

Ocorrência de metais pesados no curso inferior do rio Ivaí, em decorrência do uso do solo em sua bacia hidrográfica

Manoel Luiz dos Santos^{1*}, Ervim Lenzi² e Adilson Rodrigues Coelho¹

¹Departamento de Geografia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

²Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: mldsantos@uem.br

RESUMO. Nas últimas décadas, a bacia do rio Ivaí, notadamente na região do Terceiro Planalto Paranaense, vem sofrendo os mais variados tipos de agressões. Esses impactos se refletem nas alterações das características físicas, químicas e biológicas naturais. Neste sentido, ao longo de seis meses, foram feitas cinco coletas de amostras compostas, de água, nas estações de coleta localizadas nos municípios de Icaraíma, Herculândia e Tapira (Estado do Paraná). Na coleta, foram medidos: pH, temperatura, transparência, oxigênio dissolvido. As amostras de água foram submetidas a uma digestão nítrica com redução de volume em banho-maria. A leitura das concentrações dos metais pesados foi feita pelo método da absorção atômica, modalidade chama. Os resultados, intervalo de valores e mediana do intervalo, em $\mu\text{g L}^{-1}$, foram: Cd (não-detectado – nd); Pb (13-67, 20); Co (nd-2,0, nd); Cu (1,0-100, 8,0); Cr (nd-4,0, nd); Fe (90-4.400, 1.080); Mn (nd-130, 30); Ni (nd-6,0, nd); Zn (4,0-400, 10). Pelos resultados, conclui-se que os metais pesados Pb, Zn, Cu e Fe apresentam regularidade maior de impactarem o rio ultrapassando os limites da Resolução Conama 357/2005, consequência da atividade agrícola na bacia hidrográfica.

Palavras-chave: rio Ivaí, análise ambiental, metais pesados, qualidade da água.

ABSTRACT. Occurrence of heavy metals in the lower Ivaí river, as a result of land use in its basin. During the last few decades, the Ivaí River basin, in the region of the Third Plateau of Paraná, has suffered the most varied types of aggressions. These impacts have provoked changes of physical, chemical and biological natural characteristics in the river environment. In order to observe some aspects of such modifications, five composed samples of water were collected at located stations, during six months, in the cities of Icaraíma, Herculândia and Tapira. In all samplings, at each collection, the following were measured: pH, temperature, transparency and dissolved oxygen. The collected water samples were submitted to nitric digestion with volume reduction in a water bath system. The concentrations of heavy metals were obtained through the method of flame atomic absorption. The results, intervals and median values, in $\mu\text{g L}^{-1}$, were: Cd (not detected - nd); Pb (13.0-67.0, 20.0); Co (nd-2.0, nd); Cu (1.0-100.0, 8.0); Cr (nd-4.0, nd); Fe (90.0-4.400.0, 1.080.0); Mn (nd-130.0, 30.0); Ni (nd-6.0, nd) Zn (4.0-400.0, 10.0). It was possible to conclude that the heavy metals Pb, Zn, Cu and Fe presented a greater regularity in impacting the river environment, exceeding the concentration limit of the Conama (Brazilian Environment National Council) Resolution 357/2005, probably as a consequence of the agricultural activity in the hydrographic basin.

Key words: Ivaí river, environmental analysis, heavy metals, water quality.

Introdução

A água, juntamente com outros agentes químicos, físicos e biológicos, participa do processo do intemperismo das rochas que compõem a crosta terrestre, cuja composição química é a matriz que constitui o solo. O ciclo hidrológico repõe a água e dá sustentação aos corpos d'água que drenam as respectivas bacias hidrográficas. Esta água do ciclo, que precipita na superfície do solo, pode erodir ou mesmo, percolar, difundir, dissolver componentes e

carreá-los para os cursos d'água, originando a sua composição química. No entanto, esta composição química depende de dois fatores: um natural – o *geológico*, que reflete a composição das rochas, do respectivo solo e da atmosfera; e outro gerado pelo homem – o *antrópico*, que reflete a ação do homem sobre o meio – crosta terrestre, atmosfera e hidrosfera podendo causar poluição (Manahan, 1994).

O rio Ivaí drena uma das regiões mais ricas e densamente habitadas do Estado do Paraná, sendo de

suma importância para a economia regional, quer como fonte de água para o abastecimento e recreação, quer no fornecimento de sedimentos, para a indústria da construção civil. Infelizmente, a despeito destas características, o rio Ivaí é muito pouco estudado. Este trabalho foi efetuado no trecho inferior do rio Ivaí, desde o município de Tapira, Estado do Paraná, até o município de Icaraíma, Estado do Paraná, onde se localiza a foz do rio Ivaí, junto ao rio Paraná (Figura 1). Teve como objetivo estudar a atual situação das águas do rio Ivaí resultante da ação antrópica, mediante a determinação de alguns parâmetros físicos (vazão, transparência, temperatura), físico-químicos e químicos (concentração de metais pesados, pH, oxigênio dissolvido, entre outros).

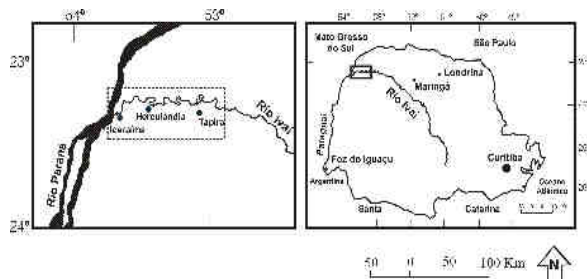


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo.

