan/files/2010/10/Aula-5-Absorcao-atmica.pdf> >. Acesso em 30 de junho de 2019.
- SKOOG, Douglas A *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução Marco Grassi; revisão técnica Celio Pasquini. 8ª ed, São Paulo: Cengage Learning, 2013.
- STUMM, Werner; MORGAN James J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. **New York**. Wiley, 1996.
- YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 551-556, 1998.

## APÊNDICE A - TABELAS DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E DETERMINAÇÕES DE Cd E Pb

Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas no centro dos corpos hídricos no inverno

| Parâmetros                    | P1.1 | P1.3 | P1.5 | P2.1 | P2.3 | P2.5 | P3.1 | P3.3 | P3.5 | P4.1 | P5.1 | P5.3' | VMP        |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------------|
| <b>Temperatura (°C)</b>       | 14,0 | 16,3 | 16,2 | 14,5 | 17,2 | 17,2 | 12,1 | 16,9 | 16,8 | 18,3 | 20,4 | 19,5  |            |
| <b>pH</b>                     | 7,64 | 7,74 | 7,75 | 8,02 | 7,83 | 7,85 | 8,07 | 7,86 | 7,88 | 7,69 | 7,43 | 7,48  | <b>6-9</b> |
| <b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b> | 9,2  | 9,3  | 9,3  | 8,8  | 8,6  | 8,7  | 9    | 9,3  | 9,3  | 9,0  | 21,1 | 21,9  | <b>≥ 6</b> |
| <b>Condutividade (µS/s)</b>   | 59,6 | 52,9 | 53,3 | 57,8 | 51,4 | 51,5 | 88,8 | 51,3 | 51,4 | 49,4 | 48,0 | 45,4  |            |
| <b>Cd (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND   | ND    | <b>5</b>   |
| <b>Pb (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 1,46 | 0,62 | 0,18 | 0,40 | ND   | 0,27 | 0,38 | 0,08 | ND   | ND   | 0,92 | 1,04  | <b>10</b>  |
| <b>s</b>                      | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 0,05 | 0,04  |            |

ND: não detectado.

FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 6 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas na borda dos corpos hídricos no inverno

| <b>Parâmetros</b>             | <b>P1.2</b> | <b>P1.4</b> | <b>P1.6</b> | <b>P2.2</b> | <b>P2.4</b> | <b>P2.6</b> | <b>P3.2</b> | <b>P3.4</b> | <b>P3.6</b> | <b>P4.2</b> | <b>P5.2</b>  | <b>P5.4'</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|------------|
| <b>Temperatura (°C)</b>       | 13,9        | 16,3        | 16,3        | 14,4        | 17,1        | 16,9        | 12,1        | 16,9        | 16,8        | 18,4        | 20,4         | 19,5         |            |
| <b>pH</b>                     | 7,65        | 7,75        | 7,76        | 8,03        | 7,84        | 7,87        | 8,10        | 7,87        | 7,89        | 7,64        | 7,54         | 7,50         | <b>6-9</b> |
| <b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b> | 9,2         | 9,2         | 9,3         | 8,8         | 8,6         | 8,8         | 9,0         | 9,2         | 9,3         | 9,0         | 21,1         | 21,8         | <b>≥ 6</b> |
| <b>Condutividade (µS/s)</b>   | 49,7        | 53,0        | 53,4        | 57,9        | 51,5        | 52,3        | 88,9        | 51,4        | 51,5        | 49,2        | 48,0         | 45,8         |            |
| <b>Cd (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND           | ND           | <b>5</b>   |
| <b>Pb (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 0,14        | 0,11        | 0,10        | 0,17        | ND          | ND          | 0,75        | 0,04        | ND          | 1,24        | 5,37<br>0,23 | 0,41<br>0,05 | <b>10</b>  |
| <b>s</b>                      | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |              |              |            |

ND: não detectado.

FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 7 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas no centro dos corpos hídricos na primavera

| <b>Parâmetros</b>             | <b>P1.1</b> | <b>P1.3</b> | <b>P1.5</b> | <b>P2.1</b> | <b>P2.3</b> | <b>P2.5</b> | <b>P3.1</b> | <b>P3.3</b> | <b>P3.5</b> | <b>P4.1</b> | <b>P5.1</b> | <b>P5.3</b> | <b>P5.5</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Temperatura (°C)</b>       | 17,9        | NC**        | NC**        | 26,7        | 28,1        | 26,6        | 16,7        | 16,9        | 17,2        | 27,7        | 27,2        | 26,9        | 27,1        |            |
| <b>pH</b>                     | 5,76 *      | NC**        | NC**        | 7,46        | 7,32        | 7,51        | 8,1         | 7,60        | 7,62        | 7,27        | 7,84        | 7,86        | 7,91        | <b>6-9</b> |
| <b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b> | 6,5         | NC**        | NC**        | 7,8         | 7,8         | 7,1         | 9           | 9,1         | 9,2         | 7,5         | 7,6         | 8,7         | 7,7         | <b>≥ 6</b> |
| <b>Condutividade (µS/s)</b>   | 38,7        | NC**        | NC**        | 53,9        | 50,1        | 53,5        | 88,9        | 51,2        | 51,4        | 54,2        | 60,8        | 63,1        | 64,1        |            |
| <b>Cd (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | <b>5</b>   |
| <b>Pb (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 0,52        | ND          | ND          | 0,09        | ND          | 0,34        | ND          | ND          | 0,03        | 0,31        | ND          | 0,09        | ND          | <b>10</b>  |
| <b>s</b>                      | 0,28        | -           | -           | 0,345       | -           | 0,06        | -           | -           | 0,06        | 0,01        | -           | 0,04        | -           |            |

\* pH determinado em aparelho de bancada.

\*\* NC: não coletado em função de condições climáticas desfavoráveis.

ND: não detectado.

FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 8 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas na borda dos corpos hídricos na primavera

| <b>Parâmetros</b>             | <b>P1.2</b> | <b>P1.4</b> | <b>P1.6</b> | <b>P2.2</b> | <b>P2.4</b> | <b>P2.6</b> | <b>P3.2</b> | <b>P3.4</b> | <b>P3.6</b> | <b>P4.2</b> | <b>P5.2</b> | <b>P5.4</b> | <b>P5.6</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Temperatura (°C)</b>       | 17,9        | 18,9        | 20,4        | 26,8        | 28,1        | 26,8        | 16,8        | 16,9        | 17,1        | 27,8        | 27,3        | 27,0        | 27,2        |            |
| <b>pH</b>                     | 5,70*       | 5,62*       | 5,58*       | 7,37        | 7,31        | 7,50        | 8,10        | 7,61        | 7,63        | 7,55        | 7,85        | 7,86        | 7,95        | <b>6-9</b> |
| <b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b> | 6,4         | 7,1         | 6,6         | 7,8         | 7,7         | 7,1         | 9,0         | 9,2         | 9,1         | 7,4         | 7,6         | 8,6         | 7,6         | <b>≥ 6</b> |
| <b>Condutividade (µS/s)</b>   | 38,9        | 48,3        | 44,2        | 54,0        | 50,2        | 53,7        | 88,8        | 51,4        | 51,3        | 54,3        | 60,9        | 63,1        | 64,4        |            |
| <b>Cd (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | <b>5</b>   |
| <b>Pb (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | 0,12        | 0,51        | 0,09        | ND          | ND          | 0,15        | 0,35        | 0,37        | 0,32        | ND          | ND          | ND          | <b>10</b>  |
| <b>s</b>                      | -           | 0,20        | 0,02        | 0,04        | -           | -           | 0,002       | 0,25        | 0,02        | 0,05        | -           | -           | -           |            |

\* pH determinado em aparelho de bancada.

ND: não detectado.

FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 9 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas no centro dos corpos hídricos no verão

| <b>Parâmetros</b>             | <b>P1.1</b> | <b>P1.3</b> | <b>P1.5</b> | <b>P2.1</b> | <b>P2.3</b> | <b>P2.5</b> | <b>P3.1</b> | <b>P3.3</b> | <b>P3.5</b> | <b>P4.1</b> | <b>P5.1</b> | <b>P5.3</b> | <b>P5.5</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Temperatura (°C)</b>       | 23,5        | 25,1        | 25,2        | 22,4        | 24,2        | 23,9        | 22,2        | 23,5        | 23,4        | 22,5        | 25,4        | 26,1        | 25,9        |            |
| <b>pH</b>                     | 7,10        | 7,30        | 7,62        | 7,25        | 7,45        | 7,45        | 7,85        | 7,66        | 7,62        | 7,43        | 6,15        | 6,30        | 6,31        | <b>6-9</b> |
| <b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b> | 5,5         | 7,2         | 7,1         | 7,1         | 7,5         | 7,5         | 7,1         | 7,6         | 7,5         | 7,3         | 7,0         | 6,2         | 6,5         | <b>≥ 6</b> |
| <b>Condutividade (µS/s)</b>   | 35,3        | 50,4        | 54,1        | 68,3        | 55,4        | 56,1        | 65,3        | 54,7        | 53,7        | 59,8        | 50,3        | 50,4        | 50,3        |            |
| <b>Cd (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | <b>5</b>   |
| <b>Pb (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | 0,41        | 0,19        | 0,06        | ND          | 0,62        | 0,21        | ND          | 0,16        | 1,35        | 0,11        | 0,22        | <b>10</b>  |
| <b>s</b>                      | -           | -           | 0,12        | 0,02        | 0,04        | -           | 0,23        | 0,18        | -           | 0,16        | 0,35        | 0,09        | 0,03        |            |

