

**CENTRO UNIVERSITÁRIO POSITIVO – UNICENP**

**DIONETE GONZALEZ MEGER**

**MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO E MACROCONSTITUINTES**

**IÔNICOS EM UM RESERVATÓRIO DE ABASTECIMENTO:**

**O CASO DO RIO PASSAÚNA, CURITIBA, PARANÁ, BRASIL**

**CURITIBA**

**2007**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**DIONETE GONZALEZ MEGER**

**MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO E MACROCONSTITUENTES**

**IÔNICOS EM UM RESERVATÓRIO DE ABASTECIMENTO:**

**O CASO DO RIO PASSAÚNA, CURITIBA, PARANÁ, BRASIL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Gestão Ambiental do curso de Mestrado Profissional em Gestão Ambiental, Centro Universitário Positivo (UnicenP).

**Orientador:** Prof<sup>o</sup> Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi

**Co-orientador:** Prof<sup>o</sup> Dr. André Virmond Lima Bittencourt

**CURITIBA**

**2007**

Dados Internacionais de catalogação na Publicação (CIP)  
Biblioteca do UnicenP - Curitiba – PR

M497 Meger, Dionete Gonzalez.

Material particulado suspenso e macroconstituintes iônicos  
em um reservatório de abastecimento : o caso do Rio  
Passaúna, Curitiba, Paraná, Brasil / Dionete Gonzalez Meger. –  
Curitiba : UnicenP, 2007.

143 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Centro de Estudos Superiores  
Positivo – UnicenP, 2007.

Orientador : Ricardo Henrique Moreton Godoi.

1. Qualidade de água. 2. Ecossistema.  
3. Ecologia aquática. I. Título.

CDU 504.4

**TÍTULO: “MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO E MACROCONSTITUINTES IÔNICOS EM UM RESERVATÓRIO DE ABASTECIMENTO: O CASO DO RIO PASSAÚNA, CURITIBA - PR, BRASIL”.**

*ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM GESTÃO AMBIENTAL (área de concentração: gestão ambiental) PELO PROGRAMA DE MESTRADO EM GESTÃO AMBIENTAL DO CENTRO UNIVERSITÁRIO POSITIVO – UNICENP. A DISSERTAÇÃO FOI APROVADA EM SUA FORMA FINAL EM SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA, NO DIA 29 DE JUNHO DE 2007, PELA BANCA EXAMINADORA COMPOSTA PELOS SEGUINTESS PROFESSORES:*

- 1) Prof<sup>o</sup>. Ricardo Henrique Moreton Godoi - UnicenP - (Presidente);*
- 2) Prof<sup>o</sup>. André Virmond Lima Bittencourt - UnicenP - (Co-orientador);*
- 3) Prof<sup>a</sup>. Tania Mascarenhas Tavares, examinador externo, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica Salvador – BA;*
- 4) Prof<sup>a</sup>. Cíntia Mara de Oliveira, UnicenP;*
- 5) Prof. Dinis Gomes Traghetta, UnicenP.*

*CURITIBA – PR, BRASIL*

*PROF. MAURÍCIO DZIEDZIC*

*COORDENADOR DO PROGRAMA DE MESTRADO EM GESTÃO AMBIENTAL*

## DEDICATÓRIA

A Deus, por ter me dado saúde e força para concluir mais uma etapa e por me permitir aprender com a convivência entre aqueles que fizeram parte dessa caminhada e contribuíram para minha evolução.

A Emilson, companheiro fiel em todos os momentos, que me manteve firme em meus propósitos, e sem o qual nada do que eu faço teria sentido.

Aos meus filhos, razão de todas as minhas lutas, motivação das minhas vitórias e o afeto que me faz “levantar” após as inevitáveis “quedas”.

À minha Mãe, pelo exemplo de vida e espírito de luta.

Ao meu Pai (*in memoriam*), do qual eu herdei o gosto pelo conhecimento, a vontade de estudar e a garra para superar todas as dificuldades que as pessoas encontram no acesso ao ensino superior e à pós-graduação no Brasil.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas e instituições que de alguma forma colaboraram para elaboração deste trabalho.

Especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo H.M. Godoi, que me ensinou o verdadeiro sentido da palavra Mestre e por ter acreditado em mim para a execução deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. André V. L. Bittencourt, sem sua preciosa atenção e conhecimentos, eu não teria evoluído tanto nesta jornada.

Ao UnicenP, que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade da Antuérpia (University of Antwerpen), especialmente na pessoa do Prof. Dr. Renè Van Grieken, que gentilmente nos recebeu e disponibilizou todos os equipamentos para análise, bem como a todos que na Bélgica colaboraram de alguma forma.

À SUDERHSA, instituição onde muito aprendi sobre recursos hídricos e encontrei os melhores profissionais nessa área.

À SANEPAR, que acreditou no trabalho desde o início e colaborou na coleta de material, especialmente a Charles Carneiro, Patrícia D. Lagos e Aldo M. P. Fernandes.

Aos professores do UnicenP, Leila, Selma, Cíntia, Bruno, Dinis, Marco Aurélio e Ana Flávia, que de alguma forma colaboraram para a conclusão desse trabalho, com disponibilização de materiais, informações e até mesmo com uma palavra amiga.

À professora Thelma Ludwig, que gentilmente me recebeu atendendo a dúvidas e disponibilizou seu laboratório e pessoal - Priscila Izabel Tremarin, que colaborou com a identificação das diatomáceas encontradas nas amostras.

Aos meus colegas da SUDERHSA: Ângela, Carla, Célia, Emílio, Enéas, Fontana, Fornazzari, Galerani, Gustavo, Janaína, Olga e Trevisan, que fazem parte dessa história, especialmente Adriana Malinowski, que deu “dicas” preciosas de formatação; Luciana Zabrocki, que me ajudou com o sumário e mapas, Tânia Miranda, minha “enciclopédia ambulante”, não houve pergunta que eu fizesse que ela não soubesse responder; ao Fábio Manassés, com a “mãozona” na caracterização geológica da bacia e José Luiz Scroccaro, mais que um chefe, um amigo que ajudou a tornar possível a dura tarefa de trabalhar e fazer mestrado concomitantemente.

À minha irmã, Bernadete, que viabilizou minha viagem à Bélgica. Sem ela, eu dissertaria sobre resultados não vivenciados.

Aos meus irmãos, Janete, Lucinete (*in memorian*), e Bernardo Jr., pela dura tarefa de “irmão mais velho”.

Aos colegas de mestrado e pessoal do laboratório do UnicenP.

E a todos que por ventura, num momento de azáfama, eu possa ter omitido de citar, mas que sabem de sua colaboração...o meu muito obrigada!

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano”.

*Isaac Newton*

“Poluímos o ar que respiramos, degradamos o solo que nos alimenta,  
e contaminamos a água que bebemos.

O ser humano parece não perceber que depende de uma base ecológica  
para a sustentação de sua vida e de seus descendentes.

Vive como se fosse a última geração sobre a Terra”.

*Genebaldo Freire Dias*

## RESUMO

O material particulado suspenso, assim como substâncias dissolvidas na água desempenham um importante papel em ecossistemas aquáticos. As partículas suspensas são responsáveis por atenuar a entrada de luz nos corpos d'água, apresentam superfícies reativas com o meio e as reações que ocorrem entre estas partículas e o meio aquoso podem afetar a concentração e estequiometria dos constituintes particulados. A qualidade de água, particularmente em reservatórios, é essencial, e é naturalmente mantida pelo nível d'água e pela sedimentação que removem nutrientes da coluna d'água. Por exemplo, em reservatórios eutróficos, estes processos da remoção são opostos à reciclagem dos íons e dos metais do sedimento, que podem manter o estado eutrófico. A combinação de técnicas de análise de elementos traço e microanálise pode ser útil no contexto de ambos, sejam desastres ambientais agudos ou na liberação de poluentes que ocorrem por longos prazos, como um meio de rastrear fontes através de uma impressão digital química de tais materiais heterogêneos, como, por exemplo, as partículas suspensas provindas da poluição. As amostras foram investigadas usando energia dispersiva de fluorescência de raios-X (E.D.F.R.X.), microscopia eletrônica de varredura associada à energia dispersiva de raios-X (M.E.V.-E.D.X.) e cromatografia iônica (C.I.). Um método aperfeiçoado de redução de dados foi combinado com as análises de raios-X e usado para determinar as características químicas e morfológicas de partículas suspensas individuais de dimensões micrométricas. Primeiramente, as partículas encontradas no reservatório do Passaúna foram divididas em duas classes principais: tripton inorgânico e partículas orgânicas. Na classe do tripton (isto é, partículas inorgânicas ou abiogênicas), sete tipos genéricos de partículas descreveram a composição do material suspenso no reservatório de Passaúna: (1) Sílica; (2) ferro-aluminossilicatados; (3) carbonato de cálcio; (4) fosfatadas; (5) óxidos-hidróxidos de ferro; (6) óxidos de titânio; (7) Oxi-hidroxi-manganês-ferro. Exclusivamente, o grupo do material orgânico foi representado pelo grupo (8) orgânicas (nenhuma/muito baixa contagem de raios-X). A contribuição destes grupos à composição total de partículas suspensas foi avaliada. A análise de E.D.F.R.X. do conjunto total de partículas do rio e reservatório do Passaúna identificou 24 elementos diferentes, nos quais Si, Fe e Al foram os principais elementos detectados em 94% das amostras. Baseado na análise de cromatografia iônica (CI), dez espécies dos íons foram determinadas; os ânions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) e cátions ( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ). A aplicação do diagrama de Durov como a técnica para a análise dos dados hidroquímicos possibilitou uma melhor interpretação da dinâmica dos íons na água. Tripton inorgânico foi o componente dominante em todos os pontos, representando de 72,8 a 100%. No presente estudo, diferentes técnicas de análises compõem um conjunto de dados a serem discutidos para o entendimento da dinâmica do reservatório, com o objetivo de dar suporte à tomada de decisões na Gestão de Recursos Hídricos.

## ABSTRACT

Suspended particles, as well as the dissolved substances, play an important ecological and quality role in water by attenuating light, providing reactive surfaces, influencing metabolic activity, and contributing to the net sediment deposition. The water quality, particularly in reservoirs, is crucial and it is naturally maintained by flushing and sedimentation that remove nutrients from the water. For instance, in eutrophic reservoirs, these removal processes are countered by recycling of ions and metals from the sediments, which can maintain the eutrophic state. The combination of trace and microanalysis techniques can be useful in the context of both acute environmental disasters and long term release of pollutants, as a means of tracing pollution sources through a chemical fingerprint of such heterogeneous materials, e.g. suspended particles. The magnitude and patterns of the suspended particles were assessed in one of the Curitiba reservoirs, the capital of the Paraná State, in the South of Brazil. The samples were investigated using both energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), automated electron probe X-ray microanalysis (EPXMA) and Ion chromatography (IC). An improved data reduction method was combined with the X-ray analyses and used to determine the chemical and morphological characteristics of individual micrometric-sized suspended particles. At first, the particles founded in the Passaúna reservoir were divided in two main classes: inorganic tripton and organic particles. In the class of tripton (i.e., inorganic particles or non-biogenic), seven generic particle types described the composition of suspended matter in the Passaúna reservoir: (1) silica; (2) Fe-aluminosilicate; (3) calcium carbonate; (4) phosphate; (5) Fe-oxyhydroxide; (6) titanium oxide; (7) Mn-Fe-oxyhydroxide. Singly, the organic matter content was represented by the (8) organic group (No/Low X-ray). The contribution of these groups to the total composition of suspended particles was evaluated. According to particle groups abundances, two particles categories in the reservoir have been distinguished and the chemical patterns based on heavy metal concentration will be discussed. EDXRF bulk analysis of the Passaúna river and reservoir identified 24 different elements, in which Si, Fe and Al were found as the major detected elements in 94% of the samples. Based on the IC, ten ten ions species had been determined; the anions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) and cations ( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ). The application of the Durov diagram as technique for analysis of the hydrochemistry data made possible a better interpretation of the ions dynamics in the water. Inorganic tripton was the dominant component in all the points, representing from 72,8% to 100%. In the present study different techniques of analyses compose a data set to be argued for the agreement of the reservoir dynamics, with the aim to support decisions making in the water resources management.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Inter-relação entre uso e ocupação do solo e agentes alteradores da qualidade da água.....	28
Figura 2	- Organograma das substâncias encontradas na água.....	32
Figura 3	- Classificação e distribuição dos sólidos em função do tamanho.....	36
Figura 4	- Reações químicas com carbono na água.....	45
Figura 5	- Classificação esquemática das análises de carbono orgânico total.....	46
Figura 6	- Limite da Bacia do rio Passaúna, limites municipais e divisão das sub-Bacias.....	55
Figura 7	- Pontos de coleta - rio e reservatório do Passaúna.....	65
Figura 8	- Esquema de filtragem de água para análise em E.D.F.R.X. e M.E.V. - E.D.X.....	67
Figura 9	- Desenho esquemático da coluna de um Microscópio Eletrônico de Varredura.....	68
Figura 10	- Equipamento utilizado na análise de M.E.V.-E.D.X.....	69
Figura 11	- Partícula aluminossilicatada.....	73
Figura 12	- Dendrograma.....	74
Figura 13	- Princípio da fluorescência de raios-X.....	75
Figura 14	- Equipamento de fluorescência de raios-X e a geometria tridimensional	76
Figura 15	- Resultado da análise por cromatografia iônica - concentração de cátions em $\text{mg.L}^{-1}$ .....	81
Figura 16	- Resultado da análise por cromatografia iônica - concentração de ânions em $\text{mg.L}^{-1}$ .....	82
Figura 17	- Médias calculadas para os íons em todos os pontos amostrais.....	82
Figura 18	- Médias calculadas da concentração dos cátions e ânions para as diferentes áreas amostradas - rio, braço e meio.....	91
Figura 19	- Diagrama de Durov modificado para a concentração de íons no rio e reservatório do Passaúna.....	94
Figura 20	- Maiores concentrações dos elementos analisados por E.D.F.R.X ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Usos da água em função das classes determinadas pelo enquadramento.....	27
Tabela 2	- Parâmetros segundo CONAMA 357/05 para rios de classe II.....	31
Tabela 3	- Classificação dos sólidos.....	37
Tabela 4	- Divisões de algas e suas respectivas classes conforme o sistema de classificação de Round 1965, 1971.....	41
Tabela 5	- Principais formas de fosfato.....	47
Tabela 6	- Dados de qualidade da água no mês de janeiro – fosfato total em $\mu\text{g.L}^{-1}$ e Clorofila-a em $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o reservatório do Passaúna – amostra 1m. prof.....	47
Tabela 7	- Composição média das águas dos rios em $\text{mg.L}^{-1}$ .....	54
Tabela 8	- População total estimada dos municípios da Bacia do Passaúna.....	56
Tabela 9	- Resultados obtidos por Cromatografia Iônica – localização (rio, borda, meio), maiores e menores concentrações.....	83
Tabela 10	- Resultados da concentração de cátions e ânions na análise por cromatografia iônica (em $\text{mg.L}^{-1}$ ).....	86
Tabela 11	- Concentração dos elementos nas amostras, analisados por E.D.F.R.X ....	102
Tabela 12	- Fator de enriquecimento em relação à montante (PIR).....	104
Tabela 13	- Tabela de agrupamento do Fator de Enriquecimento por intervalos de valores.....	106
Tabela 14	- Relativa abundância de tripton inorgânico e material orgânico.....	108
Tabela 15	- Tipos de partículas agrupadas na análise individual por M.E.V.-E.D.X...	109
Tabela 16	- Abundância relativa dos grupos de partículas analisados por M.E.V.-E.D.X em percentual (%).....	111
Tabela 17	- Síntese dos resultados das análises realizadas.....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	- Agência Nacional de Águas
APA	- Área de Proteção Ambiental
CI	- Cromatografia iônica
CNRH	- Conselho Nacional de Recursos Hídricos
COD	- Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	- Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	- Carbono orgânico total
DBO	- Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	- Demanda química de oxigênio
EDX	- Energia Dispersiva de Raios-X
ETA	- Estação de tratamento de água
FRX	- Fluorescência de Raios-X
IDAS	- Integrated Data Analysis System
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	- Ministério do Meio Ambiente
OD	- Oxigênio dissolvido
OMS	- Organização Mundial da Saúde (WHO – World Health Organization)
HAP	- Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)
pH	- Potencial hidrogeniônico
prof.	- Profundidade
RMC	- Região Metropolitana de Curitiba
SANEPAR	- Companhia de Saneamento do Paraná
SINGREH	- Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
SRH	- Secretaria de Recursos Hídricos
SS	- Sólidos suspensos
SUDERHSA	- Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
SUREHMA	- Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente
UFPR	- Universidade Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu\text{g.cm}^{-2}$	-	MICROGRAMAS POR CENTÍMETRO QUADRADO
$\mu\text{m}$	-	MICRÔMETRO
$^{\circ}\text{C}$	-	GRAU CELSIUS
$\text{Ca}^{2+}$	-	ÍON CÁLCIO
$\text{CaCO}_3$	-	CARBONATO DE CÁLCIO
$\text{cm}^2$	-	CENTÍMETRO QUADRADO
$\text{H}^+$	-	ÍON HIDROGÊNIO
$\text{H}_2\text{O}$	-	FÓRMULA QUÍMICA DA ÁGUA
$\text{hab.ha}^{-1}$	-	HABITANTE POR HECTARE
$\text{km}^2$	-	QUILÔMETRO QUADRADO
kV	-	QUILOVOLT
$\text{L.s}^{-1}$	-	LITRO POR SEGUNDO
M	-	METRO
M.a.	-	MILHÕES DE ANOS
mA	-	MILIAMPÈRE
$\text{mg.L}^{-1}$	-	MILIGRAMA POR LITRO
$\text{Mg}^{2+}$	-	ÍON MAGNÉSIO
mL	-	MILILITRO
$\text{mL.min}^{-1}$	-	MILILITRO POR MINUTO
mM	-	MILIMOL
nA	-	NANO AMPÈRE
Nm	-	NANÔMETRO
ppb	-	PARTE POR BILHÃO
ppm	-	PARTE POR MILHÃO
S	-	SEGUNDO
UNT	-	UNIDADE NEFELOMÉTRICA
uT	-	UNIDADE DE TURBIDEZ
W	-	WATT

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
2.1.	USOS MÚLTIPLOS DA ÁGUA .....	20
2.2.	LEGISLAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS.....	21
2.2.1.	ENQUADRAMENTO.....	23
2.3.	DEMANDA DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO DE CURITIBA E RMC.....	24
2.4.	QUALIDADE DE ÁGUA.....	26
2.4.1.	QUALIDADE DE ÁGUA NO CORPO HÍDRICO .....	26
2.4.2.	QUALIDADE DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO.....	29
2.4.3.	PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA.....	30
2.4.3.1.	<i>Parâmetros físicos</i> .....	32
2.4.3.2.	<i>Parâmetros químicos</i> .....	33
2.4.3.3.	<i>Parâmetros biológicos</i> .....	35
2.4.4.	SÓLIDOS NA ÁGUA.....	35
2.5.	TRATAMENTO DE ÁGUA PARA O ABASTECIMENTO.....	36
2.6.	ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS.....	38
2.6.1.	COMPOSIÇÃO PLANCTÔNICA.....	40
2.7.	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA ÁGUA.....	42
2.7.1.	GASES DISSOLVIDOS NA ÁGUA.....	43
2.7.2.	CARBONO ORGÂNICO.....	45
2.7.3.	NITROGÊNIO E FÓSFORO.....	46
2.7.4.	ENXOFRE.....	48
2.7.5.	SÍLICA.....	48
2.7.6.	ELEMENTOS-TRAÇO.....	48
2.8.	SEDIMENTOS.....	49
2.9.	MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO.....	50
2.10.	COMPONENTES IÔNICOS.....	53
<b>3.</b>	<b>ESTUDO DE CASO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PASSAÚNA.....</b>	<b>55</b>
3.1.	LOCALIZAÇÃO.....	55
3.2.	FISIOGRAFIA E LITOLOGIA.....	58
3.3.	USO E OCUPAÇÃO DO SOLO.....	60

3.4.	IMPORTÂNCIA DO RESERVATÓRIO.....	61
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>64</b>
4.1.	LÓGICA AMOSTRAL.....	64
4.1.1.	PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	64
4.1.2.	CONDIÇÕES GERAIS DA AMOSTRAGEM.....	66
4.1.3.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	66
4.2.	ANÁLISES QUÍMICAS INSTRUMENTAIS.....	67
4.2.1.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.- E.D.X.).....	68
4.2.1.1.	<i>Espectroscopia de energia dispersiva (E. D. S.).....</i>	<i>69</i>
4.2.1.2.	<i>Descrição do Microscópio Eletrônico de Varredura (M. E. V. – E. D. X.).....</i>	<i>72</i>
4.2.1.3.	<i>Parâmetros Operacionais.....</i>	<i>72</i>
4.2.1.4.	<i>Análise Estatística.....</i>	<i>73</i>
4.2.2.	ENERGIA DISPERSIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (E.D.F.R.X.).....	74
4.2.3.	CROMATOGRAFIA IÔNICA.....	77
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>81</b>
5.1.	COMPOSIÇÃO DA FASE DISSOLVIDA.....	81
5.1.1.	MACRO-CONSTITUINTES IÔNICOS.....	92
5.2.	COMPOSIÇÃO DA FASE EM SUSPENSÃO.....	96
5.2.1.	ANÁLISE DO CONJUNTO DE PARTÍCULAS POR ENERGIA DISPERSIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (E.D.F.R.X.).....	96
5.2.1.1.	<i>Fator de enriquecimento dos elementos em relação ao alumínio.....</i>	<i>103</i>
5.2.2.	ANÁLISE INDIVIDUAL DE PARTÍCULAS.....	107
5.3.	OUTROS PARÂMETROS ANALISADOS.....	116
5.4.	GESTÃO AMBIENTAL DE RECURSOS HÍDRICOS.....	118
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>121</b>
<b>7.</b>	<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>124</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>126</b>
	<b>GLOSSÁRIO.....</b>	<b>135</b>
	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>137</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>141</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As águas superficiais no Brasil formam múltiplos ecossistemas que abrigam as mais diversas espécies aquáticas e contribuem para a biodiversidade mundial. Embora vários estudos ambientais sejam realizados freqüentemente nesses ambientes, objetivando a manutenção do equilíbrio ecológico, a água possui aspectos econômicos nem sempre compatíveis com os aspectos ambientais. Esse é um grande desafio para os gestores ambientais que pretendem atuar na área de recursos hídricos: compatibilizar interesses econômicos e a conservação dos ecossistemas aquáticos, uma vez que a utilização da água para as diversas atividades humanas é, em grande parte, feita de forma irracional, contribuindo para sua deterioração e escassez.

Do ponto de vista de gestão, quando se atribui à água um determinado uso, esta é designada como recurso hídrico. Como recurso, a água deve atender aos usos múltiplos, dentre os quais o abastecimento para a população corresponde ao seu mais nobre uso, e aquele que exige maior qualidade (MMA, 2006).

O abastecimento público no Brasil é feito usualmente por represamento de águas em um trecho de rio, transformando-o de regime lótico para semi-lêntico, formando um grande reservatório e alterando significativamente os fatores bióticos e abióticos deste ecossistema (THOMAS & BINI, 1999), tendo sido uma freqüente forma de intervenção antrópica na natureza. Cada vez mais, novos represamentos formam-se, distribuídos pelas principais bacias hidrográficas do país.

Materiais alóctones, resultantes de ações antropogênicas, chegam aos reservatórios e, nem sempre, a origem, seja pontual ou difusa, a composição e as interações que ocorrem no meio são compreendidas pelos gestores ambientais. O gerenciamento de um manancial de abastecimento é complexo e o tratamento pode ser oneroso quando a qualidade da água torna-se comprometida nesses ambientes.

A qualidade da água em reservatórios é foco de numerosos estudos (RAMÍREZ & BICUDO, 2005, EFFLER & MATTHEWS, 2004; PENG, *et al*, 2004; VEIGA, 2001) e sabe-se que pode ser afetada por diversos fatores de origem físico-química e biológica. A degradação da margem dos rios com destruição da vegetação ripária, disposição inadequada de resíduos no solo e atividades agrícolas são alguns dos fatores que podem interferir intensamente no equilíbrio e na dinâmica dos ambientes aquáticos. Águas superficiais recebem grande aporte de material alóctone de diversas naturezas oriundo das atividades na bacia hidrográfica. Segundo Von Sperling (1996), a deterioração da qualidade de água em função do uso do oxigênio dissolvido para oxidação da matéria orgânica tem como origem a poluição por fontes pontuais (águas residuárias industriais e domésticas); e fontes difusas (usos inadequados do solo, com agrotóxicos, fertilizantes, dejetos de animais).

Outra importante fonte de poluição a ser considerada, são os aerossóis atmosféricos. Estudos têm sido realizados numa escala global e regional sobre as entradas de aerossol atmosférico nos cursos d'água (MACDONALD *et al*, 1992; EITZER & HITES, 1989; MASSALSKI & LEPPARD, 1979). Nguyen, *et al* (2005) coletaram amostras de ar e chuva com o objetivo de investigar a deposição atmosférica de mercúrio no Lago Balaton, na Hungria. Segundo esse mesmo autor, o mercúrio é um dos mais tóxicos e persistentes elementos nos ecossistemas aquáticos, que pode entrar no sistema como resultado de atividades antropogênicas do transporte e deposição atmosféricos. Osán, *et al* (2001) e Van Malderen, *et al* (1992) descrevem partículas dos aerossóis atmosférico como importantes fontes de nutrientes. Nitrogênio e elementos-traço biodisponíveis, incluindo silício, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco, desempenham papel relevante na produção primária e influenciam na produtividade aquática. Com relação aos elementos-traço, a deposição direta da atmosfera foi reconhecida como a maior entrada no Mar do Norte. Esses mesmos autores

afirmam que tais descobertas feitas no ambiente oceânico podem ser descritas também para lagos continentais.

Independentemente da fonte, o transporte de substâncias realizado por águas superficiais ainda necessita uma melhor compreensão das inúmeras interações que ocorrem, suas origens em ambientes distintos e as conseqüências que delas advêm para a água, seja esta vista sob o aspecto ambiental ou como recurso.

Vista como recurso, a água é incorporada à economia como fator de produção, necessitando ser administrada uma vez que é dotada de valor econômico (OLIVEIRA, 1993). Nesse contexto, a gestão de recursos hídricos no Brasil está gerando uma nova demanda de estudos. Ainda em fase preliminar, estão sendo desenvolvidos os Planos de Bacia Hidrográfica. As Agências de Bacia aumentam em número por todo o País e começam a pôr em prática decisões dos Comitês de Bacia Hidrográfica pautadas em estudos e experiências do poder público, dos usuários de recursos hídricos e da sociedade civil. O avanço dos conhecimentos no comportamento hidrológico, químico e biológico dos rios, lagos e reservatórios, é necessário para o embasamento de decisões administrativas. A química, física e biologia, deixaram de ser disciplinas somente acadêmicas, de ciência pura, para tornarem-se importantes ferramentas de gestão ambiental. Nesse contexto, o transporte de minerais em sistemas hídricos, por exemplo, é tema que fornece importantes informações sobre o ciclo dos elementos na Terra, além de demonstrar fontes de contribuição das águas continentais para os oceanos (DEKOV, *et al.* 1997).

O material particulado suspenso em rios e lagos é sensível às mudanças ambientais causadas por processos naturais e por atividades antrópicas (DEKOV, *et al.*, 1997). Sua importância, bem como a dos íons presentes na água, tem sido amplamente reconhecida na caracterização das contribuições naturais e antrópicas, conforme citado por Kruawal, *et al* (2005), Rietzler, *et al* (2001), Jambers, *et al* (1999), Danelon, *et al* (1991), entre outros;

fornecendo informações sobre o ciclo dos elementos químicos na bacia hidrográfica, além da relevante contribuição que lhe pode ser atribuída como indicador nos diagnósticos de impactos ambientais que nem sempre são perceptíveis de imediato, e prognósticos realizados para a gestão ambiental e de recursos hídricos.

A cidade de Curitiba e sua região metropolitana têm, na crescente população, um concomitante aumento da demanda por água tratada. O reservatório do rio Passaúna, local escolhido para a realização deste estudo, é parte integrante do sistema de abastecimento de água da população de Curitiba e RMC. A estação de tratamento de água ETA Passaúna é responsável pela produção média de  $1.800 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ , o que corresponde a aproximadamente 25% do abastecimento da população dessa cidade (CARNEIRO *et al.*, 2005).

A composição elementar, morfologia e abundância de partículas tem sido utilizadas para avaliar os cursos d'água. O conjunto de técnicas de fluorescência de raios-X (E.D.F.R.X.) e microscopia eletrônica de varredura acoplada a uma micro-sonda de energia dispersiva de raios-X (M.E.V.-E.D.X.) são métodos eficientes e usuais em outros países para avaliação de partículas. Além desses, a determinação da concentração de cátions e ânions por cromatografia iônica (C.I.), é importante para complementar os dados da fase suspensa, com dados da fase dissolvida.

Os procedimentos analíticos para caracterizar a composição elementar das partículas suspensas nesse estudo poderão ser reproduzidos em outros corpos d'água. Também devem servir como importante referência para indicar fontes naturais e antrópicas no sistema, podendo ser útil para modeladores, gerenciadores de reservatórios, bem como para subsidiar a tomada de decisões por gestores da bacia hidrográfica.

**OBJETIVOS:**

## Geral:

Apresentar um conjunto de técnicas que possam incrementar dados sobre os nutrientes nos corpos d'água, contribuindo para na Gestão de Recursos Hídricos.

## Específicos:

Analisar qualitativamente e quantitativamente o material particulado suspenso e íons presentes na água.

Prover novos dados de análise complementar aos métodos usuais e avaliar a influência de ações antropogênicas na qualidade de água do reservatório.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 USOS MÚLTIPLOS DA ÁGUA

A lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997 institui a Política Nacional de Recursos Hídricos reconhecendo legalmente no país que a água é um bem de domínio público e um recurso natural limitado, dotado de valor econômico. Ainda nessa lei, art. 1º, § IV, é destacado que a gestão de recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas, ou seja, os corpos d'água devem ser geridos por meio dos instrumentos de gestão permitindo que as águas possam ser usadas das mais diversas maneiras, de modo a atender aos interesses dos vários setores mercadológicos e da população, como aproveitamento hidrelétricos, insumo de processos produtivos, diluição de resíduos líquidos, lazer, abastecimento público, entre outros. Dentre os principais usos da água pode-se considerar: abastecimento doméstico, abastecimento industrial, irrigação, dessedentação de animais, aquíicultura, preservação da flora e fauna, recreação e lazer, harmonia paisagística, geração de energia elétrica, navegação e diluição de despejos (VON SPERLING, 1996).

A definição do uso da água é preponderante para definir a sua qualidade assim como esta vai determinar o seu uso. Ainda segundo VON SPERLING (1996), “a qualidade de uma determinada água é função do uso e da ocupação do solo na bacia hidrográfica”, que sofre interferências de condições naturais e do homem.

A visão de utilizar a água para os mais diversos interesses leva a conflitos na sociedade, que se intensificam algumas vezes pela falta do recurso disponível no local desejado e pelo comprometimento da qualidade para alguns usos. A partir destes conflitos, faz-se necessária uma gestão dos recursos hídricos, realizada no Brasil pelo poder público, já que a constituição desde outubro de 1988 extingue o domínio privado da água e determina que todos os corpos d'água passam a ser de domínio público (MMA/SRH, 1997, 2004, 2006).

Consta, ainda, nos fundamentos da Política Nacional de Recursos Hídricos, que o consumo humano e a dessedentação de animais é prioritária em situações de escassez, o que faz alguns autores (DOWBOR & TAGNIN, 2005; SIQUEIRA, 2003; ANDREOLI, *et al.*, 2000) considerarem que o abastecimento público é, entre todos os usos da água, o mais nobre.

Embora todos os tipos de água possam ser tratados, à medida que a qualidade se deteriora, mais dispendioso torna-se o tratamento chegando muitas vezes a inviabilizar o uso da água para o fim a que se destina. Isto posto, cabe citar que o enquadramento de corpos d'água, que é instrumento de gestão de recursos hídricos, estabelece que rios enquadrados nas classes IV ou sem enquadramento não podem ser utilizados para abastecimento público. Os demais terão tratamentos com desinfecção, simplificado, convencional ou avançado de acordo com a classe (CONAMA, 2005).

## 2.2 LEGISLAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

Para compreender a gestão dos recursos hídricos, é preciso primeiramente conhecer os aspectos legais que tratam desse assunto e as diretrizes as quais a sociedade é submetida por meio destas leis.

A lei nº 9.433, promulgada em 8 de janeiro de 1997, ficou conhecida como “Lei das Águas” e instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos – SINGREH, que tem como instância deliberativa máxima o Conselho Nacional de Recursos Hídricos – CNRH. Esta lei tem como princípios fundamentais a gestão democrática, participativa e descentralizada dos recursos hídricos, na qual o poder e a responsabilidade são compartilhadas entre o Estado e diversos setores da sociedade (MMA, 2004). A Agência Nacional de Águas (ANA), criada pela lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, é a entidade federal responsável pela implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de

Recursos Hídricos. A Secretaria de Recursos Hídricos (SRH/MMA) em parceria com a ANA desenvolveu o Plano Nacional de Recursos Hídricos. O Plano é um dos instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos que visam fundamentar e orientar a implementação da Política e do gerenciamento de Recursos Hídricos por meio de diretrizes, metas e programas para o uso racional de água no Brasil até 2020 (MMA, 2006).

No Estado do Paraná, a lei nº 12.726/99 institui a Política Estadual de Recursos Hídricos e cria o sistema estadual de gerenciamento. Segundo o seu art. 6º, são seis os instrumentos da política estadual de recursos hídricos que dão suporte à gestão da água vista como um recurso dotado de valor econômico: o plano estadual, o plano de bacia hidrográfica, o enquadramento dos corpos de água em classes, a outorga dos direitos de uso, a cobrança pelo direito de uso e o sistema estadual de informações sobre recursos hídricos (Governo do Paraná, 2002).

Além dos instrumentos utilizados para o gerenciamento, o Decreto nº 2.315/00 regulamenta os comitês de Bacia Hidrográfica, que são órgãos colegiados com atribuições normativas, deliberativas e consultivas, com participação do Poder Executivo (União, Estados e Municípios); representantes de usuários de recursos hídricos e representantes de entidades da sociedade civil, buscando promover, desta forma, uma gestão democrática, participativa e descentralizada, conforme rege a Lei nº 9.433/97.

O rio Passaúna é um afluente da margem direita do rio Iguaçu, principal rio do Estado do Paraná. O Decreto nº 5878/05 instituiu o Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e afluentes do Alto Ribeira sendo de competência deste Comitê uma série de decisões sobre o gerenciamento dos Recursos Hídricos nesta área incluindo a Bacia Hidrográfica do Passaúna.

### 2.2.1 ENQUADRAMENTO

O enquadramento dos corpos de água é tido como um dos instrumentos previstos para o estabelecimento da Política Nacional e Estadual dos Recursos Hídricos. É um importante instrumento para o abastecimento público por determinar classes para rios ou trechos destes, de acordo com usos preponderantes da água. De acordo com a Lei nº 9.433/97, o enquadramento possui dois objetivos: “assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas; e diminuir os custos de “combate” à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes”.

A resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, define, no Art. 2º, enquadramento como o “estabelecimento da meta ou objetivo de qualidade da água (classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido em um segmento de corpo de água, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo” e define metas como “o desdobramento do objeto em realizações físicas e atividades de gestão, de acordo com unidades de medida e cronograma pré-estabelecido, de caráter obrigatório”.

Dentro deste contexto, é preciso perceber o enquadramento como algo além de uma simples classificação. É uma ferramenta de planejamento ambiental a longo prazo. É fundamental apontar que o enquadramento deve estar baseado não necessariamente no estado atual do corpo de água, mas sim nos níveis de qualidade que deve-se possuir ou ser mantido para atender às necessidades estabelecidas pela comunidade (ANA, 2005).

No Paraná, entre 1989 e 1992, foram enquadradas todas as bacias do Estado segundo a resolução CONAMA nº 20/86 (atual CONAMA nº357/05) por meio de dezesseis portarias da SUREHMA – Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente. Segundo Portaria nº 20/92 (SUREHMA, 1992), a bacia do rio Passaúna está classificada como classe 2. As águas de classe 2 são destinadas ao seguintes usos (CONAMA, 2005):

- ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;

- à proteção das comunidades aquáticas;
- à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e parques, jardins, campos de esporte e lazer;
- à aqüicultura e à atividade de pesca.