A partir da década de 1950, toda região do terceiro planalto paranaense, constituinte da bacia hidrográfica do rio Ivaí, sofreu rápido desenvolvimento. O intenso desmatamento promovido nessa região e a consequente ocupação da área para a construção de cidades, de áreas de cultivo e de pastoreio promoveram sensíveis alterações no meio natural. Essas alterações se refletem na intensa atividade erosiva nessa região, notadamente na área de ocorrência do arenito Caiuá, e na degradação dos recursos hídricos (Peruço *et al.*, 2003; Biazin *et al.*, 2002; 2004a; 2004b; Guiraud *et al.*, 2004; Oliveira *et al.*, 2003; 2004). O rio Ivaí é um tributário importante do rio Paraná, possui comprimento de aproximadamente 685 km desde sua nascente, na confluência dos rios Santo Antônio e São João, no segundo planalto paranaense, até sua foz no rio Paraná.

No município de Tapira, Estado do Paraná, o canal do rio Ivaí tem largura média de 160 m, com a profundidade média de 4 m, o leito do rio apresenta certa simetria. O talvegue mostra um traçado retilíneo e está localizado próximo à margem direita do rio, onde se verifica a maior rede de energia no fluxo. Em Pontal do Tigre (Icaraíma, Estado do Paraná), encontram-se as mais baixas declividades do

canal ($4,2 \text{ cm km}^{-1}$), as seções transversais ao canal são aproximadamente simétricas e o talvegue mostra um traçado sinuoso. A largura média do rio é de cerca de 250 m, portanto, esta é a região da planície aluvial onde o rio Ivaí é mais largo. As margens mais baixas, a ausência de diques marginais na margem direita do canal e a interferência com a dinâmica do rio Paraná tornam este setor da planície aluvial mais suscetível a inundações.

A análise da série histórica da estação fluviométrica de Novo Porto Taquara mostra que, em 63% do período de registro (1956-2002), as vazões permaneceram acima da média ($723 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) e, em apenas 37% do tempo, foram registrados débitos abaixo da média. No trecho inferior do rio Ivaí, os anos de 1983, 1993 e 1998 apresentaram a maior magnitude de débitos máximos anuais: 5.828, 5.477 e 5.245 $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente (Destefani, 2005). O rio Ivaí apresenta grande variabilidade nas vazões, marcadas por mudanças abruptas de magnitude; em decorrência disso, a estação Novo Porto Taquara apresenta alto coeficiente de variabilidade (1,52). Significa que o rio não tem uma estação definida de cheia e estiagem, os períodos de cheia podem ocorrer em qualquer período do ano.

O uso do solo na área desse projeto é predominantemente voltado à atividade agrícola e pecuária. A planície do rio Ivaí é primeiramente utilizada para a pecuária e para o cultivo de cana-de-açúcar, secundariamente para o cultivo de milho e de soja. Segundo a Secretaria de Estado de Agricultura e Abastecimento – Seab, da área total de cultivo nos municípios de Tapira e Icaraíma, Estado do Paraná, no ano de 2004, o cultivo da cana representava 43,9% da área plantada, e a área com milho e soja correspondeu a 10,8 e 12,6%, respectivamente, da área total. A Figura 1 mostra a localização das cidades de Tapira, Herculândia e Icaraíma, Estado do Paraná. Estas são de pequeno porte, com menos de 20.000 habitantes e não possuem significativa atividade industrial. Nos municípios de Herculândia e de Icaraíma, Estado do Paraná, existem importantes usinas de álcool e de açúcar. A montante da área deste estudo, no Terceiro Planalto Paranaense, a atividade agrícola é voltada principalmente ao plantio intensivo da soja e do trigo. As cidades são de médio porte e a atividade industrial, embora não represente a principal economia dos municípios, é mais significativa.

O aumento demográfico e as necessidades antrópicas começaram a deteriorar e poluir o meio ambiente de forma preocupante. Assim, nos últimos

50 anos, a humanidade está se conscientizando da necessidade de preservar o meio ambiente (água, ar e solo). Em diversos países, legislações e normatizações pertinentes, com definições claras destes controles, foram surgindo e estão se aperfeiçoando, visando ao uso racional dos recursos naturais. No Brasil, estabeleceu-se uma Política Nacional para o Meio Ambiente, na qual o Conselho Nacional de Meio Ambiente – Conama – é o mentor de Normas de conduta ambientais para o cidadão, as empresas ou mesmo o Estado (Jungsted, 1999). A Resolução nº 357/2005-Conama trata das Classes de Águas no território nacional e as classifica segundo parâmetros técnicos.

Material e métodos

Para analisar os metais pesados nas águas do rio Ivaí, foram escolhidas três estações de coleta de amostras: a primeira no município de Tapira, a segunda em Herculanópolis e a terceira em Icaraíma (Pontal do Tigre), Figura 1. Os dias das campanhas para coleta de amostras foram, respectivamente: 17/4/2004; 3/5/2004; 22/6/2004; 25/9/2004 e 25/10/2004. A preparação do material para a coleta e estocagem das amostras obedeceu às normas preconizadas por Keith (1996).

Foram coletados, com a garrafa de Van Dorn, 2 L de amostra composta de água para a análise química da concentração dos metais pesados: Cd, Pb, Cr, Fe, Cu, Mn, Zn, Ni e Co. Para a análise desses elementos, as amostras foram submetidas a uma digestão com ácido nítrico e respectiva redução de volume em banho-maria (isto é, 500 mL de amostra de água + 2 mL de ácido nítrico, ou mais se necessário, foram reduzidos a 30 ~ 40 mL e transferidos para um balão volumétrico de 50 mL e seu volume completado com solução de HNO₃ de concentração 2 mol L⁻¹). A leitura das concentrações de cada metal foi realizada no espectrômetro de absorção atômica, modalidade chama (espectrômetro Varian SpectrAA 10 Plus), levando em consideração os limites de detecção do método de cada metal e os respectivos cuidados na preparação da solução branco e da curva de trabalho (AMC, 1987; Welz e Sperling, 1999). Os resultados foram expressos em µg L⁻¹.

