



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA**

---

**Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Química – Pós Graduação**

**DEFESA DE DISSERTAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO EM QUÍMICA DOS  
RECURSOS NATURAIS**

**ESTUDO DOS PARAMETROS FÍSICO QUÍMICOS  
E CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA REPRESA  
DE CAPIVARA E SEUS TRIBUTÁRIOS**

**ELISÂNGELA MANJURMA DEDUCH**

---

**Londrina**

**2009**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**ELISANGELA MANJURMA DEDUCH**

**ESTUDO DOS PARAMETROS FÍSICO QUÍMICOS  
E CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA REPRESA  
DE CAPIVARA E SEUS TRIBUTÁRIOS**

Dissertação apresentada por  
Elisângela Manjurma Deduch ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química dos Recursos Naturais do  
Departamento de Química do Centro  
de Ciências Exatas da Universidade  
Estadual de Londrina como parte  
dos requisitos para a obtenção do  
título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Wagner José  
Barreto

Co-orientadora: Profa. Dra. Sônia  
Regina Giancoli Barreto

Londrina

2009

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Wagner José Barreto (Orientador)  
Universidade Estadual de Londrina

---

Profa. Dra. Márcia Cristina Bisinoti  
Universidade Estadual Paulista

---

Prof. Dra. Ilza Lobo  
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 20 de março de 2009.

*Aos meus pais, José e  
Elizabeth, que tanto  
colaboraram para que eu  
chegasse até aqui, por  
todo o amor, dedicação,  
carinho e confiança.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus que acima de tudo orienta minha vida.

Ao Professor Dr. Wagner José Barreto, pela orientação, apoio e confiança na execução deste trabalho.

À professora Dra. Sônia Regina Giancoli Barreto pela co-orientação e amizade.

Ao Professor Dr. Dilson Norio Ishikawa, por estar sempre disposto a ajudar e também pela amizade.

Aos professores do Programa de Mestrado de Química dos Recursos Naturais do Departamento de Química da UEL pela contribuição em meu crescimento profissional.

À Professora Dra. Márcia Cristina Bisinoti que contribui permitindo que as análises de COD fossem realizadas em seu laboratório

À EMBRAPA por gentilmente ter permitido o uso de seus equipamentos e ao Waldemar pela contribuição com a realização das análises

À Adriana, Kássio e Maria do Carmo pela contribuição prestada neste trabalho.

Às minhas amigas Cláudia, Eloana, Renata e Renata Afonso, pelo companheirismo e momentos divertidos

Ao Rafael, pelo carinho e companheirismo.

À Capes pela bolsa concedida.

A todos agradeço imensamente.

## ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	ix
LISTA DE SIGLAS .....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT .....	xii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	1
1 INTRODUÇÃO .....	2
1.1 Matéria orgânica natural.....	2
1.2 Concentrações de metais e propriedades físico-químicas da água .....	9
1.3 Estudo do material particulado em suspensão nas águas .....	13
CAPÍTULO 2 - ÁREA DE ESTUDO.....	17
2 ÁREA DE ESTUDO.....	18
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Procedimento de coleta.....	21
3.2 Procedimento de preparação das amostras.....	22
3.3 Procedimentos analíticos .....	25
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 Matéria orgânica natural.....	29
4.2 Concentração de metais e propriedades físico-químicas da água .....	39
4.3. Estudo do material particulado em suspensão nas águas .....	49
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS.....	57
5 CONCLUSÕES GERAIS.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	59
ANEXOS .....	66

1	Parâmetros físico-químicos da represa de Capivara e tributários.....	67
2	Concentração dos metais na água (mg L <sup>-1</sup> ).....	68
3	Concentração dos metais no material particulado ( mg metal /g material particulado).....	79
4	Concentração de metais, S E P no solo (mg de metal/g solo).....	70
5	Concentração dos íons analisados, S E P.....	71
6	Valores de R1, R2, R3, SUVA <sub>254</sub> , SUVA <sub>285</sub> e SUVA <sub>436</sub> .....	72
7	Valores de Log K <sub>D</sub> (L kg <sup>-1</sup> ).....	73



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa da represa de Capivara/PR, seus tributários e os 19 locais amostrados.....	19
Figura 2 - Espectro UV-Vis de 200 a 800nm das amostras de água dos 19 locais amostrados na represa de Capivara .....	29
Figura 3 - Curvas de correlação entre SUVA ( $\text{cm}^{-1}(\text{gC})^{-1}\text{L}$ ) e COD ( $\text{mg L}^{-1}$ ). (A) SUVA <sub>254</sub> e COD; (B) SUVA <sub>260</sub> e COD e (C) SUVA <sub>285</sub> e COD .....	31
Figura 4 - (A) Gráfico dos escores das análises das componentes principais CP1xCP2 .....	36
Figura 4-. (B) Gráfico de correlações entre as variáveis analisadas.....	36
Figura 5 - Profundidades da coluna de água e disco de Secchi (metros) dos 19 locais amostrados .....	39
Figura 6 - Alcalinidade ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e pH dos 19 locais amostrados .....	40
Figura 7 - Eh, condutividade elétrica e a concentração dos íons cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos 19 locais amostrados .....	41
Figura 8 - (A) Gráfico dos escores das análises das componentes principais CP1XCP2.....	43
Figura 8 - (B) Gráfico de correlações entre as variáveis analisadas .....	43
Figura 9 - Gráfico de correlação Ca x Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ ).....	47
Figura 10 - Gráfico dos valores de $\log K_d$ ( $\text{kg.L}^{-1}$ ) dos metais versus 19 locais de coleta. (A) Ca e Mg ; (B) Fe e Mn; (C) Ni, Cd e Pb e (D) Cr, Cu, e Zn.....	53
Figura 11 - Gráfico de correlação material particulado em suspensão e $\log$ de $K_d$ .	54
Figura 12 - (A) Gráfico das escores das análises das componentes principais CP1 x CP2. ....	56
Figura 12 - (B) Gráfico de correlação CP1 x CP2. ....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – SUVA 254, 260, 285 e 436 nm, razões $E_{250}/E_{365}$ , $E_{254}/E_{436}$ , $E_{253}/E_{203}$ e as respectivas indicações na caracterização da matéria orgânica .....	8
Tabela 2 - Concentrações de carbono orgânico dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e os valores das Absorvâncias-UV específicas (SUVA) em 254, 260, 285 e 436 ( $\text{Lcm}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) para os locais de coleta.....	32
Tabela 3 - Razões espectroscópicas das amostras de água dos 19 pontos amostrados.....	34
Tabela 4 - Valores médios de $\log K_d$ ( $\text{L kg}^{-1}$ ) calculados para a represa de Capivara e tributários, valores médios do rio Gediz e valores calculados no trabalho realizado pela EPA.....	50

## LISTA DE SIGLAS

ACP	Análise das Componentes Principais
CE	Condutividade Elétrica
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COP	Carbono Orgânico Particulado
EPA	Environmental Protection Agency (USA)
$E_x$	Absorvância no comprimento de onda de x nm
$K_d$	Coefficiente de Distribuição (ou Partição)
MO	Matéria Orgânica
MON	Matéria Orgânica Natural
MON-CH	Matéria Orgânica Natural Rica em Carboidratos
MON-PP	Matéria Orgânica Natural Rica em Substâncias Polifenólicas
MPS	Material Particulado em Suspensão
PTD	Fósforo Total Dissolvido
STD	Enxofre Total Dissolvido
SHA	Ácido Húmico do Solo
SUVA	Specific Ultraviolet Absorbance (Absorvância Específica no Ultravioleta)
UHE	Usina Hidrelétrica

## RESUMO

Localizado no norte do Paraná, o lago da represa de Capivara é formado principalmente pelo represamento dos rios Tibagi e Paranapanema. Foram analisadas as amostras de água coletadas em dezenove locais, sendo oito locais nas águas do rio Tibagi, dois locais nas águas do rio Paranapanema e nove locais nas águas de mistura no corpo da represa. Amostras de solo foram coletadas em cinco locais nas margens da represa, em triplicata. Medidas de pH, Eh, condutividade elétrica, temperatura da água e a profundidade do disco de Secchi foram realizadas no local de coleta. As amostras foram filtradas em membranas de 0,45  $\mu\text{m}$ . O resíduo retido na membrana foi destinado para as determinações da quantidade de material particulado total e a concentração de Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni e Zn no material particulado. Nas amostras de água filtrada foram determinadas a alcalinidade, as concentrações de COD, clorofila-a, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato e fosfato, e os espectros das águas obtidos no intervalo de 200 a 800 nm. Foram determinadas as concentrações de Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Zn, S e P nas águas filtradas e solos. A maioria das amostras, 78,94%, apresentaram concentração de COD entre 2,1 e 2,6  $\text{mg L}^{-1}$ . Os valores obtidos de  $\text{SUVA}_{260}$  indicaram a predominância de substâncias aromáticas de origem pedogênica em 84,2% das amostras e os de  $\text{SUVA}_{285}$  indicaram que 94,73% das amostras são formadas essencialmente por substâncias fúlvicas e carbono orgânico refratário.  $\text{SUVA}_{254}$  indicou a presença de material húmico e moléculas aromáticas em 78,94% das amostras. A razão  $E_{254}/E_{436}$  confirmou os resultados indicando o predomínio de matéria orgânica pedogênica. A razão  $E_{253}/E_{203}$  indicou a presença de catecóis e substâncias fenólicas em 94,73% das amostras. A análise das componentes principais incluindo os parâmetros físico-químicos estudados, as concentrações dos metais, dos ânions e S e P nas águas, separaram os locais em dois grandes grupos. O grupo I localizado no entorno da cidade de Primeiro de Maio foi caracterizado pelas concentrações de Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, P e de clorofila-a. O grupo II foi caracterizado pelas concentrações de Ca, Mg, pH, disco de Secchi, condutividade elétrica e alcalinidade. Os locais mais próximos da cidade de Primeiro de Maio, apresentaram as maiores concentrações de Ni, Zn, Cu e Cr indicando interferência antropogênica na qualidade das águas. Valores de  $K_d$  (coeficiente de distribuição) foram calculados e de modo geral os valores obtidos foram semelhantes para cada metal entre os diferentes locais amostrados. Os valores médios de  $K_d$  calculados para cada elemento seguiram a seqüência :  $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Cd}$ . Este trabalho teve como objetivo: Caracterizar a matéria orgânica dissolvida nas águas da represa de Capivara usando a espectroscopia UV e a estatística multivariada. Verificar a contribuição das propriedades físicas e químicas das águas de tributários na composição das águas da represa de Capivara. Determinar a disponibilidade dos principais metais através da da determinação do coeficiente de distribuição, ou partição, do metal.

**Palavras-chave:** Água natural, Matéria orgânica, Metais, Coeficiente de distribuição.

## ABSTRACT

Located in the north of Paraná, Capivara lake is mainly formed by damming of Tibagi and Paranapanema rivers. Were analyzed water samples collected in nineteen locations distributed along the rivers Tibagi and Paranapanema. Soil samples were collected at five locations on the banks of the dam, in triplicate. Measures of pH, EH, electrical conductivity, water temperature and Secchi disc were performed at the collection site. Water samples were filtered through 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter. The residue left on the membrane was used for the determination of the amount of particulate matter and total concentration of Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni and Zn in the particulate material. Samples of filtered water were used to determine the alkalinity, DOC, chlorophyll-a, chloride, nitrite, nitrate, sulphate and phosphate, and water spectra were obtained from 200 to 800 nm. This study determined the concentrations of Ca, Mg, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Zn, S and P in filtered waters and soils. Most of the samples, 78.94%, had concentrations of DOC between 2.1 and 2.6  $\text{mg L}^{-1}$ . The values obtained from  $\text{SUVA}_{260}$  indicated the predominance of aromatic substances of pedogenic origin in 84.2% of samples,  $\text{SUVA}_{285}$  indicated that 94.73% of the samples are formed mainly of fulvic substances and refractory organic carbon,  $\text{SUVA}_{254}$  indicated the presence of humic material and aromatic molecules in 78.94% of the samples. The ratio  $E_{254}/E_{436}$  confirmed the results showing the predominance of pedogenic organic matter. The  $E_{253}/E_{203}$  ratio indicated the presence of phenolic substances and catecols in 94.73% of the samples. The analysis of physical chemical parameters, the metals concentrations, anions, S and P in the water separated the sites into two major groups. Group I, located around Primeiro de Maio city characterized by concentrations of Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, P and chlorophyll-a. Group II was characterized by concentrations of Ca, Mg, pH, Secchi disk, electrical conductivity and alkalinity. The sites located near Primeiro de Maio city showed the highest concentrations of Ni, Zn, Cu and Cr indicating anthropogenic interference on water. Values of  $K_d$  (distribution coefficient) were calculated and in general the values were similar for each metal between the different sites sampled. The mean  $K_d$  calculated for each element followed the order:  $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Cd}$ . The objective this study were characterize organic matter dissolved in waters dam Capivara using spectroscopy UV and statistica multivariada. Check the contribution physical and chemical water properties from tributaries in composition waters. Determine the availability of key metals by determining the distribution coefficient, or partition, of the metal.

**Keywords:** Freshwater, Organic matter, Metals, Distribution coefficient

# *Capítulo 1*

## *Introdução*

## **1 INTRODUÇÃO**

Este trabalho foi dividido em três partes. A primeira parte trás um estudo da Matéria Orgânica Natural, onde caracterizamos a matéria orgânica, com base em valores de razões de absorvância e valores de SUVA (razão de absorvância em determinados comprimentos de onda por concentração de Carbono Orgânico Dissolvido), segundo informações pesquisadas na literatura. A segunda parte trata-se das Concentrações de metais e propriedades físico-químicas da água e a terceira parte refere-se ao Estudo do material particulado em suspensão nas águas.

### **1.1 MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL**

O carbono presente em águas naturais pode ser classificado em carbono orgânico e carbono inorgânico. Os carbonos orgânicos são diferenciados em carbono orgânico particulado (COP) e carbono orgânico dissolvido (COD). Este último é definido como aquele capaz de passar por uma membrana de 0,45 µm de abertura de poro (SUGIYAMA; KUMAGAI, 2001).

A matéria orgânica (MO) ou carbono orgânico, nos ecossistemas aquático ou terrestre, apresenta-se de várias formas que incluem os organismos vivos (biomassa), o material particulado morto (detritos) e a matéria orgânica dissolvida (MOD) ou COD. Em ambientes aquáticos a matéria orgânica natural (MON) é uma mistura complexa de substâncias resultantes de diversos processos como a degradação da biomassa aquática e do solo, atividades químicas e biológicas de sedimentos, e ação lixiviante da chuva.

Nos ecossistemas aquáticos, as fontes de COD podem ser caracterizadas como alóctones (que entram por via terrestre) e autóctones (que são derivadas da biota aquática). A MON de ambientes aquáticos depende principalmente da fonte da MO, que pode ser aquagênica (derivada da coluna de água) ou pedogênica (derivada do solo) (AIKEN; COTSARIS, 1995).

As substâncias orgânicas da MON podem ser classificadas em não húmicas e húmicas. As substâncias não húmicas apresentam características físicas e químicas definidas como o ponto de fusão e ebulição, índice de refração e composição química. Entre as substâncias não húmicas estão os aminoácidos livres, polissacarídeos, proteínas, peptídeos e lipídeos. As substâncias húmicas não apresentam características físicas e químicas definidas, possuem alta massa molecular e causam coloração escura nos solos e nas águas. Estas substâncias estão divididas em ácidos húmicos e ácidos fúlvicos. Os ácidos fúlvicos em geral apresentam massas moleculares menores e maior porcentagem de grupos carboxílicos e hidroxílicos em relação aos ácidos húmicos (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; LANGMUIR, 1997; BARRETO et al., 2004).

A hidrofobicidade, em química, é uma propriedade física de moléculas que são repelidas na presença de moléculas de água. Estas moléculas são não-polares e preferem moléculas neutras e não polares como solventes. A hidrofiliabilidade é uma propriedade física de moléculas que apresentam afinidade com moléculas de água e são polares, solúveis, não apenas na água, mas também em outros solventes polares (BOULLEMANT et al., 2007).



O caráter hidrofóbico da MON está associado principalmente às frações húmicas e fúlvicas. O conteúdo húmico de uma amostra de água pode ser descrito por um parâmetro denominado specific ultraviolet absorbance (absorvância específica no ultravioleta) representado pela sigla SUVA.  $SUVA_{254}$  é definido como a absorvância em 254 nm, medida pelo inverso do metro ( $m^{-1}$ ) e dividida pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) em unidade de miligrama por litro (WEISHAAR et al., 2003).  $SUVA_{254}$  menor que  $3 L(mgC)^{-1}m^{-1}$  ou  $30 L(gC)^{-1}cm^{-1}$  indica predominância de material não húmico, denominado hidrofílico e SUVA no intervalo de  $4-5 L(mgC)^{-1}m^{-1}$  ou  $40-50 L(gC)^{-1}cm^{-1}$  indica principalmente a presença de material húmico (material hidrofóbico) e moléculas aromáticas (IRVINE; AMY, 1999).  $SUVA_{254}$  é uma absorvância “média” para todas as moléculas que constituem o COD em amostras de água e é utilizada como uma medida substituta da aromaticidade do COD (WEISHAAR et al., 2003).

As substâncias orgânicas, por exemplo as substâncias húmicas que apresentam grupos aromáticos substituídos com radicais carboxílicos ( $-COOH$ ) e hidroxilas ( $-OH$ ), apresentam absorvâncias no intervalo de 200-290 nm e neste intervalo os íons nitrato ( $NO_3^-$ ) e brometo ( $Br^-$ ) apresentam efeito desprezível sobre a absorvância em 260 nm. (TANBO; KAMEI, 1989 apud AOKI et al., 2004).

A absorvância-UV em 280 nm também é um parâmetro que representa a aromaticidade total, pois nesta região (270-280 nm) ocorrem transições eletrônicas  $\pi-\pi^*$  para substâncias aromáticas com grupos fenólicos, ácidos benzóicos, derivados da anilina, polienos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com dois ou mais anéis (CHEN et al., 2002; UYGUNER; BEKBOLET, 2005).