ND: não detectado.

FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 10 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas na borda dos corpos hídricos no verão

| <b>Parâmetros</b>             | <b>P1.2</b> | <b>P1.4</b> | <b>P1.6</b> | <b>P2.2</b> | <b>P2.4</b> | <b>P2.6</b> | <b>P3.2</b> | <b>P3.4</b> | <b>P3.6</b> | <b>P4.2</b> | <b>P5.2</b> | <b>P5.4</b> | <b>P5.6</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Temperatura (°C)</b>       | 23,6        | 25,1        | 25,3        | 22,4        | 24,1        | 23,5        | 22,1        | 23,9        | 23,8        | 22,4        | 25,5        | 26,2        | 25,8        |            |
| <b>pH</b>                     | 7,08        | 7,54        | 7,61        | 7,26        | 7,46        | 7,44        | 7,88        | 7,61        | 7,64        | 7,40        | 6,13        | 6,22        | 6,29        | <b>6-9</b> |
| <b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b> | 5,5         | 7,2         | 7,1         | 7,0         | 7,6         | 7,4         | 7,1         | 7,4         | 7,5         | 7,2         | 7,0         | 6,2         | 6,4         | <b>≥ 6</b> |
| <b>Condutividade (µS/s)</b>   | 35,3        | 53,6        | 54,2        | 68,2        | 55,2        | 56,7        | 65,1        | 54,1        | 53,3        | 60,3        | 50,2        | 50,6        | 50,2        |            |
| <b>Cd (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | <b>5</b>   |
| <b>Pb (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 0,04        | 0,22        | 1,35        | ND          | 0,06        | 0,01        | ND          | ND          | ND          | 0,15        | 0,49        | ND          | 0,21        | <b>10</b>  |
| <b>s</b>                      | 0,03        | 0,22        | 0,54        | -           | 0,11        | 0,01        | -           | -           | -           | 0,01        | 0,14        | -           | 0,20        |            |

ND: não detectado.

FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 11 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas no centro dos corpos hídricos no outono

| <b>Parâmetros</b>             | <b>P1.1</b> | <b>P1.3</b> | <b>P1.5</b> | <b>P2.1</b> | <b>P2.3</b> | <b>P2.5</b> | <b>P3.1</b> | <b>P3.3</b> | <b>P3.5</b> | <b>P4.1</b> | <b>P5.1</b> | <b>P5.3</b> | <b>P5.5</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Temperatura (°C)</b>       | 18,0        | 18,7        | 18,1        | 16,9        | 19,3        | 17,2        | 22,5        | 23,4        | 23,1        | 22,9        | 19,1        | 20,4        | 20,1        |            |
| <b>pH</b>                     | 6,78        | 6,76        | 6,02        | 7,10        | 6,74        | 6,55        | 7,14        | 7,45        | 7,46        | 7,52        | 6,22        | 7,04        | 7,05        | <b>6-9</b> |
| <b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b> | 9,83        | 10,41       | 9,45        | 10,03       | 9,76        | 9,98        | 6,87        | 8,76        | 8,90        | 7,9         | 9,74        | 9,11        | 9,84        | <b>≥ 6</b> |
| <b>Condutividade (µS/s)</b>   | 28,1        | 56,4        | 35,2        | 49,0        | 55,5        | 49,1        | 85,9        | 59,3        | 60,1        | 64,6        | 55,3        | 86,9        | 84,1        |            |
| <b>Cd (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | <b>5</b>   |
| <b>Pb (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 0,10        | ND          | 0,25        | 0,30        | 0,09        | 0,61        | 0,005       | ND          | ND          | ND          | 0,04        | 5,97        | 0,11        | <b>10</b>  |
| <b>s</b>                      | 0,13        | -           | 0,08        | 0,09        | 0,06        | 0,06        | 0,03        | -           | -           | -           | 0,01        | 0,16        | 0,14        |            |

ND: não detectado.

FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cd e Pb em águas superficiais coletadas na borda dos corpos hídricos no outono

| <b>Parâmetros</b>             | <b>P1.2</b> | <b>P1.4</b> | <b>P1.6</b> | <b>P2.2</b> | <b>P2.4</b> | <b>P2.6</b> | <b>P3.2</b> | <b>P3.4</b> | <b>P3.6</b> | <b>P4.2</b> | <b>P5.2</b> | <b>P5.4</b> | <b>P5.6</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Temperatura (°C)</b>       | 17,9        | 18,9        | 18,2        | 17,0        | 19,1        | 17,3        | 22,5        | 23,3        | 23,0        | 22,9        | 19,1        | 20,6        | 20,0        |            |
| <b>pH</b>                     | 6,79        | 6,71        | 6,10        | 7,06        | 6,70        | 6,51        | 7,12        | 7,40        | 7,42        | 7,49        | 6,21        | 7,02        | 7,08        | <b>6-9</b> |
| <b>OD (mg L<sup>-1</sup>)</b> | 9,83        | 10,37       | 9,49        | 10,0        | 9,80        | 9,92        | 6,86        | 8,72        | 8,88        | 7,9         | 9,78        | 9,07        | 9,87        | <b>≥ 6</b> |
| <b>Condutividade (µS/s)</b>   | 27,8        | 56,8        | 35,8        | 49,6        | 55,2        | 49,3        | 85,7        | 59,1        | 60,4        | 64,3        | 55,8        | 86,2        | 83,8        |            |
| <b>Cd (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | <b>5</b>   |
| <b>Pb (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 0,41        | ND          | 0,59        | 0,11        | ND          | 0,31        | ND          | ND          | ND          | ND          | 0,20        | ND          | 0,10        | <b>10</b>  |
| <b>s</b>                      | 0,11        | -           | 0,39        | 0,01        | -           | 0,01        | -           | -           | -           | -           | 0,01        | -           | 0,07        |            |

ND: não detectado.

FONTE: Elaborado pelo autor, 2019.

## APÊNDICE B – TABELAS DE DETERMINAÇÃO DE Cu

Tabela 13 – Determinações de Cu em águas superficiais coletadas dos corpos hídricos no inverno

| <b>Metal</b>                  | <b>P1.1</b> | <b>P1.3</b> | <b>P1.5</b> | <b>P2.1</b> | <b>P2.3</b> | <b>P2.5</b> | <b>P3.1</b> | <b>P3.3</b> | <b>P3.5</b> | <b>P4.1</b> | <b>P5.1</b> | <b>P5.3</b> | <b>P5.5</b> | <b>VM<br/>P</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| <b>Cu (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | ND          | 0,79        | 1,46        | 1,48        | 0,94        | ND          | 1,44        | ND          | 1,01        | ND          | 1,51        | <b>9</b>        |
| <b>S</b>                      | -           | -           | -           | 0,04        | 0,02        | 0,03        | 0,10        | -           | 0,02        | -           | 0,04        | -           | 0,04        |                 |
|                               | <b>P1.2</b> | <b>P1.4</b> | <b>P1.6</b> | <b>P2.2</b> | <b>P2.4</b> | <b>P2.6</b> | <b>P3.2</b> | <b>P3.4</b> | <b>P3.6</b> | <b>P4.2</b> | <b>P5.2</b> | <b>P5.4</b> | <b>P5.6</b> |                 |
| <b>Cu (µg L<sup>-1</sup>)</b> | ND          | ND          | ND          | 0,45        | 1,46        | 0,82        | 1,00        | 1,27        | 1,73        | 0,95        | 1,10        | ND          | 1,36        | <b>9</b>        |
| <b>S</b>                      | -           | -           | -           | 0,003       | 0,02        | 0,003       | 0,004       | 0,06        | 0,16        | 0,06        | 0,04        | -           | 0,06        |                 |

ND: não determinada.