No momento da coleta, foram verificados a temperatura da água, o pH, o Oxigênio dissolvido (OD) e a transparência. Foram levantados perfis transversais ao canal fluvial e obtida a velocidade da água com o auxílio do molinete fluviométrico, com o objetivo de se conhecer a vazão do canal. O uso do solo foi observado e registrado ao longo das campanhas de coletas de amostras em campo.

Resultados e discussão

Para efeito de comparação dos resultados experimentais obtidos, são apresentados os dados da Tabela 1, que ilustram a concentração de metais pesados ocorrentes em três matrizes ambientais: água (Durum e Haftty, 1962), rochas (Taylor, 1962; Lee, 1979) e solos (McBride, 1994).

Tabela 1. Concentrações de metais pesados totais em matrizes ambientais comparadas às do rio Ivaí.

Elemento	Concentrações totais de metais em matrizes ambientais						
	Água		Rochas ^(*)		Solos		
	Rio Ivaí		Rios Americanos ^(p)		(F-1)	(F-2)	(F-3)
	mediana	intervalo	mediana	intervalo	média	média	Intervalo ^(o)
	(µg L ⁻¹)	(µg L ⁻¹)	(µg L ⁻¹)	(µg L ⁻¹)	(µg g ⁻¹)	(µg g ⁻¹)	(µg g ⁻¹)
Cádmio	nd	nd	...	...	0,15	0,2	0,06-1,1
Chumbo	20	13-67	4,0	nd-55	16,0	12,5	10-84
Cobalto	nd	nd-2,0	~0	nd-5,8	23,0	25	1,6-21,5
Cobre	8,0	1,0-100	5,3	0,83-105	70	55	6,0-80
Cromo	nd	nd-4,0	5,8	0,72-84	200	100	7,0-220
Ferro	1.080	90-4.400	300	31-1.670	50.000	56.300	---
Manganês	30	nd-130	20	nd-185	1.000	950	80-1.300
Níquel	nd	nd-6,0	10	nd-71	80	75	4,0-55
Zinco	10	4,0-400	~0	nd-215	132	70	17-125

^(*)rochas ígneas. ^(p)Rios da América do Norte (Durum e Haftty, 1962). ^(o)Intervalo de valores médios. (F-1) – Fonte: Lee (1979). (F-2) – Fonte: Taylor (1962). (F-3) – Fonte: McBride (1994). nd = não detectado (concentração do metal abaixo do limite de detecção do método).

Para efeito de análise da *qualidade da água* do rio Ivaí, também foram compilados valores limites de concentração para cada elemento, preconizados pelo Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente –, através da Resolução nº 357/2005-Conama, e por organismos internacionais, tais como a OMS – Organização Mundial da Saúde –, Comunidade Européia – CE – etc., Tabela 2.

Tabela 2. Concentrações totais máximas permitidas de metais pesados, em µg L⁻¹, pH e oxigênio dissolvido (OD), em mg L⁻¹, em águas naturais, segundo diversos organismos internacionais e normas nacionais.

Organismo	Metais									Propriedade	
	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn	pH	OD
	µg L ⁻¹									mg L ⁻¹	
Conama ^(o)	1	10	50	9	50	300	100	25	180	6,0-9,0	> 5
OMS ^(o)	5	50	---	1.000	50	300	100	---	---		
Comunidade Européia	5	50	---	100	50	300	50	50	100-3.000	6,5-8,5	
França	5	50	---	1.000	50	300	50	50	5.000	6,5-9,0	
EUA	10	10	---	50	10	200	50	---	5.000	6,5-8,5	
Canadá	5	50	---	1.000	50	300	50	---	5.000	6,5-8,5	

Fonte: Adaptação dos dados de Bittencourt e Hindi (2000). ^(o)Resolução 357/2005-Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente). ^(o)Organização Mundial da Saúde. (---) – Limite não apresentado.

Metais pesados

A Tabela 1 ilustra que os metais pesados têm ocorrência natural nas rochas e nos solos. Por exemplo, o metal cobre (Cu) pode ser encontrado nas rochas magmáticas, na faixa de 55 µg g⁻¹ (Taylor, 1962) a 70 µg g⁻¹ (Lee, 1979). O solo que resulta da

meteorização dessas rochas apresenta o referido metal num intervalo de valores variando de 6,0 a 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ (McBride, 1994). Ainda na Tabela 1, observa-se que o mesmo elemento nas águas dos grandes rios da América do Norte foi detectado num intervalo de valores variando de 0,83 a 105 $\mu\text{g L}^{-1}$ tendo como mediana do intervalo 5,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Durum e Haftty, 1962).

A maior ou menor disponibilidade dos metais da rocha e do solo para a solução do solo e, finalmente, para os fluxos de água, depende uma série de fatores, entre eles: tipo de rocha; agentes físicos, químicos e biológicos atuando no intemperismo; a composição do solo (fração mineral e fração orgânica); a concentração hidrogeniônica e sua consequente atividade; a atividade eletrônica do meio ou simplesmente o potencial elétrico (E) que decide sobre o estado de oxidação do elemento, que o torna mais disponível ou menos disponível. Por exemplo, o Fe^{3+} , num ambiente arejado, de pH = 7,0, encontra-se precipitado na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, pois apresenta um produto de solubilidade $K_{\text{ps}} = 4,5 \cdot 10^{-37}$ (Harris, 2001). O Fe^{2+} , se existir no mesmo ambiente, encontra-se solúvel, pois a concentração de HO^- (íons hidroxilos) não é suficiente para alcançar seu $K_{\text{ps}} = 2,2 \cdot 10^{-15}$; a ação do homem, que pode alterar as condições naturais de equilíbrio. Os milhares de carros que diariamente andam pelas ruas liberam entre outros componentes o óxido de nitrogênio (II) –NO. Este vai para a atmosfera e, mediante reações fotoquímicas e químicas, retorna na forma de $\text{HNO}_3(\text{particulado})$, o qual em meio aquoso origina H^+ , que torna o meio mais ácido, liberando ou solubilizando a maioria dos cátions, entre eles, os metais pesados. Portanto, o fato de existir um metal numa matriz qualquer não significa que seja solúvel na água.