As absorvâncias em 285 nm foram indicadas por Zumstein; Buffle (1989) como especificamente sensíveis à presença de substâncias aromáticas, tais como as substâncias fúlvicas e o COD como a medida da concentração de todas as substâncias orgânicas dissolvidas na amostra de água, matéria orgânica refratária pedogênica e matéria orgânica alifática. A última é o conjunto da matéria orgânica refratária aquagênica, polissacarídeos e proteínas.

A razão  $A_{(285)}/\text{COD}$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) foi definida por Buffle e Deladoey (1982) como um parâmetro independente da concentração total da MO mas que pode indicar a sua composição. Rostan e Cellot (1985) atribuíram a razão  $A_{(285)}/\text{COD}$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) próximo de  $20 \text{ L}(\text{gC})^{-1}$  e menor ou igual a  $10 \text{ L}(\text{gC})^{-1}$  à MOD essencialmente fúlvica e à presença de substâncias alifáticas respectivamente.

A absorptividade à 260 nm ( $\text{ABS}_{260}$  ou  $E_{260}$ ) é habitualmente usada para determinar a abundância de C=C aromático da MOD devido transições eletrônica  $\pi-\pi^*$  que ocorre em benzenos substituídos ou polifenóis nesse comprimento de onda (CHEN et al., 2002). Aoki et al (2004) sugeriram que a  $\text{SUVA}_{260}$  ( $E_{260}/\text{COD}$ ) está fortemente correlacionada com substâncias aromáticas e as razões  $E_{260}/\text{COD}$  de 23-58 e de  $8-16 \text{ cm}^{-1}(\text{gC})^{-1}\text{L}$  estão associadas ao COD pedogênico e COD autóctone respectivamente.

As frações de ácido húmico e fúlvico extraídas de uma amostra de MON aquática foram investigadas por Chen et al, (2002). Os espectros UV-Vis (200-800 nm) foram registrados nas duas frações denominadas “MON rica em substâncias polifenólicas” (MON-PP) e “MON rica em carboidratos” (MON-CH) e uma amostra de ácido húmico de solo (SHA) para representar um componente da MON de elevada

massa molecular e rica em grupos funcionais aromáticos. Chen et al., (2002) observaram diminuição na absorvância com o aumento do comprimento de onda, uma ausência de máximos e mínimos e que a intensidade de absorvância variou intensamente nas três porções, com a seguinte ordem: SHA > MON-PP > MON-CH. O espectro da fração MON-CH apresentou menor absorção na região UV (260nm) (0,12) comparado com as frações MON-PP (0,57) e SHA (0,82). Estes resultados mostraram que ácidos húmicos do solo e a fração fúlvica rica em substâncias polifenólicas de MON aquática apresentaram um maior conteúdo de substâncias aromáticas ou polifenólicas que a fração da MON aquática rica em carboidratos.

Os parâmetros  $E_{250}/E_{365}$  e  $E_{254}/E_{436}$ , têm sido largamente utilizados na literatura para caracterização da matéria orgânica natural (MON). Os símbolos  $E_{250}$ ,  $E_{365}$ ,  $E_{254}$ ,  $E_{436}$ ,  $E_{465}$  e  $E_{665}$  representam os valores de absorvâncias das águas naturais em 250, 365, 254, 436, 465 e 665 nm respectivamente.

A razão  $E_{250}/E_{365}$  é uma propriedade das substâncias húmicas aquáticas. A razão  $E_{250}/E_{365}$  é inversamente proporcional à aromaticidade e ao tamanho molecular, isto é, quanto maior a razão, menor o tamanho da molécula orgânica e menor sua aromaticidade (KUKKONEN, 1992; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997) utilizaram esta razão para estabelecer a composição da MOD.

A razão  $E_{254}/E_{436}$  é um indicador de MOD com origem terrestre, isto é, matéria orgânica pedogênica. Os valores de  $E_{254}/E_{436}$  entre 4 e 11 indicam a presença de substâncias do tipo húmica, derivadas de plantas e matéria orgânica do solo (BATTIN, 1998).

A razão  $E_{254}/E_{436}$  foi proposta para avaliar a alteração da composição da MON em processos de tratamento de descoloração de água, desde que não seja necessária a remoção total da cor. Em condições de total descoloração a razão  $E_{250}/E_{365}$  também é recomendada para averiguar mudanças espectroscópicas durante o processo de tratamento de descoloração.

As variações nos valores da razão  $E_{253}/E_{203}$  durante processos de tratamento de água sugerem que moléculas de substâncias húmicas com anéis aromáticos substituídos com vários grupos funcionais são estruturalmente alteradas, por exemplo, durante a ozonação e a adsorção de carbono. O anel aromático não substituído apresenta baixa razão  $E_{253}/E_{203}$  e esta aumenta para substâncias húmicas em que os anéis aromáticos são altamente substituídos por hidroxila, carbonila, éster e grupos carboxílicos. Considerando estes aspectos, a razão  $E_{253}/E_{203}$  permite estimar a presença de certas classes de substâncias orgânicas. Esta razão entre 0,25 e 0,35 indica a presença de catecóis e substâncias fenólicas, enquanto valores acima de 0,40 caracterizam a presença de anéis aromáticos substituídos por grupos carbonilas, carboxilas ou éster carboxílicos (ROSTAN; CELLOT, 1995; KORSHIN et al., 1997; BARRETO et al., 2004).

A Tabela 1 resume o significado dos parâmetros SUVA e as Razões de Absorvância (E) para os diferentes comprimentos de onda.

**Tabela 1-** SUVA 254, 260, 285 e 436 nm, razões  $E_{250}/E_{365}$ ,  $E_{254}/E_{436}$ ,  $E_{253}/E_{203}$  e as respectivas indicações na caracterização da matéria orgânica.

SUVA <sub>254</sub>	Menor que 30 L (gC) <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Material não húmico.	(IRVINE; AMY, 1999)
	Entre 40-50L(gC) <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Material húmico, moléculas aromáticas.	
SUVA <sub>260</sub>	Entre 23-58 cm <sup>-1</sup> (gC) <sup>-1</sup> L	COD pedogênico.	(AOKI et al.; 2004)
	Entre 8-16 cm <sup>-1</sup> (gC) <sup>-1</sup> L	COD autóctone.	
SUVA <sub>285</sub>	Próximo de 20 cm <sup>-1</sup> (gC) <sup>-1</sup> L	MOD fúlvica.	(ROSTAN E CELLOT, 1985)
	Menor ou igual a 10 cm <sup>-1</sup> (gC) <sup>-1</sup> L	Substâncias alifáticas.	
Suva <sub>436</sub>	Caracterizam substâncias com grupos quinóide e cetoenóis.		(KUKKONEN, 1992)
$E_{250}/E_{365}$	Para substâncias húmicas aquáticas é inversamente proporcional a aromaticidade e ao tamanho molecular.		(KUKKONEN, 1992; PERAVUORI; PIHLAJA, 1997)
$E_{254}/E_{436}$	Entre 4 e 11	Indica MOD pedogênica.	(BATTIN, 1998)
$E_{253}/E_{203}$	Entre 0,25 e 0,35	Catecóis e substâncias fenólicas.	(ROSTAN E CELLOT, 1995; BARRETO et al, 2004)
	Acima de 0,40	Anéis aromáticos substituídos por grupos carbonilas, carboxilas ou éster carboxílicos	

O objetivo deste estudo foi caracterizar a matéria orgânica dissolvida nas águas da represa de Capivara usando a espectroscopia UV e a estatística multivariada.

## 1.2 CONCENTRAÇÕES DE METAIS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA

A composição química das águas naturais é determinada por várias fontes, sendo uma mistura altamente complexa de espécies inorgânicas e orgânicas. Estas águas acumulam constituintes dissolvidos e particulados através do contato com os gases, líquidos e sólidos durante sua passagem pelo ciclo hidrológico. As características físicas e químicas destes ambientes são influenciadas por processos biológicos. Muitos organismos aquáticos terrestres perturbam o substrato (solo e sedimento) no qual vivem, retirando substâncias químicas do ambiente e excretando outras afetando desta maneira a química das águas naturais. Os processos geoquímicos, como a erosão da crosta terrestre pela chuva e incorporação de íons inorgânicos dissolvidos no sedimento, a formação de componentes insolúveis ou a adsorção sobre partículas em suspensão, estão entre os fatores que dominam o controle da concentração de elementos inorgânicos em água (BARRETO, 2005; BUFFLE, 1990). Por exemplo, os metais presentes nos fluxos de água naturais são provenientes da lixiviação das substâncias químicas contidas nas rochas, drenagem de água de chuva e descargas de água de despejo de origem urbana, industrial e agropecuária (SANTOS et al., 2008).

As variáveis físicas e químicas analisadas neste trabalho foram selecionadas em função da sua importância para a caracterização da qualidade da água. Os principais parâmetros físico-químicos utilizados para o estudo de ambientes aquáticos continentais são: luz solar, temperatura, oxigênio dissolvido, pH, pE, alcalinidade, nitrogênio, fósforo, enxofre e carbono orgânico dissolvido (ESTEVES, 1998).

A radiação solar, ao penetrar na coluna de água, é submetida a várias alterações que dependem principalmente da concentração de material orgânico dissolvido e da concentração do material em suspensão. Uma fração da radiação absorvida é transformada em energia química pela fotossíntese e calorífica pelo aquecimento da água, outra parte sofre dispersão. A profundidade do desaparecimento do disco de Secchi é inversamente proporcional à quantidade de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no caminho ótico (ESTEVES, 1998).

A alcalinidade de uma amostra de água é uma medida da sua capacidade de neutralizar ácidos (RADOJEVIC; BASHKIN, 1999). Se um manancial tem abundância de material tampão (alta alcalinidade), ele é mais estável e resistente às variações de pH. Se volumes crescentes de ácidos (a chuva ácida, por ex.) são adicionados ao lago, a sua capacidade tampão é consumida. Se os solos e rochas do entorno acrescentam material tampão adicional, a alcalinidade pode, eventualmente, ser restaurada. Mesmo uma perda temporária da capacidade tampão pode permitir que sejam atingidos níveis de pH perigosos para a vida aquática.

Os principais processos afetados pelo pH são a fotossíntese, respiração e assimilação do nitrogênio (LAMPERT; SOMMER, 1997).

A condutividade elétrica (CE) da água está associada à concentração de íons presente principalmente provindos dos processos de remineralização da MO por ação de microrganismos aeróbicos e anaeróbicos e, também é uma indicadora de poluição.

As concentrações das diferentes formas dos nutrientes inorgânicos nitrogenados e fosfatados encontradas na água estão associadas à quantidade de matéria orgânica decorrentes dos processos de degradação aeróbica e anaeróbica no sistema aquático.

O fósforo participa de processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos, podendo ser proveniente de fontes naturais ou artificiais (ESTEVES, 1998).

O enxofre apresenta-se em várias formas como ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), ( $\text{S}_2^-$ ), ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ( $\text{SO}_2$ ), ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ( $\text{S}_0$ ) e suas principais fontes são a decomposição de rochas, chuvas e agricultura.

Quando a quantidade de nutrientes é excessiva, seja em decorrência da entrada dos mesmos no sistema aquático carreados pelo escoamento superficial das águas pluviais ou em função do excesso de matéria orgânica biodegradável, observa-se a ocorrência de eutrofização. Como consequência, ocorre o aumento da produtividade total e alteração das condições de aeração. O predomínio da decomposição anaeróbica da matéria orgânica nitrogenada é caracterizado pelas altas concentrações de amônia ( $\text{NH}_3$ ), enquanto sob condições aeróbicas predomina a produção de nitrato ( $\text{NO}_3$ ). Normalmente, as concentrações de fosfato inorgânico ( $\text{PO}_4$ ) encontradas na água são baixas, pois este nutriente é rapidamente absorvido pelos produtores primários. (ESTEVES, 2008)

Os metais presentes nos fluxos de água naturais são provenientes da lixiviação das substâncias químicas contidas nas rochas, drenagem de água de chuva e descarga de águas de despejos de origem urbana, industrial e agropecuária. Os metais tóxicos estão associados com a matéria orgânica na fração



finos dos sedimentos ou adsorvidos nos hidróxidos ou óxidos de ferro e manganês, ou então precipitados como hidróxidos, sulfetos ou carbonatos (SANTOS et al., 2008).

Jain; Sharma, (2001), demonstraram que a determinação da concentração de metais no material particulado em suspensão e sedimentos é mais sensível que as concentrações dos dissolvidos como indicadores de contaminação nos sistemas hidrológicos. Uma variedade de fatores, como a bacia geológica, geografia física, reatividade química, mineralogia, hidrologia, vegetação, uso da terra e produtividade biológica regula a carga de metal um sistema fluvial.

A crescente urbanização tem perturbado o equilíbrio nos ecossistemas aquáticos situados nas áreas ocupadas. Rios e córregos recebem enormes cargas de esgotos domésticos e efluentes industriais diminuindo a qualidade desses ecossistemas. A saúde humana depende diretamente da qualidade ambiental, sendo afetada por quaisquer distúrbios ecológicos que ocorram nos ecossistemas aquáticos. A integridade funcional de um sistema aquático é caracterizada por fatores químicos, hidrológicos e biológicos e suas interações (MORENO; CALLISTO, 2005).

A formação de uma represa para geração de energia hidroelétrica necessita da contribuição de vários rios com composições químicas diferentes. Habitualmente, esses rios e represas apresentam funções sociais como atividades de pesca comercial e de recreação, fornecem água potável para consumo das cidades vizinhas e irrigação para a lavoura. Assim sendo, o conhecimento da composição

química das águas de cada um deles e da própria represa é uma atividade muito complexa e raramente executada.

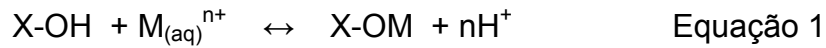
O objetivo deste estudo foi verificar a contribuição das propriedades físico químicas das águas de tributários na composição das águas da represa de Capivara.

### **1.3 ESTUDO DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NAS ÁGUAS**

Os metais potencialmente tóxicos são transportados, normalmente, sob a forma dissolvida ou ligados ao material particulado em suspensão (MPS). O fato destes metais tóxicos, serem encontrados geralmente em sedimentos, torna esta fração facilmente mobilizável e biodisponível, podendo ser um indicador para detectar a contaminação ambiental originada pela atividade humana (PEÑALVER et al., 1999).

Ao entrar em um sistema aquático, um íon metálico ( $M^{n+}$ ), proveniente de uma fonte natural ou antropogênica poderá permanecer em solução na forma de íon aquoso ( $M_{(aq)}^{n+}$ ) ou na forma de complexos orgânicos e inorgânicos. Os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no sistema podem favorecer a diminuição da concentração do metal em solução através da adsorção de partículas em suspensão. (GARGIONE, 1991).

A passagem de um íon metálico da fase aquosa para a fase sólida, embora seja o resultado da reação entre diversas espécies presentes em solução, pode ser escrita como uma reação global conforme a equação 1 (GARGIONE, 1991).



A partição entre a fase sólida e dissolvida exerce um controle importante sobre o transporte, reatividade e biodisponibilidade dos metais para a biota aquática (SODRÉ et al., 2004). Esta partição é um fator regulador do transporte de substâncias presentes no sistema aquático, uma vez que a fase sólida está submetida à movimentação das águas, que removem os sedimentos, trazendo-os do fundo do rio para a coluna de água, tornando-a assim, mais propensa a afetar os organismos bênticos (OLIVEIRA et al., 2007).

A fase sólida depende das associações com o material particulado em suspensão e com os sedimentos coesivos. Reações em que o metal está vinculado à matriz sólida são referidas como reações de sorção e o metal, que está vinculado ao sólido é definido como sorvido (ALLISON; ALLISON, 2005).

A fração dissolvida é definida como a fração que contém os metais que passa através dos poros de um filtro com diâmetro de poro de 0,45 µm (OLIVEIRA et al., 2007).

Em sistemas aquáticos naturais, contaminantes metálicos sofrem reações com ligantes orgânicos e inorgânicos formando complexos estáveis, que desta forma, reduz o potencial tóxico destas espécies. No material particulado em suspensão, estes ligantes compreendem uma grande variedade de substâncias, geralmente, minerais, partículas orgânicas incluindo substâncias húmicas, microorganismos, tecidos biológicos e partículas inorgânicas cobertas por material orgânico. Na fração dissolvida, as principais substâncias responsáveis pela

complexação de espécies metálicas são as substâncias orgânicas em solução, principalmente as substâncias húmicas aquáticas (SODRÉ et al., 2004).

A distribuição de espécies metálicas entre as duas fases ocorre em função do tipo de metal e da carga total. Devido a essas características, os íons metálicos polivalentes, com elevada densidade de carga e forte tendência à hidrólise, são os que mais facilmente se associam ao material particulado.

São muitas as razões para se estudar e compreender o comportamento dos metais nos sistemas naturais. A literatura de ciências do solo, nutrição de plantas, sistemas aquáticos, química, geologia e toxicologia, são exemplos das áreas de investigação, nas quais os coeficientes de partição dos metais são freqüentemente utilizados (ALISSON; ALISSON, 2005).

O coeficiente de distribuição, ou partição, do metal ( $K_d$ ) é definido conforme a equação 2.

$$K_d = \frac{\text{Concentração do metal no particulado } (\mu\text{g g}^{-1})}{\text{Concentração do metal na água } (\mu\text{g ml}^{-1})} \quad \text{Equação 2}$$

O coeficiente de partição  $K_d$  (V/m), definido como a razão entre a concentração do metal particulado (m/m) e o metal dissolvido (m/V), fornece uma medida das variações de afinidade dos metais traço com a fase particulada (DAVID et al., 2003).

A equação 2 permite que os aspectos relacionados ao transporte e a partição do metal entre a água e os sólidos em suspensão sejam estudados mais detalhadamente (JORDÃO et al., 1999). Quanto maior o valor de  $K_d$  maior a

tendência do metal formar complexos mais estáveis na fase particulada, assim como o menor valor de  $K_d$  indica a maior distribuição do metal na forma dissolvida (OLIVEIRA et al., 2007).