Atualmente, o Paraná está estudando critérios para propor um novo reenquadramento, pois além das características dos rios terem sofrido significativas alterações nos últimos anos, também a resolução do CONAMA nº20/86 foi substituída pela CONAMA nº 357/05, que redefine as classificações dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

Outro tópico em discussão é o estabelecimento de metas progressivas para se atingir o que se determina no enquadramento e a necessária recuperação da qualidade de água. Metas progressivas permitiriam aos usuários de recursos hídricos (indústrias, empresas de saneamento, entre outras) investimentos em tecnologias à médio e longo prazo e a possibilidade de realizar ações efetivas na prevenção e redução de descargas poluentes. Por intermédio das metas progressivas, busca-se um ajuste de investimentos à capacidade de desembolso do usuário e paralelamente às necessidades da bacia hidrográfica.

Segundo Yamamoto (2005) e Porto (2002), a decisão sobre o enquadramento dos corpos de água é de caráter local, num pacto acordado com a sociedade por meio dos Comitês de Bacia.

### 2.3 DEMANDA DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO DE CURITIBA E RMC

Curitiba possui uma população estimada de 1,76 milhões de habitantes. Se considerada a Região Metropolitana de Curitiba (RMC), este número sobe para 2,75 milhões de habitantes, o que corresponde a 25% da população total do Paraná (IBGE, 2005). O

aumento da população traz uma série de conseqüências locais, entre elas um impacto na própria gestão de recursos hídricos, uma vez que tem elevado a demanda por água tratada. Segundo Pegorini, *et al* (2005), a previsão de crescimento do consumo de água pela população da RMC é de cinco vezes a demanda atual num horizonte de cinquenta anos, o que corresponde a um consumo entre 32 e 39 mil L.s<sup>-1</sup>.

Por estar situada numa altitude que varia de 889 a 950 m sobre o nível do mar, a cidade de Curitiba e municípios adjacentes estão inseridos em uma região de planalto – Primeiro Planalto Paranaense, em meio a nascentes em cabeceiras de drenagem (MAACK, 1981). Esta posição geográfica favorece a indisponibilidade de grandes volumes de água uma vez que a proximidade das cabeceiras é caracterizada pela pequena vazão dos cursos fluviais. Neste caso, a captação de água para abastecimento público depende do represamento de vários rios de pequenas vazões e construção de amplos reservatórios para armazenamento de grandes volumes (PEGORINI *et al.*, 2005).

A demanda por quantidade, no entanto, não é a única preocupação na gestão regional dos recursos hídricos. A urbanização acelerada e eventuais ocupações irregulares tendem a avançar nestas áreas, comprometendo a qualidade de água dos mananciais de abastecimento por meio de ações impactantes de origem antrópica.

O abastecimento público das principais cidades do País, incluindo Curitiba e região metropolitana, são feitos principalmente por meio de represamento de águas em um rio, o que leva a formação de um grande reservatório e provoca a alteração de vários fatores físicos e químicos nos ecossistemas aquáticos. A transformação de regime lótico para semi-lêntico é uma das principais mudanças nas características naturais e está associada à redução da velocidade da água. Outras alterações que ocorrem na formação dos reservatórios são as flutuações de níveis, maior aporte de nutrientes por escoamento superficial em decorrência do

aumento das áreas de margem, modificações no sedimento e conseqüentes efeitos na composição da fauna e macrófitas aquáticas (THOMAZ & BINI, 1999).

Após a formação dos reservatórios, uma nova fração da população passa a ser atendida, e freqüentemente, surge a necessidade de novos represamentos para atendimento da crescente demanda. Isto leva a uma situação de formação cada vez maior de reservatórios distribuídos pelas principais bacias hidrográficas do país.

É importante observar que a ampliação da cobertura dos serviços de saneamento nos últimos anos em todo o País é também um dos fatores que leva a um aumento no número de reservatórios no Brasil. Esta ampliação se faz necessária não apenas em função do aumento da densidade demográfica como também pela fragilidade do sistema de saneamento nacional. Esta situação pode ser exemplificada através dos dados do IBGE (2000) onde 10,5% de domicílios em área urbana e 82,2% dos domicílios em área rural não tem acesso a água tratada.

## 2.4 QUALIDADE DE ÁGUA

### 2.4.1 QUALIDADE DE ÁGUA NO CORPO HÍDRICO

A água presente em um corpo hídrico não pode ser entendida simplesmente como uma relação de hidrogênio e oxigênio. Durante o ciclo hidrológico, ela interage continuamente com a atmosfera e o solo formando um composto rico em diversos outros componentes que irão determinar suas características físicas, químicas e biológicas, além das suas características naturais como grande estabilidade, alta densidade, viscosidade e tensão superficial (BOLMANN, *et al.*, 2005). A água na natureza tem importante função na interação entre ambientes diversos e em ecótonos ou zonas de transição, assim como os componentes

internos e externos aos sistemas hídricos que interagem de forma a criar um ambiente determinante para a qualidade da água.

No mundo corporativo, a gestão da qualidade é definida em função do uso do produto e da necessidade do usuário. Assim também é definida a qualidade de um recurso hídrico, ou seja, qualidade é definida em função do uso à que o recurso se destina. A resolução do CONAMA n.º 357/05, trata de forma clara da qualidade requerida de águas doces, salobras e salinas para os seus usos preponderantes em Território Nacional, distribuídas em treze classes de qualidade. O interesse deste trabalho está associado às águas com salinidade igual ou inferior a 0,5‰ conhecidas como águas doces. Estas estão distribuídas em cinco classes denominadas: especial, I, II, III e IV (Tabela 1).

Tabela 1 - Usos da água em função das classes determinadas pelo enquadramento (CONAMA, 2005).

<b>Classificação e Usos</b>	<b>Classe Especial</b>	<b>Classe I</b>	<b>Classe II</b>	<b>Classe III</b>	<b>Classe IV</b>
<b>Abastecimento para Consumo Humano</b>	com desinfecção	após tratamento simplificado	após tratamento convencional	após tratamento convencional ou avançado	NÃO
	à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas	à proteção das comunidades aquáticas	à proteção das comunidades aquáticas	à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras	à navegação
	à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral	à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho	à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho	à pesca amadora	à harmonia paisagística
		à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película	à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto	à recreação de contato secundário	
		à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas	à aquicultura e à atividade de pesca	à dessedentação de animais	

Uma vez associada a qualidade de água ao seu uso, é passível de haver um corpo hídrico comprometido e impróprio para abastecimento humano, mas utilizável para navegação e à harmonia paisagística.

Com várias características físicas, químicas e biológicas, um corpo de água é fundamentalmente reflexo do que ocorre em sua bacia hidrográfica. É a interação entre os compostos internos e externos dos sistemas hídricos que determina problemas de qualidade de água (BOLLMAN, *et al.* 2005). As situações sócio-econômicas e a urbanização da bacia hidrográfica irão influenciar de forma direta a gravidade dos impactos antrópicos nos recursos hídricos (Figura 1).

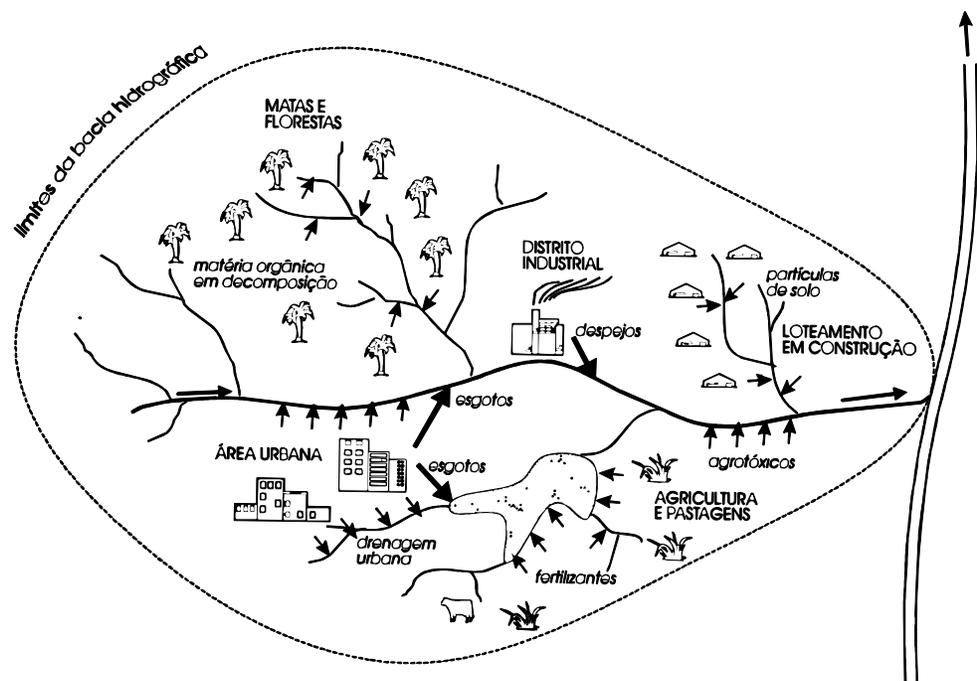


Figura 1 - Inter-relação entre uso e ocupação do solo e agentes alteradores da qualidade da água (VON SPERLING, 1996)

Segundo Tundisi (2003), as demandas de água, especialmente no final do século 20, os inúmeros impactos quantitativos e qualitativos, promoveram e estimularam novas soluções para o gerenciamento de recursos hídricos, a nível local, regional, nacional e internacional.

Soluções para os impactos ambientais, só são possíveis quando as interações que ocorrem na bacia hidrográfica, seus usos e conflitos sociais, são tratadas de maneira integrada.

Esse gerenciamento integrado dos recursos hídricos resultou da consolidação das novas visões e paradigmas que foram se tornando mais evidentes a partir de inúmeros problemas resultantes de uma visão setorial, limitada e de resposta a crises; a principal constatação é a interdependência dos processos ecológicos em bacias hidrográficas e do desenvolvimento econômico, social, bem como das interações entre os componentes do sistema: biodiversidade, agricultura, usos do solo, cobertura vegetal, ciclos de nutrientes, impactos das mudanças globais no clima da Terra e recursos hídricos superficiais e subterrâneos. A implantação do gerenciamento integrado encontra-se em fase de transição e novas metodologias e projetos estão sendo implementados em muitos países e continentes para uma resolução dos inúmeros problemas relativos aos usos e otimização dos usos múltiplos (TUNDISI, 2003).

#### 2.4.2 QUALIDADE DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO

Nos reservatórios de abastecimento, assim como em rios e lagos, a qualidade de água pode ser afetada por diversos fatores. A degradação à margem dos rios, destruição da vegetação ripária, poluição atmosférica são alguns dos fatores que vêm interferindo intensamente no equilíbrio dos ambientes aquáticos que recebem um grande aporte de materiais alóctones diversos (RICHTER & NETTO, 2002).

Quando captada para abastecimento de uma população, a água deve obrigatoriamente passar por um processo de tratamento para que apresente condições adequadas quanto ao padrão de qualidade exigido para consumo humano. No Brasil, o que documenta estas normas de qualidade, conhecidas como padrão de potabilidade, é a Portaria do Ministério de Saúde nº 518, de 25 de março de 2004. Internacionalmente, a Organização Mundial de Saúde (OMS)

elabora normas mundiais e revela números de saúde relativos ao consumo de água. Segundo a OMS, 80% das doenças são causadas pelo consumo de água de má qualidade nos países em desenvolvimento.

Análises laboratoriais poderão revelar a necessidade ou dispensabilidade de processos corretivos, para que se obtenha a qualidade desejada (RICHTER & NETTO, 2002). Os corpos hídricos são dinâmicos e, portanto a qualidade de água varia com o tempo, exigindo que as análises sejam freqüentes e parte de programas de monitoramento dos principais parâmetros exigidos para o consumo.

#### 2.4.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA

As características da água são determinadas por vários fatores: natureza, composição do solo sobre o qual ou através do qual a água escoar, aumento da expansão demográfica, atividades econômicas na bacia hidrográfica como indústria e agricultura (RICHTER & NETTO, 2002).

De acordo com o uso pretendido, a legislação estabelece parâmetros de qualidade de água que usualmente são monitorados, tais como oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), sólidos sedimentáveis (SSed), sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD), coliformes totais e termotolerantes. Além desses, nitrogênio orgânico ( $N_{org}$ ), nitrogênio amoniacal ( $N-NH_3$ ), nitrogênio total (NT), nitrito ( $NO_2^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), fósforo total (PT), fosfato total ( $PO_4^{-3}$ ), potencial hidrogeniônico (pH), temperatura (T), condutividade e elementos-traço são também parâmetros para detecção de contaminações na água.

Segundo a resolução nº 357/05, rios de classe II, como é o caso do rio Passaúna, devem apresentar os seguintes valores máximos em seus parâmetros, conforme Tabela 2, que apresenta alguns parâmetros selecionados da resolução:

Tabela 2 - Parâmetros segundo CONAMA 357/05 para rios de classe II

<b>PARÂMETROS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Clorofila A	Até 30 $\mu\text{L}^{-1}$
Densidade de cianobactérias	20.000 cel/mL ou 2 $\text{mm}^3/\text{L}$
Sólidos dissolvidos totais	500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Coliformes termotolerantes	1.000/100 mL (em 80% das amostras)
Turbidez	Até 100 UNT
OD	Não inferior à 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{O}_2$
<b>Parâmetros inorgânicos</b>	<b>Valor máximo permitido</b>
Alumínio dissolvido (Al)	0,1 mg/L
Antimônio (Sb)	0,005 mg/L
Arsênio total (As)	0,01 mg/L
Bário total (Ba)	0,7 mg/L
Berílio total (Be)	0,04 mg/L
Boro total (B)	0,5 mg/L
Cádmio total (Cd)	0,001 mg/L
Chumbo total (Pb)	0,01 mg/L
Cloreto total	250 mg/L
Cloro residual total	0,01 mg/L
Cobalto total (Co)	0,05 mg/L
Cobre dissolvido (Cu)	0,009 mg/L
Cromo total (Cr)	0,05 mg/L
Ferro dissolvido (Fe)	0,3 mg/L
Fluoreto total	1,4 mg/L
Fósforo total (lêntico)	0,020 mg/L
Lítio total (Li)	2,5 mg/L
Manganês total (Mn)	0,1 mg/L
Mercúrio total (Hg)	0,0002 mg/l
Níquel total (Ni)	0,025 mg/L
Nitrato	10 mg/L
Nitrito	1 mg/L
Selênio total (Se)	0,01 mg/L
Zinco total (Zn)	0,18 mg/L

Para abastecimento, o Ministério da Saúde por meio da Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, estabelece as responsabilidades e os procedimentos relativos ao controle e vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Essa norma define água potável como água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e não ofereçam riscos à saúde.

A água utilizada para abastecimento deve ser isenta de substâncias químicas e de organismos prejudiciais à saúde, adequada para serviços domésticos, com baixa agressividade e dureza, esteticamente agradável (baixa turbidez, cor, sabor e odor, ausência de macrorganismos).

Os parâmetros de qualidade de água são indicadores de características físicas, químicas e biológicas, conforme pode ser observado no organograma da Figura 2.

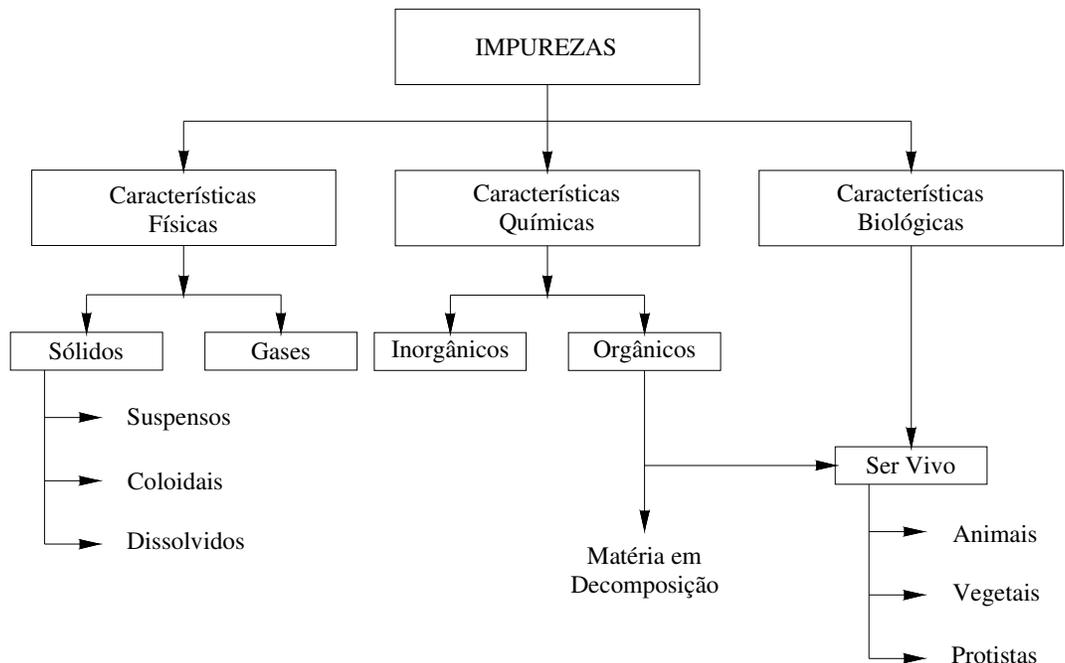


Figura 2 - Organograma das substâncias encontradas na água (VON SPERLING, 1996).

#### 2.4.3.1 Parâmetros físicos

Os principais parâmetros físicos de caracterização da água são a cor, turbidez, sabor e odor e temperatura. A cor é um parâmetro bastante subjetivo, pois depende especificamente do observador. No entanto, métodos como o padrão platina-cobalto (dado em unidades de Hazen) ajudam a caracterizar a cor. A cor é principalmente função da constituição dos sólidos dissolvidos e deve-se distinguir entre cor aparente que inclui a turbidez e cor verdadeira quando sólidos em suspensão são removidos (VON SPERLING, 1996).

A turbidez é função do grau de espalhamento da luz na água, provocada pelo material sólido em suspensão. Além do aspecto organoléptico, sólidos em suspensão podem servir de substrato para microrganismos patogênicos e estar associado a compostos tóxicos. Sua unidade de medida pode ser dada em uT (unidade de turbidez) ou UNT (nefelométrica).

Sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos e gases dissolvidos podem provocar sabor e odor, que nem sempre representam riscos à saúde, mas geram problemas para o consumo humano.

A temperatura da água é resultado da transferência de calor por radiação, convecção e condução, sendo que estas duas últimas formas de transferência originam-se da atmosfera e solo. Embora deva ser avaliada em conjunto com outros parâmetros como OD, DBO, entre outros; a importância da temperatura se dá pela alteração que provoca nos corpos de água. As taxas das reações químicas e das transferências de gases aumentam em função da elevação de temperatura, e a solubilidade dos gases diminui, incluindo o oxigênio dissolvido.

#### 2.4.3.2 *Parâmetros químicos*

Os principais parâmetros químicos relacionados à água são pH, alcalinidade, acidez, dureza, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, micropoluentes inorgânicos, micropoluentes orgânicos, presença de nitrogênio, fósforo e cloretos.

O Potencial hidrogeniônico (pH) indica se a água encontra-se em condições de alcalinidade, neutralidade ou acidez. É a representação da quantidade de íons  $H^+$  em escala anti-logarítmica ( $pH = -\log H^+$ ) que vai de 0 a 14. O pH da água é uma medida do equilíbrio ácido-base e na maioria das águas naturais é controlado pelo sistema dióxido de carbono-bicarbonato-carbonato (WHO, 1996). Este parâmetro difere dos de alcalinidade e acidez que são a capacidade de neutralizar ácidos e a capacidade de resistir às bases, respectivamente. Além de afetar a vida aquática, o pH é importante em águas de abastecimento, pois valores de pH elevados podem causar incrustações em tubulações (favorecem a formação de depósitos

de material), enquanto valores reduzidos causam corrosividade e agressividade (desgastam a superfície de tubulações de ferro ou cimento).

Em condições de supersaturação, alguns cátions como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  reagem com ânions da água e formam precipitados. Quando a reação envolve  $\text{Ca}^{2+}$ , o parâmetro recebe denominação de dureza carbonato, e os resultados podem ser interpretados em função da presença de  $\text{CaCO}_3$ . Podem ser, dessa maneira, distinguidas em água mole ( $< 50 \text{ mg/L}$  de  $\text{CaCO}_3$ ), água de dureza moderada (entre 50 e 150  $\text{mg/L}$ ), água dura (entre 150 e 300  $\text{mg/L}$ ) e água muito dura ( $> 300 \text{ mg/L}$ ). A dureza associada ao abastecimento tem sua relevância, pois muitas vezes, boa parte da contaminação da água pode ser em função da quantidade de detritos como o carbonato de cálcio, que gera as incrustações nas tubulações e encanamentos. Estas incrustações corroem as tubulações, e ainda fazem aumentar a quantidade de partículas suportáveis pelo organismo humano. Quando esta água é ingerida pelo ser humano, também podem provocar o surgimento de cálculos renais, distúrbios circulatórios e cardiovasculares, como arteriosclerose (KUIVINEN, 1975). Além disso, a dureza pode causar sabor desagradável, efeitos laxativos, e reduzir a formação de espumas.

O oxigênio dissolvido, além de ser fundamental para as formas de vida aeróbias presentes nos corpos de água, é usado por bactérias para oxidar matéria orgânica autóctone e alóctone. Se a quantidade de matéria orgânica for maior que o oxigênio disponível, criar-se-ão condições anaeróbicas provocando a morte de inúmeros organismos aquáticos, como por exemplo, os peixes. Este é o principal parâmetro para caracterização dos efeitos da poluição por despejos orgânicos (VON SPERLING, 1996).

A determinação de matéria orgânica presente no corpo d'água pode ser feita por meio de análise de medição de consumo de oxigênio – DBO e DQO e por medição de carbono orgânico - COT. Esses compostos são principalmente de natureza protéica, lipídica e carboidratos.

Os elementos-traço dissolvidos na água ou presentes no material particulado suspenso são em sua grande maioria tóxicos. Arsênio, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio e prata são micro-nutrientes que se dissolvem na água e podem bioacumular em seres vivos. Além desses, cianeto, flúor e outros são considerados micro-poluentes inorgânicos. Já os micro-poluentes orgânicos, a maioria tóxicos, são considerados aqueles resistentes à biodegradação, como por exemplo, alguns defensivos agrícolas.

#### 2.4.3.3 Parâmetros biológicos

Os parâmetros biológicos são muito importantes no contexto ecossistêmico. Já em termos de águas para abastecimento, a relação de parâmetros biológicos dá-se principalmente com relação a microrganismos patogênicos. Dessa forma, o grupo de coliformes é considerado um dos principais indicadores de contaminação fecal, especialmente a *Escherichia coli*, bactéria indicativa de contaminação com fezes humanas (ou mais raramente de outros animais).

A clorofila-A é também utilizada como parâmetro para determinação do estado de trofia de um corpo d'água. É uma forma indireta de medir a biomassa das comunidades fitoplanctônicas. Os valores de clorofila-A estão associados à presença de algas que aumenta com o aumento de nutrientes na água. Sua fórmula é  $C_{66}H_{72}O_5N_4Mg$  tendo o íon de magnésio como central na molécula. Sua função é a de converter dióxido de carbono em carboidrato (RAVEN, *et al* 1996).

#### 2.4.4 SÓLIDOS NA ÁGUA

As substâncias sólidas podem ser encontradas na água em três estados que correspondem respectivamente aos seus intervalos de tamanho, ou seja partículas sólidas suspensas, coloidais e dissolvidas (Figura 3).

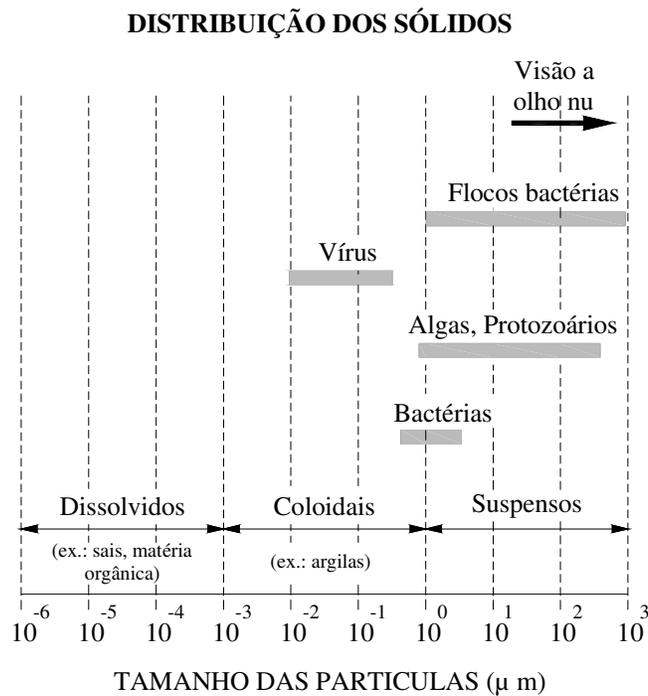


Figura 3 - Classificação e distribuição dos sólidos em função do tamanho (VON SPERLING, 1996).

Os recursos hídricos são capazes de autodepurar uma série de substâncias incorporadas ao sistema. A água que é aerada através da movimentação dos cursos d'água e rios é continuamente reabastecida de oxigênio contribuindo para a capacidade de autodepuração (BAIRD, 2002).

Material particulado inorgânico corresponde a uma parte das entradas nos ecossistemas aquáticos e sua caracterização, aliada às séries históricas de dados de qualidade da água já existentes, pode servir como importante ferramenta para indicar fontes poluentes, alternativas de gerenciamento dos reservatórios e subsidiar a tomada de decisões por medidas mitigadoras.

## 2.5 TRATAMENTO DE ÁGUA PARA O ABASTECIMENTO

Segundo Richter & Netto (2002), existem no Brasil mais de mil estações de tratamento de água, estando algumas entre as maiores do mundo.

Do ponto de vista de tratamento de águas para consumo humano, a água deve ser livre de materiais que possam prejudicar a saúde da população como organismos patogênicos e substâncias tóxicas, além de possuir aspecto visual esteticamente agradável, sem materiais suspensos visíveis, sem cor, gosto e odor.

As substâncias que são foco do tratamento podem se encontrar em três diferentes estados: suspensas, coloidais ou dissolvidas na água (Figura 3).

Nos materiais em suspensão encontram-se algas e protozoários, areia, silte e argila, e resíduos industriais e domésticos. Tais substâncias na água podem causar sabor, odor, cor e turbidez. No estado coloidal, encontram-se bactérias e vírus, muitos deles patogênicos, e também outras substâncias de origem vegetal, sílicas e argilas, que causam cor, acidez, sabor e turbidez. Substâncias dissolvidas podem ser de origem mineral, orgânica ou gasosa.

De acordo com Von Sperling (1996), os sólidos em suspensão são poluidores por alterarem a natureza da água prejudicando em algumas situações o seu uso. Esse mesmo autor descreve conseqüências associadas a sólidos suspensos como o aspecto estético, depósitos de lodo, adsorção de poluentes e habitat para microrganismos patogênicos.

Os sólidos presentes na água são classificados de acordo com seu tamanho e estado, características químicas e decantabilidade (Tabela 3).

Tabela 3 - Classificação dos Sólidos (VON SPERLING, 1996)

<b>CLASSIFICAÇÃO POR:</b>	
Tamanho e estado	Sólidos em suspensão
	Sólidos dissolvidos
Características químicas	Sólidos voláteis
	Sólidos estáveis
Decantabilidade	Sólidos em suspensão sedimentáveis
	Sólidos em suspensão não-sedimentáveis

A classificação por tamanho pode ser feita por filtragem, em que sólidos suspensos são considerados não-filtráveis e sólidos dissolvidos são aqueles que passam através do filtro,

ditos filtráveis. As características químicas são dadas em função da volatilidade da amostra. Submetida à temperatura elevada, a fração orgânica volatiliza, enquanto que a inorgânica ou mineral sedimenta.

## 2.6 ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS

Embora componentes bióticos de ecossistemas aquáticos continentais pareçam auto-suficientes, sua estabilidade e funcionamento são determinados, em grande parte, pelas taxas de influxo e efluxo de materiais e organismos de um sistema maior que é a bacia hidrográfica (ODUM, 1988). Assim como a legislação pela lei nº 9.433/97 determina que a gestão de recursos hídricos deva utilizar a bacia hidrográfica como unidade de planejamento, também as massas de água sob o ponto de vista biológico, não podem ser pensadas em aspecto restrito local, mas a bacia hidrográfica inteira deve ser considerada como a unidade de ecossistema para gerenciamento. Esta visão na prática parece não se compatibilizar com atual gestão dos recursos hídricos que prevê os usos múltiplos na bacia sob o aspecto econômico e denota a preservação ambiental como apenas um dos usos.

Sendo lagos e rios ecossistemas abertos em constante troca com o meio, tudo o que ocorre na bacia hidrográfica onde um corpo d'água está inserido irá contribuir para alterações nas comunidades aquáticas e diretamente influenciar as terrestres que dependem de organismos aquáticos para sua sobrevivência.

A presença e o sucesso de um organismo ou grupo de organismos no seu meio dependem de um complexo de condições. Diz-se que qualquer condição que se aproxime ou exceda os limites de tolerância é uma condição limitante ou um fator limitante. Sob condições constantes, o material essencial que está disponível em quantidade que mais se aproximam da necessidade mínima tende a ser o fator limitante, conceito este que se tornou conhecido como a "lei" do mínimo de Liebig (ODUM, 1988).

Justus Liebig foi um pioneiro em 1840, nos estudos do efeito de vários fatores sobre o crescimento das plantas. Ele percebeu que a produtividade das culturas muitas vezes estava limitada não pelos nutrientes necessários em grandes quantidades, tais como o dióxido de carbono e água, abundantes no ambiente, mas sim pelo zinco, necessário em quantidades minúsculas, porém muito escasso no solo (ODUM, 1988).

Os seres vivos aquáticos fazem parte de um ambiente equilibrado e são importantes para a manutenção do ecossistema bem como para a qualidade da água. Eles necessitam de vários elementos minerais, principalmente fósforo e nitrogênio, além de enxofre, potássio, cálcio, magnésio e ferro. Quando estes elementos faltam ou estão presentes em elevadas quantidades, ocorre um desequilíbrio. Em águas doces, o fósforo, mais do que o nitrogênio, limita o crescimento das plantas e do fitoplâncton. O fósforo é componente de compostos que encerram energia (ATP e ADP), ácidos nucleicos, várias coenzimas essenciais, fosfolipídios. A concentração usual de fósforo em plantas saudáveis é de 0,1% a 0,8% do seu peso seco, e sua principal forma de absorção é  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$  (RAVEN *et al.*, 1996). O nitrogênio entra nos corpos de água doce em relativa abundância pelo escoamento superficial do entorno. Concentrações de  $0,40 \text{ mg.L}^{-1}$  em águas continentais são típicas, principalmente em forma de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), compostos nitrogenados orgânicos e íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em menor quantidade. Por outro lado, a maior parte de fósforo na água doce forma complexos químicos com ferro e se precipita, deixando cerca de  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  em solução como fosfato (RICKLEFS, 2001).

Múltiplos fatores físicos e químicos, como a distribuição de nutrientes, penetração de radiação solar, movimentos da água, entre outros, determinam a dinâmica da biota nos ecossistemas aquáticos. De acordo com Wetzel (1993), um dado habitat consiste em numerosos gradientes ambientais inter-relacionados, sendo essencialmente dinâmicos em diferentes taxas. Para cada habitat, existem ainda, espaços de atividades biológicas que Hutchinson (1965), citado por Odum (1988), definiu como nichos ecológicos. Os

ecossistemas aquáticos são estruturados por zonação e por grupos de organismos que ocupam essas zonas. Simplificadamente, as principais divisões são denominadas plâncton, nécton, bentos. O plâncton é a parte superior da coluna d'água ou zona superior constituída por organismos que ficam condicionados aos movimentos da água por não possuírem poder de locomoção ou esse ser muito limitado. O nécton é a zona intermediária entre o plâncton e o bentos, composta em sua grande maioria pela ictiofauna. O bentos compreende o conjunto de organismos associados ao fundo ou substrato com qualquer interface sólido-líquido (WETZEL, 1993).

O fenômeno da estratificação pode influenciar a composição planctônica. Nas regiões tropicais, a ocorrência da estratificação é mais comum diária do que sazonal. Esse processo de estratificação diária é facilitado pela pequena diferença de temperatura entre o hipolímnio e o epilímnio, especialmente em lagos rasos (ESTEVES, 1998).

#### 2.6.1 COMPOSIÇÃO PLANCTÔNICA

A divisão planctônica engloba o fitoplâncton e o zooplâncton. No fitoplâncton encontramos uma grande diversidade de algas, com alguns gêneros dominantes que variam no espaço e tempo (ou sazonalidade). Importante fato das comunidades planctônicas diz respeito ao grande número de espécies em coexistência. Em alguns casos há uma espécie que é muito mais abundante que as outras, mas a co-dominância entre duas ou mais espécies é mais comum (WETZEL, 1993).

De acordo com Bicudo & Menezes (2005), que adotou o sistema de Round, 1965, 1971 (Tabela 4), para elaboração de chave taxonômica de identificação e descrição de gêneros de algas de águas continentais do Brasil, pode-se reconhecer oito divisões e 18 classes de algas existentes em águas continentais brasileiras, excetuando-se apenas as Phaeophyceae até hoje não identificadas em território brasileiro.

Tabela 4 - Divisões de algas e suas respectivas classes conforme o sistema de classificação de Round 1965, 1971 (Bicudo, 2005)

<b>DIVISÃO</b>	<b>CLASSE</b>
Cyanophyta	Cyanophyceae
Rhodophyta	Bangiophyceae
	Florideophyceae
Chrysophyta	Chrysophyceae
	Xantophyceae
	Haptophyceae
	Bacillariophyceae
Phaeophyta	Phaeophyceae
Cryptophyta	Cryptophyceae
Pyrrophyta	Desmophyceae
	Dinophyceae
Euglenophyta	Euglenophyceae
Chlorophyta	Charophyceae
	Bryopsidophyceae
	Conjugatophyceae
	Oedogoniophyceae
	Chlorophyceae
	Prasinophyceae

Dos diversos grupos de algas encontrados em rios e reservatórios, cabe dar ênfase às cianobactérias, as clorófitas e as diatomáceas, por serem mais comumente encontradas e por sua importância ecológica.

Cianobactérias ou “algas azul-esverdeadas” são denominações dada a organismos autótrofos fotossintetizantes geralmente unicelulares que vivem da forma isolada ou colonial, possuem clorofila-a, além de carotenóides e outros pigmentos como ficobilinas de pigmentação azul (ficocianinas) e vermelha (ficoeritrinas). São normalmente envolvidas por mucilagem e formam filamentos. Têm importância ecológica nos ciclos globais do carbono e do nitrogênio (RAVEN *et al.*, 1996). Assemelham-se muito às bactérias gram negativas, com parede celular composta por glucosamina, além de mureína e alguns aminoácidos (FERNANDES *et al.*, 2005).

As clorófitas ou algas verdes são o grupo mais diversificado de todas as algas, assemelham-se às plantas com clorofila *a* e *b* e armazenam amido em plastídeos (RAVEN *et al.*, 1996).

As diatomáceas (Classe Bacillariophyceae) é um grupo de algas abundante em quase todos os ecossistemas aquáticos. São reconhecidas principalmente pela sua carapaça de sílica, compostas de duas valvas que juntas formam a frústula (STOERMER & SMOL, 1999).

Em estudo realizado sobre a variação anual do fitoplâncton no reservatório do Passaúna por Coquemala (2005), caracterizaram-se dois períodos distintos: primavera/verão com estratificação térmica e química e outono/inverno com baixa precipitação e temperatura, menor incidência de radiação, e circulação completa da coluna de água, sendo um sistema lêntico classificado como monomítico.

Segundo Wetzel (1993) nos lagos monomíticos quentes a temperatura não desce abaixo dos 4°C; estes lagos circulam livremente no inverno a 4°C ou acima desta temperatura e sofrem estratificações diretas no verão. Esse tipo de sistema é encontrado com frequência nas regiões quentes das zonas temperadas, em particular nas que se encontram sob influência de climas oceânicos, bem como nas regiões montanhosas das latitudes subtropicais.

Ainda sobre o Passaúna, Coquemala (2005) concluiu que a comunidade fitoplanctônica apresentou-se limitada principalmente por fósforo, considerando suas baixas concentrações e a razão nitrogênio/fósforo, especialmente no epilímnio. A abundância e biomassa variaram ao longo do ano, mas a composição florística se manteve estável. A maior riqueza (maior número de diferentes espécies) apresentada foi de clorófitas, sendo a mais abundante *Pediastrum simplex*.

## 2.7. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA ÁGUA

É importante entender as reações e processos químicos que ocorrem em águas na natureza e como a ciência e os conhecimentos químicos podem ser aplicados para a purificação desse líquido com o objetivo de consumo humano (BAIRD, 2002).