A água superficial apresenta em sua composição vários elementos químicos, sendo que alguns, em alta concentração, podem ser nocivos à saúde, como é o caso dos metais pesados que, além de toxidez, apresentam efeitos cumulativos nos organismos vivos. Altas concentrações de metais pesados em águas naturais, normalmente, estão associadas à ação antrópica desenvolvida tanto no meio urbano, quanto no rural. A concentração dos elementos analisados foi comparada com os parâmetros determinados pela Resolução nº 357/2005-Conama, para rios de Classe 2, como o rio Ivaí, Tabela 2.

O Pb apresenta-se “naturalmente” nas matrizes: rocha, solo e água, porém em concentrações não-poluídas, Tabela 1. A contaminação por chumbo (Pb) provém da ação antrópica, geralmente da poluição ocasionada pelos gases industriais e depósitos de indústrias metalúrgicas, encanamentos,

soldas, plásticos, tintas, pigmentos, clínicas dentárias etc. No organismo, esse elemento pode se acumular primeiramente nos tecidos moles (rins e fígado) e, posteriormente, nos ossos, dentes e cabelo. Cerca de 95% do chumbo acumulado se concentra nos ossos. Pequenas quantidades do metal se acumulam na massa cinzenta do cérebro e nos gânglios basais (Klassen, 1999).

As concentrações de chumbo, nas amostras coletadas no rio Ivaí, estão sumarizadas na Tabela 3. Nota-se que este elemento ultrapassou o índice admitido pelo Conama, em quase a totalidade das amostras, em Tapira e Herculândia e, nos meses de abril, maio e junho, em Icaraíma. O chumbo presente na água do rio teve, de uma maneira geral, sua concentração diminuída para jusante, de Tapira e Herculândia para Icaraíma. O aumento da vazão do rio para jusante pode explicar a diminuição da concentração.

Tabela 3. Concentrações médias de chumbo (Pb) total, em $\mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conam (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	← μg L ⁻¹ →								
Tapira	67	18	20	13	26	29	20	13-67	10
Herculândia	26	33	24	13	6,0	20	24	6,0-33	
Icaraíma	28	30	27	4,0	8,0	19	27	4,0-30	
Parâmetros globais:						29	20	13-67	10

*m = média aritmética. **M = mediana. ^oDados da Resolução nº 357/2005-Conama. Os dias das campanhas foram: 17/4/2004; 3/5/2004; 22/6/2004; 25/9/2004 e 25/10/2004.

O cádmio (Cd) é um elemento geoquimicamente raro, cuja concentração está na ordem de traços, isto é, abaixo de ppm ou $\mu\text{g g}^{-1}$, Tabela 1. Este elemento não foi detectado (nd) nas águas do rio Ivaí, pelo método de análise utilizado, isto é, sua concentração está abaixo do limite de detecção do método utilizado (AMC, 1987; Welz e Sperling, 1999).

O cromo (Cr) encontra-se naturalmente nas matrizes ambientais não-poluídas, Tabela 1. A contaminação por este metal é devida à ação do homem, que o utiliza em indústrias, na produção de cromados, na soldadura de aço, no acabamento de metais, no curtimento de couros etc. A presença de teores elevados de cromo na água possivelmente indica uma poluição antropogênica, já que a concentração média deste elemento em águas naturais é de 0,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Berezuk, 2002). O cromo na forma de sais ou ácido possui ação corrosiva na pele. A Tabela 4 apresenta os teores de cromo encontrados no rio Ivaí.

Tabela 4. Concentrações médias de cromo (Cr) total, em $\mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conama (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	$\mu\text{g L}^{-1}$					$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
Tapira	nd	2,0	nd	nd	4,0	1,8	nd	nd-4,0	50
Herculândia	nd	3,0	nd	nd	1,0	2,0	nd	nd-3,0	
Icaraíma	nd	3,0	nd	nd	1,0	2,0	nd	nd-3,0	
Parâmetros globais:						1,0	nd	nd-4,0	50

*m = média aritmética. **M = mediana. ^(p)Dados da Resolução nº 357/2005-Conama. nd = não detectado (concentração do metal abaixo do limite de detecção do método).

Quanto ao níquel (Ni), concentrações deste elemento são naturais nas matrizes ambientais não-poluídas, Tabela 1. A ação antrópica o utiliza em atividades metalúrgicas com diversas finalidades, por exemplo, dando maior resistência ao aço contra a corrosão. Pode ser encontrado como revestimento de objetos, em moedas, em catalisadores, em baterias (recarregáveis), em materiais magnéticos, em ligas e galvanoplastia. O níquel, quando ingerido em grandes doses, pode ocasionar distúrbios intestinais, afeta nervos, coração e sistema respiratório. A Tabela 5 apresenta os resultados de sua temporalidade nas águas do rio Ivaí. Observa-se, nas Tabela 4 e 5, que nos meses de abril, junho e setembro de 2004, em todas estações de coleta, não se detectou a presença de cromo ou de níquel. A ocorrência destes elementos, nos meses de maio e outubro, mesmo em baixas concentrações, indica a ação antrópica.