Este estudo teve como objetivo determinar a disponibilidade dos principais metais através da determinação do coeficiente de distribuição ou, partição, do metal.

*Capítulo 2*

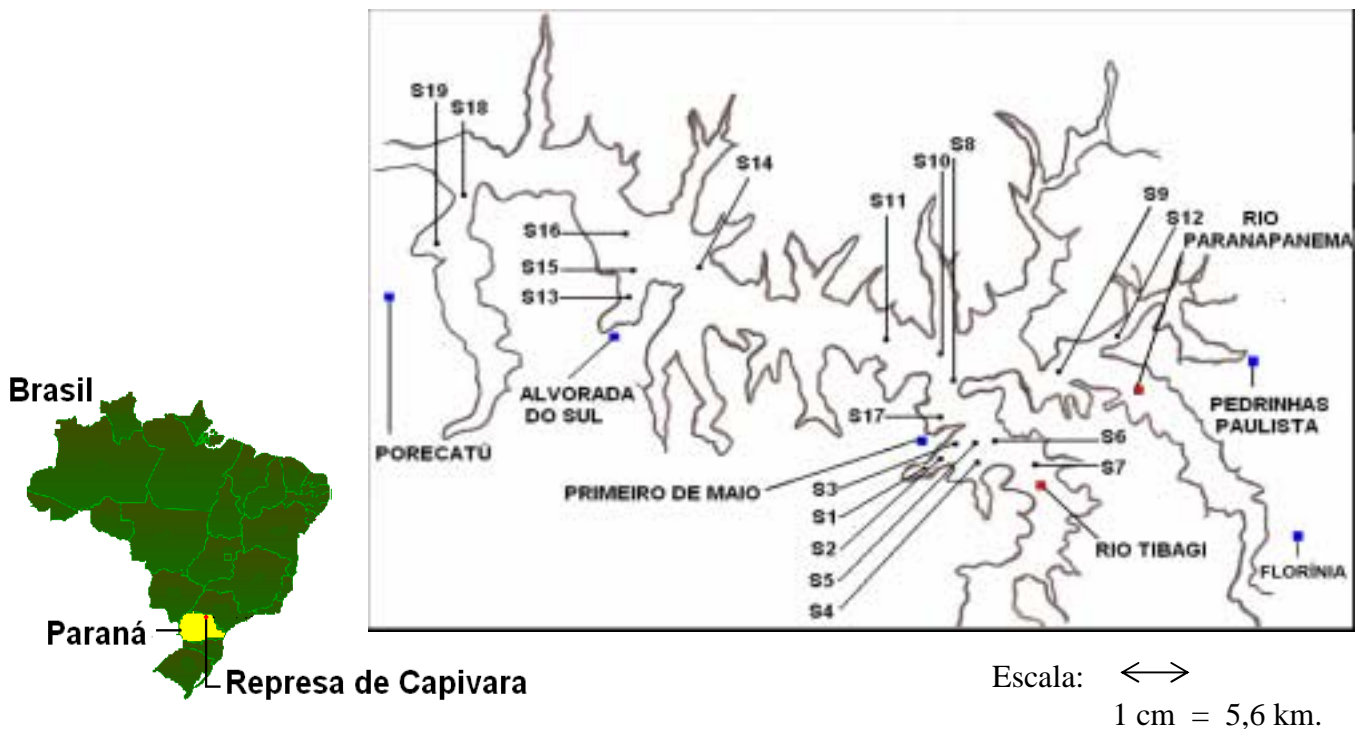
*Área de Estudo*

## 2 ÁREA DE ESTUDOS

A Usina Hidrelétrica (UHE) de Capivara (Figura 1) está situada no rio Paranapanema na região de Porto Capim, entre os municípios de Porecatú, no estado do Paraná, e Taciba, no estado de São Paulo. A área de estudo está localizada na bacia do rio Paranapanema entre as coordenadas geográficas 22°30' a 23°00'S e 50°00' a 51°30' W. Esta é a maior usina deste rio tanto em termos de produção (619 MW) quanto em tamanho do lago (576 km<sup>2</sup>). A UHE foi construída durante a década de 1970 pela Companhia Energética de São Paulo (CESP) e atualmente é administrada pela Duke Energy International Geração Paranapanema. O grande lago com 10,5 bilhões de metros cúbicos de água represada propicia o desenvolvimento da piscicultura e mantém a disposição da população ribeirinha um grande centro recreativo. Os solos da região próximos à represa de Capivara e seus tributários são utilizados para agricultura e pecuária e os ambientes aquáticos apresentam escassa vegetação ciliar.

Rodeada pelas águas da represa da Usina Hidrelétrica de Capivara, o município de Primeiro de Maio possui um grande potencial turístico. Segundo o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) a estatística da população em 2007 foi de 10.753 habitantes. Com uma área de 26.058 hectares de estabelecimentos agrícolas, a produção de alimentos é diversificada, porém os principais produtos cultivados são soja, milho, trigo e tomate. Segundo dados de 2006 a produção em toneladas foi 44.460 de soja, 31.271 de milho, 2.877 de trigo e 1.960 de tomate (IPARDES, 2008).

Para um estudo detalhado das águas da represa de Capivara foram selecionados 19 pontos de coleta, situados nos ribeirões e rios e na própria represa (Figura 1). Os locais de coletas foram identificados primeiramente no Google Earth e localizados em campo, com o auxílio de um GPS (GPS 72 Garmin). As coordenadas geográficas dos 19 locais amostrados são: S1 22°52'16"S, 51°01'88"O; S2 22°51'74"S, 51°01'53"O; S3 22°51'25"S, 51°00'38"O ; S4 22°52'38"S, 50°58'80"O; S5 22°51'16"S, 50°58'84"O; S6 22°51'58"S, 50°57'10"O; S7 22°50'29"S, 50°58'34"O; S8 22°48'08"S, 51°00'66"O; S9 22°47'03"S, 50°55'04"O; S10 22°47'12"S, 51°00'60"O; S11 22°46'48"S, 51°02'05"O; S12 22°46'45"S, 50°53'42"O; S13 22°46'20"S, 51°14'15"O; S14 22°44'14"S, 51°11'85"O; S15 22°44'94"S, 51°12'94"O; S16 22°43'06"S, 51°13'04"O S17 22°50'17"S, 51°00'82"O; S18 22°41'67"S, 51°20'09"O; S19 22°42'86"S, 51°20'80"O.



**Figura 1.** Mapa da represa de Capivara/PR, seus tributários e os 19 locais amostrados.



# *Capítulo 3*

## *Materiais e Métodos*

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 PROCEDIMENTO DE COLETA

As amostragens de água e solo, nos locais definidos para as coletas, foram realizadas no dia 26 de fevereiro de 2008. As amostras de água foram coletadas com o auxílio de um frasco de água mineral de 5L e 3 frascos de 1,5 L de polietileno previamente lavados por três vezes com a água do local de coleta. As amostras foram retiradas de uma profundidade de 30 cm abaixo da interface ar-água. As amostras das garrafas de 5 L foram colocadas em sacos plásticos pretos para evitar contato com a luz, e as amostras das garrafas de 1,5 L, foram mantidas em caixas de isopor até a chegada ao laboratório para conservação das características da água. As amostras contidas nas garrafas de 1,5 L foram destinadas para a quantificação dos metais e determinação dos coeficientes de distribuição ( $K_d$ ). Estas amostragens foram realizadas em 3 três pontos distintos em cada local de coleta. As amostras contidas nas garrafas de 5 L foram utilizadas para determinação de clorofila-a, alcalinidade, COD,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  e obtenção dos espectros.

No local da coleta foram realizadas as medidas de profundidade da água com um sonar EAGLE – CUDA 168. Os pontos de coleta de água mostrados na Figura 1 foram distribuídos visando uma melhor estratégia para o estudo dos pontos de mistura das águas na represa de Capivara sob a influência de rios e ribeirões que desembocam na mesma. Os locais S1, S2, S3 e S17 próximos da cidade de Primeiro de Maio foram escolhidos para avaliar a influência desta cidade nas águas do rio Tibagi e da represa. Os locais S12, S13 e S19 foram amostrados para verificar

a influência das cidades de Pedrinhas Paulista, Alvorada do Sul e Porecatu respectivamente, nas águas da represa. Os locais S4, S6, S7 e S8 pertencem ao curso do rio Tibagi, sendo que S4 e S6 estão antes de alcançar a cidade de Primeiro de Maio, S7 após a cidade de Primeiro de Maio e S8 está na junção do rio Tibagi com o rio Paranapanema. O ponto S9 está localizado no rio Paranapanema e antecede a cidade de Pedrinhas Paulistas. A escolha dos pontos S10, S11, S14, S16 e S18, que estão localizados no centro da represa, teve como alvo avaliar a interferência dos demais pontos investigados nas águas da represa.

### **3.2 PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

As amostras de água foram filtradas em membranas Millipore de éster de celulose de 0,45 µm utilizando um equipamento para filtração do tipo “Millipore Sterifil Holder” acoplados a um suporte de aço inox. Os recipientes utilizados para o armazenamento das amostras destinadas às determinações de ânions e carbono orgânico dissolvido foram previamente descontaminados com HCl 10% e enxaguados com água destilada várias vezes. As amostras filtradas foram congeladas até as análises em frascos plásticos individuais para cada determinação.

Sub-amostras contendo 25 mL de água filtrada foram congelados até o registro dos espectros e quantificação do carbono orgânico dissolvido.

As membranas com os resíduos designados para quantificação de clorofila *a*, após a filtração, foram retiradas com uma pinça e colocadas sobre papel absorvente,

em uma caixa preta com tampa, para que a umidade fosse absorvida sobre proteção da luz. As membranas foram dobradas, embrulhadas em papel alumínio e congeladas, até a análise.

Para a determinação da concentração de metais dissolvidos, as amostras de água foram divididas, com auxílio de balão volumétrico, em frações de 500 mL. As águas e o branco (água destilada) foram filtradas, acidificados com 5 mL de HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) e armazenadas em frascos de polietileno mantidos na geladeira até análise. As amostras filtradas foram transferidas para béqueres de vidro de 600 mL e mantidos em chapa de aquecimento a 60° C. Cada béquer foi completado com a respectiva amostra até uma pré-concentração de 1500 mL para um volume de cerca de 30 mL. As amostras pré-concentradas foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL e o volume foi completado com água ultra pura, armazenados para frascos de polietileno e mantidos à 4°C até análise. Estes procedimentos foram realizados em triplicata (três pontos de coleta) para as águas dos 19 locais de amostragem. Para estes procedimentos todos os utensílios utilizados foram mantidos 48 h em HNO<sub>3</sub> 10% e enxaguados várias vezes com água destilada.

Para a determinação do material particulado total as membranas foram mantidas em estufa a 60°C durante 30 minutos, deixadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente, pesadas e armazenadas em placas de Petri descartáveis. Após as filtrações as membranas foram colocadas em estufa a 60°C durante 2 h e 30 min, tempo para total eliminação da água, mantidas em dessecador

até atingirem a temperatura ambiente e pesadas. A massa do material particulada foi obtida por diferença de massa (PARANHOS, 1996).

Para a determinação da concentração de metais no material particulado e para o cálculo de  $K_d$ , após a filtração das amostras de água das garrafas de 1,5 L as membranas com resíduos foram armazenadas em placas de Petri e mantidas a 4 °C até o procedimento de digestão.

As amostras de solo foram coletadas em cinco locais adjacentes aos locais de coletas de água, às margens da represa, em locais próximos às cidades e em um local livre de influências antrópicas, para que fosse possível avaliar se as águas sofreram interferências dos aglomerados urbanos provenientes do solos adjacentes às águas da represa. Foram coletadas amostras em três pontos distintos para cada local (triplicata), S3 22°51' 33"S, 51°00'68"O; S6 22°51' 62"S, 50°57'63"O; S11 22°46'61"S, 51°01'24"O; S12 22°46'20"S, 50°53'58"O; S13 22°46'12"S, 51°14'14"O. Os solos foram retirados com o auxílio de uma espátula de polietileno fazendo-se uma cova de aproximadamente 5 cm de profundidade e 10 cm de diâmetro e armazenados em sacos plásticos.

Os solos para análise de pH e metais, foram secos a temperatura ambiente até a estabilização de suas massas, trituradas em almofariz com auxílio de um pistilo, ambos de porcelana, peneiradas em uma peneira com abertura de malha de 63  $\mu$ m (Bertel) e armazenados em frascos de polietileno e vedados.

### 3.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

As medidas de pH, pE (Digimed modelo DM/10 – pH/ORP), condutividade elétrica (Hanna Instruments modelo HI 8819N), temperatura da água e a medida da profundidade do disco de Secchi foram realizadas no local de coleta.

Os espectros UV-Vis de 200 a 800 nm das amostras de água filtrada foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Genesys 2, utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico e contendo 3 mL das amostras, contra água destilada.

As determinações de COD foram realizadas em um analisador de carbono total Shimadzu modelo V - CSN, utilizando 5 mL das amostras.

As alcalinidades das amostras foram determinadas por titulação Gran (WETZEL; LIKENS, 1991). Foram utilizados 50 mL das amostras de água para as titulações. Os experimentos foram realizados com duas repetições, quando necessário foi realizada uma terceira titulação.

A quantificação dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  foi realizada em um cromatógrafo líquido Sykam (modelo S-1100), equipado com detector de condutividade, coluna de separação Dionex Ionpac AS11 (4 x 250 mm), pré-coluna Ionpac AG11 (4 x 50 mm) e sistema de supressão de íons utilizando uma micro-membrana supressora Dionex AMMS-II. Como eluente foi utilizada solução de NaOH 14,0 mmol L<sup>-1</sup> na vazão de 1,5 mL min<sup>-1</sup>. Para a regeneração do sistema supressor foi utilizada solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12,5 mmol L<sup>-1</sup> na vazão de 2,0 mL min<sup>-1</sup>. O regenerante foi transportado para um de tubo de silicone e da bomba peristáltica (Ismatec S.A). Foi injetado o volume de 50 µL para os padrões e amostras. As

colunas e cela de condutividade foram mantidas a 35°C. Os cromatogramas com as áreas e alturas dos picos foram obtidos através do registrador/integrador Sykam C-R6A Chromatopac.

Para a determinação da clorofila-*a* foram filtrados volumes conhecidos de água medidos com auxílio de balão volumétrico de 500 mL. A concentração de clorofila-*a* foi determinada por espectrofotometria UV-Vis (Milton Roy modelo Genesys 2) de acordo com a metodologia descrita por Lorenzen (1967); Wetzel; Likens (1991).

As amostras de águas filtradas e acidificadas foram concentradas de 1,5 L para 0,05 L em chapa de aquecimento, as determinações das concentrações dos metais dissolvidos Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, e Zn, fósforo total dissolvido (PTD) e enxofre total dissolvido (STD) foram realizadas em um espectrofotômetro de emissão ótica de plasma acoplado por indução Perkin Elmer modelo Optima 3300 DV (disponibilizado pela EMBRAPA). As absorvâncias foram obtidas em diferentes faixas de comprimentos de onda para cada metal: Ca 315-887 nm; Cd 228-802nm; Cr 267-716nm; Cu 324-752nm; Fe 238-204nm; Mg 279-077nm; Mn 257-610nm; Ni 231-604nm; P 213-617nm; Pb 220-353nm; S 180-669nm; Zn 213-857nm.

Para a quantificação dos metais no material particulado (resíduo), o conjunto membrana e resíduo foi transferido para tubos de borosilicato e digeridos com 30 mL de água régia (HCl e HNO<sub>3</sub> 1:3). A temperatura do digestor foi aumentada gradativamente até atingir 150°C e os tubos foram mantidos cobertos com vidro de relógio durante 9 h. Os tubos foram descobertos e o aquecimento foi mantido até a redução do volume quase à secura. Após atingir a temperatura ambiente, as

amostras digeridas foram filtradas em papel filtro Quanty, JP42 – faixa azul, os filtrados foram recolhidos em balões volumétricos de 25 mL, os volumes completados com água ultra pura e armazenados em frascos de polietileno à 4°C até as análises. As análises dos metais no material particulado foram realizadas utilizando o mesmo procedimento das amostras de água.

Os valores de pH dos solos foram determinados utilizando-se 4,000 g da amostra, em duplicata, que foram transferidas para recipientes de plástico e adicionados 10 mL de água recém destilada. O conjunto foi agitado mecanicamente durante 20 min, após a agitação, as amostras ficaram em descanso durante 10 min, em seguida foram centrifugadas em uma centrífuga Presvac modelo DCS-16-RV, durante 10 min. Os pH foram determinados mergulhando o eletrodo de vidro e sensor de temperatura no sobrenadante (Hanna Instruments modelo HI 9321) e a leitura foi realizada após estabilização de dois minutos.

Os metais potencialmente disponíveis dos solos foram extraídos em erlenmeyers contendo 1,000 g de solo e 25 mL de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob agitação a 200 rpm, durante 2 horas (Nova Ética modelo 109). Após a agitação as amostras foram centrifugadas (Presvac modelo DCS-16-RV), filtradas e aferidas com água destilada em balões de 25 mL. O filtrado foi armazenado em frascos plásticos a 4° C até a análise dos metais. As determinações das concentrações dos metais nas amostras de solo seguiram o mesmo procedimento utilizado para as amostras de água e material particulado. Os resultados das análises foram tabulados e as análises das componentes principais e as correlações lineares foram realizadas, usando o programa computacional TANAGRA (RICCO, 2005).



