

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SEDIMENTOS DO RIO BARIGÜI NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA

Sandro Froehner* e Raquel Fernandes Martins

Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 27/11/07; aceito em 2/6/08; publicado na web em 5/11/08

EVALUATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SEDIMENTS FROM THE BARIGÜI RIVER IN CURITIBA, BRAZIL. Sediment samples from the Barigui River in Curitiba, south of Brazil, were evaluated following granulometric composition, organic carbon content, nitrogen, phosphorus and metals such as zinc, lead, chrome, nickel and cadmium. The sediments shown high percentage of phosphorus and nitrogen. Also the elemental organic C:N:P exceed the Redfield ratios possible because the large amount of sewage input into river. The presence of metals is also high, however the metal cadmium has not been found. But the other metals are in greater concentrations and possibly the presence of these metals is given by industrial and domestic sewage.

Keywords: sediments; aquatic contamination; pollution.

INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico e o desenvolvimento socioeconômico são acompanhados por aumentos na demanda por água, cuja quantidade e qualidade são de fundamental importância para a saúde e o desenvolvimento de qualquer comunidade. O crescimento populacional que, muitas vezes, ocorre de forma desordenada, aliado à ocupação humana ao longo das bacias de drenagem pode alterar profundamente a qualidade de corpos hídricos.¹

Os sedimentos desempenham um papel importante com relação ao destino de xenobióticos em ambientes aquáticos, pois refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais.² Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade em acumular metais, mas, também, por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, já que podem liberar espécies contaminantes.^{3,4} Tais espécies são geralmente liberadas do leito do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox e ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água e outros sistemas ambientais, afetando a qualidade da água, levando à bioacumulação através da transferência na cadeia trófica.^{4,5}

É sabido que as maiores fontes de matéria orgânica são provenientes de plantas terrestres e aquáticas, sendo que as razões entre carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) são distintas. Alterações nestas razões estequiométricas podem representar contaminações por esgotos domésticos, por exemplo. As alterações nas concentrações de fósforo e nitrogênio e, principalmente, a razão estequiométrica destes nutrientes são circunstâncias para alterações nos ciclos químicos e biológicos do sistema aquático.¹

Os esgotos domésticos lançados indiscriminadamente, com ou sem tratamento prévio, em ambientes aquáticos, afetam profundamente a qualidade da água, provocando drásticas alterações nesses ambientes, como diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido, aumento da turbidez, mudanças no pH e aumento da concentração de nitrogênio e fósforo. Estas alterações na qualidade da água refletem negativamente nas condições ideais para a sobrevivência dos organis-

mos. O Rio Barigüi atravessa a região metropolitana de Curitiba e é um típico exemplo de contaminações provocadas por lançamentos de esgotos domésticos e industriais. Este material lançado tem, muitas vezes, como destino final os sedimentos. A contaminação destes reflete em alterações na coluna d'água e na composição biogênica dos sedimentos.⁶

A detecção de poluição por esgoto em ambientes aquáticos normalmente é realizada por indicadores microbiológicos, como coliformes fecais. Porém, as bactérias utilizadas nestes ensaios apresentam baixo tempo de vida e pouca resistência à variação de temperatura.⁷ Por conseguinte, uma avaliação da composição dos sedimentos quanto à sua composição granulométrica e biogênica pode trazer valiosas informações acerca de possíveis contaminações, como por esgotos domésticos.⁸ Segundo Portela,⁹ uma avaliação ambiental não deve ser realizada apenas com análises químicas isoladas, pois não é possível estabelecer o risco toxicológico para a comunidade aquática uma vez que tais análises por si só não indicam a toxicidade. Testes de toxicidade têm sido propostos e aplicados para se compreender a sobrevivência e as respostas de organismos que habitam áreas críticas.

