## DINÂMICA DO COBRE NO LAGO DO PARQUE DO INGÁ, MARINGÁ - PR

## Sérgio Renato Vaz\*, Ervim Lenzi+, Eduardo Bernardi Luchese<sup>#</sup> e Luzia Otília Bortotti Fávero+

**RESUMO.** Para este estudo, mensalmente, durante um ano, em locais (pontos) definidos do lago do Parque do Ingá, em Maringá-PR (9 para amostras de água e 6 para sedimentos) foram coletadas amostras e o pH e a temperatura da água medidos no ato. A concentração de cobre foi determinada pelo método da absorção atômica - modalidade chama. Os valores médios mensais em forma de intervalos e médias foram respectivamente: concentração de cobre na água, em ng.mL<sup>-1</sup>, não detectado (nd)–80,10 e 2,90; concentração de cobre nos sedimentos, em μg.g<sup>-1</sup>, 163,00–461,60 e 303,51; pH, 7,02–8,23 e 7,60; temperatura (°C), 19,33–27,48 e 23,73; DQO, em mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, 13,33–30,11 e 23,54. A análise dos resultados permitiu observar, em nível de 5% de significância, que, na influência da temporalidade das amostragens, não houve diferença significativa nas concentrações de cobre na água, contudo, houve nas dos sedimentos; e na influência do local da amostragem, houve diferença significativa tanto para a concentração de cobre na água quanto para o cobre nos sedimentos. O corpo d'água apresentou-se estratificado.

Palavras-chave: cobre, lagos, poluição ambiental, dinâmica ambiental de elementos.

# COPPER DYNAMICS IN THE WATER OF INGÁ RESERVOIR, IN MARINGÁ, STATE OF PARANÁ

**ABSTRACT.** Nine water samples and six sediment samples were monthly collected over one-year period at different sites from Ingá reservoir and their pH

Correspondência para Ervim Lenzi.

Data de recebimento: 16/06/97. Data de aceite: 04/11/97.

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná e do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba-Paraná, Brasil.

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Câmpus Universitário, 87020-900, Maringá-Paraná, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>#</sup> Departamento de Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua Pernambuco, 1777, 85.960-000, Marechal Cândido Rondon-Paraná, Brasil.

and water temperature measured. Copper concentration was determined through atomic absorption method (flame modality). The monthly average values in the form of intervals and means were respectively (nd) - 80.10 and 2.90 (mg.mL $^{-1}$ ) copper concentration in water; 163.00 - 461.60 and 303.51 (mg.g $^{-1}$ ) copper concentration in sediment; 7.02 - 8.23 and 7.60 pH; 19.33 - 27.48 and 23.73 (°C) temperature; 13.33 - 30.11 and 23.54 (mg.L $^{-1}$  of  $O_2$ ) COD. The analysis of the results showed that, under the influence of the sample temporality, there was no significant difference (<0.05) between the copper concentrations in water, but a significant difference (>0.05) between the copper concentrations in the sediments; the collecting sites showed a significant difference (>0.05) for both copper concentration in water and in sediments. The water body was stratified.

Key words: copper, reservoir, environmental pollution, environmental dynamic of elements

## INTRODUÇÃO

Nas amostras coletadas, acusou-se a presença do metal cobre, que tem, ainda, grande importância no desenvolvimento da civilização (Kirk-Otmer Encyclopedia, 1981). O elemento cobre pode ser encontrado na natureza na forma nativa (Cu) e na mineral como cuprita [Cu<sub>2</sub>O], malaquita [Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>], calcosita [Cu<sub>2</sub>S], calcopirita [CuFeS<sub>2</sub>], azurita [Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>] etc. (Betjtin, 1977). Nas rochas da crosta terrestre, encontra-se num valor médio entre 55 μg.g<sup>-1</sup> (Taylor, 1964) e 70 μg.g<sup>-1</sup> (Lee, 1980). O cobre é relativamente disponível e móvel nos solos (Adriano, 1986), nestes encontra-se em concentrações variáveis, muitas vezes em níveis tóxicos para a biota (Kabata e Pendias, 1992). É contaminante existente e carregado no ar (Purves, 1985) e nas águas (Moore, 1991 e Moore e Ramamoorthy, 1984). Nos maiores rios da terra, é encontrado num intervalo de valores de 0,830 - 152 μg.L<sup>-1</sup> (Durum e Haftty, 1963 e Ajmal *et al.*, 1987 e 1988).