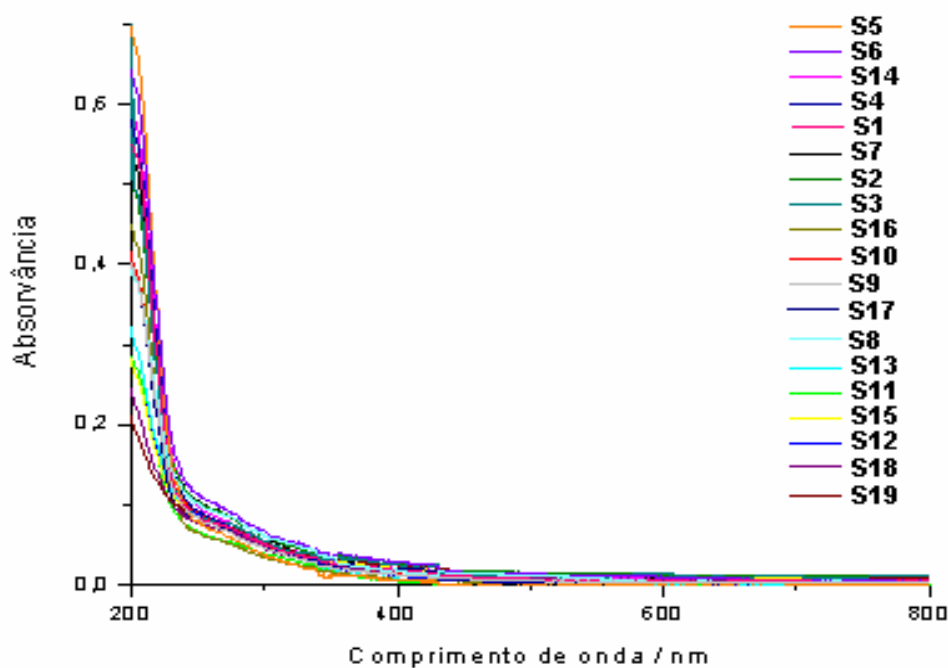
## *Capítulo 4*

# *Resultados e Discussão*

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL

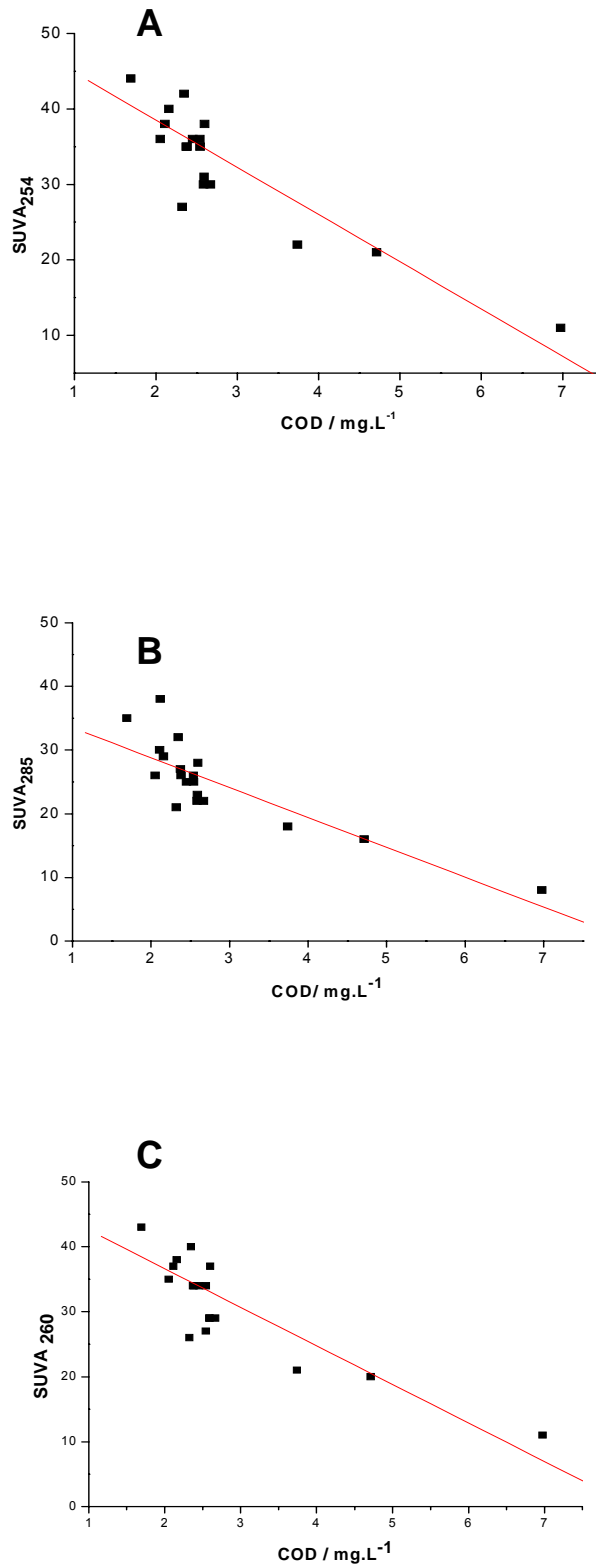
As amostras de água, analisadas por espectrofotometria UV-Vis apresentaram diminuição nos valores de absorvância com o aumento dos comprimentos de onda (Figura 2). Os espectros de absorção UV-Vis das águas são semelhantes aos obtidos por Averett et al., (1989) para amostras de ácido fúlvico padrão ( $10 \text{ mg COD L}^{-1}$ ) extraídos de fontes alóctones de COD (Suwannee River), aos de Westerhoff; Anning, (2000) para amostras coletadas em local de tratamento de água com concentração de COD de aproximadamente  $10 \text{ mg COD L}^{-1}$  e aos obtidos por Barreto et al. (2003) para amostras de água coletadas na lagoa do Ipê com concentração de COD de  $11,60 \text{ mg COD L}^{-1}$ .



**Figura 2.** Espectro UV-Vis de 200 a 800nm das amostras de água dos 19 locais amostrados na represa de Capivara.

A Figura 3 mostra as relações entre os valores de  $SUVA_{254}$ ,  $SUVA_{260}$  e  $SUVA_{285}$  e as concentrações de COD ( $mg L^{-1}$ ) nos 19 locais de amostragem. Foi observado um comportamento linear inverso com coeficientes de correlação elevados, para  $SUVA_{254}$  ( $r = -0,84$ ),  $SUVA_{260}$  ( $r = -0,81$ ) e  $SUVA_{285}$  ( $R = -0,83$ ). Isto significa que para os pontos amostrados quanto maior a concentração de COD menor foi a quantidade de substâncias aromáticas que absorvem luz nesta região.

A tabela 2 mostra que os locais S1, S4 a S16 e S19 apresentaram concentração de COD entre 2,10 e 2,60  $mg L^{-1}$ . O local S17 apresentou a maior concentração de COD (6,98  $g L^{-1}$ ) seguido do local S2 (4,71  $g L^{-1}$ ) e S3 (3,74  $g L^{-1}$ ). A menor concentração de COD foi determinada no local S18 (1,69  $g L^{-1}$ ).



**Figura 3.** Curvas de correlação entre SUVA ( $\text{cm}^{-1}(\text{gC})^{-1}\text{L}$ ) e COD ( $\text{mg L}^{-1}$ ). (A) SUVA<sub>254</sub>, e COD,  $r = 0,83792$ ; (B) SUVA<sub>260</sub> e COD,  $r = 0,83433$  e (C) SUVA<sub>285</sub> e COD,  $r = 0,81933$

**Tabela 2** - Concentrações de carbono orgânico dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e os valores das absorvâncias-UV específicas (SUVA) em 254, 260, 285 e 436 nm ( $\text{Lcm}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) para os locais de coleta.

<i>Locais de amostragem</i>	<i>COD</i> <i>mg L<sup>-1</sup></i>	<i>SUVA<sub>254</sub></i> <i>Lcm<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup></i>	<i>SUVA<sub>260</sub></i> <i>Lcm<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup></i>	<i>SUVA<sub>285</sub></i> <i>Lcm<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup></i>	<i>SUVA<sub>436</sub></i> <i>Lcm<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup></i>
S1	2,60	38	37	28	6
S2	4,71	21	20	16	4
S3	3,74	22	21	18	4
S4	2,46	36	34	25	3
S5	2,54	35	27	25	5
S6	2,12	51	49	38	8
S7	2,11	38	37	30	5
S8	2,35	42	40	32	6
S9	2,59	30	29	22	3
S10	2,16	40	38	29	5
S11	2,33	27	26	21	3
S12	2,38	35	34	26	5
S13	2,59	31	29	23	4
S14	2,54	36	34	26	6
S15	2,67	30	29	22	6
S16	2,06	36	35	26	4
S17	6,98	11	11	8	2
S18	1,69	44	43	35	7
S19	2,38	35	34	27	8

Os valores de  $SUVA_{260}$  nos locais amostrados indicaram a presença de substâncias aromáticas nas amostras de água. Nos locais S2, S3 e S17 provavelmente ocorreu predominância das substâncias aromáticas de fonte autóctone, pois o valor de  $SUVA_{260}$  ficou entre 16 e 23  $Lcm^{-1}g^{-1}$  e as demais são de origem pedogênica. O local S18 e S6 apresentaram as menores concentrações de COD e os maiores valores de  $SUVA_{260}$  (43 e 49  $Lcm^{-1}g^{-1}$ ), isto indica que nestes locais o conteúdo de carbono aromático na composição do COD é maior que nos demais locais.

$SUVA_{285}$  (Tabela 2) assumiu valores próximos a 20  $Lcm^{-1}g^{-1}$  nas águas de todos os locais, exceto S17 cuja razão foi igual a 8. Este resultado confirma o  $SUVA_{260}$ , caracterizando as águas amostradas como essencialmente formadas por substâncias fúlvicas, isto é, por carbono orgânico refratário pedogênico. Para as águas do local S17 foi caracterizada a presença de substâncias alifáticas devido à produção primária, isto é, carbono orgânico refratário aquagênico (ROSTAN; CELLOT, 1995).

A  $SUVA_{254}$  assumiu valores menores que 30  $Lcm^{-1}g^{-1}$  somente nos locais S2, S3, S11 e S17 (Tabela 2) confirmando o predomínio de substância fúlvicas nas águas dos locais amostrados. Os grupos funcionais com estrutura quinóide e sistema ceto-enol são os maiores responsáveis pela absorção de luz na região visível do espectro eletromagnético. As absorvâncias em 436 nm de acordo com Abbt-Braun; Frimmel (1999) caracterizam substâncias com grupos funcionais de estruturas quinóide e ceto-enól. Desta forma, a tabela 2 mostra que as águas do local S4, S9, S11 e S17, por apresentarem baixos valores de  $SUVA_{436}$  provavelmente não apresentam estas estruturas em suas composições.

A Tabela 3 mostra os valores das razões  $E_{253}/E_{203}$ ,  $E_{250}/E_{365}$  e  $E_{254}/E_{436}$  que foram usadas para a diferenciação espectral de substâncias orgânicas presentes nas amostras de água natural nos 19 pontos amostrados.

**Tabela 3** - Razões espectroscópicas das amostras de água dos 19 pontos amostrados

<i>Amostra</i>	$E_{253}/E_{203}$	$E_{250}/E_{365}$	$E_{254}/E_{436}$
S1	0,19	3,71	6,25
S2	0,20	3,02	5,56
S3	0,17	2,62	5,47
S4	0,16	3,68	12,57
S5	0,11	6,58	7,40
S6	0,17	2,97	6,41
S7	0,15	3,46	7,36
S8	0,26	4,39	6,53
S9	0,21	4,94	8,67
S10	0,22	4,24	7,82
S11	0,23	6,60	7,88
S12	0,31	4,83	6,92
S13	0,27	6,46	8,10
S14	0,16	3,88	5,75
S15	0,30	3,11	5,40
S16	0,14	5,33	12,20
S17	0,20	3,29	7,09
S18	0,33	3,71	6,25
S19	0,42	2,71	4,32

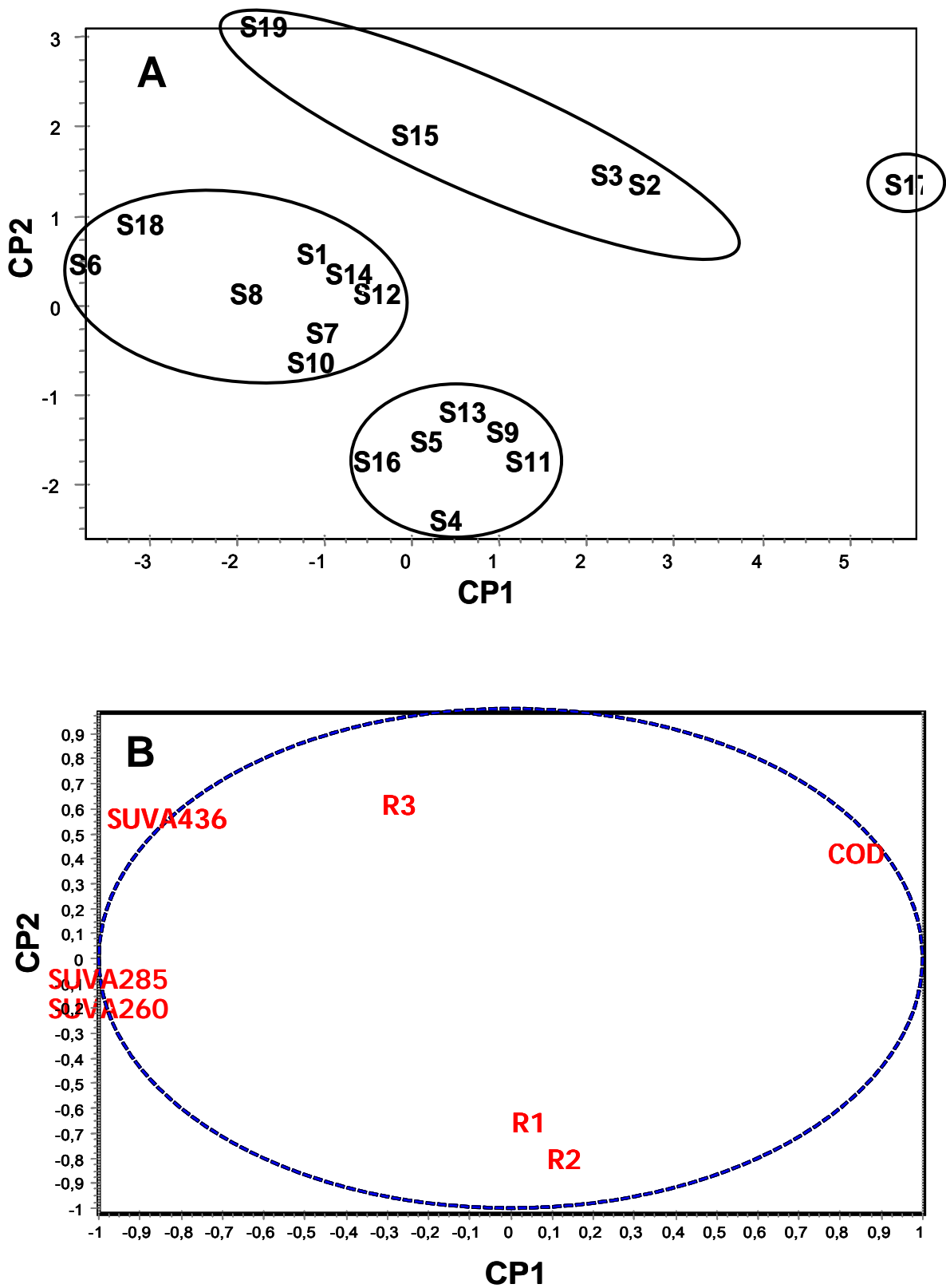
As amostras dos pontos S5, S11, S13 e S16 foram as que apresentaram a maior razão  $E_{250}/E_{365}$ , 6,58; 6,60; 6,46 e 5,33, respectivamente. Estas amostras apresentaram maiores valores de  $E_{250}/E_{365}$  comparados com as amostras de ácido húmico de fonte terrestre,  $E_{250}/E_{365}$  igual a 2,42 e de amostras de ácidos húmicos comerciais,  $E_{250}/E_{365}$  igual a 2,78 e 2,63 ( UYGUNER; BEKBOLET, 2005).

Assim sendo, os locais S5, S11, S13 e S16, provavelmente apresentaram predominância de moléculas orgânicas com menor massa molar e menor aromaticidade quando confrontados com os demais pontos (PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997). Esta interpretação é confirmada pelos valores de SUVA (Tabela 2) que, de um modo geral, apresentaram diminuição principalmente dos valores de  $SUVA_{254}$  com o aumento da razão  $E_{250}/E_{365}$ .

A razão  $E_{254}/E_{436}$ , para a maioria das amostras, resultou entre 4 e 11 indicando que a matéria orgânica dissolvida é predominantemente pedogênica (Tabela 3). Esta característica está de acordo com  $SUVA_{285}$  (Tabela 2), que apresentou valores acima de  $20 \text{ Lg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para a maioria das amostras. Além disso, a razão  $E_{253}/E_{203}$ , indica que as amostras S2, S8 a S13, S15, S17 e S18, são caracterizadas pela presença de catecóis e substâncias fenólicas enquanto a amostra S19 foi caracterizada pela presença de MOD com anéis aromáticos substituídos por grupos carbonilas, carboxilas ou éster carboxílicos.

As Figuras 4A e 4B mostram os gráficos resultantes da análise das componentes principais, sendo os parâmetros  $SUVA_{254}$ ,  $SUVA_{260}$ ,  $SUVA_{285}$ ,  $SUVA_{436}$  e as razões  $E_{250}/E_{365}$  (R1),  $E_{254}/E_{436}$  (R2) e  $E_{253}/E_{203}$  (R3) utilizados como variáveis.





**Figura 4.** (A) Gráfico dos escores das análises das componentes principais CP1 x CP2; (B) Gráfico de correlações entre as variáveis analisadas.

As águas nos locais amostrados foram discriminadas na CP2 em dois grandes grupos: Grupo I (S7, S10, S13, S9, S11, S5, S16 e S4) e grupo II (S8, S12, S14, S1, S6, S18, S17, S2, S3 S15 e S19). Os locais do grupo I foram discriminados nesta componente (CP2) principalmente pelas variáveis  $E_{250}/E_{365}$ ,  $E_{254}/E_{436}$ ,  $SUVA_{254}$ ,  $SUVA_{260}$  e  $SUVA_{285}$  e o grupo II pelas variáveis  $SUVA_{436}$ , R3 e COD.