Com relação às características químicas da água encontramos essencialmente materiais de origem orgânica e inorgânica (Figura 2). Íons inorgânicos dissolvidos na água são controlados por fenômenos de reações ácido-base e de solubilidade enquanto que o teor orgânico é dominado por reações de redox (BAIRD, 2002). Os constituintes inorgânicos dissolvidos em corpos d'água têm sua origem na atmosfera e nos minerais (STUMM & MORGAN, 1996) enquanto que os orgânicos têm origem na decomposição de plantas, animais, excreção de organismos vivos e biodetritos (ESTEVEVES, 1998).

#### 2.7.1 GASES DISSOLVIDOS NA ÁGUA

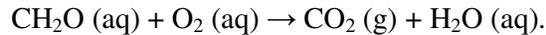
O oxigênio e o dióxido de carbono dissolvidos em água são duas importantes substâncias gasosas que influenciam de maneira significativa as reações químicas e o metabolismo aquático.

O oxigênio molecular dissolvido é reduzido do estado zero de oxidação para  $O^{-2}$ , sendo o agente oxidante mais importante nas águas naturais. Difusão atmosférica e fotossíntese são as principais formas de obtenção de OD na água (ESTEVEVES, 1998).

A perda do OD na água ocorre principalmente pela oxidação de matéria orgânica (BAIRD, 2002), além da utilização do oxigênio disponível por organismos aquáticos e de alterações de solubilidade como aumento de temperatura e diminuição da pressão (ESTEVEVES, 1998).

O aumento de temperatura da água leva a diminuição da solubilidade dos gases e portanto à redução de  $O_2(aq)$ . Isto posto, pode-se considerar que águas naturais que são aquecidas artificialmente sofrem processos de poluição térmica (BAIRD, 2002) causados por despejos de efluentes aquecidos, na utilização de águas para resfriamento de equipamentos com conseqüente despejo em temperaturas elevadas, entre outras formas de impactos de origem antrópica que alteram a temperatura.

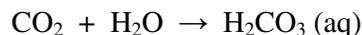
A perda de OD também ocorre pela presença de substâncias orgânicas como plantas mortas e restos de animais, de efluentes domésticos, amônia e íon amônio presentes na água como resultado de atividades biológicas que são comumente oxidados pelo oxigênio dissolvido como por exemplo, na reação de oxidação de uma unidade básica da molécula de um carboidrato:



Já a amônia ( $\text{NH}_3$ ) e o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) dissolvido são oxidados a íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) que é a forma mais oxidada entre as moléculas do grupo nitrogenado.

As águas em movimento, de regime lótico, e com quedas d'água são continuamente aeradas pelo oxigênio atmosférico. Já num regime lântico, águas estagnadas e mais profundas sofrem com a falta de mecanismos de reposição de OD, pois a difusão molecular é um processo lento (BAIRD, 2002). Nesses casos, ocorrem decomposições anaeróbicas, por meio de bactérias específicas.

A difusão do  $\text{CO}_2$  no meio líquido é mil vezes menor que no ar. A própria água, então, reage facilmente com  $\text{CO}_2$  formando ácido carbônico o que justifica muitas vezes o pH levemente ácido (ESTEVEES, 1998).



As principais fontes de  $\text{CO}_2$  no meio aquático são a atmosfera, águas subterrâneas e a decomposição e respiração de organismos (ESTEVEES, 1998).

Em águas puras, o valor do pH esperado é igual a 7,0. Na natureza, dificilmente se encontram tais valores exatos. Há quantidades de dióxido de carbono dissolvido e ânions derivados, além de cátions de magnésio e cálcio que levam a interações  $\text{CO}_2$ /carbonato, esse último tendo como fonte usual rochas calcárias (Figura 4).

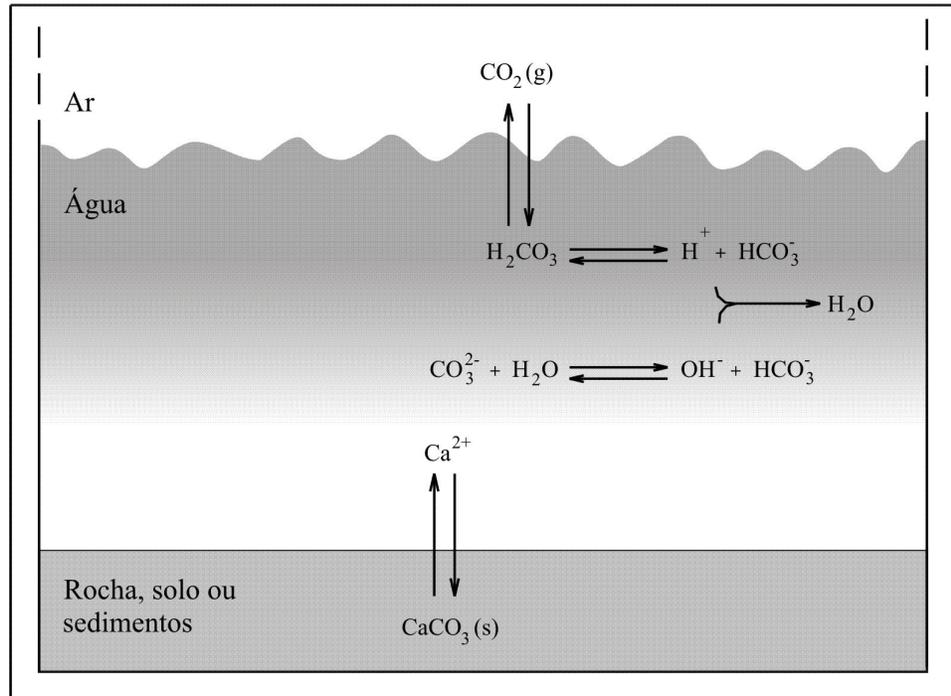


Figura 4 - Reações químicas com carbono na água (BAIRD, 2002)

### 2.7.2 CARBONO ORGÂNICO

Em termos de parâmetros de qualidade de água, o carbono normalmente é analisado como carbono orgânico total (COT), que reúnem outros dois grupos de carbono orgânico: o carbono orgânico detrital e carbono orgânico particulado da biota (COP-biota). Por sua vez o carbono orgânico detrital é composto por duas frações que são o carbono orgânico dissolvido (COD) e o carbono orgânico particulado detrital (COP-detrital), conforme Figura 5.

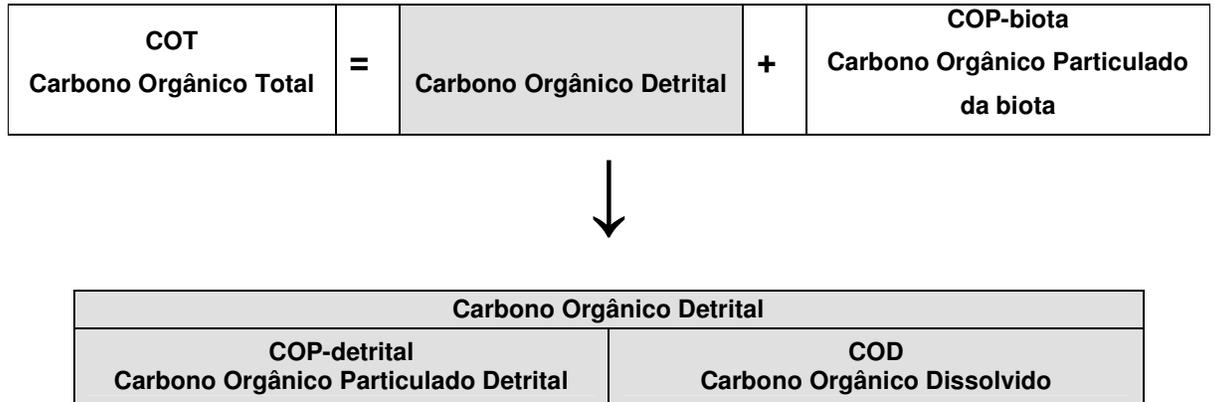


Figura 5 - Classificação esquemática das análises de carbono orgânico total (ESTEVES, 1998)

### 2.7.3 NITROGÊNIO E FÓSFORO

Estes dois elementos são limitantes no meio aquático e controlam a abundância, assim como a redução ou ausência de organismos (ODUM, 1988).

O nitrogênio está presente na água sob as formas de nitrato, nitrito, amônia, íon amônio, óxido nitroso, nitrogênio molecular, nitrogênio orgânico dissolvido e nitrogênio orgânico particulado.

O nitrito, que representa uma fase intermediária entre o nitrato e a amônia é encontrado em altas concentrações em ambientes anaeróbios (ESTEVES, 1998).

De acordo com o mesmo autor, o fósforo é essencial à produtividade aquática continental, participando de processos fundamentais do metabolismo como armazenamento de energia (ATP) e estruturação da membrana celular (fosfolípidios). Além disso, estudos têm indicado o fósforo como o principal responsável pela eutrofização artificial de ecossistemas. Nas águas continentais encontra-se sempre na forma de fosfato conforme pode ser observado na Tabela 5. Os ortofosfatos têm importante papel no meio por serem a principal forma assimilada pelos vegetais aquáticos. A quantidade de fosfato de fonte natural presente num ecossistema aquático depende diretamente das rochas da bacia de drenagem, como por

exemplo, a apatita que é um fosfato tricálcio fluorífero ou clorífero -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}_2\text{Cl})$ , que aparece em rochas eruptivas, metamórficas e nos pegmatitos (GUERRA & GUERRA, 1997).

Tabela 5 - Principais formas de fosfato (ESTEVEZ, 1998)

FOSFATO	Formas solúveis	Formas Insolúveis
<b>Inorgânico</b>	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ (ortofosfato)	Complexos fosfato-argila
	$\text{FeHPO}_4^+$ (monohidrogen fosfato férrico)	Complexos metal-hidróxidos
	$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ (dihidrogen fosfato de cálcio)	Minerais (ex: apatita) ( $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ )
<b>Orgânico</b>	Compostos orgânicos dissolvidos: fosfatases, fosfolipídios, inositol, fosfoproteínas, etc.	Fósforo complexado à matéria orgânica

O fosfato total do reservatório do Passaúna foi um dos parâmetros utilizado para modelagem por Veiga (2001). Os dados da Tabela 6 foram obtidos a partir desse estudo e selecionados apenas valores de fosfato total nos meses de janeiro, mesma época da coleta realizada no presente estudo.

Tabela 6 - Dados de qualidade da água do mês de janeiro - fosfato total em  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e Clorofila-a em  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para o Reservatório do Passaúna - amostra 1 m. prof. (IAP *apud* VEIGA, 2001)

ANO	Fosfato	Clorofila-a	Local de coleta
1998	2	-	Olaria
1998	2	-	Barragem
1998	24	-	Barragem
1997	34	-	Olaria
1997	19	-	Barragem
1994	52	1,6	Entrada
1994	14	9,4	Olaria
1994	11	12,7	Captação
1994	10	17,3	Barragem

#### 2.7.4 ENXOFRE

O enxofre tem importante papel para os produtores primários como constituinte de alguns aminoácidos (cisteína) não podendo faltar para a perfeita produção de proteínas. Em muitos seres vivos, moléculas com enxofre atuam como cofator (“estimulador”) de reações químicas promovidas por enzimas. Na água assume principalmente a forma de íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sendo assim facilmente absorvido pelas raízes dos vegetais (RAVEN, 1996). Os íons sulfato e o gás sulfídrico são as formas mais comuns em água, mas o enxofre também pode ser encontrado como íon sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), íon sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), enxofre molecular ( $\text{S}^0$ ), associado à metais, como por exemplo, FeS (ESTEVES, 1998).

#### 2.7.5 SÍLICA

A sílica na água pode ser encontrada em três formas principais: particulada (sílica biogênica  $\text{SiO}_2$ ), coloidal e solúvel como íon  $\text{SiO}_4(\text{aq})$ . É esta última forma que é assimilável pelos organismos, principalmente as diatomáceas que produzem uma carapaça denominada frústula a partir da sílica. Alguns animais como os radiolários e heliozoários também utilizam a sílica para formar seus esqueletos. Após a morte desses seres vivos, os esqueletos e carapaças sedimentam.

#### 2.7.6 ELEMENTOS-TRAÇO

Elementos-traço são também conhecidos como metais pesados, metais-traço ou micronutrientes. Segundo ESTEVES (1998), os termos metal pesado ou metal-traço não são adequados pois não guardam qualquer fundamento químico uma vez que alguns destes elementos não são sequer considerados metais. São denominados elementos-traço ou

micronutrientes por estarem presentes naturalmente em pequenas concentrações na ordem de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb).

Os elementos-traço podem ser essenciais para os seres vivos, mas também podem ser altamente tóxicos. Entre eles estão Hg, Pb, Cd, Ag, Cr, Ni, Sn, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Mo e B.

Cada vez mais elementos-traço são encontrados em maiores concentrações devido ao aumento da industrialização e da demanda crescente de recursos minerais diversos, o que tem causado sérios problemas ambientais (ESTEVEES, 1998).

## 2.8 SEDIMENTOS

Os sedimentos, embora pareçam influenciar somente as regiões profundas de rios, lagos e reservatórios, têm também importante contribuição nas camadas mais próximas à superfície por meio da ressuspensão que ocorre com os materiais do fundo para a coluna de água. A ressuspensão, comprovadamente aumenta a concentração de tripton (partículas inanimadas) na coluna d'água. (EFFLER & MATTHEWS, 2004). Do ponto de vista de ciclagem de matéria e fluxo de energia, o sedimento é um importante compartimento dos ecossistemas aquáticos pois nele ocorrem processos biológicos, físicos e químicos que influenciam o metabolismo de todo o sistema (ESTEVEES, 1998).

Segundo Bollmann, *et al* (2005), os sedimentos lacustres são compostos por duas fases, sendo uma sólida e outra líquida. A fase sólida diz respeito ao material particulado que é composto por uma fração mineral e outra orgânica tendo origem em materiais autóctones e alóctones. Já a fase líquida compreende líquidos intersticiais aos sólidos particulados do sedimento e é importante no transporte de íons e difusão de gases. É frequentemente estudada para determinar níveis de contaminação nos sedimentos uma vez que os poluentes orgânicos, como pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs ou PAHs) encontram-se

em equilíbrio entre a adsorção à partículas sólidas e dissolução nos líquidos dos interstícios (BAIRD, 2002). O mesmo autor aponta que a concentração de metais no sedimento é muito relativa e não é sinônimo de toxicidade para os organismos sendo definida pelo produto de solubilidade dos compostos. Por exemplo, a presença de sulfetos deve definir a disponibilidade de metais, pois se a concentração de íons sulfetos exceder a concentração total de metais, esses serão retidos formando sulfetos muito insolúveis como HgS, CdS e PbS e biologicamente indisponíveis.

O processo de ressuspensão ocorre pela mistura de sedimentos que estão na camada superior do fundo do sistema lacustre, com a água que está no fundo do reservatório. O grau de ressuspensão dos sedimentos devido à circulação da massa de água varia com a morfologia dos lagos. Em lagos que não estratificam a ressuspensão dá-se em intervalos irregulares (WETZEL, 1993). Esse processo pode ser desencadeado pelo próprio movimento dos organismos vivos do hipolímnio como oligoquetas, crustáceos, moluscos e peixes de fundo. Gases como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e nitrogênio (N<sub>2</sub>) desprendem-se do fundo incrementando a suspensão de particulados (BOLLMANN, *et al.*, 2005).

## 2.9 MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO

Material de origem natural, assim como antropogênica exercem certo grau de impacto em corpos receptores. Da origem antropogênica, as atividades agrícolas representam uma contribuição significativa de materiais sólidos nos corpos d'água principalmente em épocas chuvosas (CONTE & CASTRO *et al.*, 1998, *apud* CONTE & LEOPOLDO, 1999).

O conjunto de partículas encontradas na coluna de água é denominado séston. Essas partículas têm importante papel, tanto como alimento para alguns organismos, como na difusão da luz na água e, portanto, na produção primária. O séston é subdividido em dois

grupos: bioséston (plâncton e nécton) e abioséston ou tripton. O bioséston é composto por seres vivos minúsculos, muitas vezes unicelulares, como por exemplo, algumas algas. O tripton é o material particulado não vivo que compreende detritos orgânicos e/ou inorgânicos particulados suspensos na coluna de água (WETZEL, 1993).

Materiais particulados em suspensão assim como substâncias dissolvidas na água desempenham vários papéis significativos em ecossistemas aquáticos. Entre eles os sólidos suspensos são responsáveis por atenuar a entrada de luz nos corpos d'água. A luz que penetra na água é a porção refratada da luz incidente. Quanto maior o número de partículas suspensas, menor será a penetração de radiação solar na água afetando diretamente a produtividade primária dos lagos. A radiação solar que irá penetrar no corpo de água sofre alterações de intensidade e comprimentos de onda dependente da quantidade, formato e tamanho das partículas em suspensão (BOLMANN *et al.*, 2005).

Processos de eutrofização são também associados às partículas em suspensão (ESTEVES, 1998). Esta é uma das principais preocupações quando o uso do reservatório é destinado ao abastecimento humano. O termo eutrofização é definido pelo aumento da concentração de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, nos ecossistemas aquáticos, tendo como conseqüência a elevada produtividade de biomassa algal e de macrófitas aquáticas. A eutrofização pode ser natural ou artificial. Quando natural, é um processo lento e contínuo que resulta do aporte de nutrientes trazidos pelas chuvas e águas superficiais, na forma de particulado ou não, que erodem e lixiviam o solo. Quando a eutrofização tem origem antrópica, esta é normalmente associada a fatores como descarga de efluentes domésticos e industriais, agricultura ou disponibilização de lixo nas margens dos ecossistemas aquáticos (RIVERA, 2003).

Sólidos suspensos apresentam superfícies reativas com o meio. As reações que ocorrem entre estas partículas e o meio aquoso afetam tanto a concentração e estequiometria

dos constituintes particulados como a fase em solução. O material particulado influencia a atividade metabólica da biota e contribui para a formação de sedimentos.

Outro fator relevante relativo à presença de material particulado suspenso na água está diretamente relacionado à qualidade da água em função de suas propriedades solventes e da capacidade de transportar partículas.

Com relação às características físicas, os sólidos são distribuídos em função do tamanho e do estado da partícula podendo ser classificados em suspenso, coloidais e dissolvido (Figura 3). Essa classificação pode ser mais bem entendida por meio da propriedade que uma determinada partícula possui de atravessar ou não um filtro de tamanho específico correspondendo assim aos sólidos dissolvidos enquanto que as partículas retidas são consideradas sólidos em suspensão.

Com relação às características químicas, os sólidos são classificados em orgânicos ou inorgânicos. Esta matéria orgânica é estimada por combustão à temperatura elevada de 550°C, onde a fração orgânica é volatilizada e a inorgânica ou mineral é a fração que permanece (VON SPERLING, 1996).

Microrganismos planctônicos presentes na água também podem ser considerados sólidos suspensos de acordo com o seu tamanho. Muitas bactérias, protozoários e algas, como por exemplo, as diatomáceas com carapaças silicosas, ficam retidas no filtro e são analisadas como partículas no material coletado.

No intervalo de valores entre 1 e 1.000 nanômetros, o mesmo que  $1.10^{-3}$  e 1  $\mu\text{m}$ , as partículas são classificadas como colóides ou partículas coloidais. Colóides são misturas heterogêneas com pelo menos duas fases: uma dispersa (partículas) e outra contínua denominada meio de dispersão. Os colóides estão presentes no cotidiano em meios de produção, inclusive o da água potável. Na água, são encontrados colóides polidispersos o que significa uma distribuição de partículas de diferentes tamanhos. Alguns colóides podem

permanecer estáveis por anos devido à afinidade entre a superfície da partícula e o meio solvente, mas muitos colóides tendem a se agregar formando partículas maiores que sedimentam sob ação do campo gravitacional (JAFELICCI Jr. & VARANDA, 1999).

Processos químicos e biológicos que ocorrem naturalmente numa bacia hidrográfica dão origem aos colóides ditos naturais pela lixiviação do solo e rochas. Os corpos d'água contêm sobremaneira colóides dispersos de origem orgânica e inorgânica tais como ácidos húmicos provenientes de matéria orgânica de origem animal e vegetal e argilominerais solubilizados das rochas (OTTEWILL, 1998 *apud* . JAFELICCI Jr. & VARANDA, 1999).

## 2.10 COMPONENTES IÔNICOS

Os tipos de íons que se encontram dissolvidos na água estão associados às rochas da bacia hidrográfica e à influência antrópica que esta sofre. Vários fatores podem influenciar a composição iônica da água, entre eles, a geologia da bacia de acumulação do lago e da área de drenagem dos afluentes, os regimes de chuva, a troca com os sedimentos e os tipos de atividades impactantes realizadas na bacia. As concentrações de minerais nas águas continentais refletem a composição e a solubilidade dos materiais nas rochas e solos através dos quais a água escoia (RICKLEFS, 2001).

Entre os cátions encontrados nos corpos d'água, estão principalmente o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ), enquanto os principais ânions são: cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ).

A salinidade iônica total da água é dada pelas concentrações dos quatro cátions cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), e dos quatro ânions cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ )

Um aspecto importante da concentração de sais é a associação do aumento dos valores da salinidade com a floculação e precipitação de materiais particulados em suspensão

e de íons dissolvidos. Segundo ESTEVES (1998), à medida que aumenta a salinidade, a floculação faz com que gradientes horizontais e verticais possam ser visualizados pelo sensível aumento da transparência da água.

A condutividade elétrica da água pode informar sobre a concentração de sais, uma vez que a capacidade de uma determinada solução conduzir corrente elétrica é função direta da quantidade de íons presente. Isto posto, espera-se que uma alta condutividade elétrica seja indicador de alta concentração iônica assim como baixa condutividade está relacionada a águas mais puras.

Segundo Wetzel (1993), Clarke (1924) realizou uma avaliação da composição média para a salinidade da água dos rios no globo terrestre que apresentou um valor de 120 mg.L<sup>-1</sup>. Neste mesmo estudo, os valores para a América do Sul foram inferiores à média mundial, correspondendo a 69,4 mg.L<sup>-1</sup> (Tabela 7).

Tabela 7 - Composição média das águas dos rios em mg.L<sup>-1</sup> (WETZEL, 1993)

ÍONS →	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	SiO <sub>2</sub>	Soma
<b>América do Sul</b>	7,2	1,5	4,0	2,0	31,0	4,8	4,9	0,7	1,4	11,9	<b>69,4</b>

Íons como cálcio, magnésio, sódio, potássio e cloreto são importantes na produtividade dos ecossistemas.

Ricklefs (2001) e Wetzel (1993) descreveram alguns pontos relevantes sobre os seguintes elementos: o cálcio é regulador da permeabilidade celular. A distribuição de algumas algas tem sido correlacionada com as diferentes concentrações de cálcio. Magnésio é o componente estrutural da clorofila, está envolvido na função de muitas enzimas, especialmente nas transfosforilações feitas por algas, fungos e bactérias. Sódio é o principal soluto em fluídos extracelulares de animais. O potássio é o principal soluto em células animais. O cloreto não é dominante nos sistemas de lagos abertos.



Localizada no Primeiro Planalto Paranaense, entre os paralelos 25°15' e 25°35' Sul e os meridianos 49°25' e 49°20' Oeste de Greenwich, a bacia hidrográfica do Passaúna possui uma área de drenagem de aproximadamente 216,68 km<sup>2</sup> até a foz (153,05 km<sup>2</sup> até a barragem), abrangendo os municípios de Almirante Tamandaré, Campo Magro, Campo Largo, Araucária e Curitiba (SUDERHSA, 2002).

Segundo estimativas do IBGE (2005), os municípios da bacia hidrográfica do Passaúna juntos, possuem uma população de mais de 2 milhões de habitantes (Tabela 8). Apesar disso, a população estimada em 2005 para a bacia do Passaúna era de 88.958 habitantes (SUDERHSA, 2000). Esta população reduzida comparada ao número total de habitantes ocorre pelas sedes dos municípios estarem fora da bacia e por sua área mostrar-se relativamente conservada. No entanto, a distribuição da população urbana da bacia mostra projeções para os anos de 2010, 2015 e 2020 com o aumento dos números populacionais para 105.573, 122.904 e 145.735, respectivamente (SUDERHSA, 2000). Este avanço mostra a necessidade da implantação da gestão de recursos hídricos, uma vez que os mananciais se tornam cada vez mais comprometidos com a ampliação das cargas poluidoras e o aumento da demanda por água tratada.

Tabela 8 - População total estimada dos municípios da Bacia do Passaúna (<http://www.ibge.gov.br> – IBGE – Cidades@, acesso em 05/09/2006)

<b>MUNICÍPIOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PASSAÚNA</b>	<b>POPULAÇÃO ESTIMADA EM N° DE HABITANTES (IBGE, 2005)</b>
Curitiba	1.757.904
Almirante Tamandaré	109.733
Campo Magro	25.596
Campo Largo	105.474
Araucária	114.648
<b>TOTAL</b>	<b>2.113.355</b>

As Áreas de Proteção Ambiental (APAs) são importantes instrumentos de controle do uso do solo e de proteção da qualidade de água. A APA do Passaúna foi estabelecida pelo

Decreto Estadual nº 458, de 05 de junho de 1991, e possui a seguinte delimitação da área, alterada pela Lei nº 13.027 de 22 de dezembro de 2.000:

Art. 1º - A delimitação do perímetro da Área de Proteção Ambiental - APA do Passaúna, definida no artigo 3º, do Decreto Estadual nº 458, de 05 de junho de 1991, passa a ser o seguinte: o ponto de início da descrição, está localizado na barragem da Represa do rio Passaúna. Seguindo sentido oeste, pelo prolongamento de uma linha imaginária da barragem da Represa do rio Passaúna, até chegar ao divisor da águas do rio Passaúna com o rio Verde; deflexionando para a direita, seguindo pelo divisor da águas, sentido norte, à montante da bacia hidrográfica, pelos pontos de maior altitude, percorrendo os Municípios de Araucária, Campo Largo, Campo Magro e Almirante Tamandaré; seguindo ainda pelo divisor de águas, agora no sentido sul, a jusante da bacia hidrográfica, pelos pontos de maior altitude, percorrendo os Municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária, até encontrar o prolongamento de uma linha imaginária da barragem da Represa do rio Passaúna; deflexionando para a direita, seguindo por esta linha imaginária, até encontrar o ponto inicial da descrição, completando a área em 15.690,00 ha (quinze mil, seiscentos e noventa hectares), [...]. Parágrafo Único - Excepcionalmente, os limites da APA do Passaúna, [...], poderão ser ajustados com vistas a obter melhor precisão, quando verificada tal necessidade, pelo Poder Executivo, em processo administrativo devidamente justificado (GOVERNO DO PARANÁ, 2000).

Manancial é todo o corpo d'água disponível para abastecimento. O manancial do rio Passaúna está muito próximo aos centros de consumo, sendo utilizado pelo sistema integrado para abastecimento. Apesar disso, localiza-se em um dos principais eixos com tendências de crescimento populacional, fazendo-se necessário um forte aparato de controle, monitoramento e fiscalização.

Ao longo do seu percurso de aproximadamente 22 km, o rio Passaúna recebe a contribuição de pequenos cursos d'água das suas sub-bacias (Custódio, Cachoeira, Cachoeirinha, Ferraria, Margem direita A e Norte), conforme ANEXO A.

O reservatório do rio Passaúna foi concluído em 1989 com a finalidade de ampliar a disponibilidade de água para o abastecimento público regional. Na cota 890 m, correspondente ao nível operacional normal, a lâmina d'água corresponde a uma área de 11 km<sup>2</sup> e o reservatório possui uma profundidade média de 9,4 m, podendo chegar em alguns locais a 16,0 m. O tempo de residência é de pouco mais de 2 anos considerando-se uma vazão de saída de 1,49 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (VEIGA, 2001).

Em termos de abastecimento, o reservatório de acumulação do Passaúna possui um volume útil de 48 hm<sup>3</sup> (48 milhões de metros cúbicos). A vazão captada está compreendida entre 1.600 L.s<sup>-1</sup> até 2.000 L.s<sup>-1</sup> e, uma vez estabelecido o rio como classe II, é utilizado o tratamento convencional (ANDREOLI et al., 2000).

### 3.2 FISIOGRAFIA E LITOLOGIA

Localizada no primeiro planalto paranaense, a região do Passaúna apresenta-se heterogênea em seus aspectos geomorfológicos com variações de altitude de 1050 a 875 metros (EMBRAPA, 1984). As feições morfológicas da região estão associadas às condições geológicas, litológicas e estruturais (SAUNITTI, 2003).

A bacia hidrográfica do Passaúna encontra-se sobre as seguintes unidades litoestratigráficas: Complexo Atuba (Proterozóico Inferior), Grupo Açungui (Proterozóico Superior), diques de rochas básicas (Mesozóico), Formação Guabirota e sedimentos inconsolidados (Cenozóico).

A maior parte da bacia está sobre as rochas do Complexo Atuba (70%), onde se desenvolveram solos com espessura de 1,0 a 3,0 metros e granulometria areno-siltosa. São solos pobres em matéria orgânica e com alta susceptibilidade à erosão (SAUNITTI, 2003).

O Complexo Atuba se insere no âmbito do Domínio Curitiba, que se limita a noroeste com as seqüências metassedimentares dos Grupos Açungui e Setuva, e a sudeste com os gnaisses granulíticos do Domínio Luis Alves, contatos esses que se fazem por importantes zonas de cisalhamento. Predominam no Domínio Curitiba rochas gnáissicas bandadas, migmatíticas, graníticas, que compõem o aqui denominado Complexo Atuba que caracteriza-se por migmatitos formados no Paleoproterozóico (2.000±200 Ma), remigmatizados no Neoproterozóico (600±20 Ma), período esse em que as isothermas atingiram temperaturas superiores a 500°C (SILVA *et al.* 1998; SIGA Jr., 1995). O padrão estrutural observado é

indicativo de uma tectônica controlada em grande parte por cisalhamento. As rochas pertencentes ao Complexo Atuba representam terrenos relativamente profundos, do tipo fácies anfíbolito. Este quadro tectônico definido no final do Neoproterozóico com continuidade até o Cambro-Ordoviciano parece ser o resultado de processos maiores, envolvendo aglutinações de massas continentais, que culminaram com a formação do Gondwana Ocidental.

A área do Carste, ao norte de Curitiba, em termos geológicos pertence ao Grupo Açungui idade Pré-cambriano superior. O Grupo Açungui é constituído pelas Formações Capiuru, Votuverava e Antinha. Esta unidade estratigráfica é constituída por conjuntos de rochas metamórficas que se desenvolveram durante longo tempo geológico (do Proterozóico Inferior - 2.500 a 1.800 Ma ao Proterozóico Superior - 1.000 a 570 Ma), tendo sido submetidas a diversas fases de deformações tectônicas que originaram dobramentos e falhamentos nas rochas.

A Formação Capiuru é composta principalmente de rochas metadolomíticas, mármore calcíticos e dolomíticos em grande parte de sua área, dispostas em faixas alongadas, acompanhadas de filitos, quartzitos e o conjunto sendo cortado por diques de doleritos ou diabásios, geralmente impermeáveis aos fluxos freáticos associados a filitos e quartzitos numa seqüência diferencialmente dobrada da Formação Capiuru (BIGARELLA, 1948).

A Formação Guabirota foi designada por Bigarella & Salamuni (1962) e detalhada por Becker (1982) e Salamuni (1998). Está inserida dentro do contexto da Bacia de Curitiba, que além desta formação apresenta a Formação Tinguis sobrejacente. A área de ocorrência da Formação Guabirota abrange toda a Bacia de Curitiba, com área de cerca de 3.000 Km<sup>2</sup>. Os litotipos mais comuns são argilitos, arenitos arcoseanos, arcóseos, siltitos e conglomerados. Por vezes apresentam depósitos carbonáticos sob a forma de caliches (bancos descontínuos tabulares com extensões laterais métricas de cor branca a creme). A espessura dos sedimentos

varia de 1 a 85 m, cuja média é em torno de 40 m. Estruturalmente, os sedimentos são afetados por bandas e/ou zonas de cisalhamento rúpteis, com direções variadas, porém com tendências de orientação de planos para NE-SW e NW-SE. Estruturas maiores reativadas limitam a Bacia de Curitiba, tendo sido denominadas de Falha do Passaúna e Falha da Serra do Mar Ocidental. A idade dos sedimentos é, possivelmente, Oligomiocênica (Salamuni *et al.* 1999). A morfologia é caracterizada por colinas alongadas, paralelas aos grandes vales de rios localizados no domínio da Formação Guabirota e por colinas arredondadas onde o embasamento é aflorante. O alto rio Iguaçu e seus formadores dissecam a bacia, formando depósitos fluviais recentes com planícies de larguras variadas, constituindo o domínio geomorfológico das planícies de inundação, atualmente sujeitas a todo tipo de ação antrópica.

Sedimentos aluvionares com camada superficial orgânica, hidromórfica e de baixa densidade são encontrados nos fundos de vale e nos principais afluentes.

### 3.3 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

A bacia do Passaúna apresentava uma média populacional, para o ano de 1999, de 3 hab/ha. Em termos de ocupação, a região do município de Curitiba e de Araucária são as principais. A previsão para o ano de 2020 é uma densidade populacional média de 6 hab/ha. É considerada portanto, uma bacia com baixa ocupação, com características rurais e alguns núcleos urbanos, composta em grande parte pela APA (SUDERHSA, 2002). As características de uso e ocupação podem ser vistas no ANEXO B, em que se observam a vegetação e culturas temporárias como predominantes na bacia hidrográfica.

O cultivo agrícola está presente na área da bacia, especialmente sob a forma de agricultura familiar. O cultivo de batatas é o mais comum na região.

De acordo com o Plano de Despoluição Hídrica da Bacia do Alto Iguaçu (SUDERHSA, 2000) o manancial do rio Passaúna possui uma vazão média captada de

22 L.s<sup>-1</sup> para abastecimento industrial. Entre as indústrias instaladas na bacia estão a Indústria de Papel Horlle e a Bel Paladar Indústria e Comércio de Alimentos Ltda. localizadas a montante do barramento. As demais, Refinadora de óleos Brasil Ltda., Café Damasco S/A, Plásticos do Paraná, Chrysler do Brasil Ltda., a jusante do reservatório. Na divisa da bacia, encontra-se também a Volvo do Brasil, além de pequenas indústrias a leste da bacia (ANEXO C).

### 3.4 IMPORTÂNCIA DO RESERVATÓRIO

De acordo com IBGE (2000), a população de Curitiba e RMC é de 2.725.629 habitantes. O reservatório do rio Passaúna é parte integrante do sistema de abastecimento de água desses residentes sendo responsável por aproximadamente 25% do abastecimento da população mencionada (CARNEIRO *et al*, 2005).

Para que se preserve a qualidade da água utilizada em abastecimentos públicos, os mananciais devem estar relativamente afastados da urbanização. A expansão espontânea dos adensamentos urbanos gera uma inevitável degradação que leva muitas vezes ao abandono de mananciais e prejudica o sistema de abastecimento (ANDREOLI *et al.*, 2000).

Apesar da área de manancial do Passaúna ser protegida por lei, Decreto nº 458/91, que delimita a área de proteção ambiental – APA, anteriormente ao decreto muitas atividades potencialmente poluidoras já estavam instaladas na bacia, entre elas, um antigo lixão que recebia todos os resíduos de Curitiba e RMC, num local denominado Lamenha Pequena, que deu origem ao nome do lixão.

O antigo lixão da Lamenha Pequena, atualmente um aterro controlado, está situado às margens do rio Passaúna, na divisa de Curitiba com Almirante Tamandaré (RMC). A deposição de lixo iniciou-se em 1971 numa área de 24.000 m<sup>2</sup>, denominada de área A, que foi selada na década de 80. Em um outro local, denominado de área B, iniciou-se na década de

80, em uma área de 75.000 m<sup>2</sup> que foi desativada em 1989. Os resíduos eram dispostos nestas áreas sem cuidados ou controle sanitário e eram de diversas origens. Ao longo da década de 80 implantou-se um sistema de drenagem das águas pluviais, contornando o lixão, reduzindo-se a infiltração e conduzindo-as para o rio Passaúna. Foi também instalado um sistema de recirculação de chorume, composto por uma rede de captação sub-superficial, duas lagoas de retenção, um tanque de acumulação, uma lagoa de infiltração e um conjunto de moto-bombas. Foram utilizados 200.000 m<sup>3</sup> de material de cobertura extraído de jazidas próximas a área. O aterro está assentado sobre o Grupo Açungui, Formação Capiru caracterizada principalmente por metapelitos. Alguns dos problemas apresentados para essa área foram: o risco de rompimento das lagoas; extravasamento de líquidos percolados (chorume) – vazão de 1 L.s<sup>-1</sup> até 4 L.s<sup>-1</sup>; falhas nos sistemas de drenagem superficial; deterioração dos sistemas de drenagem superficial; erosão em pontos dos maciços com transporte de materiais para as drenagens.