A maioria dos derivados do cobre são tóxicos e muitos de alto poder tóxico (Kendric *et al.*, 1992; Sax, 1979 e Lewis, 1996). São muito usados como fungicida nas culturas da uva e do café (Benn e McAuliffe, 1985). Apesar disso faz parte dos micronutrientes necessários à vida animal e vegetal (Sanders, 1970 e Gilman *et al.*, 1980). Seu carácter essencial deve-se a sua presença nas proteínas e enzimas (Braverman, 1967).

A legislação brasileira pertinente, para o caso de corpos de água doce, recomenda como limites máximos de concentrações 20  $\mu g.L^{-1}$  (águas de Classe 1 e 2) e 50  $\mu g.L^{-1}$  (águas de Classe 3 e 4), conforme a Resolução

Nº 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) de junho de 1986.

Considerando que o Parque do Ingá (Maringá - PR) está dentro da cidade de Maringá, é visitado anualmente por milhares de pessoas (Vaz, 1996) e, no interior do Parque, encontra-se o lago artificial (represa) utilizado para esportes aquáticos (pesca, pedalinhos, etc.), achou-se conveniente estudar alguns aspectos químicos encontrados nas águas do lago, entre eles a dinâmica do cobre.

#### MATERIAIS E MÉTODOS

#### Locais e número de coletas de amostras de água

Foram definidos seis locais de coleta de amostras, conforme a Figura 1. Locais 1 e 2 correspondem a pontos rasos, pelos quais o lago é alimentado por duas fontes naturais. Os locais (3 e 4), (5 e 6) e (7 e 8) correspondem respectivamente a superfície e fundo. O ponto 9 corresponde ao local de escoamento do lago. Ao todo têm-se 6 amostras de superfície e 3 de fundo (50cm do fundo). As amostras de fundo foram coletadas com o auxílio de uma garrafa de Van Dorn. Foram obedecidas às normas e aos cuidados preconizados pela literatura pertinente para: a limpeza do material (Moody e Lindstron, 1977 e Karin *et al.*, 1975); a conservação das amostras (Wagner, 1976 e Mart, 1976); evitar a contaminação (Patterson e Settle, 1976) e para a coleta das amostras (Souza e Derísio, 1977).

Para a determinação do DQO, foi coletado um litro de amostra em cada ponto de coleta, estocada em frasco de polietileno e adicionado  $H_2SO_4$  concentrado até pH<2. Em seguida, a amostra foi levada à geladeira a  $4^{\circ}C$  para posterior análise.

Para a determinação do cobre e outros metais pesados, foi estocado um litro de amostra em frasco de polietileno e conservado com  $HNO_3$  concentrado até pH<2. No ato da coleta, foram medidos o pH e a temperatura das amostras.

## Locais e coleta das amostras de sedimentos

Foram definidos seis pontos para a coleta de sedimentos, conforme a Figura 1, correspondendo aos seis locais de coleta das amostras de água de superfície. Na coleta dos sedimentos, utilizou-se uma draga tipo Van Veen (Souza e Derísio, 1977). Uma alíquota de aproximadamente 2kg de

sedimento de cada local, de 0 a 10cm da parte superior do fundo (Polprasert, 1982), foi coletada e estocada em sacos plásticos e levada ao freezer (-10°C) para posteriores análises (Agemian e Chau, 1975).

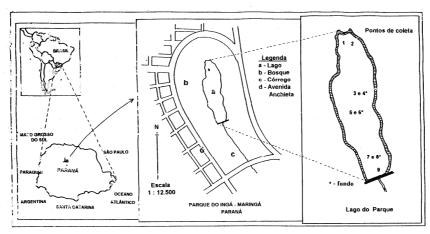


Figura 1. Pontos de coletas de amostras de água e sedimentos no lago do Parque do Ingá.