Dentro do grupo observa-se a formação do sub-grupo Ia (S13, S9, S5, S11 e S16 e S4), sendo que os pontos S11 e S16 estão localizados na parte central da represa, caracterizados como locais de mistura das águas (Figura 1). O ponto S9 são águas do rio Paranapanema, o ponto S4 e S5 são águas do rio Tibagi adjacente à cidade de Primeiro de Maio e o ponto S13 são águas de um braço da represa próximo da cidade de Alvorada do Sul. O grupo Ia foi discriminado dos demais pontos de amostragem na CP2 pelas variáveis  $E_{250}/E_{365}$  (-0,5076) e  $E_{254}/E_{436}$  (-0,6092). Isto implica que o COD nos locais do grupo Ia apresentaram características pedogênicas, com carbono proveniente de plantas e matéria orgânica do solo, de acordo com valores de  $E_{254}/E_{436}$  e com moléculas orgânicas de menor tamanho e menor aromaticidade, indicados pelas razões  $E_{250}/E_{365}$ . Os pontos de mistura das águas S11 e S16 sofreram interferências da matéria orgânica dissolvida das águas dos rios Paranapanema e Tibagi, além dos solos adjacentes às cidades de Primeiro de Maio e Alvorada do Sul.

A CP1 discriminou o grupo III (S1, S12, S14, S7, S10, S8, S18 e S6) dos demais locais de amostragem pelas variáveis  $SUVA_{254}$  (-0,464),  $SUVA_{260}$  (-0,465),  $SUVA_{285}$  (-0,470),  $SUVA_{436}$  (-0,380) e  $E_{253}/E_{203}$  (-0,124). A figura 1 mostra que os pontos S10, S14 e S18 estão no interior da represa, em locais de mistura das águas com grande influência dos pontos S6, S7, S8 e S1 que são as águas do rio Tibagi e

sofreram influência da cidade de Primeiro de maio e do ponto S12 cuja procedência é de águas do rio Paranapanema.

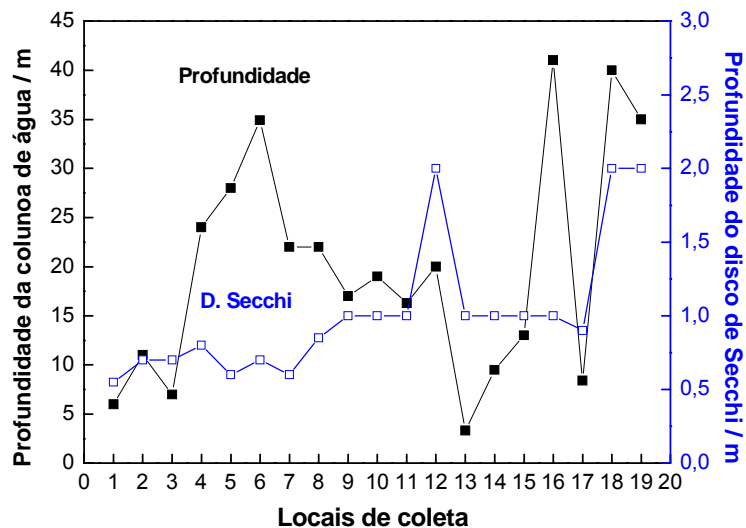
Os locais S1, S2 e S17 no rio Tibagi, muito próximos da região habitável de Primeiro de Maio, foram discriminados na CP1 pelas maiores concentrações de COD (0,409) e na CP2 pela razão  $E_{253}/E_{203}$  (-0,124), indicando que estas águas no entorno da cidade continham matéria orgânica com grupos catecóis e fenólicos.

O local S19 localizado próximo à cidade de Porecatu, bastante distante de todos os outros pontos, foi discriminado na CP2 pelas variáveis  $SUVA_{436}$  (0,353) e a razão  $E_{253}/E_{203}$  (0,389), confirmando a sua particularidade em relação aos demais pontos, que é a presença de MOD com anéis aromáticos substituídos por grupos carbonilas, carboxilas ou éster carboxílicos.

## 4.2 CONCENTRAÇÕES DE METAIS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA

A temperatura da água nos locais de coleta apresentou uma média de  $29,82 \pm 2,1$  °C.

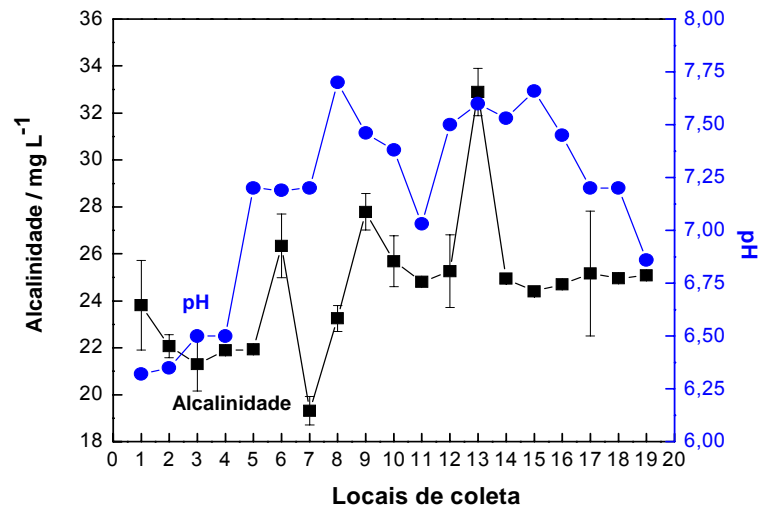
A Figura 5 mostra os valores das profundidades da coluna de água (eixo y à esquerda) e do disco de Secchi (eixo y à direita), que indica a incidência da luz solar.



**Figura 5** – Profundidades da coluna e água e disco de Secchi (metros) dos 19 locais amostrados. ■ Profundidade da coluna de água. □ Profundidade do Disco de Secchi

De modo geral observou-se que os locais de maior profundidade da coluna de água apresentaram maior profundidade do disco de Secchi, com exceção dos locais S4, S5, S6, S7 e S16 que estão entre os mais profundos e não apresentaram profundidades elevadas do disco de Secchi. Isto pode ser justificado pelo fato dos locais S4, S5, S6 e S7 estarem próximos às margens do rio Tibagi, estando mais vulneráveis à lixiviação do solo e pelas maiores concentrações de material particulado em suspensão, 2,57; 4,50; 3,83 e 5,26 mg por litro de água filtrada respectivamente.

A Figura 6 mostra os valores de alcalinidade (eixo y à esquerda) e do pH (eixo y à direita).



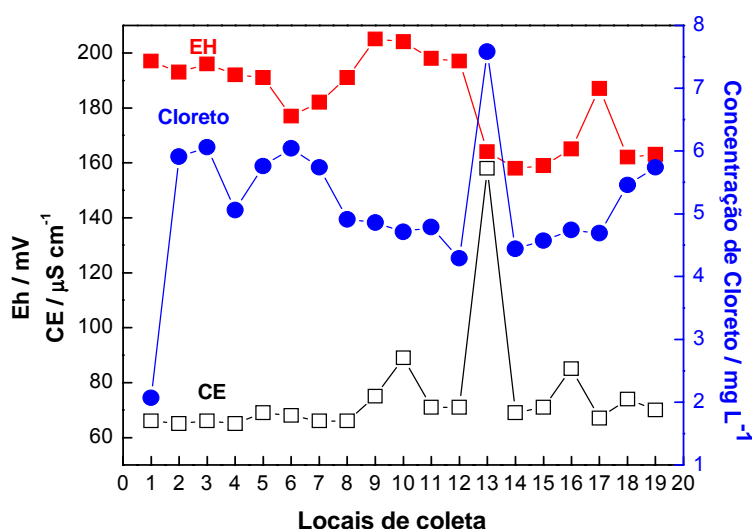
**Figura 6-** Alcalinidade (mg L<sup>-1</sup>) e pH dos 19 locais amostrados.  
 ■ Alcalinidade. ● pH.

Os locais S1 e S15 apresentaram o menor e o maior pH, 6,32 e 7,66 respectivamente (Figura 6). De acordo com o diagrama de distribuição das espécies de carbono inorgânico em função do pH (WEINER, 2000), os 19 locais amostrados estão na faixa de pH cuja espécie de carbono inorgânico predominante no meio aquático é o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

O menor e o maior valor de alcalinidade foram determinados nos pontos S7 e S13 (19,32 e 32,39 mg L<sup>-1</sup> respectivamente). Estes valores estão acima dos encontrados por Barreto et al (2005), que analisaram as águas da lagoa do Ipê, MS cujo valor máximo encontrado foi 19,00 mg L<sup>-1</sup>. Weiner (2000) cita que o valor da alcalinidade para águas de rios está no intervalo de 100 a 150 mg L<sup>-1</sup> e permitem o tamponamento do meio, reduzindo a toxicidade de metais. Comparando estes últimos valores com as alcalinidades dos rios Tibagi e Paranapanema, represa de

Capivara (Figura 6) e lagoa do Ipê (BARRETO et al, 2005) é possível prever que estes ambientes, de clima tropical, apresentam maior sensibilidade para variações de pH, menor ocorrência de reações de complexação com metais, aumentando a toxicidade do ambiente e menor disponibilidade de nutrientes para as plantas aquáticas.

A Figura 7 mostra os valores do potencial redox (EH) e condutividade elétrica (CE) (eixo y à esquerda) e a concentração dos íons cloreto (eixo y à direita).



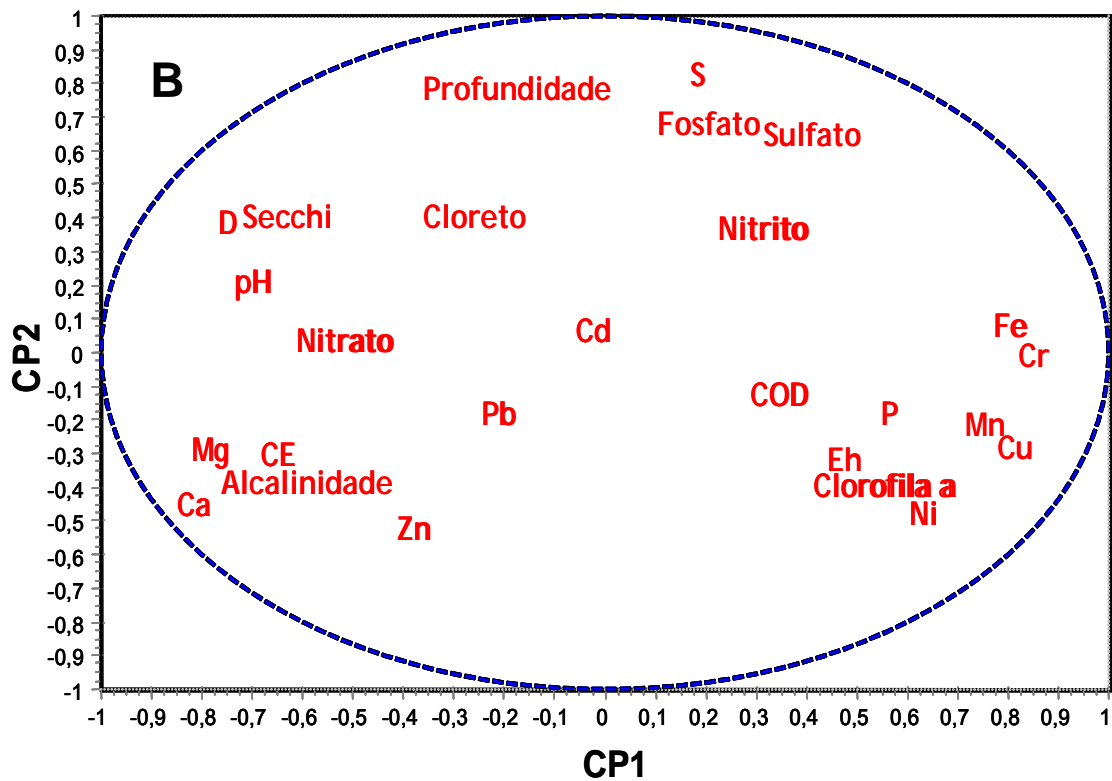
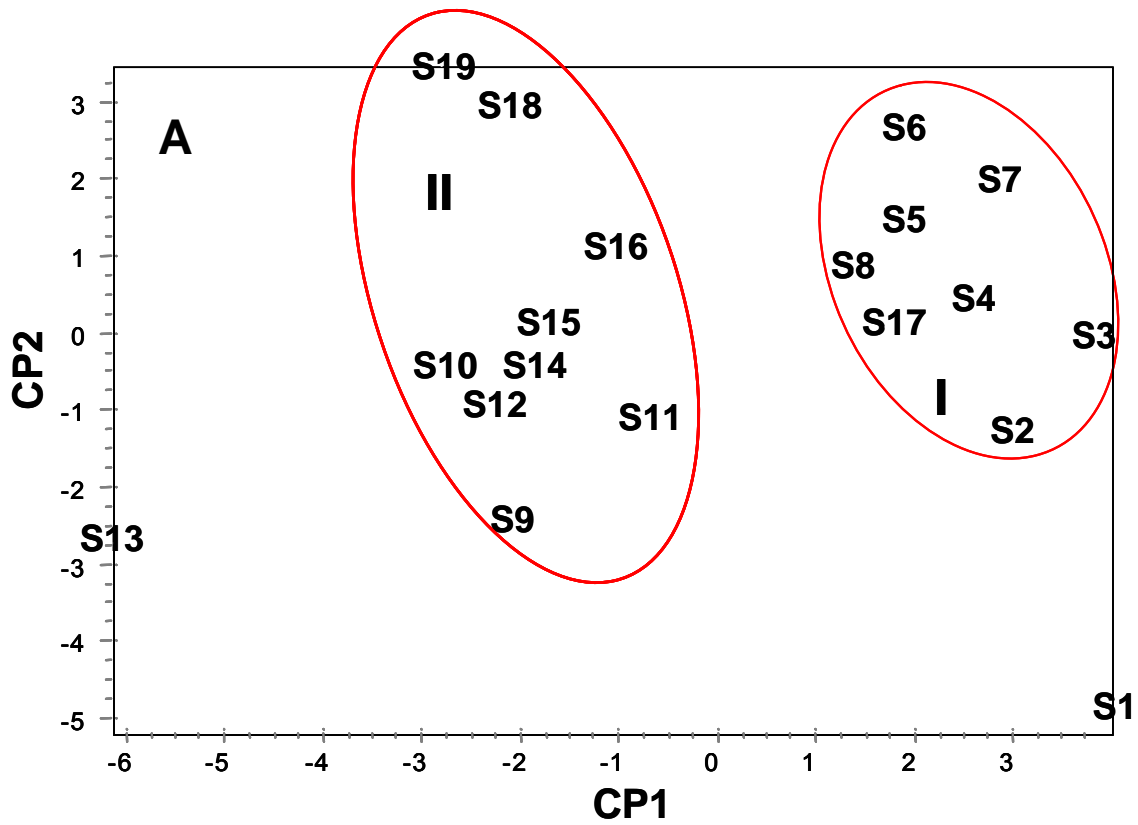
**Figura 7-** EH, condutividade elétrica e a concentração dos íons cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos 19 locais amostrados. ■ EH, ● Cloreto, □ Condutividade elétrica.

Na Figura 7 verificou-se que o local S13 apresentou o maior valor de condutividade elétrica que está relacionada com a maior concentração de íons cloreto.

Os potenciais elétricos variaram entre 158 e 205 mV (Figura 7). Isto indica que os 19 locais se encontravam em condições oxidantes e aeróbicas (VANLOON; DUFFY, 2000). Nestas condições de Eh e  $\text{pH} > 5,5$ , para os 19 locais amostrados,

os metais Cr, Cu, Fe e Mn formam óxidos e hidróxidos de baixa solubilidade (WEINER, 2000). Isto pode ser percebido nos locais amostrados, pois estes metais foram quantificados nas formas particuladas indicando a presença dos óxidos destes elementos.

A Figura 8A mostra o gráfico resultante da ACP (CP1xCP2) na matriz de dados. Os valores de pH, pE, temperatura da água, alcalinidade, profundidade do Disco de Secchi condutividade elétrica (CE), profundidade da coluna de água, e as concentrações dos metais dissolvidos (Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, , Pb, e Zn), de P e S dissolvidos, carbono orgânico dissolvido (COD), clorofila-a, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato e fosfato são as variáveis que constituíram as colunas e os locais de coleta são as amostras que formaram as linhas da matriz.



**Figura 8-** (A) Gráfico dos escores das análises das componentes principais CP1XCP2; - (B) Gráfico de correlações entre as variáveis analisadas



A Figura 8A mostra que os locais de coleta se separaram em dois grupos distintos. Ao lado positivo da CP1 formou-se o grupo I, que inclui os locais S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S17; localizados no curso do rio Tibagi, (Figura 1). O grupo II está localizado a esquerda da CP1, formado pelos locais S9, S10, S11, S12, S14, S15, S16, S18 e S19 que estão localizados nas águas do rio Paranapanema (S12 e S9) e no corpo principal da represa (S10, S11, S14, S15, S16, S18 e S19). Os pontos S18 e S19 pertencentes a este grupo, estão afastados dos demais, deslocados para a parte superior esquerda do gráfico.

O grupo I está localizado no entorno da cidade de Primeiro de Maio. As variáveis com os maiores escores na CP1, que mais contribuíram para a separação deste grupo foram as concentrações de Cr (0,3030), Cu (0,2998), Mn (0,2975), Fe (0,2917), Ni (0,2313), P (0,2077) e a clorofila a (0,2003). As variáveis com os maiores escores na CP1, que mais contribuíram para a separação do grupo II foram as concentrações de Ca (-0,2806) e Mg (-0,2686) e pH (-0,2426), disco de Secchi (-0,2275), CE (-0,2249) e alcalinidade (-0,2054).

Na parte positiva da CP2, dentro do grupo I, S6, S7, S5, S8, S4 e S17 e dentro do grupo II, S19, S18, S16 e S15 foram discriminados pelas concentrações de S (0,3690),  $\text{PO}_4^{3-}$  (0,3214) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,2883), e profundidade da coluna de água (0,3708). Os locais S3 e S4, do grupo I, o local S1 e os locais do grupo II (S10, S12, S14, S11 e S9), foram discriminados na parte negativa da CP2, pelas concentrações de Zn (-0,2847), Ni (-0,2627), Ca (-0,2487) e clorofila-a (-0,2211).