Os depósitos de resíduos sólidos urbanos constituem concentrações excepcionais de materiais orgânicos e inorgânicos, que ao longo do tempo, são capazes de produzir efluentes líquidos (chorume) e depósitos sólidos de composição química complexa. Esses depósitos são muitas vezes construídos sem critério técnico de isolamento de aquíferos, aos quais irão contaminar.

Segundo Licht (2001), uma análise da série histórica disponível sobre o quimismo do aterro controlado da Lamenha Pequena, mostra investigações realizadas de forma incompleta e assistemática. Em nenhum momento, as análises das águas dos rios, dos chorumes e efluentes das lagoas de decantação foram acompanhadas de coleta e análise dos sedimentos e material em suspensão, nem investigada a especiação dos metais. Esse mesmo autor verifica teores muito abaixo dos esperados para os efluentes de um depósito de resíduos mistos (residenciais e industriais) antigo e mal construído como o da Lamenha Pequena e justifica os

resultados com o fato do antigo lixão não ter sido construído com um sistema de drenagem, o que provocava uma grande circulação das águas da chuva através do corpo do depósito. Antes da construção do sistema de lagoas de decantação, essas águas circulavam livremente, descarregando sua carga iônica na bacia do rio Passaúna.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 LÓGICA AMOSTRAL

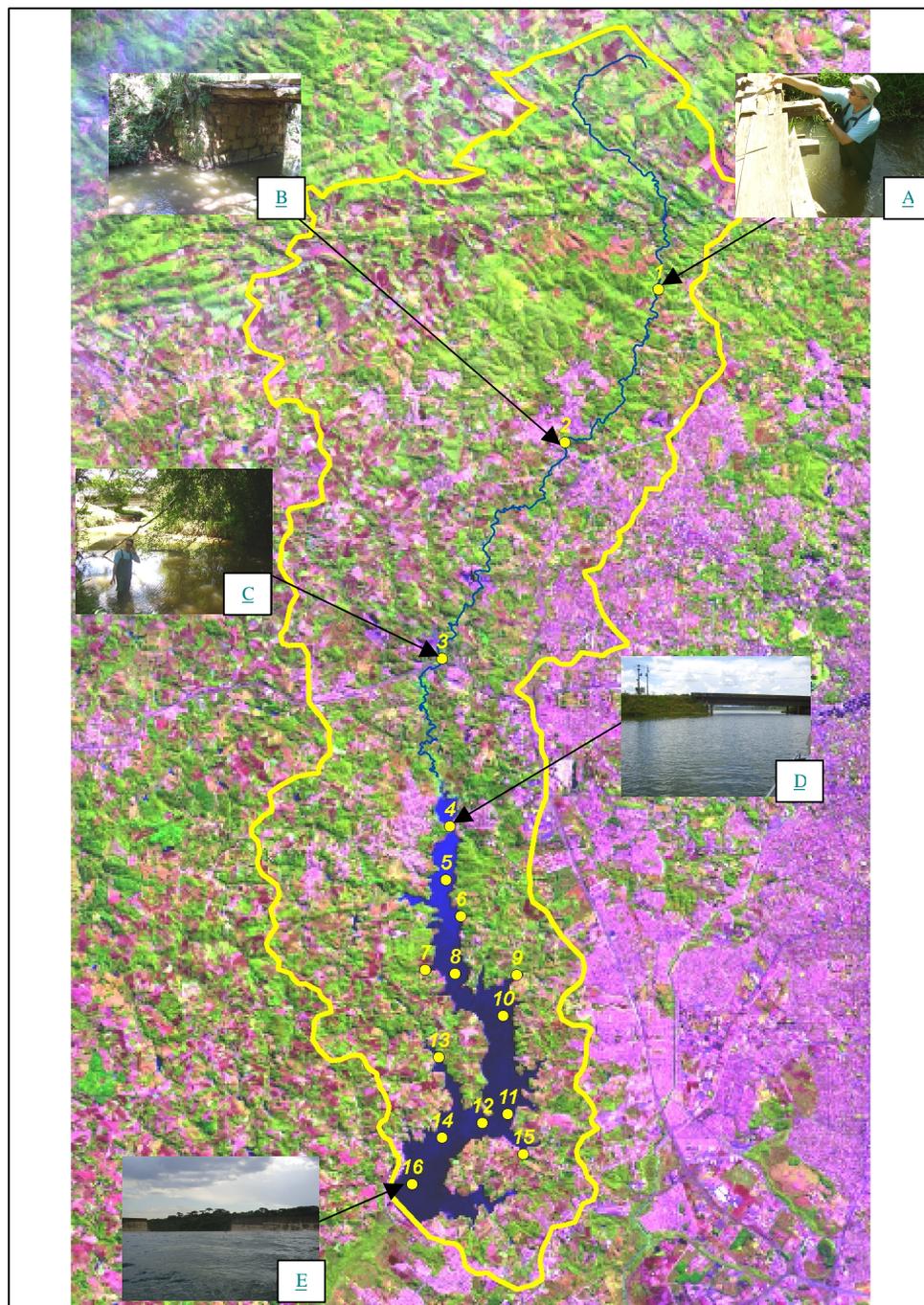
A seguir, serão apresentados os procedimentos utilizados para amostragem, desde a seleção dos pontos, as etapas da amostragem, medidas feita *in loco*, bem como a preparação das amostras.

#### 4.1.1 PONTOS DE AMOSTRAGEM

A partir de dados disponíveis, tais como mapa da bacia (ANEXO A), localização de aterro, estações de monitoramento da SUDERHSA (BR-277), formações geológicas, dados de erosão, foram definidos os pontos de amostragem, que têm como objetivo coletar material do reservatório em escala espacial com distribuição horizontal. Entre os pontos selecionados, buscou-se caracterizar o rio a montante do reservatório, especialmente na região do aterro controlado da Lamenha Pequena devido à existência de lagoas de chorume que poderiam representar um foco de contaminação para o rio e reservatório.

Definiram-se 16 pontos de amostragem, sendo 3 ao longo do rio Passaúna e 13 no reservatório que foram distribuídos da seguinte forma: pontos ao longo do rio, a montante da Lamenha Pequena, a jusante da Lamenha Pequena e próximo à BR-277 (local de fluxo de veículos e ponto de monitoramento de órgãos ambientais com régua linimétrica).

No reservatório, 13 pontos foram selecionados de forma a se caracterizar tanto o eixo central do reservatório como as margens do mesmo obedecendo a duas condições: a relativa homogeneização na distribuição espacial e a divisão entre regiões centrais e laterais do reservatório, denominados de meio e braço, respectivamente. Essa última condição foi estabelecida para que se pudesse avaliar alguma contribuição antropogênica ou natural das margens do reservatório (Figura 7).



(A) Primeiro ponto de amostragem no rio P1R, a montante do lixão da Lamenha Pequena. (B) Segundo ponto de amostragem, P2R, a jusante do lixão da Lamenha Pequena. (C) Terceiro ponto de amostragem, P3R, próximo à BR-277. (D) Ponto de amostragem da entrada do reservatório, P4B. (E) Ponto de amostragem da saída do reservatório, P16M.

Figura 7 - Pontos de Coleta - rio e reservatório do Passaúna

#### 4.1.2 CONDIÇÕES DE AMOSTRAGEM

A coleta foi realizada em uma única campanha em período não-chuvoso, com condições climáticas locais de altas temperaturas e dia ensolarado, em janeiro de 2006.

Todos os frascos utilizados para a coleta foram previamente lavados com água deionizada (Milli-Q). Em função da pequena profundidade, menor que 1 metro, nos trechos de rio a coleta foi feita diretamente nos frascos, ambientados na água do próprio rio. No reservatório, em pontos previamente definidos, foram realizadas as coletas de água utilizando-se garrafa de Van Dorn de 2 litros, à profundidade de 1 metro. A embarcação foi cedida pela Companhia de Saneamento do Estado do Paraná (SANEPAR). Foram coletadas amostras separadas de água para posterior análise de Clorofila-a em laboratório.

Algumas medidas foram realizadas *in situ*, tais como temperatura da água, temperatura ambiente e o oxigênio dissolvido, utilizando-se para isso termômetro e oxímetro portáteis, sendo todas as medidas feitas em triplicata. A transparência da água foi medida com Disco de Secchi (diâmetro 22 cm).

#### 4.1.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de material particulado suspenso para análise por espectrômetro de fluorescência de raios-X (E.D.F.R.X.) foram preparadas em laboratório através da filtração a vácuo de 500 mL da água coletada, em membranas de policarbonato com porosidade de 0,4  $\mu\text{m}$  (filtros *Nucleopore*). Os filtros foram secos e pesados em balança analítica, antes e após as filtrações.

Para a análise de partículas individuais por microscópio eletrônico de varredura (M.E.V. – E.D.X.), o volume de 20 mL (amostras P1R, P2R, P3R, P4E, P13B) e 100 mL (amostras P5M, P6M, P7B, P8M, P9B, P10M, P11M, P12M, P14M, P15B, P16M) foram

filtrados, ilustrado na Figura 8 utilizando-se membranas de policarbonato com porosidade de  $0,4 \mu\text{m}$  (filtros *Nucleopore*). Esta diferença de alíquotas fez-se necessária devido às distintas quantidades de material suspenso nas amostras, percebidas em função do disco de Secchi, com objetivo de obter uma boa dispersão de partículas sobre o filtro. As membranas *Nucleopore* foram secas à temperatura ambiente, acondicionadas em placas de Petri e mantidas sob refrigeração até a análise.



Figura 8 - Esquema de filtração de água para análise em E.D.F.R.X e M.E.V-E.D.X.

## 4.2 ANÁLISES QUÍMICAS INSTRUMENTAIS

Para determinar a composição e caracterizar certos materiais, métodos de cunho físico são empregados e permitem determinar e quantificar vários elementos de uma só vez. Uma amostra pode ser submetida à análise para que se conheça a identidade de seus componentes, o que é denominado de Análise Qualitativa da Amostra. Conhecendo-se sua composição, faz-se necessário determinar a quantidade dos componentes presentes na amostra o que é denominado Análise Quantitativa.

Análises qualitativas e quantitativas da amostra podem ser conduzidas de forma clássica (não-instrumental) ou instrumental. As técnicas de análise instrumental são realizadas por meio de equipamentos que permitem determinações baseadas nas propriedades físicas dos

elementos a serem determinados. A principal vantagem da análise instrumental sobre a clássica é o fato da maioria ser composta de técnicas não-destrutivas. Além disso, os métodos instrumentais são geralmente mais rápidos e utilizáveis em concentrações muito inferiores que as acessíveis às determinações por métodos clássicos.

#### 4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.-E.D.X.)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.) é um equipamento que permite a obtenção de dados estruturais e químicos da amostra. Seu desenho esquemático está apresentado na Figura 9.

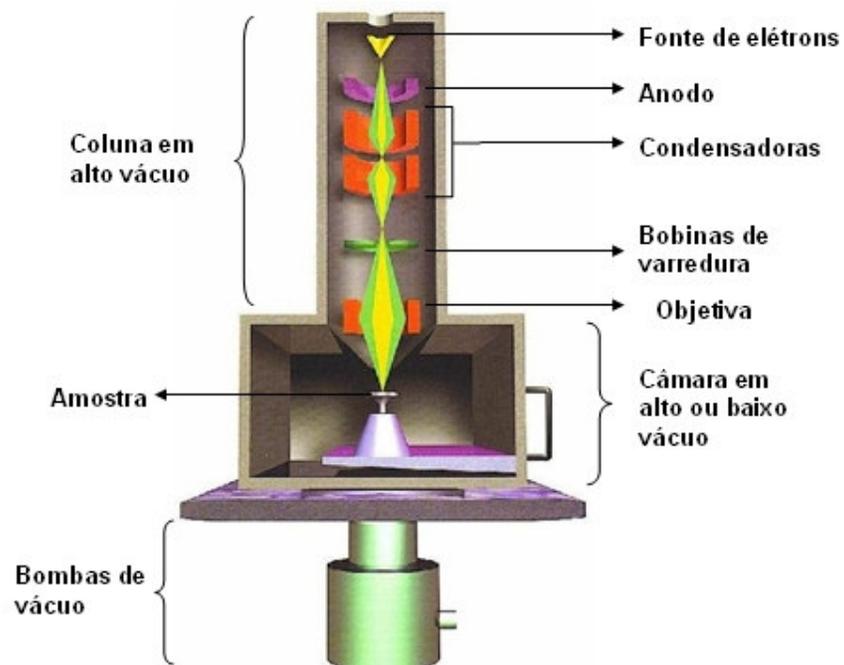


Figura 9 – Desenho esquemático da coluna de um Microscópio Eletrônico de Varredura (USP, 2007).

O princípio do método utilizado é descrito a seguir: um feixe fino de elétrons incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletido e coletado por um detector, que converte este sinal em imagem a partir de elétrons secundários (UFSC, 2007). Para a formação da imagem, o equipamento localiza pontos de varredura no plano “x,y”, e o detector de elétrons coleta intensidades para cada ponto exibindo

simultaneamente posições correspondentes na tela do instrumento. O equipamento utilizado para a análise pode ser visto na Figura 10.



Figura 10 - Equipamento utilizado na análise de M.E.V. - E.D.X.

#### 4.2.1.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (E.D.S.)

Em Química e Física, o termo espectroscopia é o estudo da matéria nos estados sólido, líquido e gasoso, por meio da resposta de átomos e moléculas à interação com ondas eletromagnéticas. A compreensão dos sistemas atômicos/moleculares apóia-se na interpretação de espectros de emissão e/ou absorção, gerados a partir da resposta destes sistemas com a energia incidente. O resultado gráfico de uma técnica espectroscópica qualquer é chamado espectro. Sua impressão gráfica pode ser chamada espectrograma ou, simplesmente espectro (KELLNER et al., 2004).

Cada elemento químico tem seu espectro característico. Este fato foi observado pelos cientistas Kirchhoff e Bunsen em 1859 e é a base da espectroscopia. Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons

com energias características do átomo. Os fótons são identificados por sua energia e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. O sistema de *hardware* e *software*, então, gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra (USP, 2007).

No presente estudo, para análise das partículas retidas em membranas de policarbonato de 0,4  $\mu\text{m}$ , as amostras foram recobertas com aproximadamente 60 nm de carbono, com objetivo de garantir a condutividade da amostra.

Quando um feixe de elétrons com diâmetro nanométrico é focalizado na amostra, um número de fenômenos ocorre simultaneamente, conduzindo a diversas informações derivadas dos sinais produzidos em cima das interações do elétron com os elementos da amostra.

A maioria dos elétrons primários dissipam sua energia em forma de calor (90%), mas a interação do elétron-espécime rende diferente tipos de elétrons e de ondas eletromagnéticas como resultado dos eventos de dispersão (ou espalhamento) elásticos e inelásticos. Elétrons retro-espalhados são elétrons incidentes que são elasticamente dispersados sobre um grande ângulo e com perda de energia insignificante, principalmente pela interação com o campo eletrostático do núcleo. A eficiência de um evento de dispersão elástica aumenta com número atômico. Os raios-X, então, podem ser reconhecidos nas imagens de elétron retro-espalhado (BEI) baseadas em diferenças do número atômico ( $Z$ ).

Dispersão inelástica é causada por dois tipos de interações dos elétrons incidentes, com o núcleo e com os elétrons das camadas internas e as do exterior que cercam o núcleo. A dispersão inelástica está relacionada com as perdas de energia e em menor escala com as deflexões. Os elétrons secundários são elétrons emergentes com uma energia menor do que 50 eV, produzida por excitação atômica como consequência da interação inelástica do feixe de elétron primário com os limites dos elétrons da camada exterior. Os elétrons secundários podem somente escapar a partir de uma profundidade muito rasa. Isto, em combinação com o

fato de que seu rendimento depende do ângulo entre o “canhão de elétrons” e a superfície da amostra (espécime), fornecem importante informação topográfica.

A energia perdida em colisões inelásticas pode também resultar na remoção de elétrons da camada interna. O preenchimento subsequente da vacância por um elétron de transição de um nível de energia exterior conduz à emissão dos raios-X. A energia do raio-X emitido é característica para cada elemento, e a lei de Moseley dita o relacionamento entre o número atômico e a energia do raio-X. A energia e a intensidade do raio-X permitem uma determinação quantitativa da composição da amostra. Somente algumas ionizações da camada interna resultam na emissão radioativa de raios-X.

A energia liberada durante algumas transições pode também ser usada para ejetar um elétron de uma órbita exterior. Estes elétrons são chamados elétrons *Auger* (ou de eixo helicoidal). Embora suas energias sejam específicas para o elemento que as produz, elas foram usadas até o momento, somente em instrumentos especializados. Entretanto, sua relevância para a micro-análise por Microscopia Eletrônica de Varredura associada à energia dispersiva de raios-X (M.E.V.-E.D.X.) é relacionada à intensidade da emissão característica dos raios-X e depende da probabilidade da transição radioativa (rendimento da fluorescência) mais do que de um elétron *Auger* (de eixo helicoidal).

A deflexão e a desaceleração dos elétrons que penetram no campo do núcleo resultam em raios X não desejados do *Bremsstrahlung*. Eles formam uma distribuição contínua de energias em que os raios-X característicos são sobrepostos. A exatidão e a sensibilidade da análise por microscopia eletrônica de varredura – energia dispersiva de raios-X, dependem amplamente da intensidade desta radiação de fundo em relação à intensidade da linha característica.

#### 4.2.1.2 *Descrição do Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.-E.D.X.)*

A análise das amostras coletadas no rio e reservatório do Passaúna, no estado do Paraná (BR), foi realizada utilizando-se o microscópio JEOL JSM6300 (JEOL, Tokyo, Japão) no departamento de química da Universidade da Antuérpia (University of Antwerpen), na Bélgica.

O microscópio é equipado com o detector de elétrons retro-espalhados (BSE) e o detector de elétrons secundários (SE). Além disso, um detector de energia dispersiva foi equipado também com um detector de raios-X de Si (Li) (FWHM = 150 eV em  $E = 5.898$  keV) acoplado à um detector de energia dispersiva de raios-X *Princeton Gamma Tech* (PGT, Princeton, EUA).

#### 4.2.1.3 *Parâmetros operacionais*

As condições para a análise foram as seguintes: uma tensão de aceleração de 20 keV, irradia a corrente de 1 nA, e tempo de 20s para aquisição do espectro de raios-X, magnificação de 1000 vezes para um diâmetro mínimo de 0,7  $\mu\text{m}$ , e o número máximo das partículas medidas de 400 por amostra.

O microscópio eletrônico de varredura recebe os sinais produzidos a partir da varredura de um feixe de elétron focalizado sobre a amostra. Esses sinais são transmitidos em um tubo de cátodo.

As imagens são formadas com elétrons secundários e retro-espalhados, mas também por elétrons transmitidos e dispersados. Uma partícula típica de alumínio e silício encontrada entre as amostras é mostrada na Figura 11.

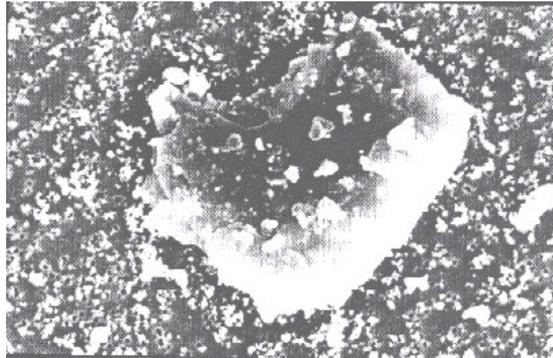


Figura 11 - Partícula aluminossilicatada

Os elétrons transmitidos e espalhados são coletados em dois detectores, permitindo a coleta de campos de imagem brilhantes e de campos escuros. As imagens observadas foram gravadas em um formulário digital.

As intensidades dos picos característicos nos espectros coletados durante a análise de M.E.V.-E.D.X. foram determinadas pelo método do filtro *top-hat*. A abertura *top-hat*, também denominada filtro *top-hat*, possui a finalidade de destacar regiões com altos níveis de cinza (VAN ESPEN & JANSSENS, 1993). Todos os parâmetros foram armazenados, junto com os parâmetros morfológicos. O programa PA6300, inteiramente automatizado, analisou aproximadamente 400 partículas por amostra. Para todas as amostras analisadas por M.E.V.-E.D.X., 17 variáveis foram consideradas durante a análise estatística.

Ao todo, foram identificados 15 elementos: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu e Zn.

#### 4.2.1.4 Análise Estatística

Para análise e interpretação dos resultados, os dados de cada amostra foram submetidos à análise por agrupamento hierárquico. O agrupamento hierárquico aqui utilizado forma grupos utilizando-se de regras que impõem um padrão hierárquico sobre o pacote de

dados. Cada partícula é um ponto num universo multidimensional onde cada coordenada e ou dimensão é a concentração de um elemento. Partículas que são muito próximas umas das outras ou que apresentam similaridades entre si são combinadas em um novo grupo. Esse processo é contínuo e forma novos grupos até que todas as partículas sejam combinadas em sub-grupos ou grupos finais apresentados de forma ilustrativa no dendrograma, na Figura 12. O número de grupos finais é definido utilizando-se o critério Akaike, que se baseia na relação entre a ordem de um sistema e sua entropia mínima (BONDARENKO, *et al.*, 1996, *apud* HOORNAERT, *et al.*, 2004).

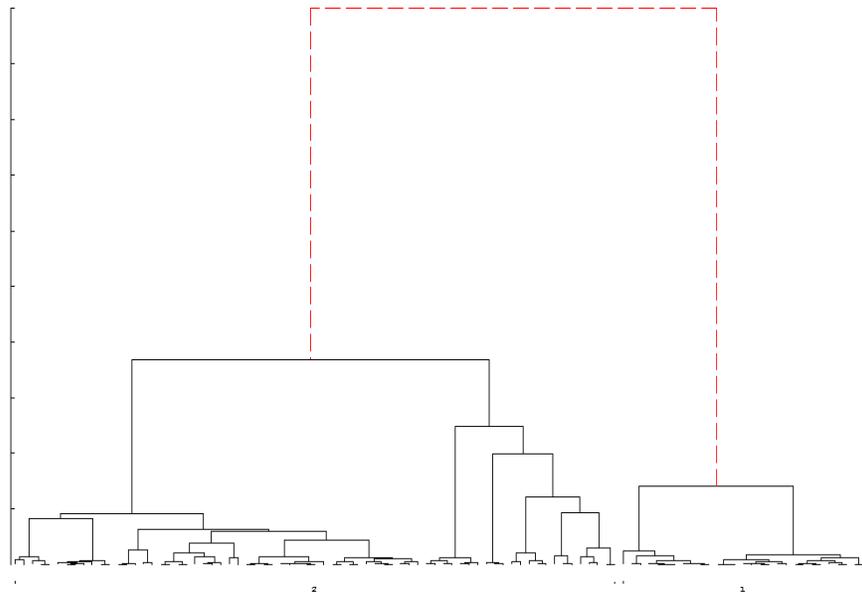


Figura 12 - Dendrograma

#### 4.2.2 ENERGIA DISPERSIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (E.D.F.R.X.)

Os raios-X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda que vão de 10 nm a  $10^{-4}$  nm. O fóton de raios-X é produzido quando um elétron sofre uma desaceleração brusca, e a energia cinética dos elétrons é convertida em radiação, conhecida como radiação de freamento ou “*bremstrahlung*”. Sua energia é determinada pela energia do elétron incidente

fazendo com que a incidência de um feixe de elétrons gere um espectro contínuo de raios-X. Além do espectro contínuo, podem ser gerados espectros chamados “característicos” ou “de linhas”. Espectros característicos serão formados quando, da interação do feixe com o alvo, ocorrer a remoção de elétrons das camadas mais internas com preenchimento da vacância por um elétron da camada externa (Figura 13). A diferença entre os níveis de energia dos elétrons orbitais da camada externa para a interna será convertida em um fóton. Uma vez que cada elemento possui níveis de energia específicos, a energia desses raios-X característicos é própria do material de que é feito o alvo (OKUNO *et al.*, 1986).

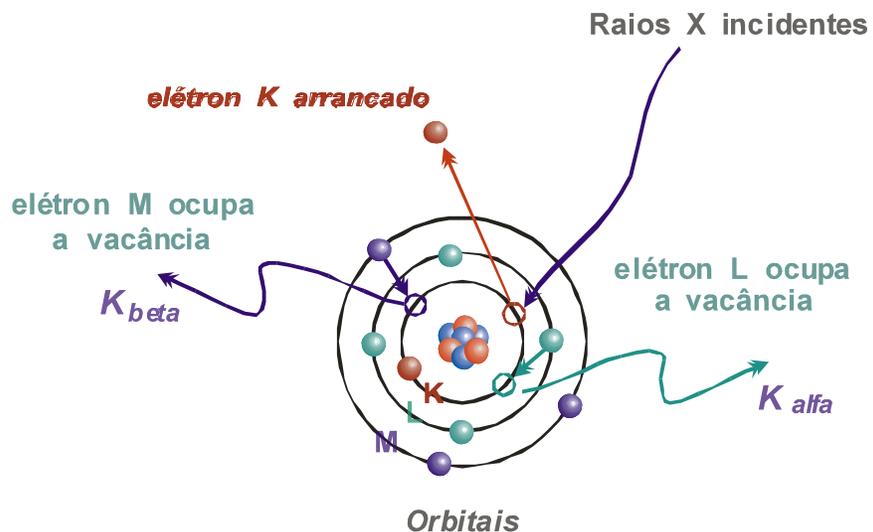


Figura 13 - Princípio da fluorescência de raios-X (USC, 2006)

A análise realizada por fluorescência de raios-X é uma técnica instrumental não-destrutiva e que permite uma avaliação quali-quantitativa multi-elementos da composição química das amostras utilizando emissões de raios-X características de cada elemento químico. Por meio desta técnica, é possível detectar a concentração dos vários elementos de forma rápida e simultânea sendo utilizada em estudos em que se pretenda uma avaliação ambiental pela correlação de elementos essenciais e nocivos. Cada elemento presente na amostra, quando devidamente excitado, emitirá uma determinada intensidade de raios-X pelo decaimento de energia do elétron excitado. A intensidade dos raios-X emitidos é característica

individual de cada elemento da tabela periódica. Desta forma é a medida das intensidades destes raios-X emitidos que formam a base da análise instrumental por fluorescência de raios-X (NASCIMENTO FILHO, 1999). A importância do uso do equipamento de fluorescência de raios-X de energia dispersiva neste estudo é justificada pelo nível de detecção desta técnica de analisar sólidos.

O equipamento utilizado para análise por fluorescência de raios-X foi um espectrômetro de energia dispersiva marca PANanalytical (Almelo, The Netherlands), modelo Epsilon 5 HE-P-EDXRF, equipado com tubo de raios-X de 600 W como fonte de excitação, e geometria tridimensional definida por 3 eixos ortogonais (Figura 14).



Figura 14 - Equipamento de Fluorescência de raios-X <sup>(A)</sup> e a geometria tridimensional <sup>(B)</sup>

As medidas foram realizadas neste equipamento com geometria de polarização tridimensional com 13 alvos secundários (W, CeO<sub>2</sub>, CsI, Ag, Mo, Zr, KBr, Ge, Co, Fe, Ti, CaF<sub>2</sub>, Al) e dois alvos Barkla (B<sub>4</sub>C e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

As condições empregadas na operação do equipamento para determinação dos elementos Si, K, Ca, Al, S, Cl foram as seguintes: utilização de tubo de raios-X com alvo de Ti, tensão do tubo de 35 kV, corrente no tubo de 17 mA, tempo de integração de 500 s. Para a análise de Ti e V, foi empregado tubo de raios-X com alvo de Fe (50 kV, 12 mA, tempo de

integração de 300 s.); para Fe, Cr, Ni, Mn, Cu e Zn foi utilizado tubo de raios-X com alvo de Ge (65 kV, 9 mA, tempo de integração de 200 s) e para o elemento Pb, utilizou-se alvo de Zr (100 kV, 6 mA, tempo de integração de 300 s).

A estrutura ótica principal do Epsilon 5 é tridimensional, ou de geometria Cartesiana, definida por três eixos ortogonais (ver Figura 14-B). O feixe preliminar (amarelo) do tubo de raios-X primeiramente irradia um alvo colocado ao longo do primeiro eixo. Após dispersar em 90°, os raios-X passam pela amostra conforme a representação do feixe secundário (azul). O espectro da amostra é registrado pelo detector, que está posicionado como mostra a terceira linha central (roxa). O efeito desta geometria é eliminar o espectro do tubo de raios-X gerado pela polarização, reduzindo desse modo o fundo espectral enormemente, tendo por resultado limites de detecção mais amplos.

Os limites de detecção do equipamento utilizado correspondem aos seguintes valores em  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ : Al (0,08); Si (0,06); P (0,06); S (0,02); Cl (0,01); K (0,006); Ca (0,006); Ti (0,004); V (0,007); Cr (0,02); Mn (0,02); Fe (0,03); Co (0,01); Ni (0,008); Cu (0,02); Zn (0,01); As (0,03); Se (0,02); Ag (0,04); Sn (0,04); I (0,06); Pb (0,03); Bi (0,03).

#### 4.2.3 CROMATOGRAFIA IÔNICA

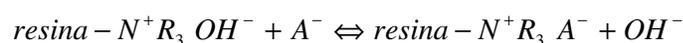
A detecção dos íons pode fornecer uma indicação do potencial relativo de oxidação-redução de uma dada amostra aquosa e apontar possíveis contaminações. BAIRD (2002) aponta que um dos meios mais sensíveis à detecção destes íons é o método conhecido por cromatografia de íons com detecção por condutividade iônica ou simplesmente cromatografia iônica (CI).

O processo de separação cromatográfica para ânions ocorre após a injeção da amostra com espécies aniônicas e cátions associados na coluna cromatográfica. A fase móvel

é uma solução de ânions e cátions com pH controlado. Essa mistura é selecionada para cada grupo a ser separado e interage com analitos aniônicos na coluna. Esta competição gera tempos distintos de retenção que resultam na separação cromatográfica. O mesmo princípio é utilizado com cátions, apenas com mudanças de soluções e colunas.

A técnica da cromatografia iônica (CI) foi desenvolvida por Small *et al.* (1975). Usando uma coluna separadora para troca iônica de baixa-capacidade, seguida por uma coluna supressora para reduzir a condutividade de fundo do eluente, é possível realçar a detectabilidade dos íons eluídos. A técnica tornou-se popular muito rapidamente, porque forneceu pela primeira vez um método exato e de confiança para determinar simultaneamente muitos cátions e ânions inorgânicos (HADDAD & JACKSON, 1990).

A cromatografia é usada para descrever as várias técnicas baseadas na distribuição dos solutos entre uma fase móvel e uma estacionária. Diferentes tipos de separação são possíveis na CI: cromatografia de troca iônica, interação iônica e exclusão iônica. A cromatografia de exclusão iônica denota a separação de moléculas neutras ou parcialmente ionizadas usando um forte trocador de ânion ou de cátion. A resina tem a mesma polaridade da carga dos solutos e o princípio é oposto à cromatografia de troca-iônica. É usada para separar ácidos orgânicos fracos dos ácidos totalmente dissociados. A cromatografia de interação iônica separa íons hidrofílicos de complexos cianídricos de metal (WEISS, 1986). Na cromatografia de troca iônica, a separação é baseada nas diferenças de afinidades de troca iônica dos componentes da amostra (IUPAC, 1993). Os íons são quimicamente limitados à fase estacionária (íons fixos) e associados aos íons do eluente da carga contrária (íons opostos). Os íons opostos são substituídos por íons da mesma carga da solução externa. O processo de troca aniônica (por exemplo, o NaOH como o eluente) pode ser apresentado como:



O processo da troca ocorre estequiometricamente, desde que a eletroneutralidade da solução seja mantida. A separação dos íons depende de sua afinidade para a fase estacionária e pode ser apresentada pelo coeficiente de seletividade (ou pela constante de equilíbrio):

$$K = \frac{[A^-]_s [OH^-]_m}{[OH^-]_s [A^-]_m}$$

com  $(A^-)_{m,s}$  que são as concentrações do íon do analito nas fases móveis e estacionárias e  $(OH^-)_{m,s}$  as concentrações do íon hidróxido nas fases móveis e estacionárias.

O coeficiente de seletividade é afetado por vários parâmetros (KELLNER et al., 2004):

- a carga iônica: geralmente, quanto maior a valência de um íon, maior a afinidade para a fase estacionária.
- o tamanho iônico que afeta a polaridade do íon.
- a força iônica do eluente: o tempo de retenção da amostra será encurtado com aumento da força iônica.
- o pH do eluente, que afeta a carga iônica de ânions multivalentes.
- o tipo da resina, incluindo sua covalência, tamanho e tipo de grupo funcional.

No presente estudo, paralelamente à análise de sólidos, foi realizada a análise dos cátions ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) e ânions ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^-$ ) presentes na coluna de água. O material utilizado para a análise foi conservado sob refrigeração, em vidro âmbar, e posteriormente, 5 mL de amostra foi filtrada com sistema seringa-Millex, 0,22  $\mu m$ .

Para a determinação dos íons presentes nas amostras de água, foi utilizado um cromatógrafo iônico DX-120 equipado com amostrador automatizado AS50 (ambos Dionex, Sunnyvale, CA, USA), com limite de detecção de ppb. Para a separação dos ânions ( $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$ , e  $SO_4^{2-}$ ), uma coluna analítica AS14-4mm - Dionex foi utilizada. O eluente

continha uma mistura de 3,5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 1 mM  $\text{NaHCO}_3$ . O fluxo foi ajustado para  $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para a separação de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), foi utilizada a coluna analítica CS12A - Dionex. O eluente foi 11 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e o fluxo foi ajustado para  $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Todos os íons foram detectados por condutividade utilizando o supressor auto-regenerador ASRS-ULTRA Dionex. As curvas padrão foram obtidas a partir de soluções-estoque de  $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 COMPOSIÇÃO DA FASE DISSOLVIDA

Na análise realizada por cromatografia iônica foram determinadas dez espécies de íons, sendo cinco ânions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) e cinco cátions ( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ).

Os valores mais significativos tanto para cátions como para ânions foram detectados para os pontos coletados no rio, conforme Figura 15, e correspondem aos pontos, P1R, P2R e P3R, sendo que os cátions cálcio ( $Ca^{2+}$ ) e magnésio ( $Mg^{2+}$ ) obtiveram maiores concentrações, com máximos no P2R, de  $24,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $14,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Entre os ânions analisados, o mais representativo foi o cloreto ( $Cl^-$ ) com  $8,2 \text{ mg.L}^{-1}$  no P3R (Figura 16).