## Análise da água

Determinação do cobre - As amostras foram inicialmente preconcentradas com redução de volume, de 5 vezes, em banho-maria e ao mesmo tempo digeridas, por via úmida, com alíquotas de HNO $_3$  concentrado. Após, a concentração de cobre foi determinada pelo método da absorção atômica - modalidade chama (Horwitz, 1980). O espectrômetro de absorção atômica utilizado foi o da CG Instrumentos Científicos Ltda., modelo CG AA 7000 ABC. O branco e padrões utilizados na curva analítica foram submetidos ao mesmo tratamento das amostras. O limite de detecção do método foi  $c_L = 18 \text{ ng.mL}^{-1}$  (Welz, 1985 e Analytical Methods Committee, 1987).

Demanda Química de Oxigênio - A matéria orgânica foi oxidada com dicromato de potássio, em excesso, em meio ácido sulfúrico concentrado e sulfato de prata (catalisador), em ebulição e em refluxo. Após, foi titulado o excesso de dicromato e efetuados os cálculos (Braile e Cavalcanti, 1979).

#### Análise dos sedimentos

Preparação das amostras - As amostras foram descongeladas e transferidas para bacias rasas de plástico e colocadas para secar em ambiente aberto, arejado e protegido de contaminação. Após, foram moídas em gral de porcelana adequado, peneiradas em tamis de 0,5mm de malha, submetidas à quarteação, transferidas para cápsulas de porcelana de 100mL de capacidade e colocadas em estufa a 110°C. A seguir, retiradas, esfriadas em dessecador e estocadas em frascos de polietileno para posterior análise.

Digestão - Transferiu-se 0,5000 g de amostra para um tubo de ensaio com haste longa (2,5cm de diâmetro x 25cm de comprimento), com uma tapa de vidro e adicionaram-se 5 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% e 2mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. O sistema foi levado ao bloco digestor com aumento gradativo de temperatura a 170°C até que o volume se reduzisse à metade. Resfriou-se o sistema a adicionou-se 1mL de HClO<sub>4</sub> a 60%, retornando ao aquecimento até a temperatura de 170°C, ali permanecendo até desaparecerem os vapores esbranquiçados. Após, retirou-se o tubo do bloco digestor, resfriou-se e, com auxílio de um funil, transferiu-se quantitativamente o conteúdo do tubo de ensaio para um balão volumétrico de 50mL completando-se o volume com água destilada e deionizada (Krishnamurty *et al.*, 1976 e Sinex *et al.*, 1980).

As concentrações de cobre foram medidas com o auxílio do espectrômetro de absorção atômica - modalidade chama. As soluções branco e padrões da curva analítica foram submetidas ao mesmo processo que as amostras.

#### Análise estatística

Os dados experimentais foram submetidos a uma análise estatística de variância e de correlação linear (Costa Neto, 1997 e Gomes, 1987).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das concentrações de cobre total na água, em ng.mL<sup>-1</sup>, resultantes das análises feitas em triplicatas, compõem uma matriz de 9 linhas (locais de coleta no lago) e 12 colunas (meses em que foram feitas as coletas). Diversos valores de concentração de cobre estavam abaixo do limite de detecção do método. Para efeito de cálculos estatísticos com a matriz, a estes pontos foi atribuído o valor 0,00 para a concentração de

cobre, formando assim um conjunto de valores com o intervalo de nd (0,00) - 80,10 e média global igual a 2,90 ng.mL<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os valores médios das concentrações de cobre nos sedimentos, resultantes das análises feitas em triplicatas, em µg.g<sup>-1</sup>, compõem uma matriz de 6 linhas (locais de coleta) e 12 colunas (meses de amostragens) formando um conjunto de valores com um intervalo de 163,00 - 461,60 e média global = 303,51 ug.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

## Análise da influência da temporalidade

Para a concentração de cobre na água, pela Tabela 1, nas fontes de variação dos resultados (meses), verifica-se que em nível de 5% de significância não há diferença significativa nos resultados obtidos ao longo dos 12 meses de amostragens. Para a concentração de cobre nos sedimentos, pela Tabela 2, para o mesmo nível de confiança há diferença significativa nos valores das concentrações de cobre.