O objetivo principal deste trabalho foi fazer uma avaliação da composição de sedimentos da Bacia do Rio Barigüi, com relação à presença de metais e às razões de C:N:P. O Rio Barigüi já foi intensamente estudado em programas de monitoramento ambiental, todavia nunca se avaliaram os sedimentos afim de se determinar fontes de poluição. Alterações na composição dos sedimentos ou mesmo a presença de metais podem estar associadas ao lançamento indiscriminado de esgotos domésticos e industriais.

PARTE EXPERIMENTAL

Área estudada

A Bacia do Rio Barigüi localiza-se no Primeiro Planalto Paranaense, na Região Metropolitana de Curitiba, entre as coordenadas 25° 13' 24" e 25° 38' 23" Sul e 49° 15' 00" e 49° 22' 29" Oeste, percorrendo no sentido geral norte-sul os municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária. A Bacia faz divisa com os municípios Rio Branco do Sul, Almirante Tamandaré, Campo Largo, Araucária, Fazenda do Rio Grande, São José dos Pinhais, Pinhais e Colombo (Figura 1).

*e-mail: froehner@ufpr.br

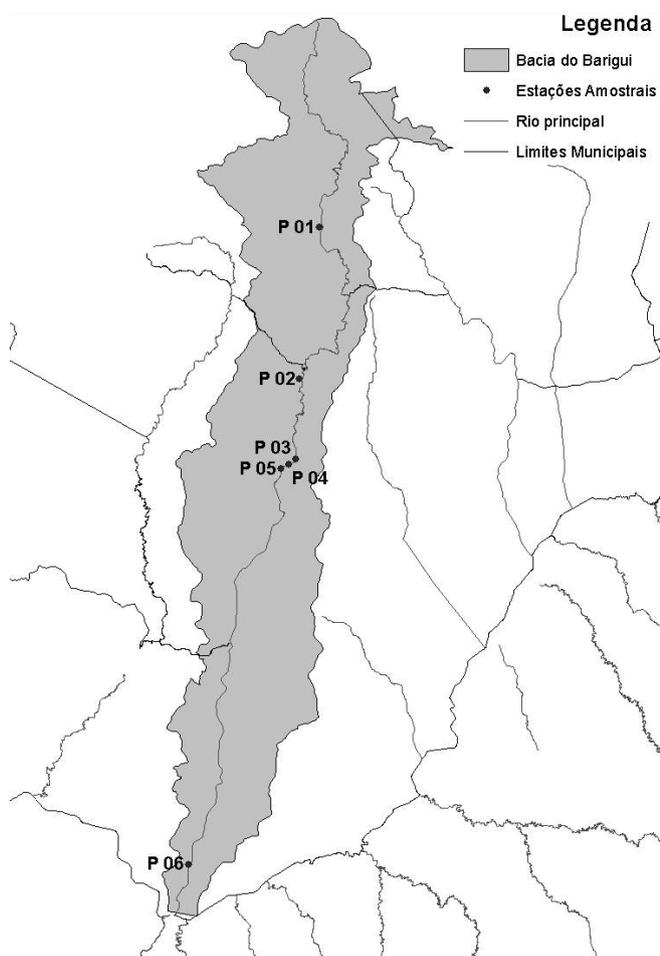


Figura 1. Localização da Bacia do Rio Barigüi e os pontos de coleta

O Rio Barigüi é afluente da margem direita do rio Iguaçu; suas nascentes estão localizadas na serra da Betara, próximo à divisa dos municípios de Almirante Tamandaré e Rio Branco do Sul. A extensão do Rio Barigüi é de 67 km. A área total de drenagem da Bacia do Rio Barigüi é de 279 km², sendo 120 km² no município de Almirante Tamandaré, 144 km² no de Curitiba, e 15 km² no de Araucária. O padrão de drenagem é predominantemente dendrítico.¹⁰