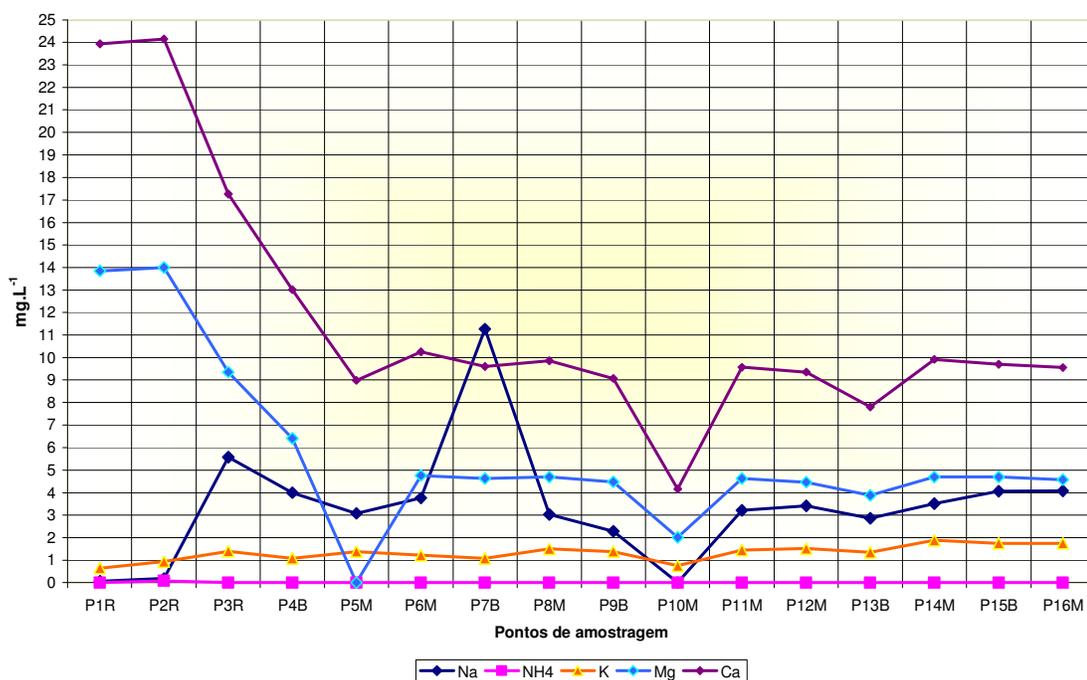


Figura 15 – Resultado da análise por cromatografia iônica - concentração de cátions em  $\text{mg.L}^{-1}$

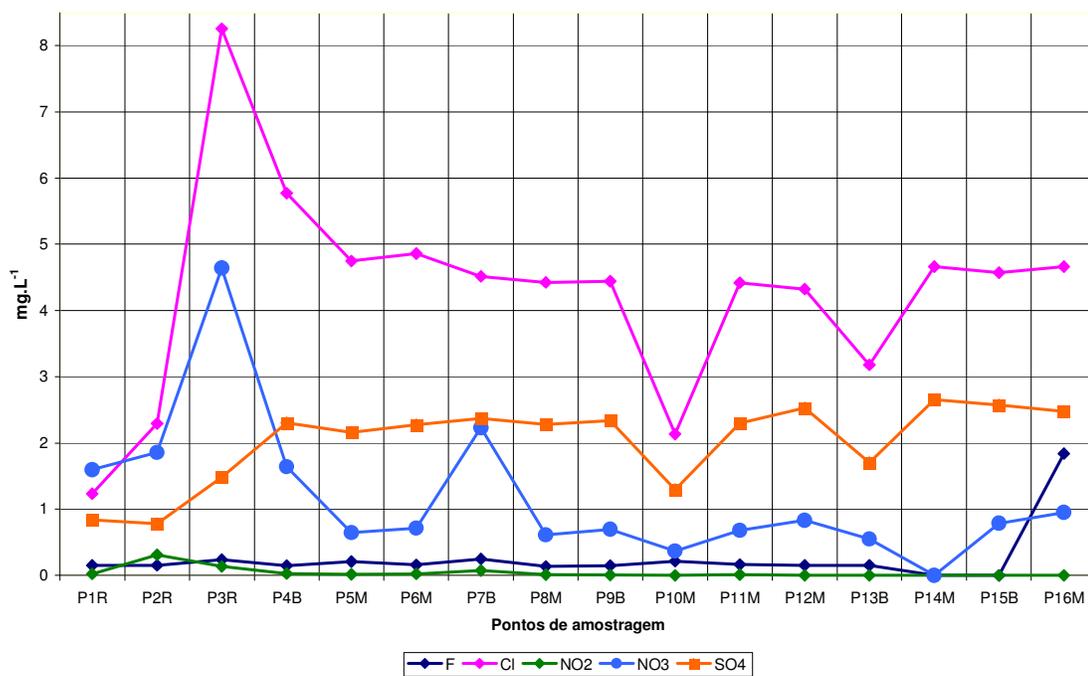


Figura 16 - Resultado da análise por cromatografia iônica - concentração de ânions em mg.L<sup>-1</sup>.

A Figura 17 mostra os valores médios dos íons analisados, e, na seqüência, a Tabela 9 apresenta os valores obtidos para todos os pontos amostrados.

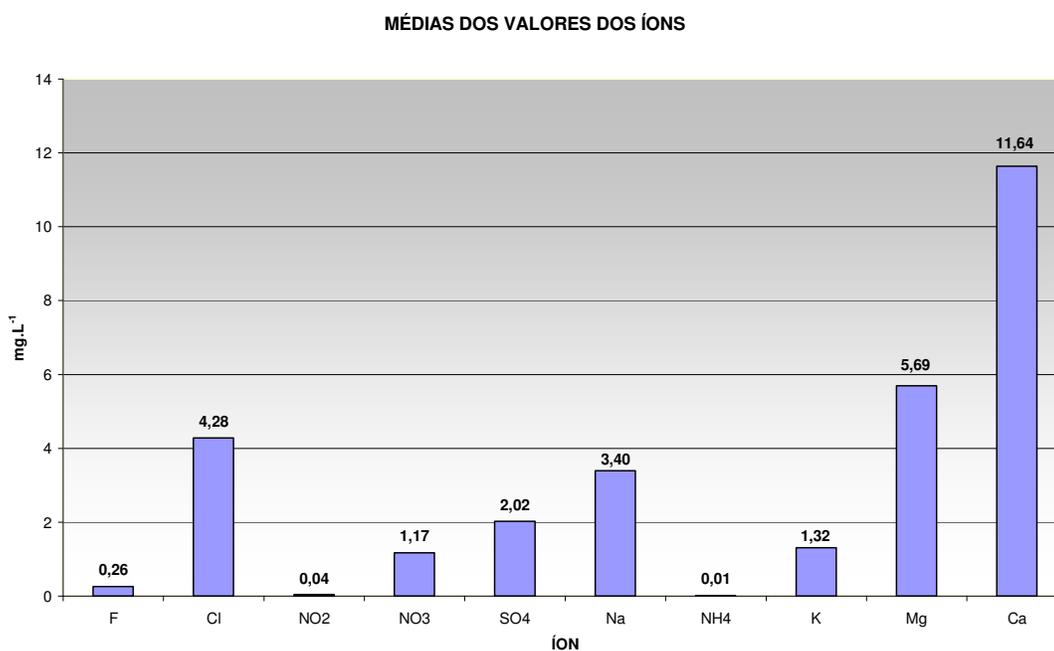


Figura 17 - Médias calculadas para os íons em todos os pontos amostrais.

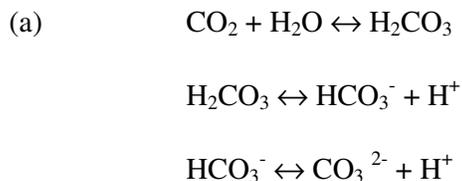
Cálcio foi ainda o íon mais representativo (com maior concentração), tanto para os pontos próximos à margem (9,8 mg.L<sup>-1</sup>), como para a área central do reservatório (9,0 mg.L<sup>-1</sup>), como pode ser visto na Tabela 9. Esse resultado é compatível com a literatura, pois segundo Wetzel (1993), para a composição média das águas continentais da América do Sul, dentre os cátions, o Ca<sup>2+</sup> é o que apresenta maior concentração, 7,2 mg.L<sup>-1</sup> (Tabela 7, pg.53).

Tabela 9 – Resultados obtidos por Cromatografia Iônica – localização (rio, borda, meio), maiores e menores concentrações

ÍON	Un.	MÉDIA rio	MÉDIA borda	MÉDIA meio	Maior Conc.	Menor Conc.
F <sup>-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0,2	0,1	0,4	1,8	0,1*
Cl <sup>-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	3,9	4,5	4,3	8,2	1,2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0,2	ND	ND	0,3	ND
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	2,7	1,2	0,6	4,6	0,4*
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	1,0	2,3	2,2	2,6	0,8
Na <sup>+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	1,9	4,9	3,0	11,3	0,1*
K <sup>+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	1,0	1,3	1,4	1,9	0,6
Ca <sup>2+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	21,8	9,8	9,0	24,2	4,2
Mg <sup>2+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	12,4	4,8	3,7	14,0	2,0*
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	ND	ND	ND	0,1	ND

\* menor valor, exceto pelo zero / ND = não detectado

O íon predominante nas águas continentais de baixa solubilidade, como é o caso do Passaúna, é o bicarbonato, cuja origem principal é o CO<sub>2</sub> atmosférico e dos solos, como na reação (a) apresentada.



Em regiões que contêm grande quantidade de rochas carbonáticas, fontes importantes do íon bicarbonato são a calcita (CaCO<sub>3</sub>), conforme demonstrado pela equação química (b), e a dolomita [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].



Estas reações envolvendo as espécies carbônicas exercem eficiente ação tamponante do pH nas águas naturais, sendo que: para faixa de pH inferior a 6,0 predomina o ácido carbônico; para pH próximo à neutralidade entre 6,0 e 8,2 predomina o íon bicarbonato e; para pH superior à 8,2 o predomínio é do íon carbonato (BERNER *et al.*, 1983).

A reação de dissociação da calcita reflete-se, principalmente, para os pontos do rio P1R, P2R e P3R, onde há influência das formações de rochas calcáreas (Carste), resultando em concentrações mais elevadas do íon  $\text{Ca}^{2+}$ . Segundo Mineropar (2001), que realizou estudos para o estabelecimento de níveis de referência para o estado do Paraná, os valores de  $\text{Ca}^{2+}$  para a bacia do Passaúna podem oscilar de 15 a 45  $\text{mg.L}^{-1}$  na região à montante do reservatório e de 6,7 a 15  $\text{mg.L}^{-1}$  no restante da bacia. Considerando-se a média desse cátion, adotada por Wetzel (1993) e Esteves (1998) para os rios sul-americanos, que correspondem a 7,2  $\text{mg.L}^{-1}$  e 7,0  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente, 15 dos 16 pontos amostrados estão acima dessas médias, o que pode ser visto na Tabela 10. No reservatório, a maioria dos pontos apresenta valores pouco acima da média estabelecida pelos autores supracitados, o que reflete a composição do substrato da bacia hidrográfica ajustado em função do ambiente hidro-bio-geoquímico do reservatório.

Similar variação ocorre para o íon  $\text{Mg}^{2+}$  com média de 1,5  $\text{mg.L}^{-1}$  para os rios da América do Sul, o que pode ser conferido na Tabela 7 (pg. 53). A concentração desse cátion oscilou entre 2,0 e 14  $\text{mg.L}^{-1}$  (Tabela 10). Os maiores valores ocorreram nas amostras provenientes do rio com média de 12,4  $\text{mg.L}^{-1}$  (Tabela 9) e o maior valor do reservatório foi no ponto inicial P4B, com 6,4  $\text{mg.L}^{-1}$  (Tabela 10). Valores de  $\text{Mg}^{2+}$  entre 3,1 e 9,9  $\text{mg.L}^{-1}$  já foram registrados anteriormente na região da bacia hidrográfica do Passaúna, com as mais elevadas concentrações a montante do reservatório (MINEROPAR, 2001). Em região de rochas carbonáticas, o mineral dolomita é um importante fornecedor de  $\text{Mg}^{2+}$  (ZIMBRES, 2007). Na região de Almirante Tamandaré (montante do reservatório), a fonte natural para o

íon  $Mg^{2+}$  são os corpos de calcário magnesiano do Grupo Açungui, bem como a atividade industrial de lavra, beneficiamento e transporte dessa rocha, em Campo Largo e Almirante Tamandaré (LICHT, 2001). O magnésio é um elemento cujo comportamento geoquímico é muito parecido com o do cálcio e, em linhas gerais, acompanha este elemento. Diferentemente do cálcio, contudo, o magnésio forma sais mais solúveis. Além da dolomita, os minerais mais comuns fornecedores de magnésio para as águas são: biotita, anfibólios, piroxênios e minerais argilosos do grupo da montmorilonita. Esses minerais, porém, são mais estáveis diante do intemperismo químico, do que os minerais fornecedores de cálcio (GUERRA & GUERRA, 1997), por isso o teor nas águas de  $Mg^{2+}$  é significativamente menor do que  $Ca^{2+}$  (Tabela 10). O gráfico de cátions na Figura 15 evidencia a forte correlação dos íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ .

Tabela 10 – Resultados da concentração de cátions e ânions na análise por cromatografia iônica (em mg.L<sup>-1</sup>)

ÍON	P1R	P2R	P3R	P4B	P5M	P6M	P7B	P8M	P9B	P10M	P11M	P12M	P13B	P14M	P15B	P16M
F <sup>-</sup>	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	ND	ND	1,8
Cl <sup>-</sup>	1,2	2,3	8,2	5,8	4,7	4,9	4,5	4,4	4,4	2,1	4,4	4,3	3,2	4,7	4,6	4,7
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ND	0,3	0,1	ND	ND	ND	0,1	ND								
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,6	1,9	4,6	1,6	0,6	0,7	2,2	0,6	0,7	0,4	0,7	0,8	0,5	ND	0,8	0,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,8	0,8	1,5	2,3	2,2	2,3	2,4	2,3	2,3	1,3	2,3	2,5	1,7	2,6	2,6	2,5
Na <sup>+</sup>	0,1	0,2	5,6	4,0	3,1	3,8	11,3	3,0	2,3	ND	3,2	3,4	2,9	3,5	4,1	4,1
K <sup>+</sup>	0,6	0,9	1,4	1,1	1,4	1,2	1,1	1,5	1,4	0,7	1,4	1,5	1,3	1,9	1,7	1,7
Ca <sup>2+</sup>	23,9	24,2	17,3	13,0	9,0	10,2	9,6	9,8	9,1	4,2	9,6	9,3	7,8	9,9	9,7	9,5
Mg <sup>2+</sup>	13,8	14,0	9,3	6,4	ND	4,8	4,6	4,7	4,5	2,0	4,6	4,5	3,9	4,7	4,7	4,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ND	0,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
*HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	137,5	137,7	95,0	69,0	25,7	54,6	230,0	52,4	46,6	18,0	51,5	50,3	44,3	54,2	54,2	53,0

(\* Nota: valores estimados a partir dos cálculos de balanço iônico / ND = não detectado / sensibilidade do método=ppb).

O potássio é encontrado em concentrações baixas nas águas naturais, já que rochas que contêm potássio são relativamente resistentes às ações intempéricas. Entretanto, sais de potássio são largamente usados na indústria e em fertilizantes para agricultura sendo essas atividades fontes antrópicas para os cursos d'água pelas descargas industriais e lixiviação das terras agrícolas. Potássio é usualmente encontrado na forma iônica e os sais são altamente solúveis. Pode ser incorporado em estruturas minerais e acumulado pela biota aquática sendo um elemento nutricional essencial. O potássio tem um amplo uso na produção de fertilizantes agrícolas (NPK), podendo ser um bom indicador, quando em excesso, para esse tipo de contaminação. Concentrações em águas naturais são usualmente menores que  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (MINEROPAR, 2001).

Os resultados da análise para o íon potássio ( $\text{K}^+$ ) demonstraram que houve variação de  $0,6$  a  $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$  (Tabela 10). Para Wetzel (1993) e Esteves (1998), a média dos rios da América do Sul para esse íon é de  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , enquanto que a média nos pontos do rio Passaúna (P1R, P2R, P3R) foi de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  (Tabela 9), consideravelmente menor. Anteriormente, registraram-se concentrações entre  $1,3$  e  $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$  para a bacia do Passaúna (MINEROPAR, 2001). Comparando-se com os valores da referência acima citados, seis pontos – P1R, P2R, P4B, P6M, P7B, P10M – estariam abaixo dos limites já detectados, o que descaracteriza o incremento de fontes antropogênicas e a contaminação por fertilizantes agrícolas. Referência também a ser considerada é Andreoli *et al.* (2003), em estudos do reservatório do rio Iraí, que assim como o Passaúna faz parte do sistema de abastecimento de Curitiba e região metropolitana. Análises de  $\text{K}^+$  nas águas do Iraí tiveram valores médios de  $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$ , superiores ao Passaúna. Para o reservatório do Passaúna, as médias da borda e central foram de  $1,3$  e  $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Tais resultados inferiores aos analisados no Iraí apontam para reduzido impacto agrícola, embora a agricultura seja um dos usos do solo da bacia.

O íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) é muito importante para os organismos produtores, especialmente porque sua absorção é energeticamente mais viável. Para este íon, não há necessidade de redução no interior da célula, como ocorre com o nitrato. As plantas aquáticas usam o íon amônio como fonte de nitrogênio.

Altas concentrações do íon amônio podem ter grandes implicações ecológicas, como por exemplo: influenciando na quantidade do oxigênio dissolvido na água, uma vez que para oxidar 1,0 miligrama do íon amônio são necessários cerca de 4,3 miligramas de oxigênio. Outra forma de ação pode ser em pH básico (alcalino), em que este íon transforma-se em gás amônia ( $\text{NH}_3$  livre, gasoso), que, dependendo da concentração, pode ser tóxico para os peixes. No que diz respeito às águas continentais, em condições normais,  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  é tido como uma concentração total de amônio normal, não devendo ser ultrapassado o limite máximo de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (BAIRD, 2002). Nas análises do Passaúna, somente um ponto amostrado – P2R com  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  (Tabela 10) – apresentou a presença do  $\text{NH}_4^+$ . Esse ponto está localizado a jusante do aterro da Lamenha Pequena, que pode ser uma possível fonte de contaminação. No entanto, outras fontes poluentes como agricultura nas redondezas, animais e especialmente residências sem coleta de esgoto podem ser responsáveis pela presença do íon amônio. Apesar de ser o único ponto com presença de  $\text{NH}_4^+$ , os valores são compatíveis com os conhecidos. A evolução deste parâmetro foi estudada nas águas do rio Mogi-Guaçu onde o amônio era ausente na década de 50, apresentava traços em 1971 e entre 2000 e 2001 detectou-se valores de 0,05 a  $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$ . Tal evolução foi associada à poluição orgânica (ESPÍNDOLA & BRIGANTE, 2003), o que pode ser relacionado ao P2R uma vez que Silva (2007) avaliou a presença de coliformes totais e termotolerantes neste mesmo local obtendo valores de até 280.000 coliformes termotolerantes, indicativo da presença de efluentes domésticos.

A média do íon  $\text{Na}^+$  para os rios da América do Sul é de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  (ESTEVEES, 1998; WETZEL, 1993). No Passaúna, a média foi  $3,4 \text{ mg.L}^{-1}$ , oscilando entre 0,1 e  $11,3 \text{ mg.L}^{-1}$

(Tabela 10). Em 4 pontos – P3R, P7B, P15B, P16M – os valores estiveram acima da média dos autores acima citados, 4 mg.L<sup>-1</sup>. Especialmente elevado foi o P7B com o maior valor registrado (11,3 mg.L<sup>-1</sup>), o que pode indicar fontes difusas como agricultura e/ou efluentes domésticos clandestinos que exercem influência sobre esses teores (ANDREOLI *et al.*, 2003). Segundo dados Mineropar (2001), os valores de Na<sup>+</sup> na região do Passaúna oscilam entre 5,2 e 15,8 mg.L<sup>-1</sup>. A média de Na<sup>+</sup> para o lago do Irai foi de 3,2 mg.L<sup>-1</sup>. Esses valores encontram-se relativamente acima dos observados em lagos brasileiros (ESTEVEVES, 1998).

O íon fluoreto (F<sup>-</sup>) pode variar na região do Passaúna de 0,1 a 0,8 mg.L<sup>-1</sup> (MINEROPAR, 2001). Nesse estudo, o F<sup>-</sup> apresentou variações de concentração entre 0,1 e 1,8 mg.L<sup>-1</sup>, e com elevado valor para P16M (1,8 mg.L<sup>-1</sup>), na saída do reservatório. A exceção desse último ponto, que ficou acima dos limites do CONAMA de 1,4 mg.L<sup>-1</sup>, todos os demais apresentaram valores abaixo de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> indicando a necessidade de fluoração da água para abastecimento humano. O flúor é um elemento essencial que promove o endurecimento da matriz mineral à base de apatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F<sub>2</sub>Cl)], dos dentes e esqueleto. O teor definido como ótimo na água potável é estabelecido pela OMS, em 1 mg.L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>. Teores abaixo de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> provocam baixa resistência às cáries dentárias, enquanto que teores acima de 2 mg.L<sup>-1</sup> causam enfermidades, como fluorose e osteoporose (MINEROPAR, 2001). Em muitos países, a concentração de fluoreto nas fontes de água potável é baixa e adiciona-se sal de fluoreto solúvel para atingir a concentração necessária para reforçar os dentes. O incremento desse íon à água potável é um tema controverso, pois o fluoreto em altas concentrações é venenoso e, talvez, carcinógeno (BAIRD, 2002).

O íon cloreto (Cl<sup>-</sup>) possui uma média para os lagos sul-americanos de 4,9 mg.L<sup>-1</sup> (WETZEL, 1993; ESTEVEVES, 1998). Os resultados provenientes do rio e reservatório estudados apresentaram dois pontos acima da média – P3R e P4B, com 8,2 e 5,8 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores oscilaram entre 1,2 – 8,2 mg.L<sup>-1</sup>. Depois do Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, o Cl<sup>-</sup> foi

o íon com maior representatividade para o meio estudado, o que pode ser visualizado na Figura 16. O cloro é o halogênio mais abundante na natureza e tem forte afinidade pelo silício. Encontra-se nas rochas ígneas na forma do íon  $\text{Cl}^-$ , sendo usado em todo o mundo para a produção de água potável, em virtude de suas propriedades bactericidas, bem como na produção de desinfetantes clorados. Pela legislação de enquadramento (CONAMA 357/05), águas de classe II podem ter até  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloreto total, no entanto segundo referências de estudos nacionais, assim como o  $\text{Na}^+$ , o  $\text{Cl}^-$  registrou valores acima dos observados em outros lagos brasileiros (ESTEVEES, 1998).

O nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) indica uma baixa disponibilidade de oxigênio para os processos biológicos como nas regiões de manguezais, lagos naturais ou em barragens (ESTEVEES, 1998, MINEROPAR, 2001). O nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) é uma fase intermediária entre a amônia ( $\text{NH}_3$ , forma mais reduzida) e o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ , forma mais oxidada). Em altas concentrações, o nitrito é extremamente tóxico à maioria dos organismos aquáticos. No Passaúna, o nitrito oscilou entre 0,1 e  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ . Em seis pontos amostrados tal ânion não foi detectado e em outros sete pontos apresentou concentrações menores do que  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ . A legislação (CONAMA 357/05) aceita para águas de classe II até  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ . Nenhum dos pontos com presença de nitrito apresentou valores acima do permitido, no entanto, o ponto P2R onde ocorreu a maior concentração ( $0,31 \text{ mg.L}^{-1}$ ), remete à origem de uma contaminação de fonte local, como o aterro ou podendo estar associada a residências sem coleta de esgoto, a animais ou agricultura nas redondezas do ponto de coleta.

O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é a maior fonte de nitrogênio para os vegetais aquáticos (plantas superiores e algas microscópicas). Dentre as diferentes formas de apresentação do nitrogênio, o  $\text{NO}_3^-$  juntamente com o  $\text{NH}_4^+$ , assumem grande importância nos ecossistemas aquáticos, uma vez que representam as principais fontes de nitrogênio para os produtores primários (ESTEVEES, 1998). Segundo Wetzel (1993), os rios sul-americanos têm uma média de

0,7 mg.L<sup>-1</sup> para nitrato. O CONAMA estabelece o limite de 10 mg.L<sup>-1</sup> para rios de classe II, enquanto que a Mineropar (2001) apurou concentrações de acima de 4,4 mg.L<sup>-1</sup> na bacia estudada. No presente trabalho, o nitrato no Passaúna oscilou entre 0,37 e 4,64 mg.L<sup>-1</sup>. A média no rio (Figura 18) foi a mais alta com 2,7 mg.L<sup>-1</sup>, mas nenhuma medida ficou acima do permitido pela legislação.

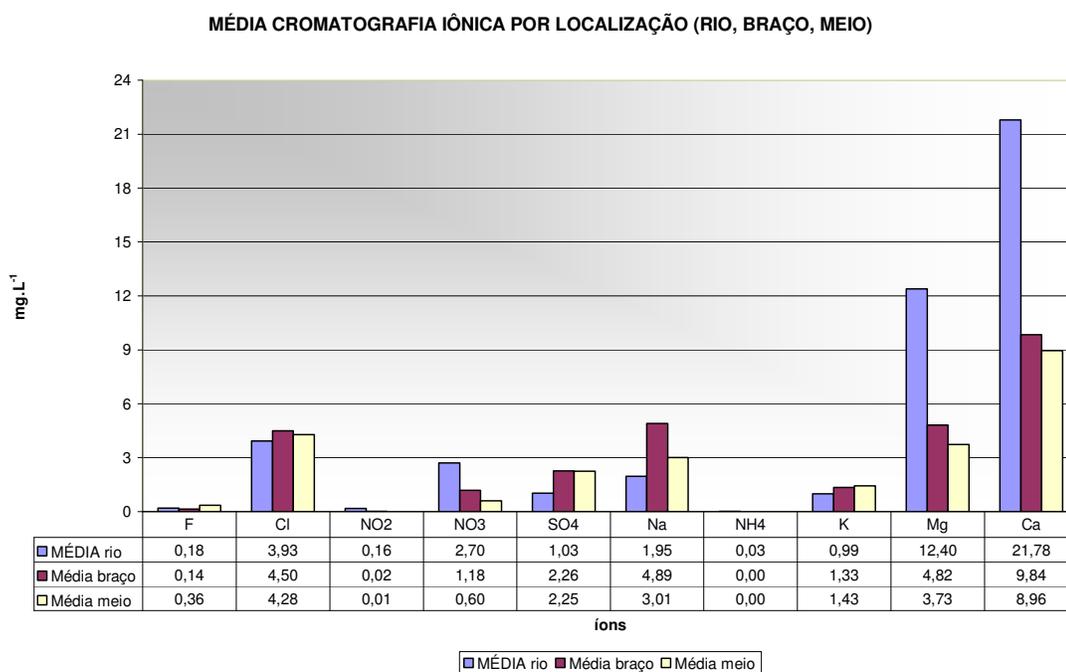


Figura 18 - Médias calculadas da concentração dos cátions e ânions para as diferentes áreas amostradas - rio, braço e meio.

Ainda assim, nove dos dezesseis pontos, ficaram acima da média registrada para a América do Sul – P1R, P2R, P3R, P4B, P6M, P7B, P12M, P15B, P16B. Em estudos realizados para monitoramento dos reservatórios de Santa Clara e Fundão, no rio Jordão (PR), as concentrações de nitrato, em várias campanhas realizadas, obtiveram valores em que o mais elevado foi 2,21 mg.L<sup>-1</sup> e o menor, de 0,31 mg.L<sup>-1</sup> (ELEJOR, 2007). Esse é um rio considerado pouco impactado por adensamentos urbanos, com características rurais, no estado do Paraná, sendo de classe II. Os valores encontrados no Passaúna se comparados aos de

Santa Clara e Fundão podem ser uma referência de contaminação antrópica por agricultura ou criação animal na bacia.

Dentre as várias formas de enxofre presentes na água, o íon sulfato e o gás sulfídrico são as mais freqüentes, sendo que o íon sulfato assume maior importância na produtividade do ecossistema, visto que constitui a principal fonte de enxofre para os produtores primários. As fontes de enxofre para os ambientes aquáticos são principalmente a decomposição de rochas, chuvas e agricultura (ESTEVES, 1998). O íon sulfato é produzido por decomposição de minerais que contêm concentrações elevadas de enxofre, pela ação do intemperismo, assim como pelas reações de decomposição da matéria orgânica em ambiente anaeróbico e pelo metabolismo bacteriano. Os valores de  $\text{SO}_4^{2-}$  detectados no presente estudo ficaram entre 0,78 e 2,65  $\text{mg.L}^{-1}$  e abaixo de outros lagos e represas brasileiras que apresentavam médias na coluna d'água de 19 a 40  $\text{mg.L}^{-1}$  (TUNDISI, 1981; ESTEVES, *et al.* 1983 *apud* ESTEVES, 1998). A média do sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) para os rios sul-americanos é de 4,8  $\text{mg.L}^{-1}$  (WETZEL, 1993). Nos estudos da Mineropar (2001) para a área da bacia do rio Passaúna, os resultados estão descritos entre 1,81 e 11,20  $\text{mg.L}^{-1}$ .

#### 5.1.1 MACRO-CONSTITUINTES IÔNICOS

A aplicação de algumas técnicas para análise dos dados hidroquímicos podem levar a um melhor entendimento da dinâmica de íons na água. O diagrama de Durov, mostrado na Figura 19, é um diagrama hidroquímico triangular composto, onde pontos que representam as concentrações catiônicas e aniônicas são projetados em um quadrado formado pelas bases dos triângulos. São representadas no diagrama as relações entre os componentes iônicos, sendo abstraído a influência da concentração absoluta. O diagrama de Durov modificado (ROSA FILHO, *et al.*, 1999) se presta para relações entre a composição da água e os íons,

evidenciando eventuais desvios da normalidade. Em nosso estudo, para a construção do diagrama foi estimado o íon bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) por balanço iônico.

Como o diagrama explicita apenas a proporção entre os íons, foi construída uma extensão onde a concentração total de íons em solução é representada pela somatória dos cátions dominantes.

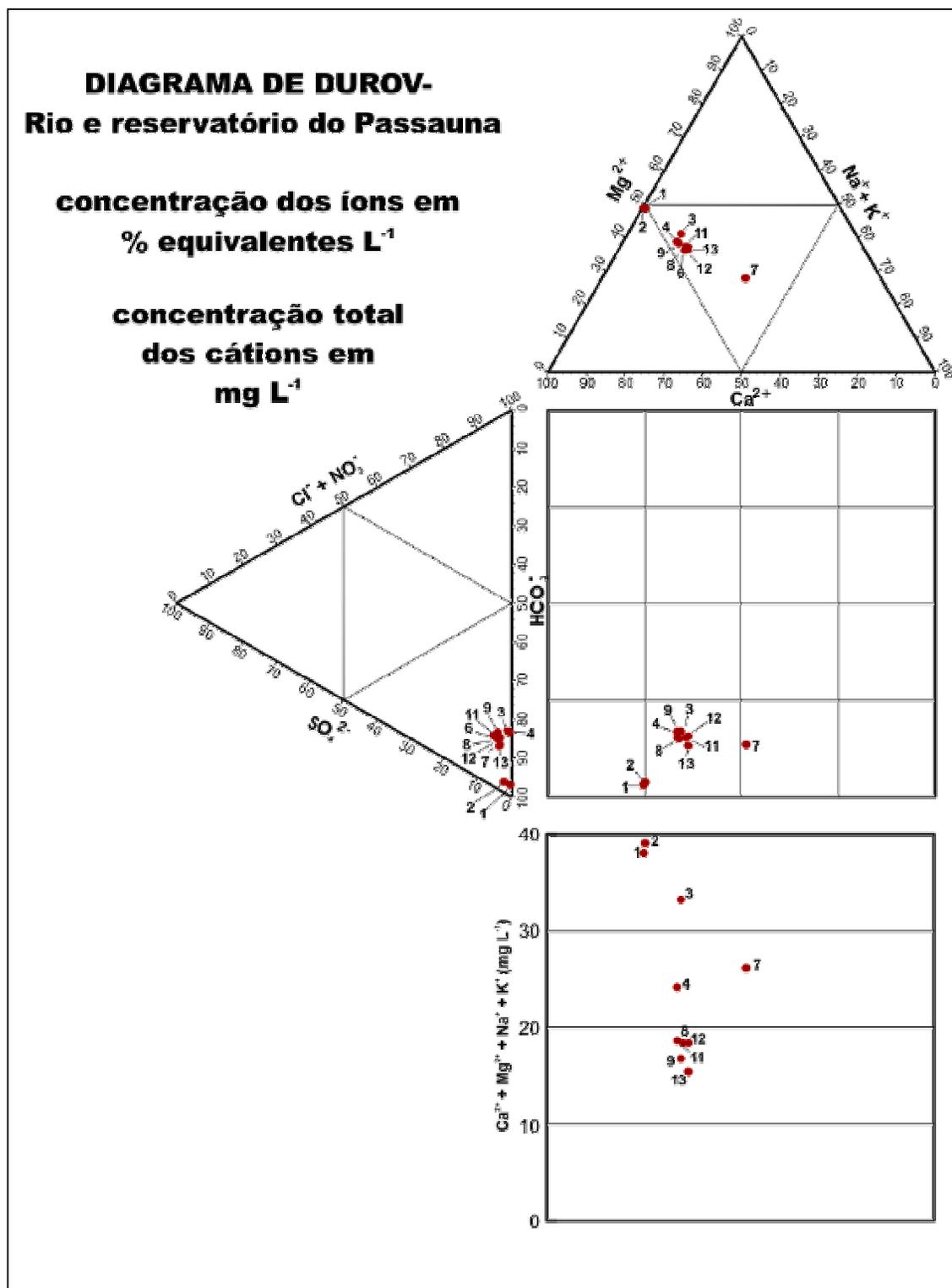


Figura 19 - Diagrama de Durov modificado para concentração de íons no rio e reservatório do Passaúna

A plotagem dos pontos no Diagrama de Durov para análise dos macro-constituintes iônicos evidenciou três tipos hidroquímicos relacionando fontes litológicas e antrópicas para os componentes majoritários.

No P1R e P2R a água é enriquecida em  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ . Essa é uma característica da cabeceira do rio, onde há presença de rochas carbonáticas e menor intervenção antrópica com relativa conservação das margens do rio. Essas águas apresentam características de águas mais novas sendo cálcio-bicarbonatadas. Estudo desenvolvido sobre a hidrogeologia do aquífero cárstico, em Almirante Tamandaré (ROSA FILHO, *et al.*, 1999), indicou uma composição cálcio-magnésio bicarbonatada muito semelhante à encontrada nos pontos P1R e P2R. Este fato também remete à composição das águas daqueles pontos à uma origem ligada à formação Capirú, que tem nos calcários componentes importantes

A análise dos macro-constituintes iônicos nesses dois pontos, que foram coletados a montante e jusante do aterro da Lamenha Pequena, mostra que um possível escoamento do chorume produzido não provocou alterações significativas nos componentes majoritários das amostras coletadas.

Nos pontos P3R, P4B, P6M, P8M, P9B, P11M, P12M e P13B, a água é menos enriquecida em  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  por processos de diluição destes elementos, com características onde predomina a ação do intemperismo.

O processo de diluição manifesta-se claramente no complemento do diagrama que fornece indicação da concentração total dos íons na solução. No caso, a concentração total é indicada pela somatória da concentração dos cátions em  $mg.L^{-1}$ .

A lacuna entre os pontos P1R e P2R e os demais mostra a clara intervenção das ações antrópicas a partir da urbanização da bacia hidrográfica, onde há um deslocamento dos pontos em direção ao enriquecimento relativo de  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Cl^-$ .

Uma concentração anômala de sódio foi identificada para o P7B, o que é forte indicativo de atividade antrópica, nesse ponto próximo à margem. Segundo Andreoli *et al.* (2003), fontes difusas de origem antrópica como agricultura (ver culturas temporárias no ANEXO B) e efluentes domésticos podem exercer influências sobre esses teores.

## 5.2 COMPOSIÇÃO DA FASE EM SUSPENSÃO

O conjunto das partículas que se encontram dispersas na coluna de água e que tem importante papel, tanto como alimento para alguns organismos, como na difusão da luz na água e, portanto, na produção primária, é denominado séston. O séston é subdividido em dois grupos: bioséston e abioséston ou tripton (WETZEL, 1993). O tripton compreende detritos orgânicos e/ou inorgânicos particulados suspensos na coluna de água e tem importante papel na qualidade de água podendo ter origem alóctone ou da própria ressuspensão dos sedimentos (EFFLER & MATTHEWS, 2004).

### 5.2.1 ANÁLISE DO CONJUNTO DE PARTÍCULAS POR ENERGIA DISPERSIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (E.D.F.R.X)

A concentração de metais totais foi medida nas águas do rio e reservatório do Passaúna usando a técnica de Energia Dispersiva de Fluorescência de raios-X (E.D.F.R.X).

Foram identificados 24 elementos, sendo que 3 deles – Cd (cádmio), Sb (antimônio) e Se (selênio), estiveram abaixo dos limites de detecção em todas as amostras. Os resultados dessa análise são expressos em valores totais de concentração de  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  e posteriormente convertidos para  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , em função da volume filtrado – 500mL – e da área do filtro analisada de  $12,56\text{ cm}^2$ . Através dos números absolutos, foram calculados os percentuais dos elementos presentes em cada um dos pontos amostrados.

Na análise do particulado total (*bulk*), predominaram os elementos Si, Fe e Al em 94% das amostras. A exceção se deu em um dos pontos amostrados, P7B – onde houve ausência do elemento Si, o Fe correspondeu a 2,7% e Al a 0,5% desta amostra. Por outro lado, foram detectados elevados teores de K (23,6%), Ca (11,3%), S (15,2%), Cl (10,1%), e I (4,8%) comparados aos demais pontos amostrados. Esses valores do ponto P7B, notavelmente distorcidos de forma pontual, resultaram em “aparente” desvio nos cálculos do fator de enriquecimento que serão apresentados mais adiante.

Em termos absolutos, 10 elementos apresentaram concentrações elevadas que puderam ser aqui apresentadas em miligramas por litro (Figura 20). Esses elementos são Si, K, Ca, Ti, Fe, Mn, Zn, Al, S e P.