**Tabela 1.** Quadro da análise de variância dos valores das concentrações médias mensais de cobre total, em ng.mL<sup>-1</sup>, nas amostras de água do Lago do Parque Ingá.

Fonte de variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob > F
Local	8	1920,613	240,077	2,897	0,00671
Meses	11	1589,655	144,514	1,744	0,0764
Resíduo	88	7293,011	82,875		
Total	107	10803,280			

Média global = 2.90 e cv = 31.39%.

**Tabela 2.** Quadro da análise de variância dos valores médios mensais de cobre, em  $\mu g.g^{-1}$ , nos sedimentos coletados no lago do Parque do Ingá.

Fonte de variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Prob > F
Local	5	39399,136	7879,827	7,03	0,00012
Campanha	11	295940,648	26903,695	23,99	0,000010
Resíduo	55	61691,651	1121,666		
Total	71	397031,435			

Média global = 303,51; cv = 11,04%.

Para se verificar a influência da temporalidade sobre a dependência da concentração do cobre na água -  $C_{Cu(a)}$  e concentração de cobre nos sedimentos -  $C_{Cu(s)}$  em função das diversas variáveis medidas: pH, temperatura (t), níveis pluviométricos (NP), alcalinidade (Alc) (Vaz, 1996) e DQO, tomou-se a média mensal das concentrações de cobre das medidas de cobre de todos os locais amostrados, bem como as respectivas médias mensais das variáveis medidas,

Tabela 3. A Tabela 4 mostra o resultado da análise da correlação linear, em termos de r (coeficiente de correlação linear) e teste t, em níveis de 1%, 5% e 10% de significância. Verifica-se que em nível de 1% de significância não há correlação nenhuma entre as variáveis analisadas com a concentração de cobre na água -  $C_{\text{Cu(a)}}$ e concentração de cobre nos sedimentos -  $C_{\text{Cu(s)}}$ .

**Tabela 3.** Valores médios mensais da concentração de cobre na água  $-C_{Cu(a)}$ , e nos sedimentos  $-C_{Cu(s)}$ ; valores médios mensais do pH, temperatura, alcalinidade, Demanda Química de Oxigênio - DQO e Níveis Pluviométricos.

								Alc	DQO
Mês	C <sub>Cu(a)</sub> (ng.m	L-1)	$C_{Cu(s)}$ (µg.g-	1)	N.P.	pН	t	$mg.L^{\text{-}1}de$	mg.L-1
	m	S	m	S	mm.(mês) <sup>-1</sup>		°C	CaCO <sub>3</sub>	de $O_2$
Mar	0,00	0,00	224,70	22,77	121,3	7,51	26,50	39,93	14,64
Abr	0,82	2,47	212,38	22,33	105,3	7,77	22,92	41,19	30,11
Mai	1,09	2,17	217,18	30,61	28,3	7,56	21,51	39,36	13,33
Jun	1,93	2,32	256,52	63,15	84,1	7,51	19,33	36,15	27,09
Jul	7,67	16,77	255,28	26,24	71,7	8,23	20,33	36,51	23,62
Ago	2,80	3,77	355,53	24,61	13,0	8,22	22,50	38,33	29,53
Set	0,94	1,88	297,07	13,09	197,2	7,33	20,33	42,45	26,89
Out	14,00	28,37	348,18	28,53	248,9	7,37	22,96	36,24	26,51
Nov	1,70	3,46	377,10	66,50	94,2	7,80	27,48	44,73	27,36
Dez	0,76	2,27	372,18	66,25	172,3	7,55	26,94	45,53	21,57
Jan	1,22	2,49	383,92	39,13	242,6	7,02	26,61	41,28	20,81
Fev	1,87	2,91	342,00	40,67	140,7	7,30	27,37	38,33	21,03
Média	2,90		303,50			7,60	23,73	40,00	23,54

 $m\text{ - m\'edia aritm\'etica; s - desvio padrão; N.P. - Níveis Pluviom\'etricos; t - temperatura; Alc - alcalinidade (Vaz, 1996); DQO - Demanda Química de Oxigênio; <math>C_{Cu(a)}$  - concentração de cobre na água;  $C_{Cu(a)}$  - concentração de cobre nos sedimentos.