A Bacia do Rio Barigüi apresenta cobertura vegetal pouco significativa. Pequenas áreas com vegetação densa aparecem principalmente ao norte da Bacia. A vegetação é basicamente de florestas caducifólia, subtropical com Araucária Angustifólia, Bracatinga, Mata Pluvial Tropical-Subtropical e Campos. Na região norte da Bacia, pertencente ao município de Almirante Tamandaré, predomina o uso rural do solo (cerca de 16%), com a ocorrência de núcleos urbanos dispersos, estando entre eles a cidade de Almirante Tamandaré. Na região média da Bacia, que contém parte do município de Curitiba, a ocupação urbana é preponderante, com predominância dos usos residencial, comercial e de serviços, justificando assim a grande quantidade de lançamentos de esgoto *in natura* nesta parte do rio. Já na região pertencente ao município de Araucária, a urbanização é ainda incipiente.

A região abrangida pela Bacia do Rio Barigüi apresenta uma paisagem suavemente ondulada nos terrenos da formação Guabirubata, e um relevo abrupto nas regiões onde predominam rochas Pré-Cambrianas. A maior parte da Bacia apresenta altitudes em torno de 900 m sobre o nível do mar. A altitude máxima, 1126 m acima do nível do mar, encontra-se no limite norte da Bacia, na serra de Betara, município de Almirante Tamandaré, próximo à divisa com Rio Branco

do Sul. As altitudes mínimas ficam em torno de 800 m acima do nível do mar, junto ao leito do Rio Barigüi, no trecho que serve como divisa intermunicipal entre Araucária - Curitiba. O desnível aproximado do Rio Barigüi desde suas nascentes até sua foz é de 97 m.

A região estudada é caracterizada pela grande quantidade e diversidade de indústrias. Com base nos dados de uso e ocupação do solo, as águas do Rio Barigüi são classificadas, segundo a Resolução SURHEMA¹¹ n° 020/92, artigo 5°, como Classe 2, a montante do Parque Barigüi, e Classe 3, a jusante do Parque Barigüi. De acordo com Parecer Técnico 07/02 DPQ/CEP¹¹ do Instituto Ambiental do Paraná – IAP, o Rio Barigüi recebeu a classificação de muito poluído, exceto para a estação Almirante Tamandaré, definida como moderadamente comprometida.

Ocorrem ainda durante o verão, em dias de intenso calor, chuvas de origem convectiva que se caracterizam por apresentar nuvens de desenvolvimento vertical, chuvas de forte intensidade e pequena duração, críticas para ocorrência de enchentes em bacias hidrográficas pequenas.

Coleta das amostras

Como mencionado anteriormente, o Rio Barigüi tem sido intensamente monitorado nos últimos anos. Deste modo, os pontos foram selecionados em função das Estações Automáticas de Monitoramento de água montadas na Bacia do Rio Barigüi, sendo que os projetos coordenados pelo Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento da UFPR têm como objetivo a classificação do rio segundo a Resolução 344/2004 do Ministério do Meio Ambiente.¹¹ A coleta de amostras de sedimentos foi realizada numa das campanhas programadas para monitoramento da qualidade da água do rio e teve como objetivo avaliar de forma preliminar os sedimentos de superfície para que fosse incluso nos próximos projetos com esta finalidade.

A localização dos pontos é mostrada na Figura 1 e as suas respectivas coordenadas geográficas, na Tabela 1. As amostras de sedimento de superfície foram coletadas em abril de 2007. A coleta dos sedimentos foi realizada com auxílio de uma draga do tipo Van Veen, posteriormente armazenados em caixa de isopor com gelo até a chegada ao laboratório. No laboratório, as amostras foram separadas e armazenadas em congelador (-18 °C).