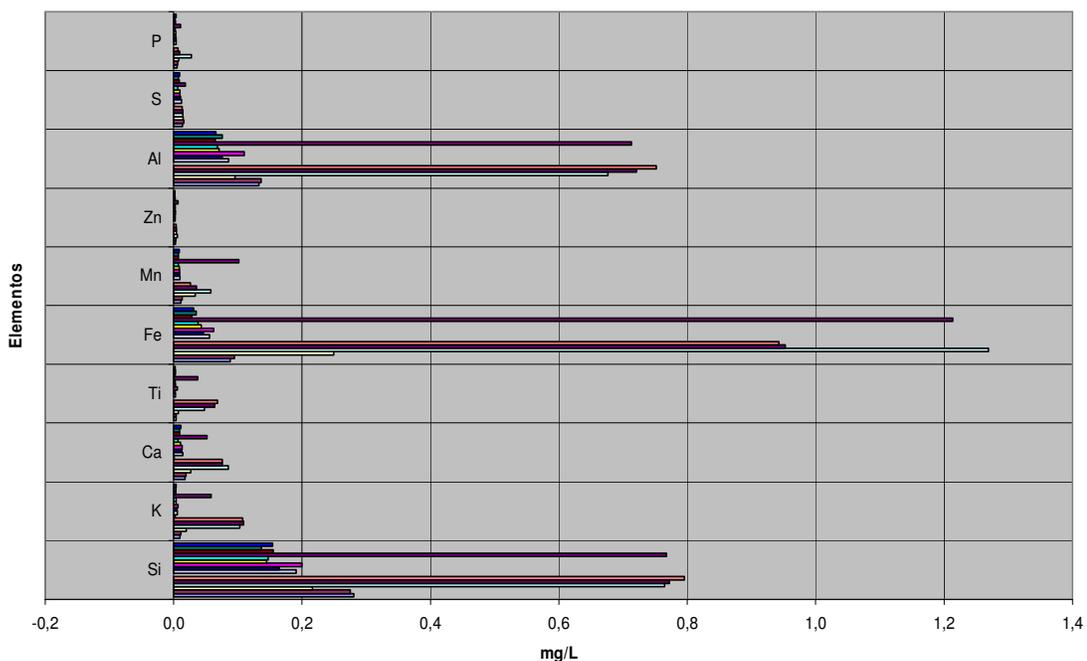


Figura 20 - Maiores concentrações dos elementos analisados por E.D.F.R.X. ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

A média do elemento fósforo (P) foi de  $6,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ , em que o mais alto teor foi no P4B ( $27,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), seguido pelo P13B ( $11,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Entre as fontes naturais de fósforo, a via

mais importante de entrada nos ecossistemas aquáticos, é quando este elemento encontra-se adsorvido às argilas. Entre as fontes artificiais de fósforo estão: os esgotos domésticos e industriais, além de material particulado atmosférico de origem industrial. O fósforo já foi utilizado como dado de modelagem de eutrofização neste mesmo reservatório. Veiga (2001) apresentou dados de fósforo expresso como  $\text{PO}_4^-$  total. Esses valores oscilaram entre 2,0 e 24,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Tabela 6, p. 46), resultados compatíveis com o proveniente da análise por fluorescência de raios-X, em que o elemento fósforo apresentou concentrações entre 2,2 e 27,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , exceto pelo ponto anômalo P7B, com 0,2  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Outra correlação com o trabalho desse mesmo autor é a maior concentração de fósforo na entrada do reservatório, que também foi registrada neste estudo, no ponto P4B, localizado na mesma área.

O enxofre (S) com concentração média de 11,3  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , mostrou-se elevado nos pontos P3R e P9B. A concentração mais elevada foi identificada no P13B, 18,8  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . O aumento das concentrações de enxofre em vários lagos tem sido atribuído ao transporte de gases e material particulado da atmosfera, contendo enxofre e, sua posterior precipitação com as chuvas (ESTEVEZ, 1998). A fonte natural pode ser associada a minerais com enxofre.

O alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante nas rochas da crosta terrestre e está presente nos minerais silicatados combinado com metais alcalinos, alcalino-terrosos e ferro. O alumínio dissolvido é enriquecido nos sedimentos, geralmente nas argilas, e por isso suas concentrações são altas nas rochas ricas em argilo-minerais. Além das fontes naturais, o alumínio pode ser liberado de utensílios domésticos e industriais e materiais de construção. Rajwanshi *et al.* (1997) *apud* Licht (2001) apresentou uma revisão sobre a lixiviação do alumínio a partir dos utensílios domésticos. A limpeza de utensílios domésticos com palha de aço libera partículas de alumínio e as águas tratadas e fluoretadas apresentam potencial corrosivo sobre os utensílios de alumínio (MINEROPAR, 2001). O transporte desse metal pode ocorrer sob a forma de partículas sólidas grosseiras, adsorvidos ao material particulado

em suspensão, como colóide, como complexo orgânico ou inorgânico dissolvido (LICHT, 2001).

Islam *et al* (2000) analisou metais nas águas de lagos e reservatórios em Bangladesh que se encontravam enriquecidos especialmente em alumínio, com concentrações maiores do que a média mundial. Encontrou valores em três localizações que corresponderam a  $519 \mu\text{g.L}^{-1}$  –  $615 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Shamta),  $517 \mu\text{g.L}^{-1}$  –  $738 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Mainamoti) e  $1060 \mu\text{g.L}^{-1}$  –  $2050 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Andulia), na água filtrada e não-filtrada. O autor atribui as altas concentrações de alumínio à presença de argilo-minerais suspensos. No Passaúna, foram encontrados valores comparativamente menores, entre  $65,2$  e  $751,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  nos sólidos suspensos. Para o rio o valor médio foi de  $121,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , enquanto que no reservatório houve elevada concentração nos pontos P4B, P5M e P6M, caracterizando a entrada de material no reservatório. Aqui também a presença desse elemento pode ser associada à ocorrência de argilo-minerais no material sólido suspenso, transportados para o reservatório.

As concentrações de zinco (Zn) no material suspenso foram bastante variadas com a maior no ponto P13B ( $7,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e a menor no ponto P7B ( $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). A média foi de  $3,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , inferior ao limite do CONAMA (2005), que é de  $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ , sendo compatível com vários ambientes aquáticos continentais, referenciados por Esteves (1998) como os lagos Jacaretinga, Calado, Castanho e Tarumã-mirim, na Amazônia, com  $2,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ;  $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ;  $2,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ ; e  $4,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Já estudos do rio Mogi-Guaçu (MG/SP) mostram valores comparativamente elevados, que ficaram acima de  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$  e chegando a  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ , o que caracteriza os efeitos antrópicos sobre a região estudada, sendo que esse valor já está sujeito a causar efeito tóxico crônico nos peixes. Para o ser humano, o zinco acumula-se no fígado, próstata, pâncreas, suco pancreático e no líquido seminal. Nos tecidos humanos, sua concentração varia de  $10$  a  $200 \text{mg.L}^{-1}$ , sendo o maior acúmulo encontrado na retina e na próstata, entre  $500$  e  $1.000 \text{mg.L}^{-1}$  (BRIGANTE, 2003).

O manganês (Mn) apresentou uma ampla variação entre os pontos P12M e P13B, variando de  $7,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  a  $101,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ . O limite estabelecido pelo CONAMA (2005) como referência para este elemento é de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , no entanto, esse valor deve ser melhor avaliado por meio de estudos e médias sazonais. O manganês é um micronutriente considerado vital às plantas e aos animais e normalmente não é considerado um problema. Sua ingestão em grandes doses pode causar doenças hepáticas, mas o diagnóstico dessa situação é raro, todavia podem propiciar o florescimento principalmente de algas filamentosas (BRIGANTE, 2003).

Dos metais analisados o ferro (Fe) foi o que ocorreu em maiores concentrações e superiores em 4 pontos (P4B, P5M, P6M, P13B) aos limites do CONAMA de  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Nesta situação é válido lembrar a importância de uma avaliação temporal nestes pontos. O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e, por isso, mesmo que em pequenas concentrações, compostos com ferro são sempre encontrados em corpos d'água. O ferro (Fe) é o principal constituinte dos silicatos ferro-magnesianos tais como olivinas, piroxênios, anfibólios e biotita. As argilas, folhelhos e grauvacas (>6%) são mais enriquecidas com Fe que os arcósios (cerca de 3% Fe), que os arenitos quartzo-feldspáticos e que os carbonatos (cerca de 0,5% Fe). Assim como manganês, o ferro, quando presente em águas de abastecimento, não tem efeitos fisiológicos prejudiciais.

O Titânio (Ti) é um constituinte de vários minerais, sendo as principais fontes o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Nas amostras provenientes do Passaúna, observou-se uma variação entre 2,2 e  $68,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  e, assim como o ferro, obteve maiores concentrações nos pontos P4B, P5M, P6M e P13B. Essa forte correlação deve estar associada à formação rochosa do complexo Atuba e aponta para a presença de ilmenita.

O cálcio (Ca) apresentou uma média de  $27,7 \mu\text{g.L}^{-1}$  com mínimo de  $1,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  no P7B e máximo de  $85 \mu\text{g.L}^{-1}$  no P4B. Esse resultado mostra-se compatível com os dados obtidos por cromatografia iônica, em que o ponto P4B, foi, dentro do reservatório, o que

apresentou maior concentração do cátion  $\text{Ca}^{2+}$ . A exceção do P7B, o menor valor detectado foi de  $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ , no P12B. As localizações dos pontos P4B, P5M, P6M e P13B foram para o cálcio, assim como para o ferro e titânio, onde ocorreram as maiores concentrações, aparentemente em função de processos de erosão. O cálcio é o quinto elemento mais abundante nas rochas da crosta continental, formando um grande número de silicatos, carbonatos e fosfatos e é um constituinte dos plagioclásios, anfibólios e piroxênios (GUERRA & GUERRA, 1997).

O potássio (K) teve concentrações de 2,2 a  $109 \mu\text{g.L}^{-1}$ . As amostras P4B, P5M, P6M e P13B foram as que apresentaram as maiores concentrações corroborando com outros elementos. O potássio é adsorvido das soluções pelos colóides e é enriquecido nas argilas (MINEROPAR, 2001).

O silício (Si) obteve maiores concentrações após o Fe e o Al. Sua variação foi de  $136,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  a  $795,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ . O grupo dos silicatos é de longe o maior grupo de minerais, sendo compostos principalmente por silício e oxigênio, com a adição de elementos como o magnésio, o ferro e o cálcio. Alguns dos mais importantes silicatos constituintes de rochas comuns são os feldspatos, o quartzo, as olivinas, os piroxênios, as granadas e as micas (MINEROPAR, 2001).

V, Cr, Ni, Cu, Pb, Cl, Sn, I, Ag, e Co foram elementos que apareceram em concentrações relativamente muito baixas, com as seguintes médias: 0,6; 0,4; 0,1; 0,4; 1,2; 1,0; 0,1; 0,2; 0,1 e  $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ ; respectivamente. A Tabela 11 apresenta a concentração pontual de todos os elementos analisados.

Tabela 11 - Concentração dos elementos nas amostras, analisados por E.D.F.R.X. em µg/L

Amostra	Si	K	Ca	Ti	V	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	Zn	Pb	Al	S	Cl	Bi	Sn	I	Ag	P	Co
P1R	280,7	9,9	17,8	4,1	0,1	88,2	0,2	0,1	11,6	0,2	2,8	0,8	132,7	14,1	1,0	-	-	0,3	0,3	5,2	0,2
P2R	275,6	11,3	18,9	4,2	0,2	94,5	0,2	-	13,1	0,4	3,5	1,8	136,4	15,4	1,2	-	0,1	-	0,1	6,6	0,2
P3R	216,3	19,6	26,9	7,3	0,4	249,0	0,3	0,1	33,4	0,9	5,9	2,7	95,6	14,8	1,5	-	0,1	0,2	0,2	7,9	0,7
P4B	764,8	103,5	85,0	48,1	2,0	1.269,0	1,8	0,2	57,9	0,7	4,7	0,9	676,4	14,4	1,4	-	0,2	0,3	0,0	27,9	3,2
P5M	772,3	109,0	75,9	63,8	2,2	952,5	0,9	0,2	35,9	1,1	4,6	0,9	721,1	14,6	0,7	-	0,3	0,6	0,1	9,4	2,4
P6M	795,6	107,9	75,8	68,5	2,4	942,5	1,0	0,3	26,2	1,2	4,0	2,2	751,9	13,6	0,5	0,3	-	0,4	0,1	6,7	2,1
P7B	-	2,2	1,1	-	-	0,3	0,1	-	-	-	0,2	0,2	0,1	1,4	1,0	-	-	0,5	0,2	0,2	0,0
P8M	190,6	6,0	14,6	2,7	0,1	56,2	0,1	-	10,0	0,1	2,4	1,1	86,0	11,9	0,6	-	-	0,0	0,1	4,2	0,1
P9B	164,4	5,1	12,7	2,6	0,1	46,2	-	0,1	9,2	0,2	2,1	1,0	75,7	11,0	1,1	-	-	0,1	-	4,3	0,1
P10M	200,2	7,1	13,6	5,6	-	62,6	0,1	-	9,6	0,1	2,6	0,9	110,0	9,6	0,6	-	0,2	0,1	0,0	3,4	0,2
P11M	144,8	4,0	10,8	2,7	-	42,6	-	-	8,8	0,2	2,2	1,2	70,6	9,8	1,1	-	-	-	0,1	3,2	0,1
P12M	147,1	4,3	7,0	2,5	-	38,2	-	-	7,3	-	2,3	0,9	68,2	6,6	1,2	0,1	0,1	0,1	0,1	2,4	0,1
P13B	767,8	58,3	52,3	37,9	2,5	1.213,1	1,7	0,8	101,7	0,5	7,0	1,7	713,1	18,8	1,8	-	0,3	-	0,1	11,0	3,0
P14M	155,4	3,6	9,4	2,4	-	28,6	-	0,1	7,5	0,2	2,1	1,0	65,2	8,5	0,7	-	0,2	0,4	-	3,0	0,1
P15B	136,9	3,3	9,1	3,1	-	35,6	-	-	7,7	-	1,7	0,7	75,8	7,6	0,8	-	0,2	0,3	-	2,2	-
P16M	154,2	3,9	11,4	2,2	-	31,5	0,1	-	8,9	0,1	2,0	0,6	66,2	9,2	0,8	-	-	0,4	-	3,8	0,2
<b>Média</b>	<b>322,9</b>	<b>28,7</b>	<b>27,7</b>	<b>16,1</b>	<b>0,6</b>	<b>321,9</b>	<b>0,4</b>	<b>0,1</b>	<b>21,8</b>	<b>0,4</b>	<b>3,1</b>	<b>1,2</b>	<b>240,3</b>	<b>11,3</b>	<b>1,0</b>	<b>-</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>6,3</b>	<b>0,8</b>

### 5.2.1.1 Fator de enriquecimento dos elementos em relação ao alumínio

Para melhor compreensão dos valores medidos, optou-se por trabalhar com um fator de enriquecimento, que evidencia as proporcionalidades das amostras comparadas às encontradas na crosta terrestre. É importante destacar que devido a grande variação das concentrações dos elementos nas amostras, o fator de enriquecimento aqui foi utilizado apenas para destacar a diferença das proporcionalidades dentro do próprio estudo, sem a pretensão de comparar aos valores esperados em função dos estabelecidos para a crosta terrestre.

Para análise das proporções, adotou-se a média da composição da crosta (MASON *et al.*, 1982) para os elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Ag, I, Pb e Bi. Para cálculo do Fator de Enriquecimento (FE), utilizou-se a equação:

$$FE = \frac{\frac{X_{EXPERIMENTAL}}{Al_{EXPERIMENTAL-ref}}}{\frac{X'_{CROSTA}}{Al_{CROSTA-ref}}}$$

onde:

X = concentração de um determinado elemento medido nas amostras de água do Passaúna;

X' = concentração do mesmo elemento "X" na crosta terrestre/águas fluviais.

O Alumínio (Al) foi utilizado como elemento de referência em função de sua abundância natural. Com a finalidade de aproximar os resultados à realidade regional, após o cálculo do fator de enriquecimento, utilizou-se do ponto mais a montante, PIR, como o valor de *background* (branco) para os cálculos posteriores do fator de enriquecimento.

A utilização do fator de enriquecimento, que pode ser visualizada na Tabela 12, permitiu a observância de determinados elementos que se encontram enriquecidos em relação ao Alumínio, no curso hídrico estudado. É o caso do ponto P7B que se mostrou um local com elevados teores de diversos elementos no material particulado, em relação ao P1R. Apesar dos valores absolutos não refletirem um enriquecimento, é notável a anomalia neste ponto, confirmada pelos resultados da cromatografia iônica.

Tabela 12 - Fator de enriquecimento em relação à montante (P1R).

Elem.	P2R	P3R	P4E	P5M	P6M	P7B	P8M	P9B	P10M	P11M	P12M	P13B	P14M	P15B	P16M
Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Si	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P	1	3	0	0	0	345	1	1	0	0	0	0	1	0	1
S	2	15	0	0	0	8878	10	12	0	10	0	0	7	0	10
Cl	1	5	0	0	0	11878	0	4	0	5	7	0	2	2	3
K	0	0	0	0	0	138	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	0	0	0	0	0	47	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ti	0	1	0	1	1	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V	0	2	0	1	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0
Cr	0	2	0	0	0	1300	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Mn	1	22	0	0	0	0	2	3	0	3	2	5	2	1	4
Fe	0	3	1	1	1	7	0	0	0	0	0	2	0	0	0
Co	1	19	0	7	5	1622	0	1	0	0	0	10	1	0	6
Ni	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0
Cu	3	12	0	0	1	515	0	2	0	3	0	0	2	0	0
Zn	6	47	0	0	0	5086	9	8	3	11	14	0	12	2	11
Sn	22	32	0	14	1	0	0	0	74	0	60	14	110	108	0
Ag	0	0	0	0	0	4643075	0	0	0	0	0	0	0	0	0
I	0	46	0	0	0	1463061	0	0	0	0	0	0	601	254	525
Pb	45	139	0	0	0	29670	45	42	16	66	47	0	56	21	24
Bi	0	0	0	0	163	203250	0	0	0	0	300	0	0	0	0

Na Tabela 13, os valores de Fator de Enriquecimento foram agrupados em quatro intervalos de valores: de 0 a 4; 5 a 10; 11 a 100; e acima de 100. Valores acima de 100 indicam um elevado enriquecimento do elemento, ou seja, são valores desproporcionais com os encontrados para a crosta terrestre e suas águas continentais. Nos resultados obtidos, foi identificada em 7 pontos (P3R, P6M, P7B, P12M, P14M, P15B, P16M) essa ausência de proporcionalidade, ou seja, valores de FE>100.

Estanho apresentou-se enriquecido nos pontos P14M e P15B. O iodo apareceu proporcionalmente maior nas amostras dos pontos P14M, P15B e P16M.

Chumbo aparece enriquecido logo após o aterro da Lamenha Pequena (BR). Entre as fontes artificiais, o maior uso do chumbo continua sendo em baterias, 50 % a 70 % do consumo total. Apesar dos problemas ambientais, a substituição desse metal por outros em baterias, ainda não é economicamente viável. Esse elemento é, portanto, um dos importantes contaminantes com origem em aterros, a partir especialmente das baterias que são destinadas a estes locais.

O ponto P7B mostrou-se enriquecido em relação ao alumínio, principalmente por P, S, Cl, K, Cr, Co, Cu, Zn, Ag, I, Pb, Bi, além de Ca e Ti em menores proporções. Esse resultado apresenta uma situação anômala não apenas em função da presença desses elementos, mas pela baixa concentração do Alumínio. A ausência e a falta de proporcionalidade entre estes elementos indica que o P7B é uma área no reservatório com situação diferente das demais.

Tabela 13 - Tabela de agrupamento do Fator de Enriquecimento por intervalos de valores

Amostra	Valores do resultado do FE			
	0-4	5-10	11-100	>100
<b>P1R</b>	Branco	branco	branco	branco
<b>P2R</b>	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, I, Bi	Zn	Sn, Pb	----
<b>P3R</b>	Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Ag, Bi	Cl	S, Mn, Co, Cu, Zn, Sn, I	Pb
<b>P4B</b>	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ag, I, Pb, Bi	----	----	----
<b>P5M</b>	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, I, Pb, Bi	Co	Sn	----
<b>P6M</b>	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Ag, I, Pb, Bi	Co	----	Bi
<b>P7B</b>	Si, V, Mn, Ni, Sn	Fé	Ca, Ti	P, S, Cl, K, Cr, Co, Cu, Zn, Ag, I, Pb, Bi
<b>P8M</b>	Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Ag, I, Bi	S, Zn	Pb	----
<b>P9B</b>	Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Ag, I, Bi	Zn	S, Pb	----
<b>P10M</b>	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, I, Bi	----	Sn, Pb	----
<b>P11M</b>	Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Ag, I, Bi	S, Cl	Zn, Pb	----
<b>P12M</b>	Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, I	Cl	Zn, Sn, Pb	Bi
<b>P13B</b>	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Ag, I, Pb, Bi	Mn, Co	Sn	----
<b>P14M</b>	Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Bi	S	Zn, Pb	Sn, I
<b>P15B</b>	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Bi	----	Pb	Sn, I,
<b>P16M</b>	Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ag, I, Pb, Bi	S, Co	Zn, Pb	I

## 5.2.2 ANÁLISE INDIVIDUAL DE PARTÍCULAS

Pela análise individual de partículas, utilizando-se uma micro-sonda de raios-X, foram detectados 15 elementos. Apenas os elementos com número atômico maior que 11 ( $Z > 11$ ) e com uma porcentagem média maior que 5% são apresentados nos resultados que estão fundamentados nos elementos que podem ser detectados por M.E.V.-E.D.X. Os resultados são interpretados em termos de tamanho das partículas selecionadas e da composição química para identificar sua origem e grupo a que pertence.

As características químicas determinadas pela técnica de análise individual de partículas permitem uma certa flexibilidade na definição de classes específicas de partículas, considerando a significância estatística dos agrupamentos observados. Anteriormente, os esquemas de classificação consideravam de 15 a 20 tipos explícitos de partículas (YIN & JOHNSON, 1984; JOHNSON, *et al.*, 1991, DEKOV, *et al.*, 1997). No entanto, mais recentemente, os resultados resumem-se a um número menor de classes de partículas que têm sido adotado para elucidar a origem do tripton e dar suporte de comparações entre sistemas com esta técnica (EFFLER & MATTHEWS, 2004; PENG, *et al.*, 2004). Além disso, o agrupamento permite comprovar dados complementares da composição elementar das águas estudadas, facilitando a relação entre a abundância dos elementos e certos minerais contidos nas amostras.

Primeiramente, as partículas encontradas no Passaúna foram divididas em duas classes: inorgânicas ou tripton inorgânico, e orgânicas.

De forma geral, o material particulado orgânico apresenta altas contribuições, de 10-15%, em rios e reservatórios de baixa turbidez, 10 mg de partículas suspensas por litro, e rapidamente diminuem para quantidades inferiores a 0.5% em reservatórios com alta turbidez,

1g de material particulado por litro (ESTEVEES, 1998). A Tabela 14 mostra a relação entre o material orgânico e o inorgânico, aqui denominado tripton inorgânico.

Tabela 14 - Relativa abundância de tripton inorgânico e material orgânico.

<b>Abundância Relativa por grupos (%)</b>		
<b>Pontos amostrados</b>	<b>Tripton</b>	<b>Orgânico</b>
<b>P1 rio</b>	100.0	0.0
<b>P2 rio</b>	85.8	14.3
<b>P3 rio</b>	90.3	9.8
<b>P4 entrada</b>	99.5	0.5
<b>P5 meio</b>	95.8	4.3
<b>P6 meio</b>	97.5	2.5
<b>P7 braço</b>	72.8	27.2
<b>P8 meio</b>	90.3	9.8
<b>P9 braço</b>	65.3	34.8
<b>P10 meio</b>	92.3	7.8
<b>P11 meio</b>	96.0	4.0
<b>P12 meio</b>	96.8	3.3
<b>P13 braço</b>	89.8	10.3
<b>P14 meio</b>	99.0	0.0
<b>P15 braço</b>	95.3	4.8
<b>P16 meio</b>	84.8	11.5

Tripton inorgânico foi o componente dominante em todos os pontos, representando de 72,8 a 100% como pode ser observado na tabela 4. A média correspondente de contribuição do particulado orgânico nos sólidos suspensos foi de zero a 34,8 por cento (em média 10%). Esses valores estão próximos à composição do material particulado suspenso reportado em estudos realizados em alguns reservatórios americanos, onde a composição média foi de 7,5% (PENG *et al.*, 2004).

Embora a fração orgânica do material sólido suspenso possa ser estimada como relativamente menor em relação a todas as outras partículas no sistema estudado, este é um

importante componente que contribui na sedimentação de matéria orgânica, formada pelo material em suspensão e pela produção de biomassa fitoplanctônica.

A contribuição de matéria orgânica foi de alguma maneira maior nos pontos P2R, a montante do reservatório e P7B e P9B, ambos próximos à margem. Particularmente alta foi a contribuição no ponto P9B (34%), apontando para possíveis contribuições de origem antrópica para o reservatório, como descarga de efluente doméstico.

No agrupamento por partículas inorgânicas similares, sete grupos descrevem a composição de partículas do material suspenso no rio e reservatório do Passaúna. A matéria orgânica encontrada nas amostras foi representada pelo oitavo grupo, chamado aqui de grupo orgânico. Os oito grupos encontram-se resumidos na Tabela 15.

Tabela 15 - Tipos de partículas agrupadas na análise individual por MEV-EDX

GRUPOS	TIPO DE PARTÍCULA	CARACTERÍSTICAS	COMPOSIÇÃO
1.	<b>SÍLICA</b>	Partículas que se originam a partir de seres vivos, como as carapaças de sílica das diatomáceas e sílica inorgânica.	Sílica
2.	<b>FERRO-ALUMINOSSILICATADOS</b>	Material produzido na terra de origem litológica	FeAlSi Caulinita
3.	<b>CARBONATO DE CÁLCIO</b>	Material mineral	CaCO <sub>3</sub>
4.	<b>FOSFATADAS</b>	Partículas fosfatadas	Apatita (PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> )
5.	<b>ÓXIDOS-HIDRÓXIDOS DE FERRO</b>	Minerais secundários produtos de intemperismo	Óxidos-hidróxidos de Ferro. Argilominerais
6.	<b>ÓXIDOS DE TITÂNIO</b>	Material produzido na terra de origem litológica	Óxidos de titânio (TiO <sub>2</sub> )
7.	<b>OXI-HIDROXI-MANGANÊS- FERRO</b>	Minerais secundários contendo ferro e manganês	Óxidos-hidróxidos de manganês e ferro.
8.	<b>ORGÂNICAS</b>	Que provém do acúmulo de seres biológicos, tanto do reino animal ou vegetal. Também rochas de natureza calcárea e combustíveis minerais.	Formadas por C-H-O-N-P

Um total de oito tipos de partículas descrevem a composição do material sólido suspenso investigado. Estes oito tipos de partículas serão resumidamente discutidos a seguir:

**1. Sílica (Si):** partículas enriquecidas com silício são caracterizadas por um pico de intensidade relativa de raios-X de Si maior do que 70% e um pico de Al de intensidade menor que 5% no total de contas.

**2. Ferro-aluminossilicatados (Fe-ALSi):** partículas enriquecidas com ferro, alumínio e silício. É caracterizada pela relativa alta intensidade de raios-X para Alumínio, Silício, Ferro e Potássio e eventualmente Cálcio e Titânio.

**3. Carbonato de cálcio (Ca):** o terceiro tipo de partícula pode ser caracterizado como um grupo de cálcio carbonatado. Partículas ricas em cálcio são caracterizadas por um máximo de intensidade relativa de Cálcio maior que 70%.

**4. Fosfatadas (P):** o grupo inclui partículas enriquecidas com fósforo e que contêm altas porcentagens de Ca, Si, P, Al e Fe, além de traços de Mn, Ti e S.

**5. Óxidos-hidróxidos de ferro (Fe):** partículas enriquecidas com ferro têm um pico de intensidade relativa de raios-X de Fe maior que 50% do total de contas e algumas vezes contêm pequenas quantidades de Si, ou Ca.

**6. Óxidos de titânio (Ti):** as partículas enriquecidas com Titânio, representam a família rutilio, ou dióxido de titânio, que ocorre naturalmente como diversos minerais ( $\text{TiO}_2$ ), e titanomagnetita.

**7. Oxi-hidroxi-Mn-Fe (Mn-Fe):** o grupo enriquecido em manganês é composto principalmente por óxidos e hidróxidos de Manganês e Ferro.

**8. Orgânicas:** estas partículas não podem ser diretamente identificadas pela técnica utilizada neste estudo porque possuem número atômico menor que 11 (Na) assim como o C, N e O. Partículas que não contêm uma quantidade significativa de elementos identificáveis, e

possuem um pico total de intensidade menor do que 1000 contas são, portanto associadas às partículas orgânicas.

Na Tabela 16, somente elementos com um número percentual médio de contas maior que 5% são mostrados.

Tabela 16 - Abundância relativa dos grupos de partículas analisados por M.E.V.-E.D.X. em percentual (%)

<b>Pontos amostrados</b>	<b>Abundância Relativa dos Grupos (%) –</b>							
	<b>Partículas enriquecidas em:</b>							
	<b>Si</b>	<b>Fe-AlSi</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn-Fe</b>	<b>Orgânica</b>
<b>P1 rio (P1R)</b>	1,0	23,0	61,8	9,0	3,3	2,0	0,0	0,0
<b>P2 rio (P2R)</b>	8,8	55,8	3,5	0,3	11,8	5,3	0,5	14,3
<b>P3 rio (P3R)</b>	10,3	61,5	3,5	0,0	9,3	5,8	0,0	9,8
<b>P4 braço (P4B)*</b>	31,8	37,5	7,0	0,0	11,5	0,8	11,0	0,5
<b>P5 meio (P5M)</b>	23,3	53,8	5,3	0,0	6,8	1,8	5,0	4,3
<b>P6 meio (P6M)</b>	34,0	48,8	1,5	0,0	8,5	2,3	2,5	2,5
<b>P7 braço (P7B)</b>	5,2	44,0	1,2	0,8	15,2	0,4	6,0	27,2
<b>P8 meio (P8M)</b>	19,3	60,3	0,0	0,0	5,0	2,5	3,3	9,8
<b>P9 braço (P9B)</b>	18,8	37,3	0,0	0,0	6,8	1,8	0,8	34,8
<b>P10 meio (P10M)</b>	35,3	41,5	1,8	1,0	8,3	3,5	1,0	7,8
<b>P11 meio (P11M)</b>	32,5	43,0	0,0	0,0	6,0	2,3	12,3	4,0
<b>P12 meio (P12M)</b>	41,0	36,0	0,3	2,5	7,0	1,3	8,8	3,3
<b>P13 braço (P13B)</b>	4,8	57,5	0,0	0,0	14,8	1,5	11,3	10,3
<b>P14 meio (P14M)</b>	57,5	31,8	2,3	0,0	4,3	1,5	1,8	0,0
<b>P15 braço (P15B)</b>	26,3	61,3	1,3	0,0	1,3	1,5	3,8	4,8
<b>P16 meio (P16M)**</b>	26,0	42,8	0,0	0,0	3,8	0,0	12,3	11,5

\* (entrada do reservatório) / \*\* (saída do reservatório)

Os dois primeiros grupos identificados foram os grupos de sílica (grupo 1) e os enriquecidos em Fe-AlSi (grupo 2). Eles somados representam 53,4%; 64,8%; e 78,3% de todas as partículas de pontos distintos: P1R, P2R e P3R do rio, P4B, P7B, P9B, P13B e P15B

dos braços do reservatório e P5M, P6M, P8M, P10M, P11M, P12M, P14M e P16M do eixo central do reservatório, respectivamente. Esses grupos demonstraram que a principal contribuição não deve ser somente da borda pela erosão, mas muito provavelmente do sedimento re-suspendido. A abundância de frústulas de diatomáceas no reservatório (ver APÊNDICE A, B, C e D) pode contribuir para o grupo de sílica. A contribuição principal destas fontes biogênicas foi confirmada pelas imagens de M.E.V-E.D.X.

O grupo de sílica tem duas principais fontes para este sistema em estudo. Primariamente, o rio por si pode sustentar fases de sílica (quartzo e opala) pela erosão da sílica presente em substrato rochoso da bacia do Passaúna, com origem fluvial. Secundariamente, a enorme quantidade de carapaças silicosas de diatomáceas neste reservatório podem ter contribuído para os resultados neste grupo. Essa fonte biogênicas de partículas foi confirmada pela detecção de uma certa quantidade de frústulas encontradas no monitoramento de imagens por M.E.V.-E.D.X., que será descrita mais adiante.

A composição química do grupo 2 (Fe- $AlSi$ ) indica que os seus principais constituintes são minerais de argila, que podem ser confirmados pela abundância deste grupo. Este tipo de partícula é de origem do solo, pela ação do intemperismo, dada a erosão do solo e a ação dos ventos.

O terceiro tipo é um grupo de partículas ricas em cálcio. A composição química deste grupo ( $CaO = 70\%$ ) implica em alta pureza e exclui qualquer outro mineral como feldspatos e argilominerais. Estes resultados sugerem que as partículas contendo cálcio são resultado de entradas no rio, com 61,8% no ponto P1R; que são reduzidos para valores para 3,5% nos pontos P2R e P3R, bem como a partir da entrada do reservatório. A origem biológica do  $CaCO_3$  é possível, não obstante nenhuma evidência foi monitorada que indicasse a presença de conchas ou esqueletos de  $CaCO_3$ . A hidroquímica do rio Passaúna sugere que as partículas de  $CaCO_3$  no material suspenso são provavelmente um resultado de precipitação autógena

(cristalização no próprio local) na coluna de água do reservatório. No entanto, uma fonte alternativa a ser considerada seriam as entradas atmosféricas das indústrias de cimento e cal da região. No entanto, o alto percentual apresentado para partículas enriquecidas com Ca no P1 do rio, pode ser associado à composição geológica na região, formada por rochas cársticas.

A composição do grupo quatro (P) sugere principalmente a apatita, com o  $[\text{PO}_4]^{3-}$  como grupo aniônico, embora esse elemento seja um importante indicador de atividade agrícola, por atividade orgânica e fertilizantes (LICHT, 2001), e efluentes domésticos, por meio de carga orgânica e detergentes fosfatados (EFFLER *et al.*, 2002). Uma marcável característica da família das apatitas é que o grupo aniônico  $[\text{PO}_4]^{3-}$  pode ser parcialmente substituído por um ânion mais fraco  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , mas em combinação com um ânion mais forte  $[\text{SO}_4]^{2-}$ . A detecção deste grupo de partículas de P é um dado significativo para discutir os limites dessas partículas e o estado de eutrofização do reservatório, uma vez que crescimento do fitoplâncton é limitado principalmente pelo fósforo. Effler *et al.* (2002) afirmam que o tripton tem quantidades significativas de fósforo a ele associado. As superfícies reativas do tripton são de interesse no reservatório do Passaúna dentro do contexto dos seus efeitos sobre o ciclo do fósforo e da produção primária. Minerais de argila são conhecidos por possuírem alta afinidade por fosfatos. A menor abundância absoluta, de 0,3% a 2,5% foi detectada em apenas quatro pontos do reservatório (P2R=0,3%; P7B= 0,8%; P10M= 1% e P12M= 2,5%). Nos demais pontos, não foi detectada a presença de partículas com fósforo.

Nove por cento de partículas enriquecidas com fósforo foram identificadas a montante da Lamenha Pequena, no P1R e reduzidas a 0,3% a jusante, no ponto P2R. O decréscimo progressivo de partículas ricas em fósforo no epilímnio do reservatório pode ser atribuído à sua afinidade com partículas de ferro, manganês ou carbonato de cálcio. Os fosfatos tendem a ser rapidamente adsorvidos por estas partículas e sedimentam, o que explica de alguma forma a redução de partículas ricas em fósforo a jusante. O efeito é ainda mais

elevado em ambientes lênticos, onde há elevada quantidade de material em suspensão como argilas, entre outros (ESTEVEES, 1998). O reservatório mostra um balanço compatível entre as proximidades das bordas (braços) e o eixo principal (meio). No entanto, se os níveis de entrada de fósforo excederem os limites, a eutrofização no reservatório pode tornar-se severa e a qualidade da água se degradar substancialmente.

As partículas ricas em ferro foram detectadas na maioria das amostras, mas a abundância foi muito mais baixa do que os seus grupos formadores. Na média, 8,1%, 9,9% e 6,2% de todas as partículas de Fe (Tabela 16) de pontos de amostragem distintos: P1R, P2R e P3R da montante do reservatório; P4B, P7B, P9B, P13B e P15B dos braços do reservatório e P5M, P6M, P8M, P10M, P11M, P12M, P14M e P16M do eixo principal respectivamente. Esses resultados significam a entrada de partículas ricas em ferro de montante e das bordas do reservatório. Muitos minerais de ferro são estáveis na água. Este grupo é provavelmente uma mistura de óxidos-hidróxidos de ferro, ferro-aluminossilicatados (tipo Fe- Montmorilonita), e óxidos de Fe-Ti.

A relativa abundância do grupo de partículas ricas em Mn-Fe foi mais representativa para o reservatório do que para o rio. A média de abundância foi de 5,8% no eixo principal (meio) e de 6,6% nas bordas (braços). A relevância desses sólidos está baseada na hipótese de que a redução da matéria orgânica pelas partículas de manganês-ferro é importante nas reações biogeoquímicas. A quantidade relativamente alta de Si e Al em ambos os grupos autógenos é reflexo da presença de aluminossilicatos que servem como núcleo de precipitação para os oxi-hidróxidos de Fe-Mn. Ferro e Manganês são ambos conhecidos pelo seu importante papel na interface óxica-anóxica dos sedimentos devido sua distinta química redox, já que as formas reduzidas são altamente solúveis, enquanto que as espécies oxidadas à oxi-hidróxidos são de baixíssima solubilidade (STUMM & MORGAN, 1996).