**Tabela 4.** Correlação linear entre a concentração de cobre na água -  $C_{Cu(a)}$ , concentração de cobre nos sedimentos -  $C_{Cu(s)}$  e as variáveis medidas, levando em consideração a temporalidade (época das medidas).

Variável		Correla	ção em nível de signific	ância de
medida	r	1%	5%	10%
	1 - Corre	ação das variáveis cor	n a C <sub>Cu(a)</sub>	
NP	0,290	sc	sc	ср
pН	0,135	sc	sc	sc
t	-0,266	sc	sc	cn
Alc	-0,564	sc	cn	cn
DQO	0,250	sc	sc	cp
	2 - Corre	lação das variáveis cor	n a C <sub>Cu(s)</sub>	
NP	0,447	sc	sc	ср
pН	-0,205	sc	sc	cn
t	0,535	sc	cp	cp
Alc	0,344	sc	sc	cp
DQO	0,265	sc	sc	cp
$C_{Cu(a)}$	0.164	sc	sc	ср

 $NP - Níveis pluviométricos; t - temperatura (^{9}C); Alc - Alcalinidade; DQO - Demanda Química de Oxigênio; cp - correlação positiva; cn - correlação negativa; sc - sem correlação. \\$ 

**Tabela 5.** Valores médios das concentrações de cobre total na água -  $C_{Cu(ag)}$ , nos sedimentos -  $C_{Cu(sd)}$ , e os valores médios de pH, temperatura, alcalinidade e Demanda Química de Oxigênio - DQO, de amostras coletadas nos diferentes locais do Lago do Parque do Ingá.

							Alc	DQO
Locais	C <sub>Cu(ag)</sub> (	ng.mL <sup>-1</sup> )	$C_{Cu(sd)}$ (	(μg.g <sup>-1</sup> )		T	mg.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>
	m	S	m	S	pН	°C	CaCO <sub>3</sub>	$O_2$
1*	0,32	1,10	292,46	65,87	7,46	23,30	36,47	21,26
2*	0,92	2,26	265,99	70,86	7,69	23,69	36,28	20,77
3*	0,40	1,39			7,75	23,81	36,38	17,81
4**	3,30	3,25	332,83	66,06	7,35	23,43	43,59	26,88
5*	0,00	0,00			7,86	24,21	34,85	23,47
6**	13,25	25,61	316,85	86,10	7,34	23,29	43,59	23,06
7*	0,33	1,15			7,87	24,31	36,54	22,50
8**	6,90	11,36	325,13	78,95	7,15	22,78	56,29	34,12
9*	0,68	1,61	287,76	71,70	7,91	24,78	36,04	21,01

<sup>\* -</sup> amostra de superfície; \*\* - amostra de fundo (50cm do fundo do lago); m - média aritmética; s - desvio padrão; t - temperatura; Alc - alcalinidade (Vaz,1996); DQO -Demanda Química de Oxigênio; ... - dados relativos à amostras não existentes.

Em nível de 5% de significância verifica-se:

a) a existência de uma correlação negativa entre a alcalinidade (Alc) e a concentração de cobre na água. A princípio esta correlação é óbvia, pois, a alcalinidade de um corpo de água natural está relacionada principalmente com a presença de HO<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Manahan, 1994). Estes íons reagem com Cu<sup>2+</sup>, segundo as reações abaixo:

$$CuCO_{3(s)} <==> Cu^{2+} + CO_3^{2-} Kps = 2,5x10^{-10}$$
  
 $Cu(OH)_{2(s)} <==> Cu^{2+} + 2.OH^{-} Kps = 2,4x10^{-20}$ 

As reações foram escritas ao inverso devido às constantes clássicas do Kps (Ayres, 1968). Há uma precipitação do íon cobre, retirando-o do meio, originando a correlação negativa;

- a existência de correlação positiva da concentração de cobre nos sedimentos com a temperatura, deve-se provavelmente à estratificação térmica do corpo d'água, conforme foi observado por Vaz (1996), e confirmado pela concentração de diversos elementos analisados nas amostras de superfície e de fundo do lago, Tabela 7;
- c) as demais variáveis, Tabela 4, não apresentaram correlação linear.