Tabela 1. Localização das estações de coleta na Bacia do Rio Barigüi

Estação Amostral	Denominação	Coordenada Geográfica	
		Latitude	Longitude
Almirante Tamandaré	P 01	25°23'23.86''	37°31'51.43''
Parque Tingui	P 02	25°23'55.81''	37°35'33.84''
Entrada do Parque Barigüi	P 03	25°24'10.43''	37°36'02.52''
Ponte do Lago Barigüi	P 04	25°24'13.99''	37°37'41.89''
Lago Barigüi	P 05	25°24'17.54''	37°39'27.08''
Ponte da Caximba	P 06	25°25'56.48''	37°59'05.56''

Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR), seguindo a norma NBR 7181/1982 através da técnica integrada por peneiramento e difração a laser. Inicialmente as amostras foram secas em estufa entre 50 e

65 °C e então separadas, através de um quarteador do tipo Jones, em porções representativas, sendo em seguida peneiradas.

O peneiramento consistiu na passagem do peso quarteado das amostras através de um conjunto de peneiras (marca Bertel) contendo telas com malhas padronizadas. O conjunto de peneiras foi montado colocando-se várias peneiras uma sobre a outra, com a malha aumentando de baixo para cima. Para auxiliar na passagem das amostras pelas peneiras, utilizou-se água corrente. Procedeu-se, então, à separação do material em diferentes intervalos de tamanho de grãos, utilizando a escala granulométrica de Wentworth.¹² A separação do tamanho dos grãos foi feita apenas entre areia, argila e silte, não havendo distinção entre subclasses de cada fração. A classificação granulométrica foi realizada uma única vez.

As partículas mais finas foram analisadas com analisador a laser (Granulômetro marca Cilas). No método de difração a laser, as medições de tamanho foram realizadas baseando-se na difração Fraunhofer, que é feita pela detecção do ângulo de difração de um feixe de luz que atravessa uma população de amostras contidas em uma célula ótica.

Análise da composição do sedimento

Carbono

O carbono orgânico total (COT) foi determinado utilizando o método da combustão segundo metodologia descrita no Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes da Embrapa.¹³

Inicialmente a amostra de sedimento foi seca a 70 °C e triturada com o auxílio de almofariz de porcelana e pistilo, para que atingisse granulometria fina. Logo após foi submetida à análise do teor de carbono orgânico, empregando-se o analisador de carbono marca Leco, modelo C-144. Neste método, a amostra de material sólido é levada à combustão total sendo que um sensor infravermelho detecta a quantidade de dióxido de carbono (CO₂) gerado pela combustão, relacionando automaticamente com a quantidade de carbono elementar existente na amostra. As análises foram realizadas em triplicata.

Nitrogênio

O teor de nitrogênio nas amostras foi determinado seguindo o método do ácido salicílico descrito no Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes da Embrapa.¹³ As análises foram realizadas em triplicata.

O método do ácido salicílico está fundamentado na amonificação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade excedente de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com uma solução de ácido sulfúrico padronizada. O procedimento consiste em duas etapas, extração e titulação. Primeira etapa: pesou-se 0,20 g de sedimento seco, o qual foi transferido para um balão de Kjeldahl com capacidade de 800 mL. Ao sedimento foi adicionado 40 mL de ácido sulfúrico concentrado em que foram dissolvidos previamente 2,0 g de ácido salicílico. A mistura foi agitada por aproximadamente 15 min e permaneceu em repouso por 30 min. Então foi acrescentado 5 g de Na₂S₂O₃·5H₂O e aquecido levemente. Finalmente, adicionou-se 1,0 g de sulfato de cobre, 15,0 g de sulfato de potássio e a solução foi aquecida até a ebulição (aquecimento mantido por 2 h). Segunda etapa: a mistura foi esfriada e 200 mL de água foi adicionado, também foi adicionado 25 mL de uma solução de tiosulfato de sódio pentaidratado 0,16 M, 3-4 grânulos de zinco e 140 mL de solução 0,30 M de NaOH. Neste momento a ponta do condensador deve estar mergulhada em um erlemeyer de 500 mL contendo 50 mL de solução de ácido bórico (0,65 M), sendo, então, esta mistura titulada com ácido sulfúrico 1 N.