FONTE: elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 14 – Determinações de Cu em águas superficiais coletadas dos corpos hídricos na primavera

| <b>Metal</b>                  | <b>P1.1</b> | <b>P1.3</b> | <b>P1.5</b> | <b>P2.1</b> | <b>P2.3</b> | <b>P2.5</b> | <b>P3.1</b> | <b>P3.3</b> | <b>P3.5</b> | <b>P4.1</b> | <b>P5.1</b> | <b>P5.3</b> | <b>P5.5</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Cu (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 2,13        | ND          | ND          | ND          | ND          | ND          | 1,52        | 1,73        | 1,63        | ND          | 1,45        | ND          | ND          | <b>9</b>   |
| <b>S</b>                      | 0,03        | -           | -           | -           | -           | -           | 0,03        | 0,03        | 0,07        | -           | 0,05        | -           | -           |            |
|                               | <b>P1.2</b> | <b>P1.4</b> | <b>P1.6</b> | <b>P2.2</b> | <b>P2.4</b> | <b>P2.6</b> | <b>P3.2</b> | <b>P3.4</b> | <b>P3.6</b> | <b>P4.2</b> | <b>P5.2</b> | <b>P5.4</b> | <b>P5.6</b> |            |
| <b>Cu (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 2,44        | 1,19        | 2,72        | ND          | ND          | ND          | 1,12        | 3,27        | 1,70        | ND          | ND          | ND          | ND          | <b>9</b>   |
| <b>s</b>                      | 0,03        | 0,04        | 0,03        | -           | -           | -           | 0,06        | 0,11        | 0,05        | -           | -           | -           | -           |            |

ND: não determinada.

FONTE: elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 15 – Determinações de Cu em águas superficiais coletadas dos corpos hídricos no verão

| <b>Metal</b>                  | <b>P1.1</b> | <b>P1.3</b> | <b>P1.5</b> | <b>P2.1</b> | <b>P2.3</b> | <b>P2.5</b> | <b>P3.1</b> | <b>P3.3</b> | <b>P3.5</b> | <b>P4.1</b> | <b>P5.1</b> | <b>P5.3</b> | <b>P5.5</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Cu (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 3,53        | 2,21        | ND          | 1,45        | ND          | ND          | 1,58        | ND          | ND          | ND          | ND          | 1,61        | 2,54        | <b>9</b>   |
| <b>s</b>                      | 0,02        | 0,04        | -           | 0,10        | -           | -           | 0,07        | -           | -           | -           | -           | 0,04        | 0,04        |            |
|                               | <b>P1.2</b> | <b>P1.4</b> | <b>P1.6</b> | <b>P2.2</b> | <b>P2.4</b> | <b>P2.6</b> | <b>P3.2</b> | <b>P3.4</b> | <b>P3.6</b> | <b>P4.2</b> | <b>P5.2</b> | <b>P5.4</b> | <b>P5.6</b> |            |
| <b>Cu (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 3,32        | 2,73        | ND          | ND          | ND          | ND          | 1,57        | 2,11        | 1,48        | ND          | 1,90        | ND          | 2,12        | <b>9</b>   |
| <b>s</b>                      | 0,09        | 0,09        | -           | -           | -           | -           | 0,11        | 0,10        | 0,09        | -           | 0,11        | -           | 0,06        |            |

ND: não determinada.

FONTE: elaborado pelo autor, 2019.

Tabela 16 – Determinações de Cu em águas superficiais coletadas dos corpos hídricos no outono

| <b>Metal</b>                  | <b>P1.1</b> | <b>P1.3</b> | <b>P1.5</b> | <b>P2.1</b> | <b>P2.3</b> | <b>P2.5</b> | <b>P3.1</b> | <b>P3.3</b> | <b>P3.5</b> | <b>P4.1</b> | <b>P5.1</b> | <b>P5.3</b> | <b>P5.5</b> | <b>VMP</b> |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <b>Cu (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 2,17        | 1,74        | 1,83        | ND          | ND          | ND          | 0,76        | 1,00        | 1,33        | 1,63        |             |             |             | <b>9</b>   |
| <b>s</b>                      | 0,04        | 0,03        | 0,04        | -           | -           | -           | 0,03        | 0,11        | 0,08        | 0,04        |             |             |             |            |
|                               | <b>P1.2</b> | <b>P1.4</b> | <b>P1.6</b> | <b>P2.2</b> | <b>P2.4</b> | <b>P2.6</b> | <b>P3.2</b> | <b>P3.4</b> | <b>P3.6</b> | <b>P4.2</b> | <b>P5.2</b> | <b>P5.4</b> | <b>P5.6</b> |            |
| <b>Cu (µg L<sup>-1</sup>)</b> | 2,27        | 1,89        | 2,48        | ND          | ND          | ND          | 0,74        | 1,01        | 1,38        | 1,37        | ND          | ND          | ND          | <b>9</b>   |
| <b>s</b>                      | 0,04        | 0,06        | 0,03        | -           | -           | -           | 0,09        | 0,11        | 0,04        | 0,12        | -           | -           | -           |            |

ND: não determinada.

FONTE: elaborado pelo autor, 2019.