#### Análise da influência do local de amostragem

Para a concentração total de cobre na água -  $C_{Cu(ag)}$ , pela Tabela 1, em nível de 5% de significância, há diferença significativa entre as concentrações de cobre dos locais amostrados. É bom lembrar ao leitor que os valores das concentrações de cobre na água  $C_{Cu(ag)}$  e nos sedimentos  $C_{Cu(sd)}$  são diferentes dos correspondentes calculados no estudo da temporalidade. As concentrações de cobre dos locais 6, 8, e 4 (amostras de fundo), pelo teste de Tukey, no mesmo nível de significância, diferenciam-se, significativamente, das demais amostras (de superfície), evidenciando uma estratificação do corpo líquido.

**Tabela 6.** Correlação linear entre a concentração de cobre na água -  $C_{Cu(ag)}$  concentração de cobre nos sedimentos -  $C_{Cu(sd)}$  e as variáveis medidas, levando em consideração o local da coleta.

Variável	r	Correlação em nível de significância de			
nedida	_	1%	5%	10%	
	1 - Correl	ação das variáveis com	a C <sub>Cu(ag)</sub>		
pН	-0,695	sc	cn	cn	
t	0,575	sc	sc	cn	
Alc	0,652	sc	cp	cp	
DQO	0,407	sc	sc	sc	
	2 - Correl	ação das variáveis com	a C <sub>Cu(sd)</sub>		
pН	-0,770	sc	cn	cn	
t	-0,527	sc	sc	sc	
Alc	0,742	sc	cp	cp	
OQO	0,691	sc	sc	cp	
-Cu(ag)		sc	sc	sc	

t - temperatura (°C); Alc - Alcalinidade; DQO - Demanda Química de Oxigênio; cp - correlação positiva; cn - correlação negativa; sc - sem correlação

Para as concentrações de cobre nos sedimentos -  $C_{Cu(sd)}$ , pela Tabela 2, em nível de 5% de significância, há diferença significativa.

Para se verificar a influência do local de amostragem sobre a dependência da  $C_{\text{Cu(ag)}}$  e  $C_{\text{Cu(sd)}}$  em função das variáveis ambientais medidas, anteriormente citadas, tomou-se a média das concentrações de cobre, medidas em cada local ao longo dos 12 meses, bem como, as das variáveis, Tabela 4. A Tabela 6 mostra os resultados da análise da correlação linear em termos de r (coeficiente de correlação linear) e teste t nos níveis 1%, 5% e 10% de significância. Apesar dos valores elevados de r, nenhuma variável apresentou correlação linear em nível de 1% de significância.

**Tabela 7.** Concentração total de alguns metais pesados e nutrientes no corpo de água do lago do Parque do Ingá, (Vaz, 1996).

Local	Pb (μ.L <sup>-1</sup> )	Cu (μ.L <sup>-1</sup> )	Fe (mg.L <sup>-1</sup> )	$\begin{array}{c} Mn \\ (\mu.L^{\text{-}1}) \end{array}$	N (mg.L <sup>-1</sup> )	Ca (mg.L <sup>-1</sup> )	K (mg.L <sup>-1</sup> )
1*	20,88	0,32	0,64	17,17	1,20	5,01	1,55
2*	20,30	0,92	0,46	13,28	1,15	4,91	1,62
3*	16,82	0,40	0,40	13,28	1,05	4,99	1,63
4**	22,87	3,30	1,36	71,86	1,27	5,42	1,81
5*	13,45	0,00	0,43	13,45	0,95	4,64	1,58
6**	29,05	13,25	1,38	53,60	1,43	5,58	1,69
7*	17,15	0,33	0,40	13,56	1,18	4,73	1,68
8**	20,18	6,90	2,77	128,54	2,80	6,28	2,08
9*	12,35	0,68	0,45	12,64	1,08	4,66	1,79

<sup>\* -</sup> amostras de superfície; \*\* - amostras de fundo (50cm do fundo do lago).