Tabela 5. Concentrações médias de níquel (Ni) total, em $\mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conama (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	$\mu\text{g L}^{-1}$					$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
Tapira	nd	3,0	nd	nd	6,0	4,5	nd	nd-6,0	25
Herculândia	nd	3,0	nd	nd	5,0	4,0	nd	nd-5,0	
Icaraíma	nd	1,0	nd	nd	3,0	2,0	nd	nd-3,0	
Parâmetros globais:						1,4	nd	nd-6,0	25

*m = média aritmética. **M = mediana. ^(p)Dados da Resolução nº 357/2005-Conama. nd = não detectado (concentração do metal abaixo do limite de detecção do método).

O zinco (Zn) também tem ocorrência natural em matrizes ambientais não-poluídas. Apesar de o Zn ser um micronutriente necessário à biota, em determinadas condições, ele pode ser considerado como indicador da ação antrópica, isto é, de poluição proveniente de indústrias metalúrgicas, acabamentos de metais, mineração e carvão. Segundo Sax (1979) e Lewis (1996), o índice de toxicidade do zinco é baixo, mas causa efeitos nocivos ao organismo se o indivíduo ficar muito tempo exposto a este elemento, que pode ocasionar úlceras nos dedos, mãos e antebraços e promove falha no crescimento. A Tabela 6 apresenta os resultados encontrados nas águas do rio Ivaí. Na região de Icaraíma – Estado do Paraná, a concentração de Zinco manteve-se dentro

dos limites estabelecidos pela Resolução nº 357/2005-Conama, na maior parte do período analisado, porém ultrapassou este limite nos meses de abril e junho, Tabela 6. A concentração deste elemento, em abril de 2004, aumenta quatro vezes do município de Herculândia para Icaraíma, indicando a possibilidade de uma fonte de poluição antrópica entre estes municípios.

Tabela 6. Concentrações médias de zinco (Zn) total, em $\mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conama (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	$\mu\text{g L}^{-1}$					$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
Tapira	200	10	160	7,0	11	78	11	7,0-200	180
Herculândia	100	10	60	9,0	10	38	10	9,0-100	
Icaraíma	400	8,0	340	4,0	8,0	152	8,0	4,0-400	
Parâmetros globais:						89	10	4,0-400	180

*m = média aritmética. **M = mediana. (p) – Dados da Resolução nº 357/2005-Conama.

O cobre (Cu), conforme Tabela 2, encontra-se, também, “naturalmente” nas matrizes ambientais não poluídas. É micronutriente necessário à biota, que entra no ciclo biogeoquímico natural. O ser humano o espalha no ambiente utilizando-o em produtos industriais, como na produção do bronze (liga de cobre com estanho) e do latão (liga de cobre com zinco). Na atividade agrícola, é utilizado, principalmente, na forma de CuSO_4 , como fungicida, no cultivo da uva e no combate à ferrugem do café. O cobre, apesar de ser um micronutriente, em doses elevadas, é tóxico à biota. Os derivados do cobre são grandes responsáveis pela contaminação e intoxicação de pessoas. A ingestão de grandes quantidades de cobre pode causar: vômito, dor gástrica, náuseas, anemia, convulsões, danos ao fígado, coma e morte (Sax, 1979; Lewis, 1996).

A Tabela 7 apresenta os resultados encontrados para o cobre nas águas do rio Ivaí. Em outubro de 2004, nos municípios de Herculândia e Icaraíma, a concentração de cobre ultrapassou em mais de dez vezes o limite admitido pela Resolução nº 357/2005-Conama. A concentração deste metal no mês de abril, na amostra de Tapira, estava 3,2 vezes maior do que o valor admitido pelo Conama e, em junho, foi de 4,4 vezes maior.

Tabela 7. Concentrações médias de cobre (Cu) total, em $\mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conama (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	$\mu\text{g L}^{-1}$					$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
Tapira	29	7,0	40	3,0	5,0	17	7,0	3,0-40	9
Herculândia	8,0	10	7,0	3,0	90	24	8,0	3,0-90	
Icaraíma	13	7,0	8,0	1,0	100	26	8,0	1,0-100	
Parâmetros globais:						22	8,0	1,0-100	9

*m = média aritmética. **M = mediana. ^(p)Dados da Resolução nº 357/2005-Conama.

O manganês (Mn) tem ocorrência natural nas matrizes ambientais não-poluídas, Tabela 1. É um micronutriente e participa no ciclo biogeoquímico natural. Neste ciclo, é liberado durante a decomposição das plantas e animais. Os microrganismos têm uma função importante na oxidação e redução do manganês. Algumas dezenas de mg L⁻¹ podem ser encontradas em águas petrolíferas ou águas termais altamente mineralizadas. O ser humano utiliza o manganês combinado com outros elementos na produção de pilhas, agentes oxidantes, pirotecnia, catalisadores, desinfetantes, desodorizantes e medicamentos.

A Tabela 8 apresenta as concentrações de Mn nas amostras de água do rio Ivaí. Nela está demonstrado que, embora as concentrações de Mn estejam dentro dos limites admissíveis para rios da classe 2, ela aumenta para jusante do rio (de Tapira para Icaraíma). A vazão do rio Ivaí aumenta para jusante, portanto seria natural esperar uma diluição da concentração do Mn e não o contrário, demonstrando uma contribuição da atividade antrópica ou alguma interação química no percurso do corpo d'água, para este elemento.