O local S13 próximo da cidade de Alvorada do Sul está isolado de todos os demais e foi discriminado na CP1, pelas variáveis (e escores), Ca (-0,2806), Mg (-

0,2686), CE (-0,2249), disco de Secchi (-0,2274), alcalinidade (-0,2054), nitrato (-0,1764) e Zn (-0,1261) e na CP2, pelas variáveis Ni (-0,2627), Zn (0,2847), clorofila-a (-0,2211), Ca (-0,2487), pE (-0,1884), Cu (-0,1500).

Os locais S1, S2 e S3 são os que estão localizados mais próximos da cidade de Primeiro de Maio em um pequeno braço do rio Tibagi, e apresentaram as maiores concentrações de Ni, 0,61; 0,47 e 0,44  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Zn 3,51; 4,31 e 3,29  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Cu 2,13; 1,82 e 1,78  $\mu\text{g L}^{-1}$ , Cr  $6,96 \times 10^{-2}$ ;  $5,69 \times 10^{-2}$  e  $6,93 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g L}^{-1}$  e Fe 238,3; 163,4 e 271,65  $\mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente. Verificamos que as concentrações destes elementos diminuíram com o distanciamento da cidade, de S1 até S3.

No grupo I, os locais S4, S7, S17, S5 e S6, ao longo do rio Tibagi apresentaram concentrações médias  $0,17 \pm 0,012$   $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni,  $6,11 \times 10^{-2} \pm 0,002$   $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cr,  $1,21 \pm 0,16$   $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cu e  $3,18 \pm 0,38$   $\mu\text{g L}^{-1}$  de Zn menores que S1, S2 e S3. Isto ocorreu devido aos locais S4 e S6 se situarem antes da cidade, sem interferência da cidade de Primeiro de Maio e o local S5 estar localizado distante da cidade. Os locais S7 e S8 sofreram diluição pelas águas do rio Tibagi afastadas de Primeiro de Maio.

As concentrações dos metais nas amostras de água filtrada, em S13, próximo a Alvorada do Sul, que discriminaram este local foram 5,698  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ca; 4,36  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Zn; 2.689  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Mg; 0,7933  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cu e 0,0826  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni. A concentração de Zn entre S13 e S1, S2 e S3 foram semelhantes, enquanto as concentrações de Ni e Cu nos locais próximos à Primeiro de Maio (S1, S2 e S3) foram respectivamente cerca de 6,0 e 2,5 vezes maior que a concentração de Ni e Cu em S13.

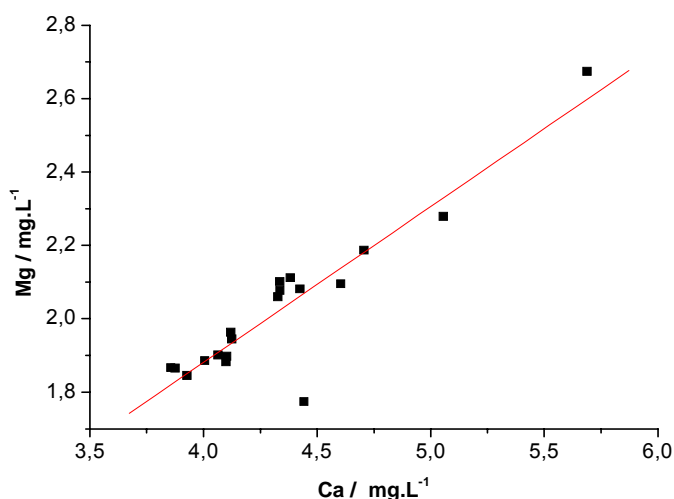
Os resultados das análises dos solos adjacentes à represa mostraram que para os solos próximos aos locais S1, S2 e S3 as concentrações dos metais potencialmente disponíveis, foram  $3,41 \text{ E-03} \pm 9,10 \text{ E-04}$  mg/kg de Ni,  $1,39 \text{ E-02} \pm 3,90 \text{ E-03}$  mg/kg de Zn,  $7,15\text{E-02} \pm 5,12 \text{ E-03}$  mg/kg de Cu,  $5,43 \text{ E-05} \pm 1,95\text{-05}$  mg/kg de Cr e  $2,58 \text{ E-01} \pm 7,73 \text{ E-01}$  mg/kg de Fe. Para efeito de comparação o solo adjacente ao local S11 pode ser considerado livre de interferências antrópicas, pois está localizado distante de cidades e de solos utilizados para fins agrícolas. As análises destes solos determinaram concentrações de Ni, Zn, Cu, Cr e Fe potencialmente disponíveis iguais a  $2,11\text{E-03} \pm 1,30 \text{ E-03}$ ;  $1,46 \text{ E-02} \pm 9,01 \text{ E-03}$ ;  $3,29 \text{ E-02} \pm 1,60 \text{ E-03}$ ;  $2,48\text{E-05} \pm 6,07 \text{ E-06}$  e  $1,15 \text{ E-01} \pm 0,05 \text{ E-02}$  mg/kg respectivamente.

Os solos adjacentes a S1, S2 e S3 apresentaram concentrações de Ni, Cr e, Cu superiores ao local S11, portanto a presença desses metais nas amostras de águas provavelmente teve origem dos aglomerados urbanos adjacentes. Nos solos adjacentes ao local S13, as concentrações de metais potencialmente disponíveis foram  $6,74 \pm 9,4563 \text{ E-02}$  mg/kg de Ca;  $8,56 \text{ E-03} \pm 2,60 \text{ E-03}$  mg/kg de Zn;  $0,24 \pm 3,32 \text{ E-02}$  mg/kg de Mg;  $6,64 \text{ E-02} \pm 6,13 \text{ E-03}$  mg/kg de Cu e  $2,05 \text{ E-03} \pm 9,79 \text{ E-04}$  mg/kg de Ni. As concentrações Cu nos solos adjacentes a S13 foram maiores que as concentrações nos solos adjacentes ao local S11 mas a interferência do solo e da cidade de Alvorada do Sul nas águas se mostrou mais reduzida com relação ao Zn, Ni e Cu quando comparada a Primeiro de Maio.

A condutividade elétrica em S13 ( $158 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), próximo a Alvorada do Sul, foi a mais elevada entre os locais amostrados. O estudo de correlação entre todas as

variáveis indicou que a condutividade elétrica apresentou alta correlação positiva com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e menor correlação positiva com os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ , sendo  $r = 0,80$ ;  $0,75$ ;  $0,49$  e  $0,37$  respectivamente. Esta variável apresentou, também, correlações negativas com os demais íons investigados. Isto indicou que a elevada condutividade elétrica neste local pode ser atribuída principalmente às altas concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  ( $5.689 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $2.678 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $3.610 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e  $\text{NO}_3^-$  ( $846 \mu\text{g L}^{-1}$ ), na água. Estes resultados são informações importantes na utilização destas águas para fins domésticos e agrícolas.

A figura 9 mostra a alta correlação entre Ca e Mg com  $r = 0,9184$ , este resultado indicou que os dois metais podem ser encontrados em um mesmo mineral misto e a alta concentração destes metais deve ser proveniente de calcário que é utilizado na lavoura para correção do pH do solo.



**Figura 9** – Gráfico de correlação Ca versus Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ ) para os 19 locais amostrados,  $r = 0,918$ .

Para a formação do grupo II, (Figura 8 A), os escores das variáveis de maior contribuição na CP1 foram Ca ( $-0,2806$ ); Mg ( $-0,2686$ ); pH ( $-0,2426$ ); disco de Secchi

(-0,2274) CE (-0,2249); e alcalinidade (-0,2054) e na CP2 foram profundidade (0,3708); S (0,3690);  $\text{PO}_4^{3-}$  (0,3214) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,2882 ). Entre os pontos do grupo II observou-se que os pontos S18 e S19 ficaram mais distantes dos demais. Estes dois locais estavam no final da represa, próximo a cidade de Porecatú e apresentaram, maiores valores de profundidade (40 e 35 m) em relação a todos os demais locais, disco de Secchi (2,0 e 2,0 m) e concentração de S ( $959,2$  e  $972,50 \pm \text{g L}^{-1}$ ).

Os locais S9 e S12, no rio Paranapanema, S12, próximo à cidade de Pedrinhas Paulista, S10 junção das águas do rio Tibagi e rio Paranapanema, e S11, S14, S16 foram os locais de misturas que se estenderam ao longo do corpo da represa. Estes locais, no gráfico (Figura 8A) ficaram próximos, indicando que as águas de mistura apresentaram características muito parecidas com as águas do rio Paranapanema, ou seja, este é o rio de maior influência nas características das águas da represa. As concentrações médias das principais variáveis para os pontos S9, S10, S11, S12, S14 e S16 foram  $4.646,934 \pm 229 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ca;  $2.083,35 \pm 170 \mu\text{g L}^{-1}$  de Mg;  $3,91 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$  de Zn.

### **4.3 ESTUDO DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NAS ÁGUAS E COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO $K_d$ .**

Trabalhos nos quais foram calculados valores do coeficiente de distribuição ou partição,  $K_d$  para lagos ou rios brasileiros foram pesquisados na literatura, nas bases de dados web of Science, Google Acadêmico e SciFinder Scholar, porém não foram encontrados publicações nacionais. Desta forma comparou-se os resultados de  $K_d$ , determinados para a represa de Capivara e tributários, com estudos em rios da Europa publicados na literatura internacional..

Os valores de  $\log K_d$  das águas da represa de Capivara foram comparados com os obtidos por David et al (2003), Nguyen et al. (2005) e Kucuksezgin et al, (2007) que realizaram estudos sobre o rio Pó (Itália), o Lago Balaton (Hungria) e o rio Gediz (Turquia), respectivamente.

Um estudo da EPA (ALISSON; ALISSON, 2005), que realizou um levantamento de dados sobre valores de  $K_d$  reportados na literatura especializada, utilizando modelos estatísticos definiu valores médios e faixas de valores de  $K_d$  para diferentes metais, também foi utilizado.

A Tabela 4 mostra os valores médios de  $\log K_d$  dos metais calculados para as águas da represa de Capivara e tributários, e os valores encontrados na literatura.

**Tabela 4** – Valores médios de  $\log K_d$  ( $L\ Kg^{-1}$ ) calculados para a represa de Capivara e tributários, valores médios do rio Gediz e valores calculados no trabalho realizado pela EPA.

	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	
EPA *	nd	4,7	5,1	4,7	nd	nd	nd	4,6	5,6	5,1	Alisson e Alisson (2005)
EPA **	nd	2,8 - 6,3	3,9 - 6,9	3, 1- 6,1	nd	nd	nd	3,5 - 5,7	3,4 - 6,5	3,5 - 6,9	Alisson e Alisson (2005)
Rio Gediz *	nd	nd	nd	1,96	0,91	nd	0,02	1,93	3,27	1,36	Kucuksezgin et al. (2008)
Balaton **	nd	4,6 - 5,8	nd	4,0 -5,7	nd	nd	nd	3,3 - 5,0	5,6 - 6,4	4,3 -5,4	Nguyen et al. (2005)
Rio Pó	nd	nd	4,8 - 5,2	4,5 - 5,2	nd	nd	4,5 -6,5	4,0 - 5,0	5,3 -5,7	nd	David el al. (2003)
Capivara e tributários *	3,83	3,8	6,98	5,86	6,20	3,81	6,37	5,6	5,49	5,84	Este trabalho
Capivara e tributários ***	± 0,32	± 0,78	± 0,41	± 0,41	± 0,36	± 0,27	± 0,49	± 0,66	± 0,42	0,42	Este trabalho

Valor médio \*

Faixa de valores encontrados \*\*

Desvio padrão \*\*\*

nd= não disponíveis

Pode-se observar que os valores de  $\log K_d$  para as amostras de água da represa de Capivara e tributários e os valores encontradas por David et al. (2003) e Nguyen et al. (2005) estão dentro do intervalo compilado pela EPA. Já os resultados de Kucuksezgin et al, (2008) estão muito abaixo dos apresentados pela EPA e dos calculados para a represa de Capivara e tributários.

Os valores médios de  $\log K_d$  calculados para cada metal das amostras da represa de Capivara e seus tributários seguem a ordem:  $Cr > Mn > Fe > Cu > Zn > Ni > Pb > Ca > Mg > Cd$  e para o trabalho realizado pela EPA (ALISSON E ALISSON, 2005) os valores de  $\log K_d$  seguiram a ordem  $Pb > Hg > Cr = Zn > Ag > Cu = Cd = Co > Ni > As$ .

Considerando os metais que foram estudados tanto para a represa de Capivara quanto no trabalho de Alisson e Alisson (2005), verificamos que o Pb foi o metal que apresentou o maior valor de  $\log K_d$  para Alisson e Alisson enquanto que para a represa de capivara está entre os menores valores. O mesmo pode ser observado ao se comparar a seqüência obtida para a represa de Capivara com a de David et al, (2003)  $Pb = Mn > Cr > Cu > Ni > As$ , de Kucuksezgin et al, (2008)  $Pb > Cu > Ni > Zn > Fe > Mn$  e de Nguyen et al. (2005), que também encontraram o maior valor de  $\log K_d$  para Pb. A seqüência de Kucuksezgin et al, (2008) comparada com a da represa de Capivara mostrou que com exceção do Cu uma é exatamente inversa em relação à outra. Nguyen et al. (2005) sugeriu que as seqüências de  $\log K_d$  são devidas às características específicas de cada metal. Para Pb, a sua elevada reatividade promove associação com as partículas, enquanto que, em contrapartida, a baixa reatividade com as partículas e um forte potencial para formar complexos



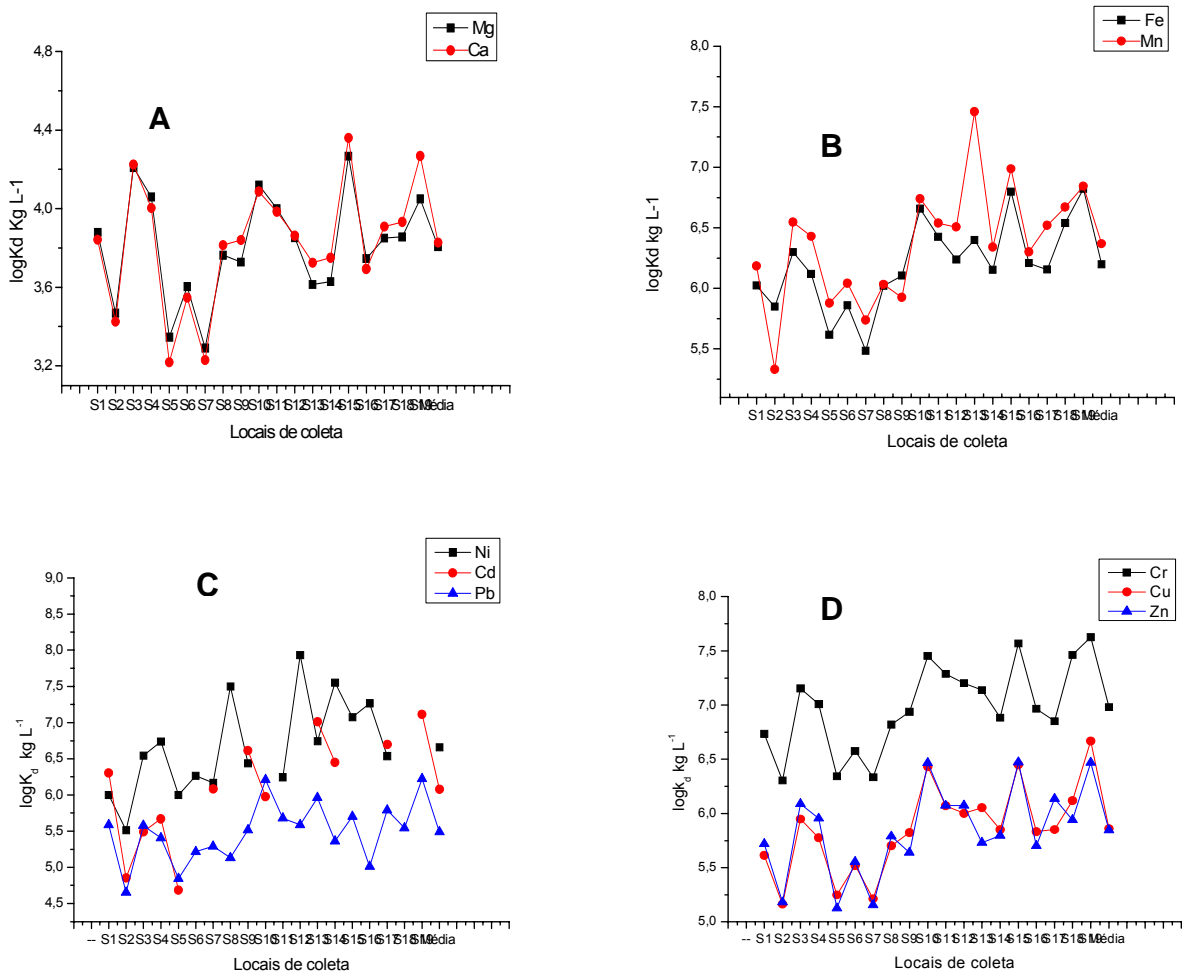
estáveis com ligantes solúveis permitem Ni e Cu permanecerem na fase dissolvida. Os resultados encontrados para a represa de Capivara e tributários mostraram que o Pb, Cu e Ni não podem ser explicados da mesma forma. O fator que acreditamos ter influenciado esse comportamento é a natureza tropical do compartimento estudado que contém grande quantidade de MOD solúveis que podem se complexar com os metais preferencialmente em relação aos particulados de natureza inorgânica. Devemos levar em conta também que os trabalhos citados realizaram a extração dos metais do material particulado usando diferentes metodologias, obtendo valores de  $\log K_d$  que podem dificultar as comparações. David et al. (2003), utilizaram 10 ml de  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , em bomba de Teflon pressurizada a 150° C para digestão, enquanto Nguyen et al.; (2005) utilizaram uma mistura de  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (4:1v/v) a 60 ° C por 12 h e Kucuksezgin et al, (2008) realizaram a digestão com uma mistura de  $\text{HNO}_3$ , HF,  $\text{HClO}_4$ , e HCl. Este é um fator que deve ser considerado quando comparamos os resultados obtidos.