Fósforo

Assim como as análises de carbono e nitrogênio, as análises de fósforo foram realizadas em triplicata. A determinação do fósforo, inorgânico e orgânico, foi realizada seguindo a metodologia descrita por Madureira e colaboradores¹⁴ e no Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.¹³

Para a extração do fósforo total foram pesadas duas frações de 0,5 g de sedimento de cada amostra.¹⁴ Levou-se as frações à mufla durante 1 h em temperatura de 500 °C. A seguir, as amostras de sedimento foram transferidas para um tubo de centrífuga com adição de 10 mL da solução de ácido clorídrico 1 M. Os frascos foram agitados mecanicamente a cada 20 min, por um período de 1 h. Após esse período, o sobrenadante foi separado por centrifugação (10 min, 6000 rpm) e o processo de extração foi repetido novamente. A combinação dos sobrenadantes, resultantes das duas extrações, foi então digerida durante 4 h sob temperatura de 80 °C, com adição de 1,6 mL da solução de persulfato de potássio. Em seguida, o volume final das amostras foi completado para 50 mL com água deionizada em um balão volumétrico. Fez-se também o acompanhamento com o branco.

Para extração do fósforo inorgânico seguiu-se o mesmo procedimento da extração do fósforo total, porém a amostra não foi calcinada.

Após as etapas de extração e digestão, o fósforo orgânico e total encontra-se na forma de ortofosfato. Assim, a concentração deste foi determinada pelo método do ácido ascórbico. A leitura da absorbância foi realizada em um espectrofotômetro UV-Visible, modelo 1601 PC, marca Shimadzu, em comprimento de onda de 880 nm.

A partir da construção da curva analítica com as soluções padrões, foram calculadas as concentrações de fósforo para cada amostra. A diferença entre os valores de concentração de fósforo total e fósforo inorgânico fornece os valores para o fósforo orgânico.

Determinação de metais nas amostras de sedimento

O procedimento para a determinação dos metais em sedimentos seguiu o método recomendado pela EPA¹⁵ (*Environmental Protection Agency*), método 3050b e as análises foram realizadas em triplicata.

Para determinação da concentração dos metais totais nas amostras de sedimento pesou-se aproximadamente 0,50 g de cada amostra que foram colocadas nos tubos do bloco digestor. Foi adicionado 15,0 mL de HNO₃ concentrado em cada tubo. Após 12 h em repouso, aqueceu-se até 160 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 h. Foi, então, adicionado 8,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v), deixando-se à temperatura de 160 °C por mais 30 min. As amostras foram transferidas para um balão volumétrico de 100,0 mL, completando-se o volume e removendo-se a parte não digerida por filtração. A qualidade dos resultados analíticos foi acompanhada com o uso do branco analítico e de determinações em triplicata. Em alguns casos foram necessárias diluições das amostras, pois se encontravam em concentrações mais elevadas que as utilizadas na curva analítica para determinação por espectroscopia de absorção atômica com chama de ar-acetileno (espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 4100).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise da composição granulométrica dos sedimentos são mostrados na Figura 2. Os sedimentos P05 e P06 foram os que mais apresentaram silte na sua composição. Já no sedimento da amostra P01, a predominância maior foi de areia. A textura das demais amostras de sedimento (P02, P03 e P04) é semelhante, sendo que a distribuição de argila, areia e silte é aproximadamente proporcional entre estas amostras. Segundo Porto Filho,¹⁴ os depósitos de