Tabela 8. Concentrações médias de manganês (Mn) total, em µg L⁻¹, em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conama (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	← µg L ⁻¹ →					µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹
Tapira	40	30	10	4,0	nd	17	10	nd-40	100
Herculândia	60	40	60	nd	nd	32	40	nd-60	
Icaraíma	130	30	50	nd	nd	42	30	nd-130	
Parâmetros globais:						33	30	nd-130	100

*m = média aritmética. **M = mediana. ^(p)Dados da Resolução nº 357/2005-Conama. nd = não detectado (concentração do metal abaixo do limite de detecção do método).

O ferro (Fe) é um dos elementos principais nas rochas das magmáticas básicas, Tabela 1. Os processos de intemperismo o liberam da rocha original e o introduzem no ciclo biogeoquímico. Sob a ação do ciclo hidrológico, chega aos corpos d'água, seja na forma de íon livre, complexado e/ou particulado. A ação antrópica o necessita na maioria das suas atividades e dos engenhos que cria. Por exemplo, na construção civil, em estruturas metálicas, máquinas, veículos, ferramentas, pigmentos eletrônicos para televisores etc. Na área deste estudo, a concentração de Ferro, na água do rio Ivaí, é elevada ao longo de todo o período analisado, como apresenta a Tabela 9.

Com o manejo do solo para produção agrícola, ocorre uma remoção de materiais principalmente no período em que o solo fica exposto (setembro/dezembro e fevereiro/abril), e com a precipitação, os sedimentos são escoados até a rede

de drenagem (Biazin *et al.*, 2002). Por isso, a concentração por várias vezes ultrapassou o teor máximo permitido pelo Conama. A maior concentração de Ferro (4.400 µg L⁻¹) foi obtida em Icaraíma, no mês de abril de 2004, este valor é 14 vezes maior que o índice admitido.

Tabela 9. Concentrações médias de ferro (Fe) total, em µg L⁻¹, em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conama (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	← µg L ⁻¹ →					µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹
Tapira	966	1.500	1.200	700	3.900	1.653	1.080	700-3.900	300
Herculândia	1.810	1.080	2.000	600	90	1.116	1.080	90-2.000	
Icaraíma	4.400	1.060	2.100	600	100	1.652	1.060	100-4.400	
Parâmetros globais:						328	1.080	90-4.400	300

*m = média aritmética. **M = mediana. ^(p)Dados da Resolução nº 357/2005-Conama.

A concentração de Fe, em Icaraíma, diminuiu de 4.400 µg L⁻¹ no mês de abril, para 1.060 µg L⁻¹ em maio; observa-se que também diminuiu a precipitação neste período. A concentração de Ferro torna a subir em junho de 2004, para 2.100 µg L⁻¹, juntamente com o aumento da precipitação na bacia. A posterior diminuição da concentração deste metal nos meses de setembro (600 µg L⁻¹) e outubro acompanha a brusca diminuição da precipitação nestes meses, sugerindo, mais uma vez, a possível correlação entre a concentração de Ferro e a precipitação, como foi também observado por Biazin *et al.* (2004a).

Esse estudo sugere que a principal fonte de Ferro para as águas do rio Ivaí são os latossolos argilosos e arenosos ricos em Ferro, desenvolvidos respectivamente sobre os basaltos (ocorrentes a montante da área de estudo) e o arenito (aflorante na área deste estudo). As partículas desses solos são carregadas para o rio nos momentos de maior pluviosidade, aumentando a turbidez da água e a concentração de Fe.

O cobalto (Co), conforme Tabela 1, encontra-se, também, “naturalmente” nas matrizes ambientais não-poluídas. É utilizado nas indústrias petroquímicas, em catalisadores, na composição de vidros e esmaltes coloridos. O cobalto é empregado especialmente na produção de ligas magnéticas; é destinado, ainda, à fabricação de peças de precisão, de ligas especiais para odontologia, ou como matéria-prima na indústria de cerâmica. Além disso, é utilizado em processos de galvanoplastia, na preparação de agentes secantes e na fertilização de pastagens. O cobalto foi detectado nas águas do rio Ivaí apenas no mês de maio (Tabela 10) e em índices inferiores aos estabelecidos pela Resolução nº 357/2005-Conama. Porém a sua ocorrência,

mesmo em baixas concentrações sugere uma contribuição antrópica, a exemplo do que ocorre com o níquel.

Tabela 10. Concentrações médias de cobalto (Co) total, em $\mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conama (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	$\mu\text{g L}^{-1}$								
						$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
Tapira	nd	1,0	nd	nd	nd	0,20	nd	nd-1,0	
Herculândia	nd	3,0	nd	nd	nd	0,60	nd	nd-3,0	
Icaraíma	nd	2,0	nd	nd	nd	0,40	nd	nd-2,0	
Parâmetros globais:									50

*m = média aritmética. **M = mediana. ^(p)Dados da Resolução nº 357/2005-Conama. nd = não detectado (concentração do metal abaixo do limite de detecção do método).

Os níveis de concentração dos metais Pb, Cu, e Zn refletem a atividade agrícola na bacia do rio Ivaí, principalmente no cultivo da cana-de-açúcar e da soja, entre outros, que vêm utilizando em escala significativa o produto glyphosate, no qual foi constatada a presença destes elementos.

Analisando-se, comparativamente, as concentrações dos metais pesados encontradas nas águas do rio Ivaí e as encontradas nos rios da América do Norte (Tabela 1), medidas em 1962, observa-se que os níveis de concentração dos metais Cd, Co, Cr, Mn, Ni encontram-se abaixo dos apresentados para os rios norte-americanos há 43 anos. Isto demonstra o baixo grau de impactação do rio, para estes metais, e provavelmente reflita a maior industrialização nas bacias hidrográficas norte-americanas, desde aquela época. Os níveis de concentração dados pelas medianas, bem como dos intervalos de valores dos elementos Pb, Cu, Zn e Fe do rio Ivaí, encontram-se acima dos apresentados para rios norte-americanos, refletindo a vocação agrícola desta bacia.