#### Em nível de 5%:

- a) o pH apresentou correlação negativa tanto com a  $C_{\text{Cu(ag)}}$  quanto com a  $C_{\text{Cu(sd)}}$ ;
- c) a alcalinidade apresentou correlação positiva tanto com a  $C_{\text{Cu(ag)}}$  quanto com a  $C_{\text{Cu(sd)}}$ ;
- c) as demais variáveis não apresentaram correlação linear, conforme Tabela 6.

#### **Outros fatores analisados**

O corpo d'água nos locais mais profundos encontrou-se estratificado, fato verificado pela medida da temperatura (Vaz, 1996), também confirmado pelas concentrações de alguns metais pesados e nutrientes: Pb, Cu, Fe, Mn, N, Ca e Mg, conforme Tabela 7 (Vaz, 1996), onde se verifica que os valores das concentrações das amostras de superfície são menores que as das amostras de fundo.

Considerando os limites de concentração para o elemento cobre, em corpos de água natural, preconizados pelo CONAMA, águas de Classe 1 (0,020 mg.L<sup>-1</sup>), águas de Classes 2, 3, 4 e 5 (0,050 mg.L<sup>-1</sup>) e comparando-os com os valores, encontrados verifica-se que o lago não apresentou problemas com relação ao cobre.

#### CONCLUSÕES

Pelo estudo realizado conclui-se:

Em nível de 5% de significância, considerando a influência da temporalidade das amostragens:

a) não houve diferença significativa nas concentrações de cobre na

água, C<sub>Cu(a)</sub>;

- b) houve diferença significativa nas concentrações de cobre nos sedimentos,  $C_{\text{Cu(s)}}$ ;
- c ) houve uma correlação linear negativa entre a  $C_{\text{Cu(a)}}$  e alcalinidade do corpo d'água;
- d) houve correlação positiva entre a  $C_{Cu(s)}$  e a temperatura.

Em nível de 5% de significância, considerando o local em que foi realizada a amostragem:

- a) houve diferença significativa tanto para as concentrações de cobre na água quanto as dos sedimentos;
- b) o pH apresentou uma correlação linear negativa com as concentrações de cobre na água, e também com as dos sedimentos;
- c) a alcalinidade apresentou uma correlação linear positiva tanto para a  $C_{\text{Cu(ag)}}$  quanto para a  $C_{\text{Cu(sd)}}$ .

O corpo d'água apresentou estratificação térmica.

As concentrações de cobre no corpo d'água não ultrapassaram os limites preconizados pelo CONAMA para águas do tipo Classes: 1, 2, 3, 4 e 5.

#### **AGRADECIMENTOS**

A equipe de trabalho agradece ao Departamento de Química, ao Grupo de Estudos Multidisciplinares do Ambiente - GEMA, ao Núcleo de Pesquisas em Limnologia, Ictiologia e Aquicultura - NUPELIA da Universidade Estadual de Maringá, às Instituições Universidade Federal do Paraná - UFPR, à Pontifícia Universidade Católica do Paraná - PUC-PR e ao Centro Federal de Educação Tecnológica - CEFET de Curitiba pelo apoio recebido.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D.C. *Trace Elements in the Terrrestrial Environment*. Berlin: Springer Verlag, 1986, p. 181-218.

AGEMIAN, H. & CHAU, A.S.Y. An atomic absorption method for the determination of 20 elements in lakes sediments after acid digestion. *Anal. Chim. Acta*, 80:61-66, 1975.

AJMAL, M., UDDIN, R. & KHAN, U. Heavy metals in water, sediments, fish and plants of River Hindon, U. P., India. *Hydrobiologia*, 148:151-157, 1987.

AJMAL, M., UDDIN, R. & KHAN, U. Heavy metals in water, sediments, plants and fish of Kali Nadi, U. P., India. *Environ. Int.*, 14:515-523, 1988.