Uma pequena abundância de partículas ricas em titânio em praticamente todos os pontos amostrados pode ser atribuída à alta densidade específica desse tipo de partícula. Somente nos pontos P2R e P3R uma contribuição significativa de 5,3% e 5,8% foi observada. Por causa da alta densidade específica destes minerais, possuem tempo de “vida” curto no estado suspenso.

As partículas que predominaram na maioria das amostras feitas por análise individual foram as do grupo com ferro, alumínio e silício. Este tipo de partículas tem origem do próprio meio em função do solo e formações geológicas locais.

Partículas carbonatadas merecem destaque no P1R representando 61,8% da amostra, na cabeceira de drenagem. Ainda neste mesmo ponto ocorreu o maior índice de partículas biogênicas com fosfato correspondendo a 9% da amostra.

Os maiores valores de partículas orgânicas ocorreram nos pontos P7B e P9B, ambos localizados próximos à margem, evidenciando a contribuição de matéria orgânica originária de área de borda. Significativos também foram os pontos P13B, no reservatório, com 10,3 %, e no rio o P2R e P3R, com 14,3% e 9,8% de partículas orgânicas. Estes dois pontos no rio podem ser relacionados ao trabalho de Silva (2007), apontando nestes mesmos locais, um percentual de 92% e 85% das amostras de coliformes acima do enquadramento de classe II e indicando a contaminação local especialmente por esgotos domésticos, o que justifica a presença das partículas orgânicas nestes pontos.

### 5.3 OUTROS PARÂMETROS ANALISADOS

Algas diatomáceas identificadas por MEV estiveram presentes em todas as amostras analisadas. As algas do gênero *Cyclotella*, que atualmente tiveram sua nomenclatura alterada para *Discotella* foram o grupo mais representativo. Segundo Esteves (1998), algas da Ordem Centrales com frústulas elíptico-arredondadas são mais frequentes em ambientes lacustres (*Melosira* e *Cyclotella*), enquanto que as da Ordem Penalles que possuem frústula alongadas são presentes em ambientes fluviais (*Asterionella*, *Pinnularia*, *Surirella*).

No rio e reservatório do Passaúna, foram obtidos valores de clorofila-A em 15 dos 16 pontos amostrados que oscilaram entre  $7,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $20,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ , exceto pelo P16M (próximo à barragem), com  $3,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , indicando a ocorrência em todo o trecho de florações de diatomáceas. A presença intensa dessas algas pôde ser detectada por meio da análise de M.E.V.-E.D.X., conforme pode ser visto nos APÊNDICES A, B, C e D.

Dados obtidos do Rio Passaúna (IAP *apud* VEIGA, 2001) no mês de janeiro de 1994, são apresentados na Tabela 6 e mostram valores de clorofila-A entre  $1,6$  e  $17,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Segundo Coquemala (2005), as concentrações anuais de clorofila-A variaram entre outubro de 2001 a setembro de 2002, apresentando valores de mínimo e máximos entre  $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $40,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ , sendo que esse último valor ocorreu em julho de 2002 e coincidiu com um pico de *Asterionella formosa*.

Estudos no rio Columbia, o terceiro maior rio dos Estados Unidos, mostraram que ocorreu floração de diatomáceas entre os meses de abril e junho com valores de clorofila-A que variaram entre  $8,6 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $19,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  (SULLIVAN *et al.*, 2000).

Para uma melhor visualização dos resultados, foi criada uma tabela “síntese” com todos os valores das análises realizadas neste estudo (Tabela 17).

Tabela 17 – Síntese dos resultados das análises realizadas.

		P1R	P2R	P3R	P4B	P5M	P6M	P7B	P8M	P9B	P10M	P11M	P12M	P13B	P14M	P15B	P16M	
<b>COORDENADAS</b>		<b>latitude (S)</b>	25°21.025'	25°21.130'	25°25.617'	25°27.398'	25°28.320'	25°28.704'	25°29.495'	25°29.758'	25°30.327'	25°30.666'	25°31.034'	25°30.829'	25°29.824'	25°31.014'	25°31.896'	25°31.661'
		<b>longitude (W)</b>	49°20.408'	49°20.440'	49°23.303'	49°22.921'	49°23.023'	49°22.845'	49°22.852'	49°22.415'	49°21.999'	49°21.856'	49°21.894'	49°22.732'	49°23.269'	49°23.077'	49°22.618'	49°23.563'
<b>PARÂMETRO</b>		<b>UNIDADE</b>																
OD (valor médio)		mg.L <sup>-1</sup>	4,1	3,7	3,7	3,2	2,3	1,0	5,1	6,3	3,2	7,7	6,7	6,4	7,6	6,1	6,9	
Clorofila-A		µg.L <sup>-1</sup>	8,0	10,6	12,7	20,6	11,3	10,6	9,1	7,1	7,8	7,2	9,7	13,6	7,7	8,3	3,5	
Massa total partículas		mg	5,0	4,7	5,1	2,3	1,4	1,3	1,4	1,2	1,1	1,1	0,9	5,4	0,9	0,8	0,9	
Disco de Secchi		m	s/prof	s/prof	s/prof	1,0	1,8	1,8	1,7	2,4	2,5	2,4	2,8	0,6	2,5	2,4	2,4	
Tamanho médio de partículas		µm	57,0	34,2	56,1	27,6	1326,7	10,0	658,2	453,8	202,7	253,7	679,5	357,1	203,2	246,5	194,9	376,5
Temperatura ambiente		°C	31,0	30,5	27,0	36,5	34,5	37,0	33,5	37,5	38,5	37,5	34,0	34,5	32,0	29,0	29,0	29,0
Temperatura da água		°C	22,8	24,1	21,9	30,3	28,9	28,4	29,9	27,9	27,9	27,9	27,5	27,4	29,2	27,6	28,4	28,4
<b>MEV-EDX</b>	Partículas orgânicas	%	-	14,3	9,8	0,5	4,3	2,5	27,2	9,8	34,8	7,8	4,0	3,3	10,3	-	4,8	11,5
	Partículas inorgânicas	%	100,0	85,8	90,3	99,5	95,8	97,5	72,8	90,3	65,3	92,3	96,0	96,8	89,8	99,0	95,3	84,8
<b>Cromatografia Iônica</b>	F <sup>-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	-	-	-	1,8
	Cl <sup>-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	1,2	2,3	8,3	5,8	4,7	4,9	4,5	4,4	4,4	2,1	4,4	4,3	3,2	4,7	4,6	4,7
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	-	0,3	0,1	-	-	-	0,1	-	-	-	0,0	-	-	-	-	-
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	1,6	1,9	4,6	1,6	0,6	0,7	2,2	0,6	0,7	0,4	0,7	0,8	0,5	-	0,8	1,0
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0,8	0,8	1,5	2,3	2,2	2,3	2,4	2,3	2,3	1,3	2,3	2,5	1,7	2,7	2,6	2,5
	Na <sup>+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0,1	0,2	5,6	4,0	3,1	3,8	11,3	3,0	2,3	-	3,2	3,4	2,9	3,5	4,1	4,1
	K <sup>+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0,7	0,9	1,4	1,1	1,4	1,2	1,1	1,5	1,4	0,7	1,4	1,5	1,4	1,9	1,7	1,7
	Ca <sup>2+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	23,9	24,2	17,3	13,0	9,0	10,3	9,6	9,9	9,1	4,2	9,6	9,4	7,8	9,9	9,7	9,5
	Mg <sup>2+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	13,8	14,0	9,4	6,4	-	4,8	4,6	4,7	4,5	2,0	4,6	4,5	3,9	4,7	4,7	4,6
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	137,5	137,7	95,0	69,0	25,7	54,6	230,0	52,4	46,6	18,0	51,5	50,3	44,3	54,2	54,2	53,0	
<b>F.R.X.</b>	<b>Elemento</b>		<b>P1R</b>	<b>P2R</b>	<b>P3R</b>	<b>P4B</b>	<b>P5M</b>	<b>P6M</b>	<b>P7B</b>	<b>P8M</b>	<b>P9B</b>	<b>P10M</b>	<b>P11M</b>	<b>P12M</b>	<b>P13B</b>	<b>P14M</b>	<b>P15B</b>	<b>P16M</b>
	Si	µg.L <sup>-1</sup>	280,7	275,6	216,3	764,8	772,3	795,6	-	190,6	164,4	200,2	144,8	147,1	767,8	155,4	136,9	154,2
	K	µg.L <sup>-1</sup>	9,9	11,3	19,6	103,5	109,0	107,9	2,2	6,0	5,1	7,1	4,0	4,3	58,3	3,6	3,3	3,9
	Ca	µg.L <sup>-1</sup>	17,8	18,9	26,9	85,0	75,9	75,8	1,1	14,6	12,7	13,6	10,8	7,0	52,3	9,4	9,1	11,4
	Ti	µg.L <sup>-1</sup>	4,1	4,2	7,3	48,1	63,8	68,5	-	2,7	2,6	5,6	2,7	2,5	37,9	2,4	3,1	2,2
	V	µg.L <sup>-1</sup>	0,1	0,2	0,4	2,0	2,2	2,4	-	0,1	0,1	-	-	-	2,5	-	-	-
	Fe	µg.L <sup>-1</sup>	88,2	94,5	249,0	1269,0	952,5	942,5	0,3	56,2	46,2	62,6	42,6	38,2	1213,1	28,6	35,6	31,5
	Cr	µg.L <sup>-1</sup>	0,2	0,2	0,3	1,8	0,9	1,0	0,1	0,1	-	0,1	-	-	1,7	-	-	0,1
	Ni	µg.L <sup>-1</sup>	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,3	-	-	-	0,1	-	-	0,8	0,1	-	-
	Mn	µg.L <sup>-1</sup>	11,6	13,1	33,4	57,9	35,9	26,2	-	10,0	9,2	9,6	8,8	7,3	101,7	7,5	7,7	8,9
	Cu	µg.L <sup>-1</sup>	0,2	0,4	0,9	0,7	1,1	1,2	-	0,1	0,2	0,1	0,2	-	0,5	0,2	-	0,1
	Zn	µg.L <sup>-1</sup>	2,8	3,5	5,9	4,7	4,6	4,0	0,2	2,4	2,1	2,6	2,2	2,3	7,0	2,1	1,7	2,0
	As	µg.L <sup>-1</sup>	2,2	2,4	2,5	3,4	3,4	3,6	1,9	2,3	2,2	2,3	2,2	2,2	3,3	2,2	2,1	2,0
	Pb	µg.L <sup>-1</sup>	0,8	1,8	2,7	0,9	0,9	2,2	0,2	1,1	1,0	0,9	1,2	0,9	1,7	1,0	0,7	0,6
	Al	µg.L <sup>-1</sup>	132,7	136,4	95,6	676,4	721,1	751,9	0,1	86,0	75,7	110,0	70,6	68,2	713,1	65,2	75,8	66,2
	S	µg.L <sup>-1</sup>	14,1	15,4	14,8	14,4	14,6	13,6	1,4	11,9	11,0	9,6	9,8	6,6	18,8	8,5	7,6	9,2
	Cl	µg.L <sup>-1</sup>	1,0	1,2	1,5	1,4	0,7	0,5	1,0	0,6	1,1	0,6	1,1	1,2	1,8	0,7	0,8	0,8
	Bi	µg.L <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-
	Sn	µg.L <sup>-1</sup>	-	0,1	0,1	0,2	0,3	-	-	-	-	-	0,2	-	0,1	0,3	0,2	0,2
	I	µg.L <sup>-1</sup>	0,3	-	0,2	0,3	0,6	0,4	0,5	-	0,1	0,1	-	0,1	-	0,4	0,3	0,4
Ag	µg.L <sup>-1</sup>	0,3	0,1	0,2	-	0,1	0,1	0,2	0,1	-	-	0,1	0,1	0,1	-	-	-	
P	µg.L <sup>-1</sup>	5,2	6,6	7,9	27,9	9,4	6,7	0,2	4,2	4,3	3,4	3,2	2,4	11,0	3,0	2,2	3,8	
Co	µg.L <sup>-1</sup>	0,2	0,2	0,7	3,2	2,4	2,1	-	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	3,0	0,1	-	0,2	
Legenda	<b>MAIOR VALOR</b>																	
	<b>MEHOR VALOR</b>																	
	<b>DEMAIS VALORES</b>																	

#### 5.4 GESTÃO AMBIENTAL DE RECURSOS HÍDRICOS

A complexidade dos diversos assuntos que estão envolvidos na gestão de recursos hídricos, englobando temas na esfera ambiental, econômica e social, fez nascer uma demanda para a geração de um sistema de gerenciamento forte e bem estruturado. Muitos são os desafios na administração dos conflitos relacionados à água. O Brasil possui uma abundância em recursos hídricos, nem sempre correspondente a uma disponibilidade hídrica, uma vez que a água está distribuída de forma desigual nas várias regiões do País, e, quando está localizada próxima aos centros urbanos, sofre impactos na qualidade, encarecendo e até mesmo inviabilizando seu consumo.

A gestão de recursos hídricos apóia-se na elaboração de leis e normas; nas ações dos órgãos executivos, em nível nacional a ANA e estadual a SUDERHSA; e na fiscalização com conseqüente punição de infratores.

Desde 1934, data da primeira lei nacional de recursos hídricos, que ficou conhecida como “Lei das Águas”, muito se avançou no País e no estado do Paraná em recursos hídricos, com a criação de órgãos públicos para atuação nessa área, a transformação da água em bem de domínio público, a utilização da bacia hidrográfica como unidade de planejamento e a gestão descentralizada por intermédio das agências e comitês de bacia.

A lei que institui a política estadual de recursos hídricos no estado do Paraná (Lei 12.726/99), baseada na Lei Nacional 9.433/97, traz os fundamentos, objetivos, diretrizes gerais de ação e instrumentos para a implementação do sistema de gerenciamento. Entre os instrumentos da Política Estadual de Recursos Hídricos estão o Plano Estadual de Recursos Hídricos; o Plano de Bacia Hidrográfica; o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água; a outorga dos direitos de uso de recursos hídricos; a

cobrança pelo direito de uso de recursos hídricos; e o Sistema Estadual de Informações sobre Recursos Hídricos.

A sub-bacia do Passaúna pertence à bacia hidrográfica do Alto Iguaçu e é gerenciada pela Agência de Bacias do Alto Iguaçu e afluentes do Alto Ribeira. O Comitê de Bacias Hidrográficas do Alto Iguaçu e afluentes do Alto Ribeira é um órgão colegiado com atribuições normativas, deliberativas e consultivas. É formado por representantes de instituições públicas, dos municípios, de usuários de recursos hídricos e por representantes da sociedade civil. Estratégias e cenários estão sendo desenvolvidos, com o do Plano de Bacia, que apontarão para as prioridades e a vocação da bacia hidrográfica. O diagnóstico é sustentado por dados existentes sobre a bacia hidrográfica, considerando sempre os dois aspectos da água: quantidade e qualidade.

No aspecto qualidade, os dados são obtidos por da rede de monitoramento, que no estado do Paraná compreende cerca de 190 estações entre rios e reservatórios, e indicam que a qualidade de água dos rios da Região Metropolitana de Curitiba vem sofrendo pioras com os efeitos da urbanização. Dentro desse contexto, a prioridade de ações volta-se para os mananciais de abastecimento, que apresentam condições de recuperação da qualidade de água, especialmente as bacias do Passaúna, Irai e Verde (IAP, 2005).

Ações prioritárias serão definidas a partir de uma série de dados que irão prover subsídios para formação de cenários e tomada de decisões. Esses dados têm origem no monitoramento realizado e na outorga de uso da água. Dessa forma, pretende-se estabelecer uma gestão dos recursos hídricos eficaz, bem como legalmente e administrativamente estruturada.

Essa gestão eficaz das águas, contudo, ainda carece de um melhor monitoramento da qualidade de água. Os dados coletados usualmente para a qualidade não representam uma avaliação espacial mais pormenorizada, com grandes distanciamentos entre as estações de

monitoramento, incluindo algumas já desativadas. Por outro lado, os dados coletados ao longo do tempo apresentam indiscutível valor na avaliação dos impactos ambientais, formando as séries históricas. No entanto, mesmo tais dados apresentam variações irregulares, em função dos diferentes períodos de chuvas e estiagens, alterações de vazão e processos de diluição e concentração, e nem sempre são consistidos, necessitando estudos mais detalhados e complexos para serem efetivamente transformados em informações proveitosas à uma tomada de decisão.

Na interminável busca por maiores conhecimentos, profissionais de recursos hídricos têm enriquecido seus conhecimentos com novas metodologias em modelagem e análise. As técnicas utilizadas nesse trabalho, assim como as informações aqui levantadas sobre o rio e reservatório do Passaúna são complementares a outros trabalhos e relevantes ao gerenciamento deste manancial de abastecimento. Além disso, os métodos apresentados podem ser importantes ferramentas na aquisição de dados e junto ao monitoramento já existente ajudarão na realização do diagnóstico de áreas específicas ou seções de controle, no instante em que houver necessidade de informação mais específica sobre a dinâmica de partículas na água e sua influência na qualidade. Tais dados, assim como o uso da metodologia aplicada, poderão ser enriquecedores às informações obtidas pelos métodos usuais, podendo ser utilizados pela Agência de Bacia e pelo Comitê do Alto Iguaçu e afluentes do Alto Ribeira na tomada de decisões.

## 6. CONCLUSÕES

As informações geradas neste estudo sobre macro-constituintes iônicos e material particulado suspenso no rio e reservatório do Passaúna permitiram uma caracterização espacial dos elementos encontrados nessa bacia hidrográfica e de suas concentrações à época do estudo. Essas informações permitiram avaliar distintos parâmetros que podem ser indicativos da qualidade de água do reservatório do rio Passaúna.

Por meio da análise dos macro-constituintes iônicos, o diagrama de Durov apontou para um enriquecimento relativo da concentração de sódio ao longo do rio e reservatório, em relação à diminuição da concentração de cálcio e magnésio. Isto ocorre em função da influência antrópica da zona urbana, mudando as características da água no reservatório. Ainda, o diagrama aponta para a diminuição da concentração total de material dissolvido, provável consequência do efeito de diluição.

A hipótese inicial de contaminação das águas do rio advindas do aterro da Lamenha Pequena, não foi confirmada pelas análises dos íons. Pelos resultados o atual aterro tem muita pouca influência sobre os macro-constituintes iônicos, o que ficou caracterizado pela proximidade dos pontos P1R (montante do aterro) e P2R (jusante do aterro) no diagrama de Durov.

A maioria das partículas das amostras (tripton) tiveram sua distribuição média no intervalo de 10 $\mu$ m a 1.326  $\mu$ m. A média do tamanho das partículas foi menor para o rio comparado aos tamanhos maiores das partículas do reservatório, com exceção apenas de dois pontos P4B (na entrada do reservatório) e P6M (meio do reservatório).

O fator de enriquecimento dos elementos presentes nas amostras em relação ao alumínio destacou as proporcionalidades dos elementos no sistema estudado e salientou a problemática do P7B, um braço do reservatório próximo à margem, que não se ressaltava apenas pela concentração total dos elementos na análise de E.D.F.R.X.

Os dados indicaram que o reservatório possui alguns pontos mais impactados do que outros, principalmente na área inicial (ou entrada) do reservatório, em função da maior concentração da maioria dos elementos analisados, incluindo potássio, cálcio e fósforo, assim como no. P13B (próximo à margem), com maiores concentrações em manganês, zinco, enxofre e fósforo. Outra situação ocorreu no P7B, também próximo a margem, mas ao contrário dos demais pontos com concentrações muito abaixo do esperado, indicando uma possível sedimentação dos elementos, sem causa aparente, necessitando maiores análise principalmente com relação ao sedimento. Uma possibilidade a ser investigada neste ponto seria a presença de macrófitas aquáticas submersas absorvendo os componentes do epilímnio.

Com relação à análise individual de partículas suspensas pode-se afirmar que amplas variações nos tipos de partículas individuais foram encontradas entre os 16 pontos de amostragem.

O aluminossilicato ferroso foi majoritariamente o tipo de partícula dominante em 13 dos 16 pontos estudados. Partículas enriquecidas em silício predominaram em dois pontos (P12M e P14M) em relação às ferro-aluminossilicatadas, enquanto que as partículas ricas em cálcio foram o componente principal a montante no rio Passaúna (P1R).

Significativas contribuições de material orgânico foram identificadas no curso do rio (P2R e P3R) e principalmente nas bordas do reservatório (P7B e P9B) indicando possíveis contaminações antropogênicas, especialmente com contribuições de efluentes domésticos.

Pela comparação dos resultados aqui levantados com outros estudos realizados no próprio reservatório e no mundo, pode-se concluir que o uso do solo está intimamente associado à qualidade de água e podem contribuir para a eutrofização do ambiente, a partir da entrada dos mais diversos tipos de matéria alóctone.

O conjunto de métodos utilizados neste estudo (M.E.V.-E.D.X., E.D.F.R.X. e C.I.) mostrou-se bastante sensível para avaliar as diversas entradas de material particulado nas águas, bem como a presença de íons.

Os resultados apontam que apesar das concentrações elementares não serem tão elevadas, a manutenção da qualidade de água do rio e reservatório, sobretudo em locais com maiores concentrações de elementos e presença de matéria orgânica, demandam ações de gestão imediatas. Ações prioritárias podem ser avaliadas por meio de monitoramento, especialmente nos locais relatados neste estudo como os mais problemáticos no rio P2R e P3R e reservatório P4B, P5M, P6M, P7B, e P13B.

Os pontos P2R e P3R, além de P7B P9B e P13B, indicam principalmente a necessidade da adoção de medidas de saneamento, com redução do aporte de matéria orgânica.

O objetivo, portanto, de apresentar os métodos aqui utilizados, para que contribuam no gerenciamento do reservatório, foram aqui apresentados, permitindo uma visão mais aprofundada da dinâmica dos elementos no curso d'água e apontar para possíveis áreas de intervenções.

## 7. RECOMENDAÇÕES

O trabalho aqui apresentado não teve a pretensão de apresentar um diagnóstico completo da bacia hidrográfica do Passaúna, mas sim de ser mais um estudo complementar a tantos outros desta bacia, onde a inovação das técnicas analíticas utilizadas pudessem ser associadas à prática da gestão.

Algumas recomendações são necessárias com relação ao que o trabalho não pode abordar em relação ao tempo e recursos disponíveis. Entre elas, a criação de uma série de dados históricos, utilizando para isso o monitoramento nas áreas indicadas nesse estudo e a utilização da metodologia aplicada.

Também é relevante que se adotem estudos do sedimento do reservatório, que em muito pode contribuir para a análise da dinâmica dos nutrientes, e incremento do material na coluna d'água pela ressuspensão de partículas.

O controle da entrada de materiais faz-se necessário, pois os reservatórios funcionam como verdadeiras bacias de acumulação que ao longo do tempo podem tornar-se bastante problemáticas com o excesso de nutrientes, que pode provocar florações de algas e infestações de macrófitas aquáticas. Para esse controle, são indispensáveis medidas de fiscalização na bacia, evitando a instalação de atividades impactantes nas áreas de mananciais e controle do uso do solo.

O controle da erosão pode ser uma ação apropriada para aumentar a transparência em reservatórios. Entretanto, a relação entre entradas externas de tripton, ressuspensão de sedimentos e a quantidade de material particulado na coluna de água, assim como as interações entre o tripton inorgânico e o aumento do fitoplâncton, ou seja, a disponibilidade de nutrientes e o caminho óptico da luz no reservatório, precisam ser melhor estudados e monitorados.

Como vem ocorrendo um adensamento urbano em Curitiba e RMC, medidas de saneamento são essenciais, como instalação e ampliação de rede coletoras de esgoto e tratamento de efluentes industriais e domésticos, bem como a fiscalização dos ligamentos na rede.

Além disso, as áreas de manancial necessitam intensificar a implantação e manutenção da mata ciliar para ajudar a conter a erosão do solo e intenso aporte de material aos corpos d'água.

Finalmente, o envolvimento da comunidade em ações de conservação e a conscientização da importância do reservatório, para a população que é abastecida, pode ser intensificada por meio da educação ambiental.

**REFERÊNCIAS:**

ANDREOLI, C. V.; CARNEIRO, C.; PEGORINI, E.S. Distribuição e avaliação temporal dos cátions K, Ca, Mg e Na em água e sedimento no lago Irai, Pinhais/PR, Brasil. **In:** Seminário do Projeto Interdisciplinar sobre eutrofização de águas de abastecimento público na bacia do Altíssimo Iguaçu. Curitiba, 2003.

ANDREOLI, C.V., DALARMI, O; LARA, A.I.; ANDREOLI, F.N. Limites ao desenvolvimento de Curitiba, imposto pela escassez de água. **In:** SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 9., 2000, Porto Seguro. Anais..., Porto Seguro: abr. 2000. p. 185-195.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BECKER, R. D. **Distribuição dos sedimentos cenozóicos na Região Metropolitana de Curitiba e sua relação com a estrutura geológica e morfológica regional**. Porto Alegre: UFRGS, 1982.

BERNER, R.A., LASAGA, A.C., GARRELS, R.M. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effects on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. USA(Yale): **American Journal of Science** 283, 641-683. 1983.

BICUDO, C.E. de M.; MENEZES, M. (Org.). **Gêneros de algas de águas continentais do Brasil**: chave para identificação e descrições. São Carlos: RiMa, 2005.

BIGARELLA, J. J. Estudos preliminares na Série Açungui II – rochas calcárias. **Arquivos de Biol. Tecnol.**, Curitiba, 1948.

BIGARELLA, J. J. SALAMUNI, J.R. Caracteres textuais dos sedimentos da Bacia de Curitiba. **Boletim da UFPR**. Geologia. Curitiba, n. 7 p. 1-164, 1962.

BOLLMAN, H. A.; CARNEIRO, C.; ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E. S. Qualidade da água e dinâmica de nutrientes. **In:** Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Curitiba: SANEPAR, Finep. 2005. p.215-270.

BRASIL. Ministério do meio ambiente - Agência nacional de águas. **Cadernos de Recursos Hídricos**: panorama do enquadramento dos corpos d'água. Brasília, 2005. Disponível em: <[www.ana.gov.br/pnrh\\_novo](http://www.ana.gov.br/pnrh_novo)>. Acesso em: 06 set. 2006.

CARNEIRO, C.; PEGORINI, E. S.; ANDREOLI, C. V. Introdução. In: ANDREOLI, C. V.; CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados**. Curitiba: SANEPAR, Finep. 2005. p.27-44.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Classificação dos corpos de água. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

CONTE, M. de L.; LEOPOLDO, P. R. Transporte de sólidos em suspensão na bacia experimental do rio Pardo – região de Botucatu/SP. **Energia na agricultura**, v. 14, n.1, p. 1-11, 1999.

COQUEMALA, V. **Variação anual do fitoplâncton no reservatório Passaúna, Paraná**. Curitiba: Dissertação UFPR, 2005.

DANELON, O. M.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Ocorrência natural e antropogênica de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  na bacia do rio Quilombo – (Cubatão – SP). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 21, n. 1, p. 96-101, mar. 1991.

DEKOV, V.M.; KOMY, Z.; ARAÚJO, F.; VAN PUT, A.; VAN GRIEKEN, R. Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (Aswan-Sohag traverse). **The Science of the Total Environmental**, n. 201, p. 195-210, 1997.

DOWBOR, L.; TAGNIN, R.A. **Administrando a água como se fosse importante: gestão ambiental e sustentabilidade**. São Paulo: SENAC, 2005.

EFFLER, S. W.; MATTHEWS, D. A. Sediment resuspension and drawdown in a water supply reservoir. **Journal of the American water resources association - JAWRA**, p. 251-264. Feb. 2004.

EITZER, B. D.; HITES, R. A. Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. **Environ. Sci. Technol.** Indiana (USA), v. 23, n. 11, p. 1396-1401. 1989.

ELEJOR – Centrais Elétricas do Rio Jordão. **Programa de Caracterização e Monitoramento da Qualidade de água dos Reservatórios das UHEs Santa Clara e Fundão**. Coordenação: Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt FUPEF - Fundação Paranaense de Estudos Florestais. Curitiba, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Levantamentos de reconhecimento dos solos do estado do Paraná**. Londrina, 1984. 413 p.

ESPÍNDOLA, E.L.G.; BRIGANTE, J. Avaliação das modificações na qualidade da água do rio Mogi-Guaçu: uma análise temporal. **In:** Limnologia fluvial: um estudo do rio Mogi-Guaçu. São Carlos: Rima: 2003.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos da limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FERNANDES, L. F.; WOSIACK, A. C.; PACHECO, C. V., DOMINGUES, L.; LAGOS, P. D. Cianobactérias e cianotoxinas. **In:** Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Curitiba: SANEPAR, Finep. 2005. p.215-270.

GUERRA, A. T.; GUERRA, A. J. T. **Novo dicionário geológico-geomorfológico**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1997. 652 p.

HADDAD, P. R.; JACKSON, P. E. Ion chromatography: principles and applications. **Journal of Chromatography Library Series**, Amsterdam, n. 46. 1990.

HOORNAERT, S.; GODOI, R. H. M.; VAN GRIEKEN, R. Elemental and single particle aerosol characterisation at background station in Kazakhstan. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Netherlands, p. 1-15. 2004.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Monitoramento da qualidade das águas dos rios da região metropolitana de Curitiba, no período de 1992 a 2005**. Curitiba: 2005. 75 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades - Dados estatísticos 2005**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>>. Acesso em: 26 mar. 2006.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **A guide to IUPAC nomenclature of inorganic compounds recommendations**, 1993. Disponível em: <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature>. Acesso em: 08 abr. 2007.

ISLAM, Md.R., LAHERMO, P., SALMINEN, R., ROJSTACZER, S., PEURANIEMI, V. Lake and reservoir water quality affected by metals leaching from tropical soils, Bangladesh. **Environmental Geology**. USA, v. 39, p. 1083- 1089, Sep. 2000.

JAFELICCI Jr., M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **In:** Química Nova na Escola. n. 9, p. 10-14, mai. 1999.

JAMBERS, W.; DEKOV, V.; VAN GRIEKEN, R. Single particle characterisation of inorganic and organic North Sea suspension. **Marine Chemistry**, n. 67, p. 17-32, May. 1999.

JOHNSON, D. L.; JIAO, J.; DOS SANTOS, S. G. Individual particle analysis. **Environ. Sci. Technol.**, n. 25, p. 736. 1991.

KELLNER, R.; MERMET, J.M.; OTTO, M.; VALCÁRCEL, M.; WIDMER, H.M. **Analytical chemistry: a modern approach to analytical science**. 2 ed. Weimheim (Germany): Wiley - VHC Verlag GMBH & Co. KGAA, 2004.

KRUAWAL, K.; SACHER, F.; WERNER, A. ; MÜLLER, J.; KNEPPER, T. P. Chemical water quality in Thailand and its impacts on the drinking water production in Thailand. **The Science of the Total Environment**, n. 340, p. 57-70, 2005.

KUIVINEN, D. E. **Comparing corrosion rates of steel corrosion inhibitors**. Cleveland (USA): National Aeronautics and Space Administration – NASA; Lewis Research Center, 1975.

LICHT, O.A.B. **A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil**. Curitiba (PR): UFPR, 2001.

MAACK, R. **Geografia física do estado do Paraná**. 2 ed. Rio de Janeiro: J. Olympio; Curitiba: Secretaria da Cultura e do Esporte do Governo do Estado do Paraná, 1981. 450 p.

MACDONALD, N.W.; WITTER, J. A. **Ion leaching in forest ecosystems along a Great Lakes air pollution gradient**. **Journal of Environmental Quality**, USA, v. 21, n.4, p. 614-623. Oct. 1992.

MASSALSKI, A.; LEPPARD, G. G. Survey of some Canadian Lakes for the presence of ultrastructurally discrete particles in the colloidal size range. **Journal of the fisheries research board of Canada**, v. 36, n. 8, p. 906-921. Aug. 1979.

MINERAIS DO PARANÁ S.A. **Atlas geoquímico do estado do Paraná**. Curitiba: MINEROPAR, 2001. 80 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Secretaria de Recursos Hídricos. **Plano Nacional de Recursos Hídricos: síntese executiva**. Brasília, 2006.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Secretaria de Recursos Hídricos. **Política Nacional de Recursos Hídricos**: lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997. Brasília, 1997.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Secretaria de Recursos Hídricos. **Recursos Hídricos**: conjunto de normas legais. 3 ed. Brasília, 2004.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**, 1999. Disponível em: <[http://web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723 /EDXRF\\_TXRF.doc](http://web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723 /EDXRF_TXRF.doc)>. Acesso em: 31 jul. 2006.

NGUYEN, H. L.; LEEMAKERS, M.; KURUNCZY, S.; BOZO, L.; BAEYENS, W. Mercury distribution and speciation in Lake Balaton, Hungary. **Science of the total environment**, n. 340, p. 231-246. 2005.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Tradução: Christopher J. Tribe. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1988.

OKUNO, E.; CALDAS, I. L.; CHOW, C. **Física para ciências Biológicas e Biomédicas**. São Paulo: Harbra Ltda., 1986.

OLIVEIRA, P. S. **Introdução à economia**. São Paulo: Ática, 1993. 207 p.

OSÁN, J.; ALFÖLDY, B.; KURUNCZI, S.; TÖRÖK, S.; BOZÓ, L.; WOROBIEC, A.; INJUK, J. VAN GRIEKEN, R. Characterization of atmospheric aerosol particles over Lake Balaton, Hungary, using X-ray emission methods. **Quarterly journal of the Hungarian meteorological service**, v. 105, n. 3, p. 145-156. Jul-Sep. 2001.

PARANÁ (Estado). Decreto nº. 458, de 05 de junho de 1991. **Diário Oficial** n. 3526 de 05 de junho de 1991. Disponível em: <<http://celepar7cta.pr.gov.br/SEEG/sumulas.nsf/fcc19094358873db03256efc00601833/89afc000e06f5fe903256e99006528c4?OpenDocument>>. Acesso em: abr. 2006.

PARANÁ (Estado). **Legislação Paranaense de Recursos Hídricos**: Lei estadual nº 12.726/00 e decretos que estruturam a gestão de recursos hídricos no Estado do Paraná. 1ed. São Paulo: Astúrias, 2002.

PARANÁ (Estado). Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Plano de despoluição hídrica da Bacia do Alto Iguaçu**: Síntese. v. 1. Curitiba, 2000.

PARANÁ (Estado). Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Plano diretor de drenagem para a Bacia do Rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba**: Relatório Final. v. 4. Curitiba, 2002.

PATACA, L. C. M., BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determination of arsenic in contaminated waters using energy dispersive X-ray fluorescence. **Quím. Nova**. [online]. July/Aug. 2005, vol.28, n.4, p.579-582. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422005000400004&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000400004&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 31 jul. 2006.

PEGORINI, E. S.; CARNEIRO, C.; ANDREOLI, C. V. Mananciais de abastecimento público. In: ANDREOLI, C. V.; CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados**. Curitiba: SANEPAR, Finep. 2005. p.27-44.

PEGORINI, E. S.; CARNEIRO, C.; ANDREOLI, C. V. Mananciais de abastecimento público. In: ANDREOLI, C. V.; CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados**. Curitiba: SANEPAR, Finep. 2005. p.27-44.

PENG, F.; JOHNSON, D. L.; EFFLER, S. W. Characterization of inorganic particles in selected reservoirs and tributaries of the New York City water supply. **Journal of the American water resources association** – JAWRA, n. 02048, p. 663-676, Jun. 2004.

PENG, F.; EFFLER, S. W. Inorganic tripton in the Finger Lakes of New York: importance to optical characteristics. **Hydrobiologia**, n. 543, p. 259-277. 2005.

PORTO, M.F. **Sistemas de Gestão da Qualidade da Água**. São Paulo: USP, 2002.

RAMÍREZ, J. J.; BICUDO, C. E. M. Diurnal and spatial (vertical) dynamics of nutrients (N, P, Si) in four sampling days (Summer, fall, winter, and spring) in a tropical shallow reservoir and their relationships with the phytoplankton community. **Braz. J. Biol.**, vol.65, n. 1, p.141-157. Feb. 2005.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1996.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. de A. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

RICKLEFS, R. E. **A economia da natureza**. 5ed. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 2001. p.26, 503 p.

RIETZLER, A. C.; FONSECA, A. L.; LOPES, G. P. Heavy metals in tributaries of Pampulha reservoir, Minas Gerais. **Braz. J. Biol.**, v.61, n. 3, p.363-370. Aug. 2001.