Os valores de  $\log K_d$ , de modo geral, foram semelhantes e relativamente constantes, para cada metal, entre os diferentes locais amostrados na Represa de Capivara. Alguns locais apresentaram  $\log K_d$  maiores que a média somada ao desvio padrão da média (Tabela 4). Os maiores  $\log K_d$  ( $\text{L Kg}^{-1}$ ) para Ca e Mg (Figura 10A) foram encontrados nos locais S3, S10, S15 e S19: (4,23 e 4,2); (4,08 e 4,1); (4,36 e 4,27) e (4,26 e 4,09) respectivamente.

A Figura 10B mostra os gráficos de  $\log K_d$  para Fe e Mn. Para o Fe observou-se maiores valores nos locais S10 (6,66), S15 (6,8) e S19 (6,82) e para o Mn foram os locais S13 (7,46) e S15 (6,98).

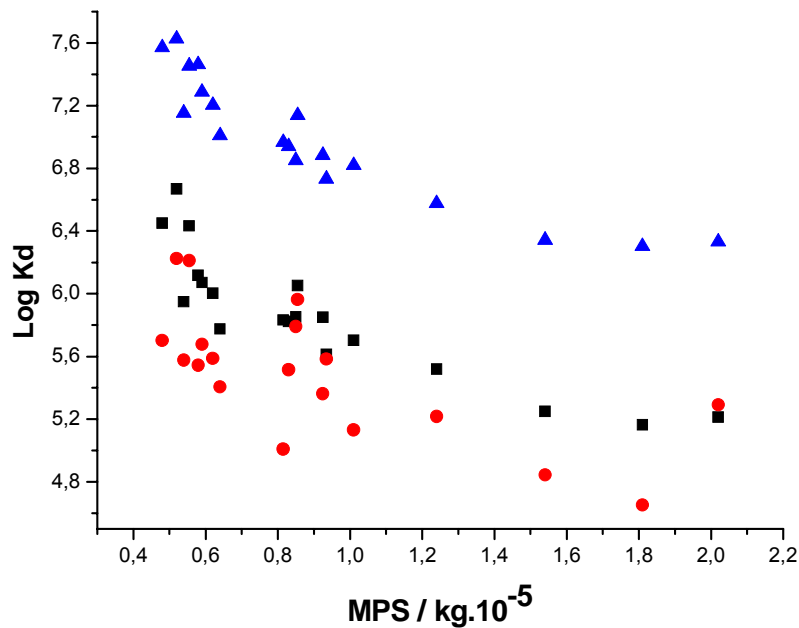
Os maiores  $\log K_d$  para Cr, Cu e Zn foram 7,45; 6,43 e 6,47 para S10, 7,57; 6,45 e 6,47 para S15, 7,46; 6,11 e 5,94 para S18 7,63, 6,67 e 6,47 e para S19 respectivamente, Figura 10D.

Os  $\log K_d$  para Cd, Ni e Pb diferiram em relação aos demais metais analisados, apresentando maior variação para um mesmo ponto de coleta, (Figura 10C). O Cd apresentou maiores  $\log K_d$  para os locais S13 (7,01) e S19 (7,11); o Ni para os locais, S8 (7,50); S12 (7,93) e S14 (7,55) e o Pb para os locais S10 (6,21), S13 (5,96) e S19 (6,22).



**Figura 10.** Gráfico dos valores de  $\log K_d$  (Kg.L<sup>-1</sup>) dos metais versus 19 locais de coleta. (A) Ca e Mg ; (B) Fe e Mn; (C) Ni, Cd e Pb e (D) Cr, Cu, e Zn.

A figura 11 mostra a correlação inversa entre a concentração do material particulado em suspensão total e o coeficiente de distribuição.

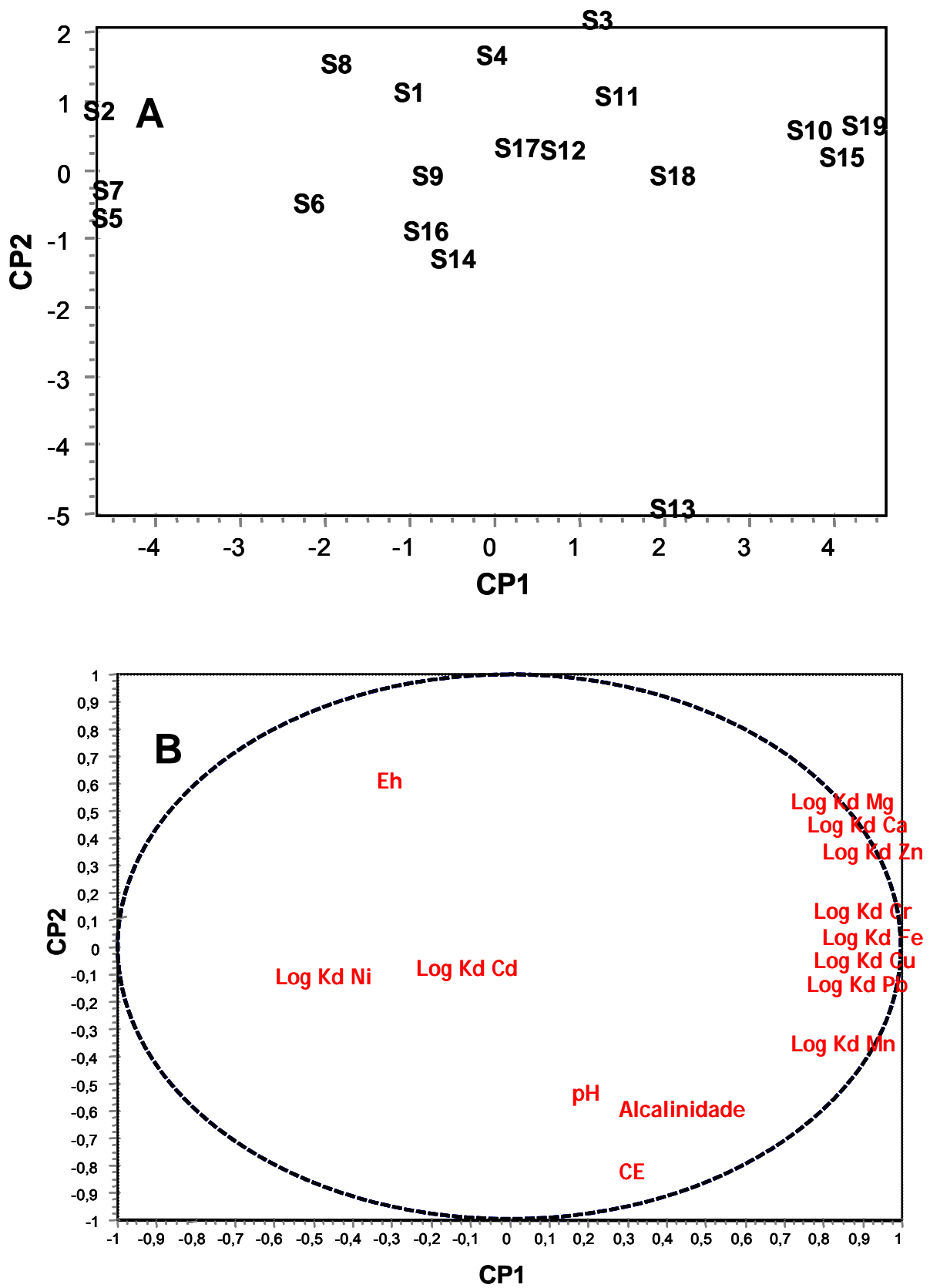


**Figura 11.** Gráfico log Kd X Material particulado em suspensão (Kg 10<sup>-5</sup>)  
 ▲ Cr, ■ Cu, ● Pb.

A relação inversa entre a concentração do material particulado em suspensão e o Kd para a represa de Capivara e tributários, mostrou os maiores valores para os metais Cr ( $r = -0,9068$ ); Ca ( $r = -0,9042$ ); Zn ( $r = -0,8892$ ); Mg ( $r = -0,8799$ ); Cu ( $r = -0,8727$ ); Fe ( $r = -0,8616$ ); Pb ( $r = -0,6802$ ). Outros metais apresentaram baixas correlações, Ni ( $r = -0,2317$ ) e Cd ( $r = -0,1759$ ).

Estas relações inversas podem ser o resultado do efeito da concentração das partículas que pode ser causado pela presença de metais traços associados a colóides na fração filtrada, que são diretamente proporcionais à quantidade de partículas em suspensão (BENOIT et al., 1994 apud NGUYEN et al., 2005).

Um estudo das componentes principais foi realizado usando como variáveis os  $\log K_d$  dos metais estudados e os parâmetros pH, pE, alcalinidade e condutividade elétrica. As Figuras 12A e 12B mostram que principalmente os locais S10, S15 e S19 acompanhados dos locais S18, S11, S17 e S12 formaram um grupo na CP1 positiva. As condições de pH e alcalinidade dos meios favoreceram as interações de Mg, Ca, Zn, Cr, Pb, Fe, Cu e Mn com o material particulado em suspensão. Para o Ni, discriminado na CP1 negativa, as condições de pE favoreceram a partição deste elemento no material particulado em suspensão, principalmente nos locais S5, S7 e S2 acompanhados dos locais S1, S6, S8, S9, S12, S16 e S4.



**Figura 12** (A) Gráfico dos escores das análises das componentes principais CP1xCP2; (B) Gráfico de correlação CP1 x CP2

# *Capítulo 5*

## *Conclusões Gerais*

## 5 CONCLUSÕES GERAIS

Os valores de  $SUVA_{260}$  mostraram a predominância de substâncias aromáticas de origem pedogênica em 84,2% das amostras. Os valores de  $SUVA_{285}$  indicaram que 94,73% das amostras são formadas essencialmente por substâncias fúlvicas e carbono orgânico refratário, e os valores de  $SUVA_{254}$  indicaram a presença de material húmico e moléculas aromáticas em 78,94% das amostras. A razão  $E_{254}/E_{436}$  confirmaram os resultados indicando o predomínio de matéria orgânica pedogênica. A razão  $E_{253}/E_{203}$  indicou a presença de catecóis e substâncias fenólicas em 94,73% das amostras.

A análise das componentes principais incluindo todos os parâmetros físico-químicos estudados, as concentrações dos metais nas águas, as concentrações dos íons, e de S e P, separaram os locais em dois grandes grupos. O grupo I que separou os locais em torno da cidade de Primeiro de Maio, comprovou a ocorrência de interferência antropogênica. O grupo II, que incluiu os locais de coleta no braço do Paranapanema e os locais ao longo da represa, indicaram que as águas da represa sofreram maior influência das águas provenientes do rio Paranapanema.

Os valores de  $\log K_d$ , de modo geral, foram semelhantes e relativamente constantes para cada metal entre os diferentes locais amostrados. Alguns locais apresentaram  $\log K_d$  maiores que a média somada ao desvio padrão da média. Os valores calculados de  $\log K_d$  para as amostras da represa de Capivara estão dentro da faixa de valores apresentados no estudo realizado pela EPA.

# *Referências Bibliográficas*



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBT-BRAUN, G; FRIMEL, F. H. Basic characterization of Norwegian NOM samples- similarities and differences. **Environment International**, v. 25. n. 2, p. 161-180,1999.

AGOSTINHO, A. A; GOMES, L. C. **Manejo e monitoramento de recursos pesqueiros: perspectivas para o Reservatório de Segredo**. In: AGOSTINHO, A. A; GOMES, L. C. Ed. Reservatório de Segredo bases ecológicas para o manejo. Maringá: EDUEM, p.319-364, 1997.

AIKEN, G; COTSARIS, E. Soil and hydrology: their effect on MOM, **J. Amer Water Works Assoc.** p. 36, 1995.

ALLISON, J.D; ALLISON, T. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste.EPA/600/R-05/074, july, 2005. Disponível em: <<http://www.epa.gov/athens/publications/reports/Ambrose600R05074PartitionCoefficients>> Acesso em 20/06/2008.

AOKI, S; FUSE; Y. YAMADA; E. Determinations of humic substances and other dissolved organic matter and their effects on the increase of COD in lake Biwa. **Analytical sciences**, v. 20, n. 1, 2004.

AVERETT; R. C; LEENHEER, J. A; MCKINIGHT, D. M; THORN, K.A. Humic substances in the Suwannee river, Geórgia – interactions, properties, and proposed structures, **US Geological Survey Open-File Report**, p. 377, 1989.

BARRETO S. R. G; NOZAKI, J; BARRETO, W. J. Origin of Dissolved Organic Carbon Studied by UV-Vis Spectroscopy, **Acta Hydrochemica Hydrobiology**, v. 31, n. 6, p. 513-518, 2004.

BARRETO, W. J; RIBEIRO, M. R; SOLCI, M. C.; SCARMÍNIO, I. S.; NOZAKI, J.; OLIVEIRA, E.; BARRETO, S. R. G. Interpretation of seasonal variation of metals and abiotic properties in a tropical lake using multivariate analysis and MINTEQA2 Program. **Analytical Sciences**, V. 21, n. 3, p. 209-214, 2005.

BARRETO, W. J.; SCARMÍNIO, I. S.; SOLCI, M. C.; ISHIKAWA, D. N.; OGASAWARA, M. T.; NOMI, S. N. BARRETO, S. R. G. Analysis of the physical and chemical parameters for discrimination of water origin in a hydroelectric reservoir. **Clean- Soil, Air, Water**, V. 35, n. 3, p. 239-245, 2007.

BOTELLA-MONTES, C.; TENÓRIO, M. D. Water characterization and seasonal heavy metal distribution in the Odiel River (Huelva, Spain) by means of principal component analysis. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 45, n. 4, p.436-444, 2003.

BATTIN, T. J. Dissolved organic matters and its optical properties in a black water tributary of the upper Orinoco river, Venezuela, **Organic Geochemistry**. v. 28, n. 9, p. 561-569, 1998.

BENNEMANN, S. T.; CAPRA, L. G.; GALVES W.; SHIBATTA O. A. Dinâmica trófica de *Plagioscion squamosissimus* (Perciformes, Sciaenidae) em trechos de influência da represa Capivara (rios Paranapanema e Tibagi). **Iheringia, Série Zoológica**, v. 96, n. 1, p. 115-119, 2006.

BOULLEMANT, A. GAGNÉ, J.P. FORTIN, C. CAMPBELL, P. G. C. Interactions of hydrophobic metal complexes and their constituents with aquatic humic substances. **Environmental Chemistry**, v.4, n. 5, p. 323-333, 2007.

BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic system: An analytical approach**, Ellis Horwood: England, 1990

BUFFLE, J; DELADOEY. Analysis and characterization of natural organic matter in fresh-waters. II. Comparison of water properties of various origins and their annual trend. Schweiz. **Hidrol**, 44: 363-391, 1982.

CHEN, J. GU, B. LEBOUÉF, E. J. PAN, H. DAI. S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**. v. 48, p. 59-68, 2002

DAVID, V.; PARDO, M.; DISERENS, J.; UGAZI, G.; THOMAS, R.; DOMINIK, J. Characterization of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. **Water Research**. v. 37, n. x, p. 2847–2864, fev. 2003.

ESTEVEZ, F.A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciências, 1998.

FERREIRA, E. C. RODRIGUES, S. H. B. G. FERREIRA, M. M. C. NOBREGA J. A. NOGUEIRA, A. R. A. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva, **Eclética Química**, v.27, n. spe, p.77-90, 2002.

GARGIONE, V. **Partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial**. Campinas, 1991. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico Social Caderno Estatístico Município Primeiro de Maio, 2008. Acesso em 20/01/09. Disponível em <http://www.ipardes.gov.br/cadernos/Montapdf.php?Municipio=86140>

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Acesso em 20/01/09 Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.html>

IRVINE, S. AMY, G. A resistance model for evaluating interactions between natural organic matter (NOM) and membranes at different scales of operation. 1999. Disponível em: <http://www.usbr.gov/pmts/water/publications/reportpdfs/report044.pdf> > Acesso em: 22/09/2008.

JAIN, C. K. SHARMA, M. K. Distribution of metals in the Hidon River system, India. **Journal of Hydrology**. n. 253, p. 81-90, 2001

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W.. Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 47-52. São Paulo, 1999.

KORSHIN, G. V., Li, C. W., BENJAMIN, M. M. Monitoring the Properties of Natural Organic Matter Through UV Spectroscopy: A Consistent Theory, **Water Research**. v. 31, n. 7, p. 1787-1795, 1997.

KUCUKSEZGIN, F; ULUTURHAN, E; BATKI, H. Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean). **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 141, n. 1-3, p. 213-225, 2008.

KUKKONEN, J. Effects of lignin and chlorolignin in pulp mill effluents on the binding and bioavailability of hydrophobic organic pollutants. **Water Research**. V. 26, p.1523-1532. 1992.

LAMPERT, W; SOMMER, U. **Limnoecology: the ecology of lakes and streams**. Oxford: University Press, 1997.

LANGMUIR, D. **Aqueous environmental geochemistry**. Jersey: Prentice Hall, New 1997.

LORENZEN, C. J. Determination of chlorophyll and phaeo-pigments: spectrophotometric equations. **Limnology Oceanography**, 12: 343-346. 1967.

MALABARBA, L. R.; REIS, R. E.; VARI, R. P.; LUCENA, Z. M. S; LUCENA, C. A. S. Phylogeny and classification of Neotropical fishes. Porto Alegre: EDIPUCRS, p.375-400, 1998.

MÁRQUEZ, A.; SENIO, W.; MARTÍNEZ, G. Concentraciones y comportamiento de metales pesados en una zona estuarina de Venezuela. **Intersciência**, v. 25, n. 6, p. 284-291, 2000.