- ANALYTICAL methods committee recomendations for definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst*, 112:199-204, 1987.
- AYRES, G.H. *Quantitative chemical analysis*, 2.ed. New York: Harper & Row, 1968. 666p.
- BENN, F.R. & MCAULIFFE, C.A. Pesticidas e poluição. In: *Química e Poluição*, São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 1985. p.41-66.
- BETEJTIN, A. Curso de Mineralogia, 3.ed. Moscú: MIR, 1977. 7390p.
- BRAILE, P.M. & CAVALCANTI, J.B.W.A. *Manual de tratamento de águas residuárias e industriais*. São Paulo: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), 1979. p.42-44.
- BRAVERMAN, J.B.S. *Introdución a la bioquimica de los alimentos*, Barcelona: Omega, 1967. p.169-194.
- COSTA NETO, P.D. Estatística. São Paulo: Edgard Blücher, 1997. p.262.
- DURUM, W.H. & HAFFTY, J. Implication of the minor element content of some major streams of the world. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 27:1-11, 1963.
- GILMAN, A.G., RALL, T., NIES, A.S. & TAYLOR, P. As Bases farmacológicas da terapêutica, 8.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1980. 861p.
- GOMES, F.P. Curso de estatística experimental, 12.ed. São Paulo: Nobel, 1987. 467p.
- HORWITZ, W. (Cap.). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (A.O.A.C.), 13.ed. Washington: A.O.A.C., 1980. p.557-559.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace:* elements in soils and plants, 2.ed. Flórida: C.P.C. Press Inc., 1992. p.12-15 and 95-108.
- KARIN, R.W., BUONO, J.A. & FASHING, J.L. Removal of trace elemental impurities from polyethylene by nitric acid. *Anal. Chem.*, 47(13):2296-2299, 1975.
- KENDRIK, M.J., MAY, M. T., PLISHKA, M.J. & ROBINSON, K.D. *Metals in biological systems*. London: Ellis Horwood, 1992, p. 82-86.
- KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology, 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1981, p. 819-869. v.6.
- KRISHNAMURTY, K.V., SHPIRT, E. & REDDY, M.M. Trace metal extraction of soils and sediments by nitric acid-hydrogen peroxide. *At. Absorption Newslett.*, 15(3):68-70, 1976.
- LEE, J.D. *Química inorgânica*, 3.ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1980, p. 484.
- LEWIS, R.J. Sax's dangerous properties of industrial materials. 9.ed. N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1996, p.913-921. v.2.
- MANAHAN, S.E. Environmental chemistry. 6.ed. Florida: Lewis, 1994. p. 55-59.

- MART, L. Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters: preparatory steps, filtration and storage of water samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 296:350-357, 1976.
- MOODY, J.R. & LINDSTROM, R.M. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. *Anal. Chem.*, 49(14):2264-2267, 1977.
- MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY, S. *Heavy metals in natural waters*. Berlin: Springer Verlag, 1984. p. 82-83.
- MOORE, J.W. *Inorganic contaminants of surface water*. Berlin: Springer Verlag, 1991. p. 109-129.
- PATTERSON, C.C. & SETTLE, D.M. The reduction of orders of magnitude errors in lead, analysis of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collecting and analysis. In: *Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, and Analysis.* Washington. US: Government Printing Office, 1976, p. 321-351. (NBS Special Publication, 422).
- POLPRASERT, C. Heavy metal pollution in the Chao Phraya river Estuary, Thailand. *Water Res.*, 16:775-784, 1982.
- PURVES, D. *Trace-element contamination of the environment*, ed. rev. Amsterdam: Elsevier Science, 1985. p. 48-61.
- SANDERS, H.J. Nutrition & Health. Chem. & Eng. News, 57:27-40, 1970.
- SAX, N.I. Dangerous properties of industrial material, 5.ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. p.515-518.
- SINEX, S.A., CONTILLO, A.Y. & HELZ, G.R. Accuracy of extraction methods for trace metals in sediments. *Anal. Chem.*, 52:2342-2346, 1980.
- SOUZA, H.B. & DERÍSIO, J.L. *Guia técnico de coleta de amostras de águas*. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 1977. 119p.
- TAYLOR, S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 28:1273-1285, 1964.
- VAZ, S.R. Estudo de aspectos químicos e físico-químicos do lago do Parque do Ingá. Maringá, 1996. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá.
- WAGNER, R. Sampling and sample preparation Water. Fresenius Z. Anal. Chem., 282:315-321, 1976.
- WELZ, B. Atomic absorption spectrometry, 2.ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft., 1985. p.107-127.