RIVERA, E. A. C. **Modelo sistêmico para compreender o processo de eutrofização em um reservatório de água.** Campinas (SP): Unicamp, 2003.

ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E.C.; BITTENCOURT, A.V.L.; GIUSTI, D. Informações preliminares sobre a hidrogeologia e a hidroquímica do aquífero cárstico na área de Botiatuva, Município de Almirante Tamandaré – PR. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 47, p. 51-56, 1999.

SALAMUNI, E.; SALAMUNI, R.; EBERT, H. D. Contribuição à geologia da Bacia Sedimentar de Curitiba. **Bol. Paranaense de Geoc.**, n. 47, p. 123-142.

SAUNITTI, R. M. **Estudo do assoreamento do reservatório da barragem do rio Passaúna – Curitiba – PR.** Curitiba: Dissertação UFPR, 2003.

SIGA Jr., O. **Domínios tectônicos do sudeste do Paraná e nordeste de Santa Catarina – geocronologia e evolução crustal.** São Paulo: USP, 1995.

SILVA, T. F. B. X. **Estudo da qualidade microbiológica da água do rio Passaúna, Curitiba, por meio de isolamento e análise de resistência de *Escherichia coli* a antibióticos.** Curitiba (PR): UnicenP, 2007.

SIQUEIRA, J. E. **Relatório de participação na conferência sobre água potável.** Bonn; FNU/CUT, dezembro de 2003. Disponível em: <<http://www.fnucut.org.br/artigos.htm>>. Acesso em: 11 mai. 2007.

SMALL, H.; STEVENS, T. S.; BAUMAN, W. C. Ion Chromatography. **Anal. Chena.**, n. 47, p. 1801. 1975.

STOERMER, E. F.; SMOL, J. P. **The diatoms:** applications for the environmental and earth sciences. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 1999.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry:** chemical equilibria and rates in natural water. 3 ed. New York (USA): John Wiley & Sons, 1996. 1022 p.

SULLIVAN, B. E.; PRAHL, F. G.; SMALL, L. F. COVERT, P. A. Seasonality of phytoplankton production in the Columbia River: a natural or anthropogenic pattern ? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 7 p. 1125-1139. 2001

THOMAZ, S. M.; BINI, L. M. A expansão das macrófitas aquáticas e implicações para o manejo de reservatórios: um estudo na represa Itaipu. **In:** HENRY, R. (Ed.) Ecologia de reservatórios: estrutura, função e aspectos sociais. Botucatu: FUNDIBIO, 1999. p. 597-626.

TUNDISI, J. G. Ciclo hidrológico e gerenciamento integrado. **Cienc. Cult.**, v.55, n.4, p.31-33. out./dez. 2003, ISSN 0009-6725.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Desenho esquemático da coluna de um microscópio eletrônico de varredura**. Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em: 21 mai. 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. **Princípio do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura**. Disponível em: <[http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_index.htm](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm)>. Acesso em: 21 mai. 2006.

VAN ESPEN, P.; JANSSENS, K. Spectrum evaluation. In: VAN GRIEKEN, R.; MARKOWICZ, A. **Handbook of X-ray Spectrometry, Methods and Techniques**. New York, 1993. p. 181-193.

VAN MALDEREN, H.; ROJAS, C.; VAN GRIEKEN, R. Characterization of individual giant aerosol particles above the North Sea. **Environ. Sci. Technol.**, n. 26, p. 750-756. 1992.

VEIGA, B. V. **Modelagem computacional do processo de eutrofização e aplicação de um modelo de balanço de nutrientes a reservatórios da região metropolitana de Curitiba**. Curitiba: UFPR, 2001.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG; 1996.

WEISS, J. **Handbook of ion chromatography**. Sunnyvale: E.L. Johnson Dionex Corporation, 1986.

WETZEL, R. G.; **Limnologia**. Tradução e prefácio de Maria José Boavida. 2 ed. Lisboa (PORT.): Fundação Calouste Gulbenkian, 1993.

YAMAMOTO, C. R. G.. **Impacto na melhoria da qualidade da água considerando sistematização de várzeas: estudo de caso na bacia do Alto Iguaçu**. Curitiba: Monografia UFPR, 2005.

YIN, C.; JOHNSON, D. L. An individual particle analysis and budget study of Onondaga Lake sediments. **Limnology and Oceanography**, n. 29, p. 1193-1201. 1984.

ZIMBRES, E. **Meio Ambiente Pro Br**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.meioambiente.pro.br/agua/guia/quimica.htm>>. Acesso em: 31 mar. 2007.

## GLOSSÁRIO

**Aeróbia:** forma de vida que só pode viver e crescer em presença do oxigênio, especialmente bactérias ou microrganismos similar que requer oxigênio atmosférico.

**Alóctone:** que não é originário de um determinado local; externo a ele.

**Anaeróbica:** que não requer oxigênio atmosférico ou molecular.

**Autóctone:** aquele que é natural ou originado no próprio local ou numa região.

**Autodepurar:** fenômeno de restabelecimento do equilíbrio no meio aquática, por mecanismos essencialmente naturais, após as alterações induzidas pelos despejos afluentes.

**Bentos:** comunidade formada principalmente por invertebrados (oligoquetas, crustáceos, moluscos...) que vivem na região profunda de ecossistemas aquáticos.

**Calcita:** carbonato de cálcio cristalizado no sistema romboédrico. Depois do quartzo é o mineral mais comum na superfície do globo.

**Ecótone:** (ou ecotono) área de transição entre dois ou mais habitats ou ecossistemas distintos que pode ter características de ambos ou próprias.

**Eluente:** em cromatografia, o eluente é a fase móvel, que irá deslocar os componentes até a saída da coluna, onde eles são coletados separadamente para serem identificados e quantificados.

**Intemperismo:** Conjunto de processos mecânicos, químicos e biológicos que ocasionam a desintegração e decomposição das rochas.

**Lêntico:** Ambiente aquático em que a massa de água é parada, como em lagos ou tanques. Designa também os seres vivos de águas paradas.

**Lótico:** Corpos de água com movimento (ríos, riachos, etc.).

**Metapelito:** rocha metamórfica cuja rocha original foi uma detrítica cujos componentes principais são da fração argilosa e do silte e que se originam pela litificação de lamias. Os principais pelitos são os folhelhos, bem estratificados, e os argilitos, com pouca ou nenhuma estratificação.

**Minerais primários:** São minerais que foram formados em rochas no interior da crosta terrestre sob altas pressões e temperaturas. Minerais primários são geralmente instáveis nas condições reinantes na superfície da Terra. Mais cedo ou mais tarde, eles acabam sendo decompostos podendo liberar nutrientes para as plantas. Minerais formados na superfície terrestre em solos, lagos ou oceanos são chamados de minerais secundários.

**Montmorilonita:** pertence ao grupo dos minerais de argila, exigindo para sua formação um ambiente alcalino com a presença de Ca Mg Fe-trivalente, sendo típico de climas secos.

**Nécton:** comunidade presente especialmente na região limnética de ecossistemas aquáticos que possui movimentos próprios.

**Nicho ecológico:** localização e função que um organismo ocupa num ecossistema.

**Organoléptico:** propriedade de um corpo ou substância que impressiona um ou mais sentidos, como paladar, olfato...

**Plâncton:** comunidade constituída especialmente por bactérias, algas e invertebrados que se caracterizam por não possuir capacidade natatória suficiente para romper forças físicas do meio.

**Polarização:** transformação de uma radiação luminosa de tal natureza que esta, depois de refletida ou refratada, deixa de apresentar propriedades idênticas em todas as direções em torno da sua direção de propagação.

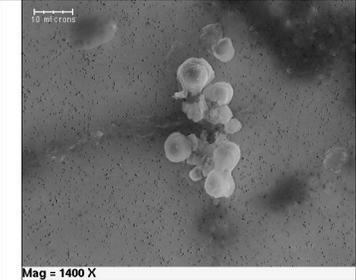
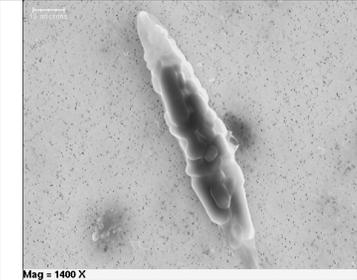
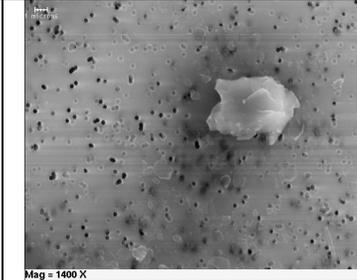
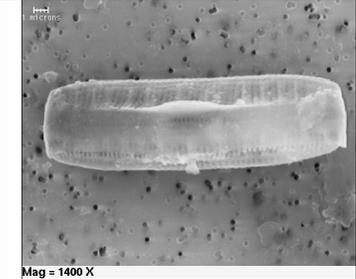
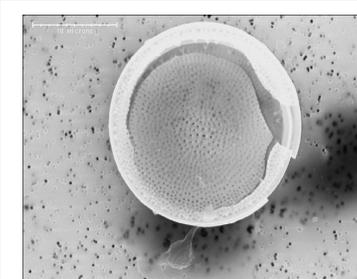
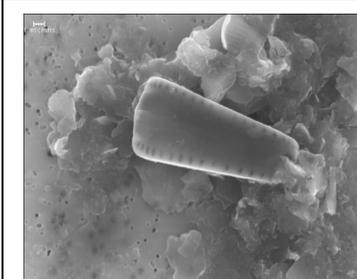
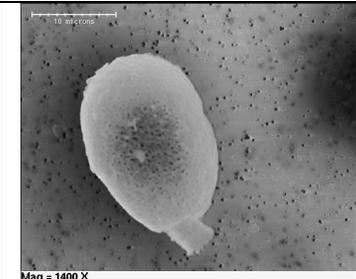
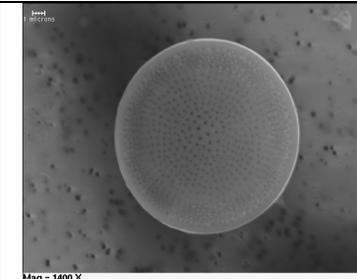
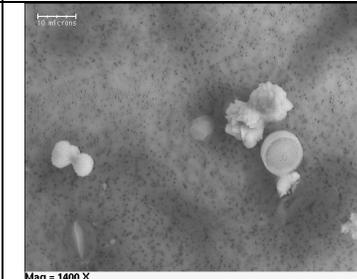
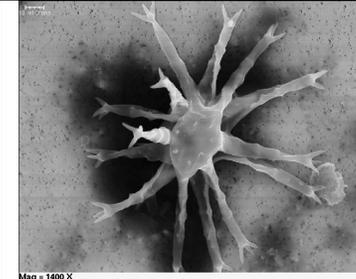
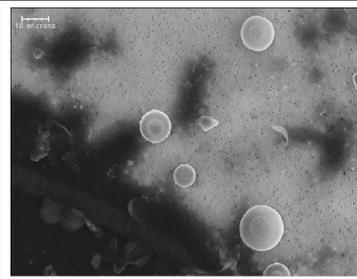
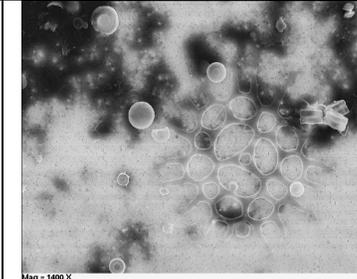
**Rocha gnáissica:** rocha cristalofílica com os mesmos elementos do granito – quartzo, feldspatos e mica – porém, orientados. Dividem-se em dois grupos: paragneisse e ortogneisse.

**Rochas graníticas:** rocha eruptiva composta de três minerais essenciais: quartzo, feldspato alcalino e mica. Textura geralmente granular na qual parecem elementos passíveis de serem apreciados a olho nu.

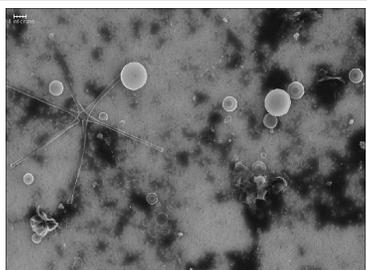
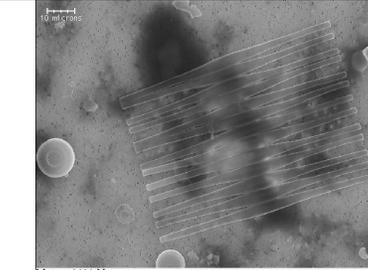
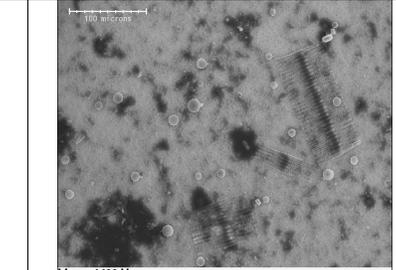
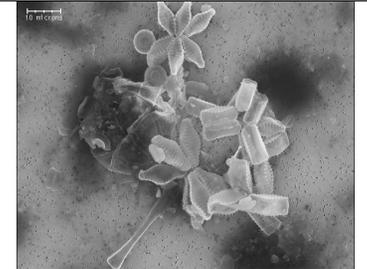
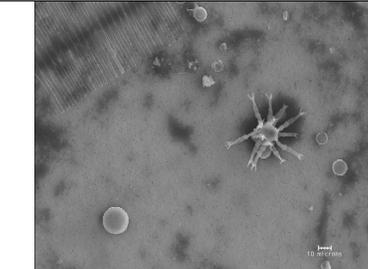
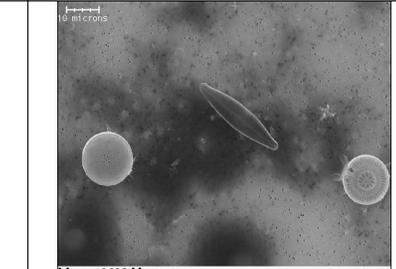
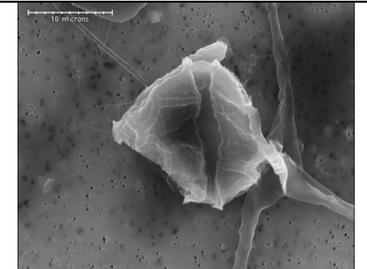
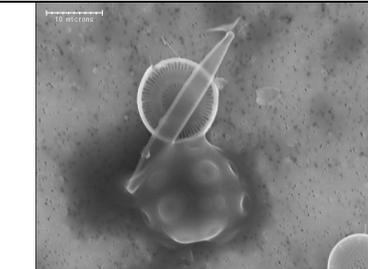
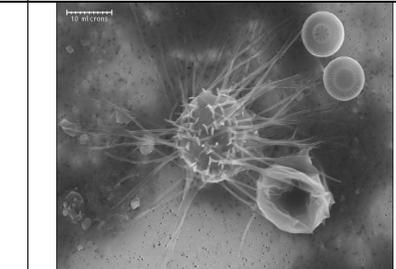
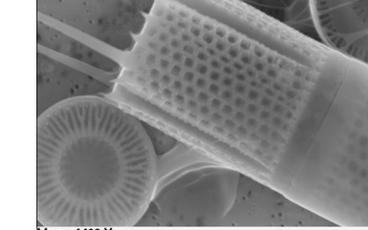
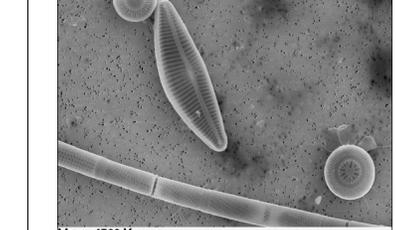
**Rochas migmatíticas:** são rochas que se formam através do metamorfismo regional ocorrido em maciços graníticos, originando uma rocha gnássóide mista, constituída de material magmático e sedimentar.

**Tripton:** termo que designa toda matéria não viva em suspensão.

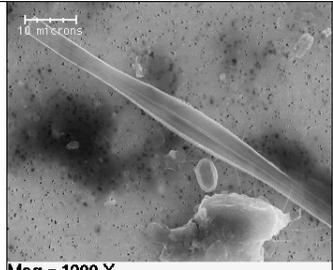
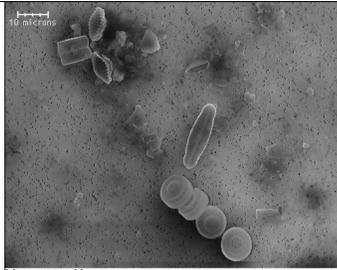
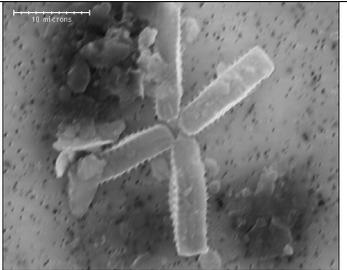
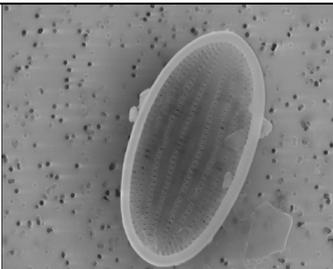
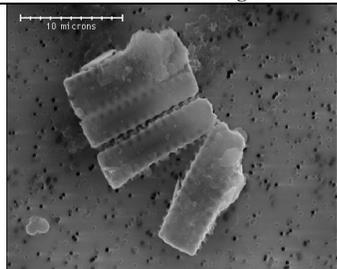
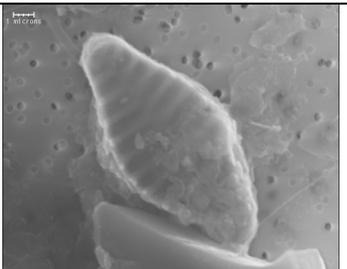
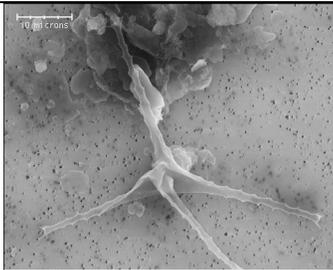
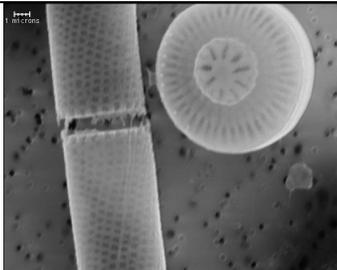
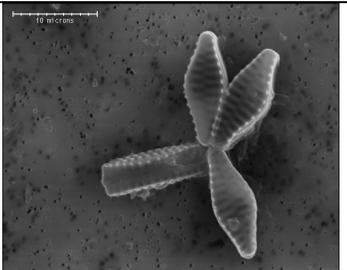
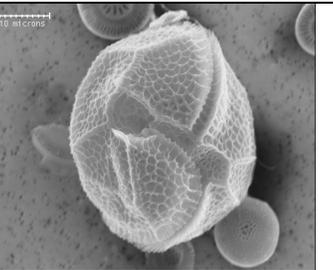
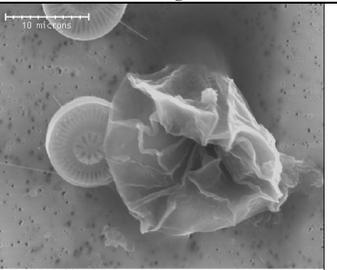
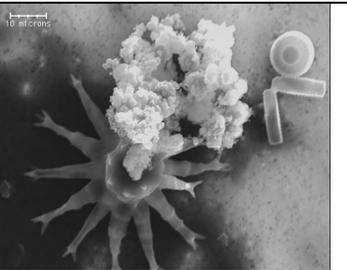
APÊNDICE A – Micrografias do material particulado suspenso encontrado nas amostras do rio e reservatório Passaúna (algas e partículas) – pontos 1 a 5.

 Mag = 1400 X	 Mag = 1400 X	 Mag = 1400 X
<i>P1R</i> Material particulado	<i>P2R</i> Não-identificado	<i>P2R</i> Partícula
 Mag = 1400 X	 Mag = 1400 X	 Mag = 1400 X
<i>P2R</i> <i>Nitzschia</i> sp	<i>P2R</i> <i>Thalassiosira</i> sp	<i>P2R</i> <i>Gomphonema</i> sp
 Mag = 1400 X	 Mag = 1400 X	 Mag = 1400 X
<i>P3R</i> <i>Trachelomonas</i>	<i>P4B</i> <i>Thalassiosira</i> sp	<i>P4B</i> <i>Thalassiosira</i> sp e material particulado
 Mag = 1400 X	 Mag = 1400 X	 Mag = 1400 X
<i>P5M</i> <i>Staurostrum</i>	<i>P5M</i> <i>Discotella stelligera</i> e <i>Discotella</i> sp	<i>P5M</i> <i>Thalassiosira</i> sp, <i>Discotella stelligera</i> e <i>Pediastrum duplex</i>

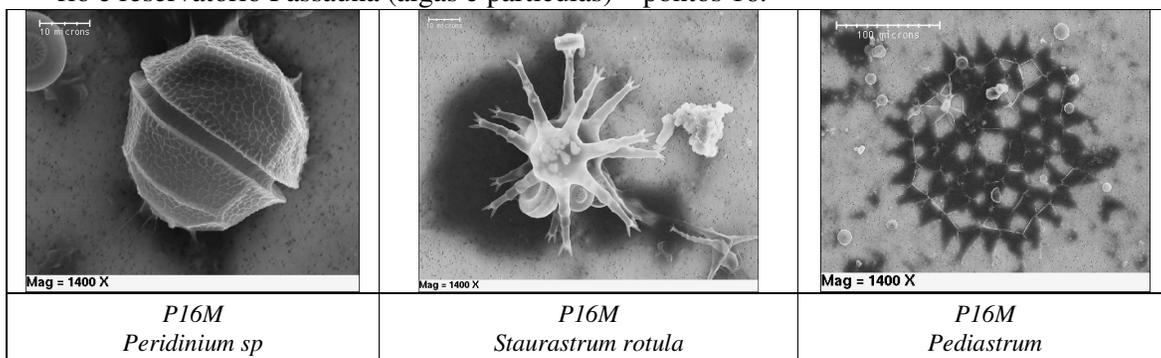
APÊNDICE B – Micrografias do material particulado suspenso encontrado nas amostras do rio e reservatório Passaúna (algas e partículas) – pontos 6 a 9.

		
<p>P6M <i>Asterionella formosa</i> <i>Thalassiosira sp</i> <i>Discotella stelligera</i></p>	<p>P6M <i>Discotella stelligera e Fragilaria sp</i></p>	<p>P6M <i>Thalassiosira sp,</i> <i>Discotella stelligera e Fragilaria sp</i></p>
		
<p>P6M <i>Asterionella formosa,</i> <i>Discotella stelligera e</i> <i>Punctastriata sp</i></p>	<p>P6M <i>Fragilaria sp, Staurastrum, Discotella</i> <i>stelligera</i></p>	<p>P7B <i>Thalassiosira sp, Navicula sp e</i> <i>Discotella stelligera</i></p>
		
<p>P7B <i>Dinoflagelato</i></p>	<p>P7B <i>Nitzschia palea e Discotella sp</i></p>	<p>P7B <i>Discotella stelligera e Discotella sp</i></p>
		
<p>P8M <i>Discotella sp e Pediastrum</i></p>	<p>P8M <i>Aulacoseira granulata e Discotella sp</i></p>	<p>P9B <i>Discotella sp, Cymbella affinis,</i> <i>Discotella stelligera e Aulacoseira</i> <i>granulata</i></p>

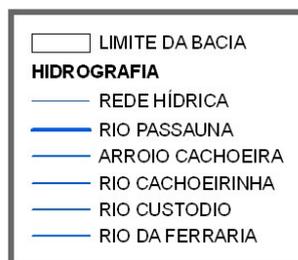
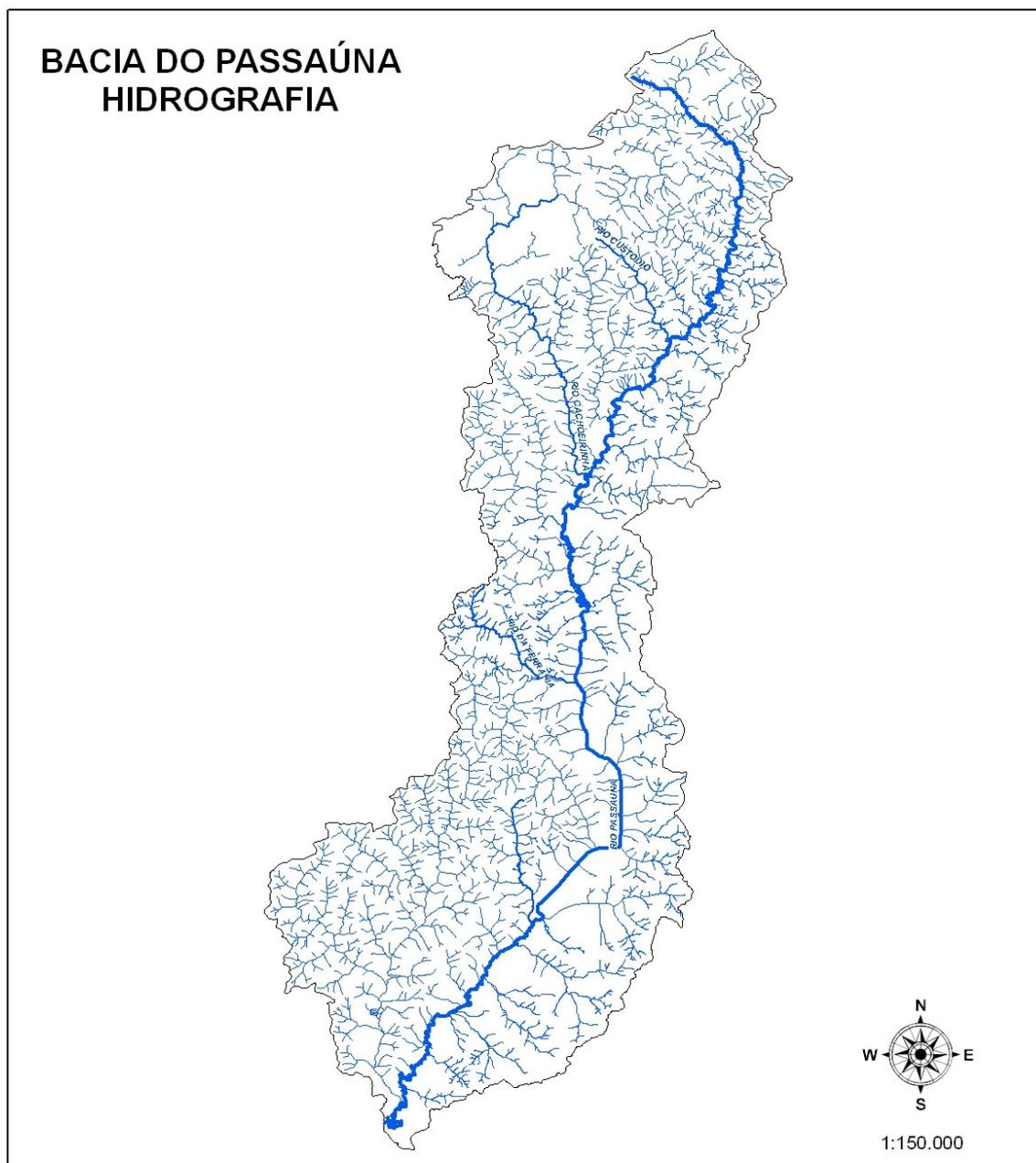
APÊNDICE C – Micrografias do material particulado suspenso encontrado nas amostras do rio e reservatório Passaúna (algas e partículas) – pontos 10 a 15.

 <p>Mag = 1900 X</p>	 <p>Mag = 1400 X</p>	 <p>Mag = 1400 X</p>
<p>P10M <i>Fragilaria</i> sp</p>	<p>P13B <i>Punctastriata</i> sp, <i>Sellaphora pupula</i> e <i>Discotella stelligera</i></p>	<p>P13B <i>Punctastriata</i> sp</p>
 <p>Mag = 1400 X</p>	 <p>Mag = 1400 X</p>	 <p>Mag = 1400 X</p>
<p>P13B <i>Cocconeis placentula</i> (var. <i>Euglypta</i>)</p>	<p>P13B <i>Punctastriata</i> sp</p>	<p>P13B <i>Punctastriata</i> sp</p>
 <p>Mag = 1400 X</p>	 <p>Mag = 1400 X</p>	 <p>Mag = 1400 X</p>
<p>P13B <i>Staurastrum</i> sp</p>	<p>P14M <i>Aulacoseira ambigua</i> e <i>Discotella stelligera</i></p>	<p>P14M <i>Punctastriata</i> sp</p>
 <p>Mag = 1400 X</p>	 <p>Mag = 1400 X</p>	 <p>Mag = 1400 X</p>
<p>P14M <i>Peridinium</i> sp</p>	<p>P15B <i>Discotella stelligera</i> e <i>Peridinium</i> sp</p>	<p>P15B <i>Staurastrum rotula</i>, <i>Discotella</i> sp e <i>Punctastriata</i> sp</p>

APÊNDICE D – Micrografias do material particulado suspenso encontrado nas amostras do rio e reservatório Passaúna (algas e partículas) – pontos 16.



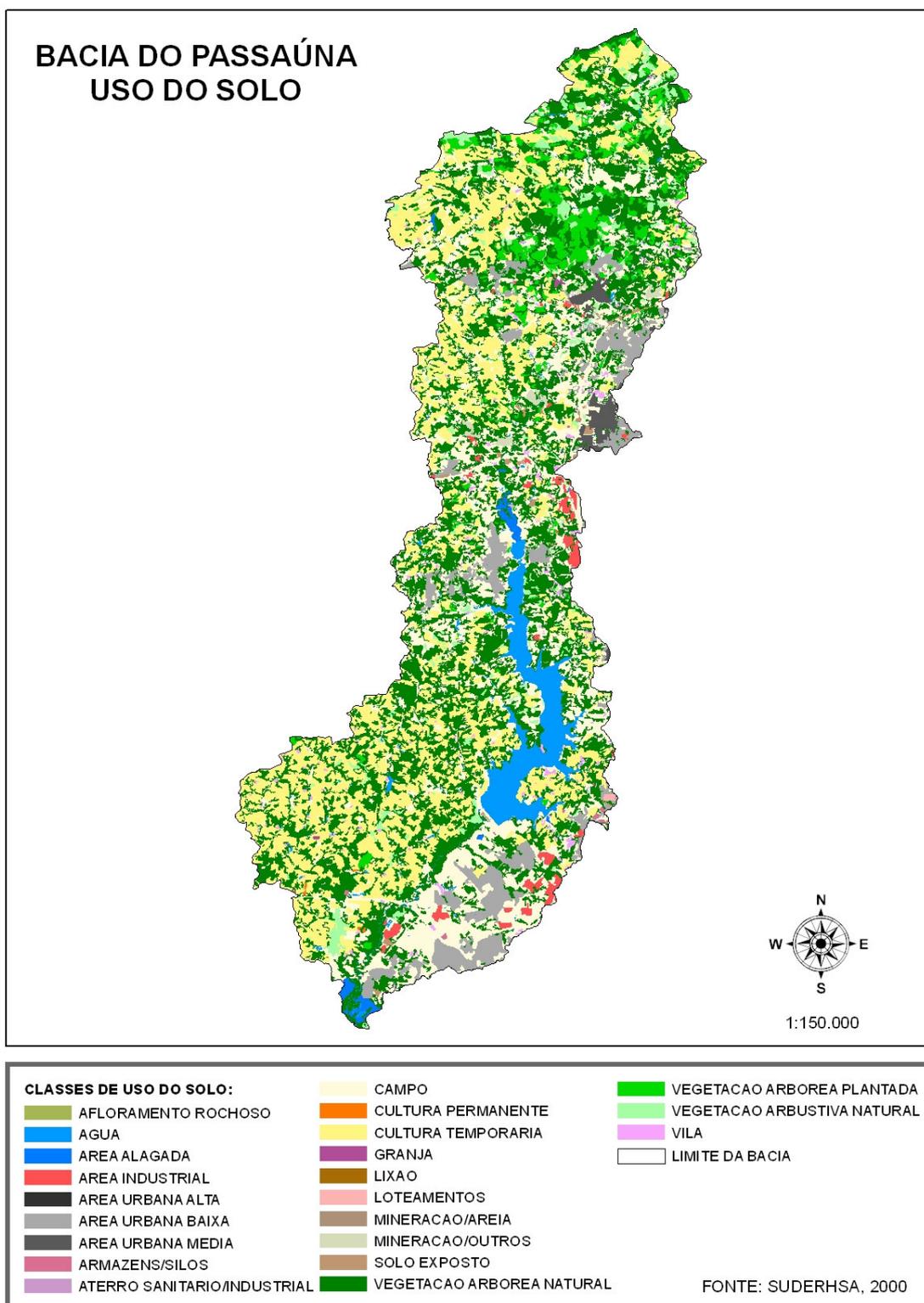
## ANEXO A – HIDROGRAFIA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PASSAÚNA



FONTE: SUDERHSA, 2000

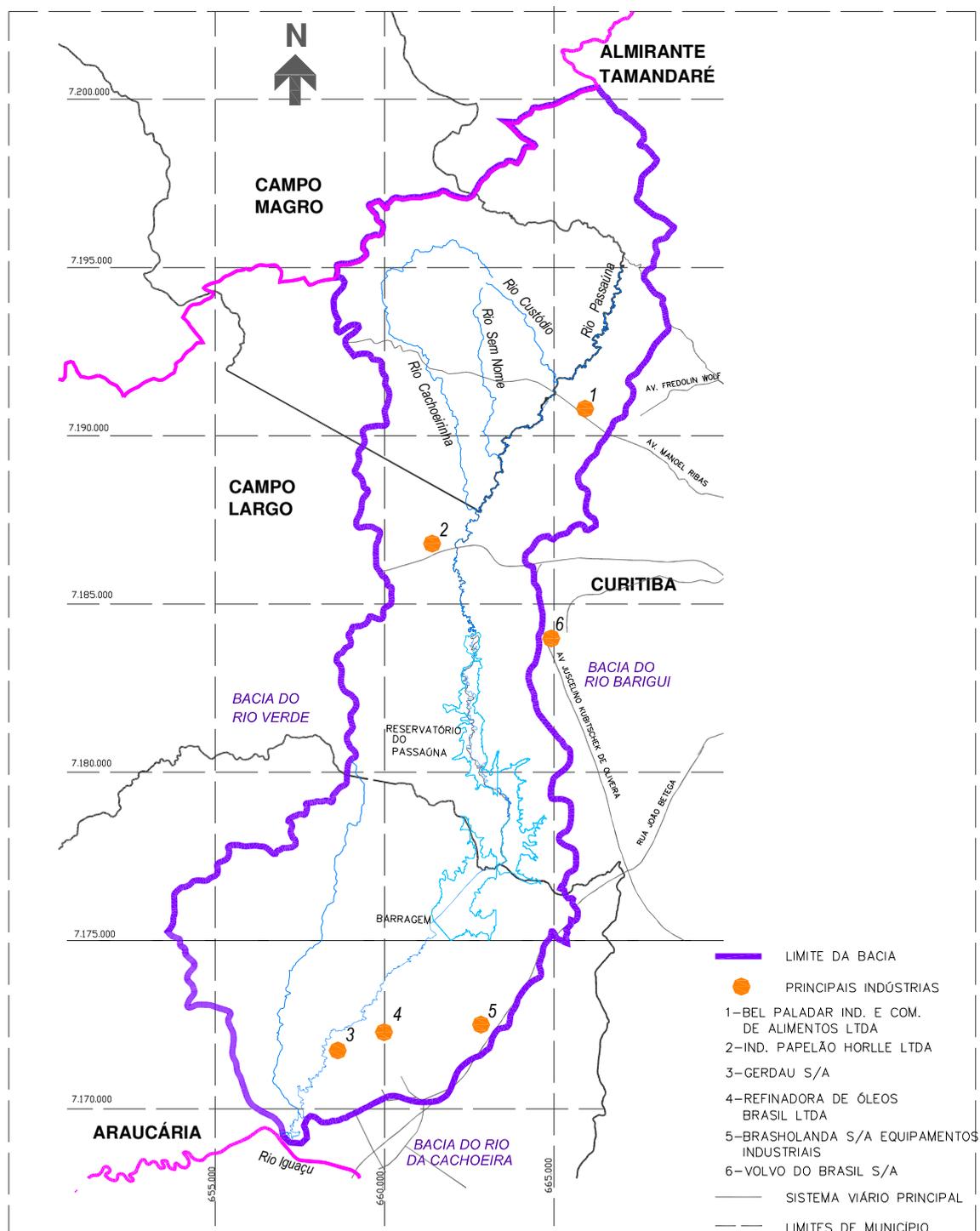
Fonte: SUDERHSA (2000)

## ANEXO B – USO DO SOLO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PASSAÚNA



Fonte: SUDERHSA (2000)

## ANEXO C – LOCALIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS INDÚSTRIAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO PASSAÚNA



Fonte: SUDERHSA (2000)

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)