MARTÍNEZ, G.; SENIOR, W. Especiación de metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material en suspensión de la pluma del río Manzanares, Venezuela. **Intersciência**, v. 26, n. 2, p. 53-61, 2001.

MORENO, P. CALLISTO, M. Indicadores ecológicos: a vida na lama. **Ciência Hoje**. v. 36, n. 213, p. 68-72, 2005.

NGUYEN, H.L.; LEERMAKER, M.; OSÁN, J.; TÖRÖK, S.; BAEYENS, W. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. **Science of The Total Environment**. v. 340, n.1-3 ,p. 213-230, 2005.

OLIVEIRA, J. D. CARVALHO, A. P. FEITOSA. N.C.V. VALENTE, J.P.S PADILHA, P.M. A dinâmica do coeficiente de distribuição das espécies metálicas Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Mn E Cr no ribeirão Lavapés no material particulado em suspensão, Botucatu-SP. In: 47° Congresso Brasileiro de Química, 2007, Natal- RN.

PARANHOS, R. **Alguns métodos para análise da água**. Rio de Janeiro; UFRJ, Sub Relatório de Ensino de Graduação e Corpo Discente. Cadernos Diidaticos, 1996.

PEÑALVER, M. T. H.; MELIÁN, M. G.; PÉREZ, R. C.; PEÑA, O. S. Fracciones biodisponibles de arsénico, plomo, cadmio y mercurio en sedimentos de corrientes superficiales seleccionadas. **Revista Cubana de Higiene, Epidemiología y Microbiología**, v. 37, n. 3, p. 132-135, 1999.

PEURAVUORI, J; PIHLAJA, K., Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances, **Analytica chimica acta**, v. 337, n. 2, p. 133-150, 1997.

RADOJEVIC, M; BASHKIN, N. **Practical Environmental Analysis** . Ed Royal Society of chemistry, 1999.

ROSTAN, J. C. CELLOT, B. On the Use of UV Spectrophotometry to Assess Dissolved Organic Carbon Origin Variations in the Upper Rhône River, **Aquatic Science** 1995, v. 57, n. 69, 1995.

SANTOS, S. S. SANTOS, M. L. P. OLIVEIRA, E. Estudo do e metais e elementos traço em ambientes aquáticos do semi-árido brasileiro aplicando análises de componentes principais. **Química Nova**. v. 31, n. 5, 2008.

SODRE, F. F.; PATRICIO, G.; ZAMORA, P.; GRASSI, M. T. Digestão fotoquímica assistida por microondas, de águas naturais aplicação em estudos de partição e especiação de cobre. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 695-700. 2004.

SUGIYAMA, Y. KUMAGAI, T. Chemical characterization of organic carbon dissolved in natural waters using inorganic adsorbents. **Analytical sciences**. v.17, 2001.

RICCO; R. **TANAGRA** : un logiciel gratuit pour l'enseignement et la recherche", in Actes de EGC'2005, RNTI-E-3, vol. 2, pp.697-702, 2005. Disponível em: <http://eric.univ-lyon2.fr/~ricco/tanagra/en/tanagra.html>. Acesso em fev/2008.

UYGUNER, C. S. BERBOLET, M. Implementation of Spectroscopic Parameters for Practical Monitoring of Natural Organic Matter, **Desalination**, vol. 176, n. 1-3, p. 47-55, 2005.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental Chemistry. A global Perspective**. Oxford: Oxford, 2000.

WEISHAAR, J. L.; AIKEN, G. R.; BERGAMASCHI, B.A.; FRAM, M. S.; FUJII, R.; MOPPER, K. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. **Environmental Science and Technology** v.37, n. 20, 2003.

WESTERHOFF, P. ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization, **Journal of Hydrology**, v. 236, p. 202-222, 2000.

WETZEL, R.G; LIKENS. Limnological analyses. Verlag: Springer, 1991.

WEINER, E. R. **Applications of Environmental Aquatic Chemistry**. A practical Guide. 2 ed. Boca Raton: CRC, 2000.

ZUMSTEIN, J; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutropic lake. **Water Research**, v. 23, p. 229-239, 1989.

*Anexos*

## 1- PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA REPRESA DE CAPIVARA E TRIBUTÁRIOS.

Amostra	D. Secchi m	pH	Eh (mV)	CE $\mu\text{S cm}^{-1}$	Profundi- dade (m)	Alcalinidade (mg $\text{L}^{-1}$ )	COD $\text{mg L}^{-1}$	Clorofila-a $\mu\text{g L}^{-1}$
S1	0,55	6,32	197,00	66,40	6,00	23,81	2,60	13,70
S2	0,70	6,35	193,00	65,30	11,00	22,07	4,71	9,40
S3	0,70	6,50	196,00	66,40	7,00	21,30	3,74	4,27
S4	0,80	6,50	192,00	64,70	24,00	21,88	2,46	5,63
S5	0,60	7,20	191,00	68,90	28,00	21,93	2,54	2,87
S6	0,70	7,19	177,00	68,10	34,90	26,34	2,12	2,63
S7	0,60	7,20	182,00	65,70	22,00	19,32	2,11	4,89
S8	0,85	7,70	191,00	65,60	22,00	11,43	2,35	7,90
S9	1,00	7,46	205,00	74,60	17,00	27,79	2,59	6,61
S10	1,00	7,38	204,00	89,20	19,00	25,68	2,16	1,34
S11	1,00	7,03	198,30	70,60	16,30	24,81	2,33	1,72
S12	2,00	7,50	197,00	70,60	20,00	25,26	2,38	3,26
S13	1,00	7,60	164,00	158,00	3,30	32,89	2,59	3,71
S14	1,00	7,53	158,00	69,30	9,50	24,94	2,54	2,65
S15	1,00	7,66	159,00	71,40	13,00	24,40	2,67	1,09
S16	1,00	7,45	165,00	85,30	41,00	24,70	2,06	3,00
S17	0,90	7,20	187,00	66,80	8,40	25,16	6,98	6,19
S18	2,00	7,20	162,00	73,50	40,00	24,96	1,69	4,00
S19	2,00	6,86	163,00	69,50	35,00	25,09	2,38	3,99



2 - CONCENTRAÇÃO DOS METAIS NA ÁGUA (mg L<sup>-1</sup>)

Amostras	Ca	Mg	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni
S1	4,10E+00	1,88E+00	1,50E-05	6,96E-05	2,10E-03	2,38E-01	3,50E-03	1,30E-03	3,50E-03	6,00E-04
S2	4,10E+00	1,90E+00	1,50E-05	5,69E-05	1,80E-03	1,63E-01	5,00E-03	1,40E-03	4,30E-03	5,00E-04
S3	4,01E+00	1,89E+00	1,50E-05	6,93E-05	1,80E-03	2,72E-01	3,10E-03	1,10E-03	3,30E-03	4,00E-04
S4	3,93E+00	1,85E+00	1,50E-05	6,29E-05	1,40E-03	2,69E-01	3,00E-03	1,10E-03	3,60E-03	2,00E-04
S5	4,12E+00	1,94E+00	1,50E-05	6,11E-05	1,20E-03	2,54E-01	2,40E-03	9,00E-04	3,60E-03	2,00E-04
S6	3,86E+00	1,87E+00	1,50E-05	6,15E-05	1,20E-03	2,75E-01	2,80E-03	8,00E-04	3,00E-03	2,00E-04
S7	3,87E+00	1,87E+00	1,50E-05	5,84E-05	1,20E-03	3,01E-01	2,90E-03	9,00E-04	2,80E-03	2,00E-04
S8	4,06E+00	1,90E+00	1,50E-05	5,42E-05	1,00E-03	1,67E-01	2,20E-03	1,30E-03	2,70E-03	0,00E+00
S9	5,06E+00	2,28E+00	1,50E-05	5,06E-05	7,00E-04	1,27E-01	2,70E-03	1,70E-03	5,20E-03	2,00E-04
S10	4,44E+00	1,77E+00	1,50E-05	4,27E-05	6,00E-04	1,02E-01	1,30E-03	6,00E-04	3,50E-03	1,00E-04
S11	4,60E+00	2,10E+00	1,50E-05	4,80E-05	1,00E-03	1,34E-01	1,70E-03	1,00E-03	3,40E-03	5,00E-04
S12	4,71E+00	2,19E+00	1,50E-05	4,91E-05	8,00E-04	1,17E-01	1,70E-03	1,20E-03	3,40E-03	1,00E-04
S13	5,69E+00	2,67E+00	1,50E-05	3,35E-05	8,00E-04	1,01E-01	1,40E-03	1,10E-03	4,40E-03	1,00E-04
S14	4,42E+00	2,08E+00	1,50E-05	5,00E-05	9,00E-04	1,20E-01	1,50E-03	1,90E-03	4,10E-03	0,00E+00
S15	4,34E+00	2,08E+00	1,50E-05	4,47E-05	1,00E-03	9,75E-02	1,40E-03	1,80E-03	3,90E-03	1,00E-04
S16	4,33E+00	2,06E+00	1,50E-05	4,93E-05	1,00E-03	1,16E-01	1,50E-03	1,60E-03	3,50E-03	1,00E-04
S17	4,12E+00	1,96E+00	1,50E-05	6,13E-05	1,00E-03	1,69E-01	2,70E-03	1,20E-03	2,90E-03	2,00E-04
S18	4,34E+00	2,10E+00	1,50E-05	5,52E-05	7,00E-04	5,31E-02	1,00E-03	1,30E-03	3,30E-03	0,00E+00
S19	4,38E+00	2,11E+00	1,50E-05	3,03E-05	7,00E-04	4,01E-02	1,00E-03	1,10E-03	3,40E-03	0,00E+00

**3-CONCENTRAÇÃO DOS METAIS NO MATERIAL PÁRTICULADO ( mg metal /g material particulado)**

<b>Amostra</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Ni</b>
S1	10,63	5,33	0,01	0,16	0,33	94,52	2,03	0,20	0,62	0,22
S2	7,95	4,05	0,00	0,08	0,19	82,36	0,80	0,04	0,45	0,12
S3	14,63	6,66	0,00	0,23	0,34	122,53	2,30	0,10	0,92	0,31
S4	10,06	5,42	0,00	0,16	0,22	88,89	1,99	0,06	0,73	0,21
S5	4,24	2,68	0,00	0,09	0,14	62,76	1,09	0,04	0,30	0,11
S6	6,68	3,69	0,00	0,11	0,20	94,69	1,43	0,06	0,47	0,15
S7	5,29	2,94	0,01	0,10	0,16	72,46	1,21	0,15	0,32	0,14
S8	10,59	4,40	0,00	0,14	0,20	69,77	0,95	0,07	0,67	0,20
S9	11,41	3,96	0,02	0,15	0,16	50,30	0,82	0,21	0,82	0,20
S10	12,01	4,80	0,00	0,23	0,30	67,19	1,11	0,16	1,31	0,28
S11	10,52	4,93	0,00	0,22	0,26	82,67	1,35	0,11	0,90	0,29
S12	8,53	3,86	0,00	0,20	0,19	50,15	1,28	0,10	0,79	0,27
S13	10,31	3,75	0,05	0,16	0,31	86,03	14,49	0,31	0,70	0,22
S14	9,22	3,29	0,01	0,14	0,23	62,20	1,20	0,19	0,93	0,21
S15	18,99	7,37	0,00	0,29	0,53	116,68	2,65	0,16	2,26	0,46
S16	6,95	3,73	0,00	0,15	0,21	60,09	0,92	0,05	0,52	0,21
S17	11,36	4,72	0,02	0,16	0,24	83,69	3,03	0,26	1,22	0,24
S18	8,61	3,51	0,00	0,21	0,23	43,92	1,09	0,08	0,72	0,27
S19	17,00	4,94	0,04	0,26	0,64	55,39	1,41	0,39	2,29	0,39

## 4- CONCENTRAÇÃO DE METAIS, S E P NO SOLO (mg de metal/g solo)

<b>Amostras</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>S</b>	<b>P</b>
S3	9,50E-01	4,36E-04	5,43E-05	7,15E-02	2,58E-01	1,33E-01	1,59E-01	3,41E-03	1,39E-02	3,68E-03	3,09E-02	0,00E+00
S6	9,04E-01	3,19E-04	3,25E-05	6,30E-02	2,15E-01	1,93E-01	1,00E-01	4,79E-03	3,18E-02	1,67E-03	2,93E-02	0,00E+00
S11	1,15E+00	2,10E-04	2,48E-05	3,29E-02	1,15E-01	3,25E-01	2,31E-01	2,11E-03	1,46E-02	1,38E-03	3,41E-02	0,00E+00
S12	8,02E-01	1,65E-04	3,55E-05	7,50E-02	2,85E-01	1,63E-01	6,80E-02	1,81E-03	1,34E-02	2,12E-03	2,78E-02	0,00E+00
S13	9,57E-01	1,31E-04	1,67E-05	6,64E-02	1,86E-01	2,43E-01	2,05E-01	2,05E-03	8,56E-03	1,11E-03	2,99E-02	0,00E+00

5- CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS ANALISADOS, S E P (mg L<sup>-1</sup>)

Amostra	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	S	Fosfato	P
S1	0,99	0,00	0,27	1,41	0,82	0,00	0,02
S2	2,82	0,00	0,71	4,04	0,84	0,02	0,02
S3	2,89	0,00	0,66	4,19	0,86	0,02	0,02
S4	2,41	0,00	0,59	3,57	0,85	0,02	0,02
S5	2,74	0,00	0,66	4,23	0,90	0,02	0,02
S6	2,87	0,00	0,71	4,86	0,92	0,02	0,02
S7	2,73	0,00	0,27	4,78	0,93	0,0	0,02
S8	2,34	0,00	0,42	3,61	0,80	0,01	0,02
S9	2,32	0,00	0,68	3,25	0,77	0,01	0,02
S10	2,25	0,00	1,10	1,80	0,80	0,01	0,01
S11	2,28	0,00	0,78	2,27	0,82	0,01	0,01
S12	2,04	0,00	0,76	1,33	0,78	0,01	0,01
S13	3,61	0,00	0,85	2,55	0,71	0,01	0,01
S14	2,11	0,00	0,61	2,47	0,88	0,01	0,01
S15	2,17	0,00	0,48	2,59	0,92	0,01	0,01
S16	2,26	0,00	0,46	3,25	0,91	0,01	0,02
S17	2,23	0,00	0,36	3,84	0,94	0,01	0,01
S18	2,60	0,00	0,54	2,82	0,96	0,01	0,00
S19	2,73	0,00	0,88	4,31	0,97	0,02	0,00

6. VALORES DE R1, R2, R3, SUVA<sub>254</sub>, SUVA<sub>285</sub>, SUVA<sub>436</sub> (Lcm<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)

Amostra	R1 A(253)/A(203)	R2 A(250)/A(365)	R3 A(254)/A(436)	SUVA <sub>254</sub> Lcm <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	SUVA <sub>285</sub>	SUVA <sub>436</sub>
S1	0,19	3,71	6,25	38	28	6
S2	0,20	3,02	5,56	21	16	4
S3	0,17	2,62	5,47	22	18	4
S4	0,16	3,68	12,57	36	25	3
S5	0,11	6,58	7,40	35	25	5
S6	0,17	2,97	6,41	51	38	8
S7	0,15	3,46	7,36	38	30	5
S8	0,26	4,39	6,53	42	32	6
S9	0,21	4,94	8,67	30	22	3
S10	0,22	4,24	7,82	40	29	5
S11	0,23	6,60	7,88	27	21	3
S12	0,31	4,83	6,92	35	26	5
S13	0,27	6,46	8,10	31	23	4
S14	0,16	3,88	5,75	36	26	6
S15	0,30	3,11	5,40	30	22	6
S16	0,14	5,33	12,2	36	26	4
S17	0,20	3,29	7,09	11	8	2
S18	0,33	3,71	6,25	44	35	7
S19	0,42	2,71	4,32	35	27	8

7- VALORES DE LOG K<sub>D</sub> (L Kg<sup>-1</sup>)

<b>Amostra</b>	<b>Ca</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
S1	3,84	6,30	6,73	5,61	6,02	3,88	6,18	6,00	5,58	5,72
S2	3,43	4,85	6,30	5,16	5,85	3,47	5,33	5,51	4,65	5,18
S3	4,23	5,49	7,15	5,95	6,30	4,21	6,55	6,54	5,58	6,09
S4	4,00	5,67	7,01	5,77	6,12	4,06	6,43	6,74	5,41	5,95
S5	3,22	4,69	6,34	5,25	5,62	3,35	5,88	6,00	4,84	5,13
S6	3,55	0,00	6,58	5,52	5,86	3,60	6,04	6,26	5,22	5,55
S7	3,23	6,08	6,33	5,21	5,48	3,29	5,74	6,17	5,29	5,15
S8	3,81	0,00	6,82	5,70	6,02	3,76	6,03	7,50	5,13	5,79
S9	3,84	6,61	6,94	5,82	6,10	3,73	5,93	6,44	5,52	5,64
S10	4,09	5,98	7,45	6,43	6,66	4,12	6,74	0,00	6,21	6,47
S11	3,98	0,00	7,29	6,07	6,43	4,00	6,54	6,25	5,68	6,07
S12	3,86	0,00	7,20	6,00	6,24	3,85	6,51	7,93	5,59	6,07
S13	3,72	7,01	7,14	6,05	6,40	3,61	7,46	6,74	5,96	5,73
S14	3,75	6,45	6,88	5,85	6,15	3,63	6,34	7,55	5,36	5,80
S15	4,36	0,00	7,57	6,45	6,80	4,27	6,99	7,07	5,70	6,47
S16	3,69	0,00	6,97	5,83	6,21	3,75	6,30	7,27	5,01	5,70
S17	3,91	6,70	6,85	5,85	6,15	3,85	6,52	6,54	5,79	6,14
S18	3,93	0,00	7,46	6,12	6,54	3,86	6,67	0,00	5,54	5,94
S19	4,27	7,11	7,63	6,67	6,82	4,05	6,84	0,00	6,22	6,47
Média	3,83	6,08	6,98	5,86	6,20	3,81	6,37	6,66	5,49	5,85



# 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](#)