Potencial hidrogeniônico

Na água quimicamente pura, os íons H^+ estão em equilíbrio com os íons HO^- e seu pH ($\text{pH} = -\log \{\text{H}^+\}$) é neutro, ou seja, igual a 7. Nas águas do rio Ivaí, estes valores se situam entre 6 a 8, conforme Tabela 11. Estudos realizados, na Estação de Paraíso do Norte, Estado do Paraná, detectaram para o pH o intervalo de 5,18 a 8,50 unidades no período de 12 meses (Guiraud, 2004). Alterações destes valores podem indicar contaminação antrópica. O intervalo de pH admitido pela Resolução 357/2005 do Conama, para rios da Classe 2, é de 6,0 a 9,0. Pela Tabela 11, os valores de pH mantiveram-se dentro dos limites permitidos pela referida Resolução. Portanto, para o rio Ivaí, este parâmetro não indica poluição do rio.

Tabela 11. Valores de pH em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conama (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	←----- μg L ⁻¹ -----→								
Tapira	6,98	7,52	6,74	7,93	7,53	7,34	7,52	6,74-7,93	6,0-9,0
Herculândia	6,98	7,43	7,3	7,72	7,89	7,46	7,43	6,98-7,89	
Icaraíma	6,97	7,11	7,21	7,82	7,69	7,36	7,21	6,97-7,82	
Parâmetros globais:						7,37	7,43	6,74-7,93	6,0-9,0

*m = média aritmética. **M = mediana. ^(p)Dados da Resolução nº 357/2005-Conama.

Oxigênio dissolvido (OD)

A quantidade de OD (oxigênio dissolvido) presente na água revela a possibilidade de manutenção de vida dos organismos aeróbios. A escassez de OD pode levar ao desaparecimento de peixes, moluscos, crustáceos e microrganismos necessários ao equilíbrio do sistema hídrico, visto que esses organismos são extremamente sensíveis à diminuição do OD de seu meio. Os dados de oxigênio dissolvido, levantados nas seções monitoradas, estão sumarizados na Tabela 12. Verifica-se que, nos três pontos amostrados, a quantidade de oxigênio dissolvido manteve-se dentro dos limites permitidos pelo Conama. Portanto, para o rio Ivaí, este parâmetro também não é um bom indicador de poluição. As características de turbulência do fluxo do rio e a ocorrência de corredeiras ao longo de seu leito promovem a aeração natural, permitindo que o rio incorpore grandes quantidades de oxigênio, mantendo alta concentração deste parâmetro.

Analisando-se o valor médio global da concentração de oxigênio dissolvido, $8,86 \text{ mg L}^{-1}$, e o valor da mediana, $10,6 \text{ mg L}^{-1}$, observa-se que a água analisada corresponde a um ambiente aeróbico, com pouca matéria orgânica, no qual as espécies químicas tendem ao seu estado de oxidação mais elevado.

Tabela 12. Concentrações médias de oxigênio dissolvido total, mg L^{-1} , em amostras de água do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo	Conama (p)
	abr	mai	jun	set	out				
	$\xleftarrow{\hspace{1.5cm}} \text{mg L}^{-1} \xrightarrow{\hspace{1.5cm}}$								
Tapira	10,6	10,8	12,5	6,4	5,4	9,14	10,6	5,4-12,5	5,0
Herculândia	10,6	11,8	11,3	5,2	5,2	8,82	10,6	5,2-11,8	
Icaraíma	10,9	11,6	10,1	5,2	5,3	8,62	10,1	5,2-11,6	
Parâmetros globais:						8,86	10,6	5,2-12,5	>5,0

*m = média aritmética. **M = mediana. ^(p)Dados da Resolução nº 357/2005-Conama.

Transparência, vazão e temperatura da água

A transparência da água é função da concentração do material particulado (orgânico ou inorgânico), carregado em suspensão pela água. A principal parcela dos sólidos suspensos é composta por sedimentos do tamanho silte e argila, que são carregados pelo fluxo. A concentração destes

sedimentos na água varia em função da oferta de sedimentos na bacia hidrográfica, sendo normalmente maior durante o período de chuva. Comparando-se os resultados de transparência e vazão do rio Ivaí apresentados na Tabela 13, nota-se que as maiores vazões apresentam menor transparência da água, portanto, com maior concentração de carga suspensa. Por outro lado, em baixas vazões como evidenciado no mês de setembro de 2004, a transparência da água é maior. A grande variação da transparência da água do rio Ivaí, nos momentos de menor vazão, deve estar influenciada pelo uso do solo na bacia, nas épocas de plantio ou de colheita.

A temperatura da água do rio Ivaí registrada nos diferentes pontos foi maior nos meses de abril, setembro e outubro e menor nos meses de maio e junho (inverno). A temperatura mínima registrada foi de 17,5°C, no mês de junho e a máxima foi de 28,5°C, em agosto de 2004. Para os pontos amostrados, de montante para jusante, não existem sensíveis variações na temperatura da água.

Tabela 13. Valores de Transparência da água (em cm) e de Vazão do rio Ivaí.

Local de Coleta	Período de coleta (2004)					m*	M**	Intervalo
	abr	mai	jun	set	out			
	←-----cm-----→							
Tapira	58	52	52	105	18	57	52	18-105
Herculândia	57	68	37	105	18	57	57	18-105
Icaraima	57	51	36	90	18	50	51	18-90
	Parâmetros globais:					54,8	52	18-105
Vazão (m ³ s ⁻¹)	175	218	670	280	2490			

Vazões medidas na Estação Fluviométrica de Paraíso do Norte da Agência Nacional de Águas – ANA, nos dias de coleta. *m = média aritmética. **M = mediana.

Conclusão

Os metais pesados Pb, Zn, Cu, e Fe apresentam regularidade maior de terem concentrações mais elevadas que as permitidas pela Resolução n° 20/1986-Conama, para rios da classe 2. A ocorrência dos três primeiros, na água do rio Ivaí, deve-se à atividade agrícola. Já a elevada concentração de Fe deve-se principalmente a sua ocorrência natural nos solos e rochas drenados pelo rio, no Terceiro Planalto Paranaense. A contribuição antrópica para a ocorrência deste metal nas águas do rio deve-se ao intenso manejo do solo, que facilita e até promove o carreamento do ferro e dos sedimentos para as drenagens da bacia hidrográfica do Ivaí.

A variação da turbidez da água nem sempre está associada aos débitos do rio Ivaí, demonstrando a influência antrópica para este parâmetro. As características geomórficas do canal do rio, com a presença de rápidos e corredeiras, explicam os altos

índices de oxigênio dissolvido nas águas e fazem com que este parâmetro não seja um bom indicador de poluição para este rio.

Em princípio, a impactação do rio Ivaí ocorre devido à atividade antrópica agrícola (manuseio da terra e defensivos agrícolas), o que indica a necessidade de se estabelecer uma política de uso sustentável na bacia.

Agradecimentos

À Fundação Araucária – Paraná, pelo financiamento desta pesquisa.

Referências

- AMC-Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst*, London, v. 112, p. 199-204, 1987.
- BEREZUK, A.G. *Classificação e análise da qualidade da água subterrânea da cidade de Maringá – PR*. 2002. Dissertação (Mestrado em Geografia)–Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.
- BLAZIN, P.C. et al. Concentração de sedimentos em suspensão no ribeirão Maringá, como um indicador Geoambiental. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE IMPACTOS SÓCIO-AMBIENTAIS URBANOS, 1., 2002, Curitiba. *Contribuições Científicas, Técnicas do...* Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2002. p. 546-555.
- BLAZIN, P.C. et al. Variação dos teores de metais pesados na bacia do Ribeirão Maringá-PR e sua relação com a atividade antrópica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS AMBIENTAIS E SAÚDE, 4., 2004, Santos. *Actas...* Santos: Copec, 2004a. p. 116-120.
- BLAZIN, P.C. et al. Variabilidade na concentração da carga suspensa no ribeirão Maringá-PR, em decorrência da atividade antrópica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS AMBIENTAIS E SAÚDE, 4., 2004, Santos. *Actas...* Santos: Copec, 2004b. p. 99-102.
- BITTENCOURT, A.V.L.; HINDI, E.C. *Tópicos de hidroquímica: fundamentos para a compreensão da qualidade das águas naturais e avaliação da interferência antrópica*. Curitiba: UFPR, 2000.
- DESTEFANI, E.V. *Regime hidrológico do Rio Ivaí- PR*. 2005. Dissertação (Mestrado em Geografia)–Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- DURUM, W.H.; HAFFTY, J. Implications of the minor element content of some major streams of the world. *Geochim. Cosmochim. Acta*, London, v. 27, p. 1-11, 1962.
- GUIRAUD, D.M.C. et al. Loss of macronutrients (N, P, K) in the hydrographic basin of the River Ivaí, an affluent of the River Paraná. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, Curitiba, v. 47, n. 4, p. 649-658, 2004.
- HARRIS, D.C. *Análise química quantitativa*. Tradução Carlos Alberto da Silva Richl e Alcides Wagner Serpa Guarino. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- JUNGSTED, L.O.C. *Direito ambiental*. Rio de Janeiro:

- THEX, 1999.
- KEITH, L.H. *Compilation of EPA's sampling and analysis methods*. 2. ed. New York: Lewis Publishers, 1996.
- KLASSEN, C.D. Metais pesados e antagonistas dos metais pesados. In: GOODMAN, L. (Ed.). *As bases farmacológicas da terapêutica*. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1999.
- LEE, J.D. *Química inorgânica*. Tradução J.H. Maar. São Paulo: Edgard Blücher, 1979.
- LEWIS, R.J. *Sax's dangerous properties of industrial materials*. 9. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1996.
- MANAHAN, S.E. *Environmental chemistry*. 6th ed. Florida: Lewis Publishers, 1994.
- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- OLIVEIRA, T.M. *et al.* Diagnóstico da qualidade físico-química e biológica da bacia do alto rio Pirapó. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 15., 2003, Curitiba. *Anais...* Porto Alegre: ABRH, 2003. v. 1, p. 1-7.
- OLIVEIRA, T.M. *et al.* Occurrence of fecal coliforms in the water of the high Pirapó river basin. In: EUROPEAN SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY, 2004, Oostende, Belgium. *Proceedings...* [S.l.: s.n.], 2004. p. 519-521.
- PERUÇO, J.D. *et al.* Levantamentos dos agrotóxicos utilizados ao redor da bacia do Ribeirão Morangueira. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE AGROECOLOGIA, 4.; CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROECOLOGIA, 1.; SEMINÁRIO ESTADUAL DE AGROECOLOGIA, 5., 2003. Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: [s.l.], 2003.
- SAX, N.I. *Dangerous properties of industrial materials*. 5. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979.
- SKOOG, D.A. *et al.* *Fundamentals of analytical chemistry*. 6. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.
- TAYLOR, S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, London, v. 28, p. 1273-1285, 1962.
- WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic absorption spectrometry*. 3. ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1999.

Received on May 07, 2007.

Accepted on March 12, 2007.