um ambiente são reflexos de condições climáticas, ambientais e de atividades tecnônicas. No entanto, para ambientes aquáticos fatores físicos, como intensidade e velocidade das correntes juntamente com a profundidade da coluna d'água, também contribuem para a composição granulométrica do sedimento. O ponto P01 que se encontra num local do rio com pouca profundidade (< 50 cm), estreito (< 1,5 m) e bastante turbulento, portanto, considerações apontadas por Porto Filho que justificam a predominância de areia na composição do sedimento. Já os pontos P02, P03 e P04 estão localizados numa região em que o Rio Barigüi apresenta maior profundidade (> 1,2 m) e é mais largo (> 3,0 m). Os últimos pontos de coleta, P05 e P06, estão localizados numa região que recebe grandes quantidades de esgotos *in natura*. Outro fato que deve ser destacado é que a maioria das amostras, com exceção das P05 e P06, foi coletada próximo à margem do Rio Barigüi, fato que pode justificar uma maior presença de areia na composição do sedimento,⁶ ao contrário das demais amostras, em que as coletas foram realizadas mais distantes das margens.

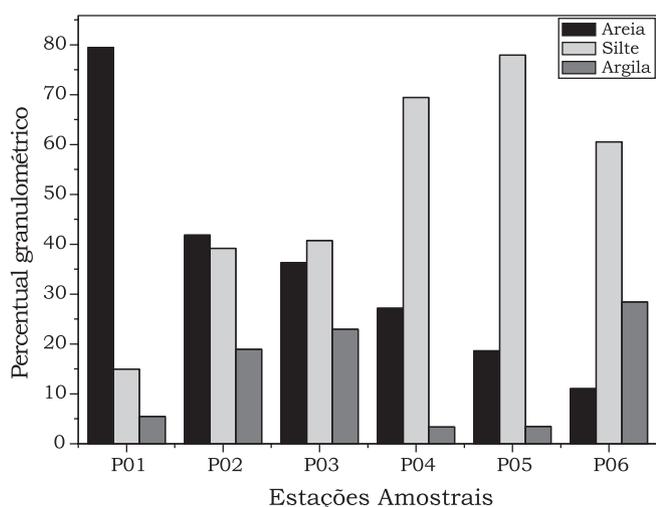


Figura 2. Percentual de areia, silte e argila nas amostras de sedimento

O domínio de partículas finas (silte e argila) está associado a uma maior área superficial do sedimento, permitindo um acúmulo de matéria orgânica. Percentagens mais altas de partículas finas no sedimento são comumente encontradas em sedimentos com altas concentrações de carbono orgânico e que pode ser associado ao acúmulo de detritos advindos de fontes antrópicas.^{15,16} Para Furtado e Petrucio,¹⁷ sedimentos predominantemente arenosos caracterizam-se por apresentarem reduzida concentração de carbono orgânico, ao contrário de partículas finas compostas por argila e silte que apresentam maior teor de carbono orgânico e, conseqüentemente, maior será a tendência de adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos e de metais.

Os parâmetros biogênicos dos sedimentos, bem como as razões molares, são mostrados na Tabela 2. Os valores de COT encontrados variam de 428 ± 11 até 2.694 ± 11 $\mu\text{mol/g}$. O ponto com menor teor de COT foi P01, cuja composição do sedimento é dominada por areia. Por outro lado, os pontos P05 e P06 foram os que tiveram os maiores teores de COT, em que o sedimento é predominantemente composto por silte e argilas, ou seja, partículas mais finas. Deste modo espera-se que sedimentos com menor teor de carbono orgânico adsorvam menores quantidades de compostos hidrofóbicos e metais através da complexação.⁵

A Figura 3 mostra o teor de carbono orgânico e a composição granulométrica dos sedimentos coletados. Não obstante, estes dois pontos foram os mais críticos em relação à presença de esgotos domésticos lançados de forma indiscriminada. A contaminação por esgotos domésticos, neste ponto, já foi identificada por Fernandes e colaboradores,¹⁹ o menor valor de COT encontrado foi para a amostra P04. Os valores de COT estão próximos aos resultados encontrados por Madureira¹⁴ para sedimentos de manguezais. O aporte de material fecal tem significativa influência no teor de carbono orgânico, sendo que sedimentos sob influência de esgoto apresentam maiores teores de carbono orgânico.²⁰

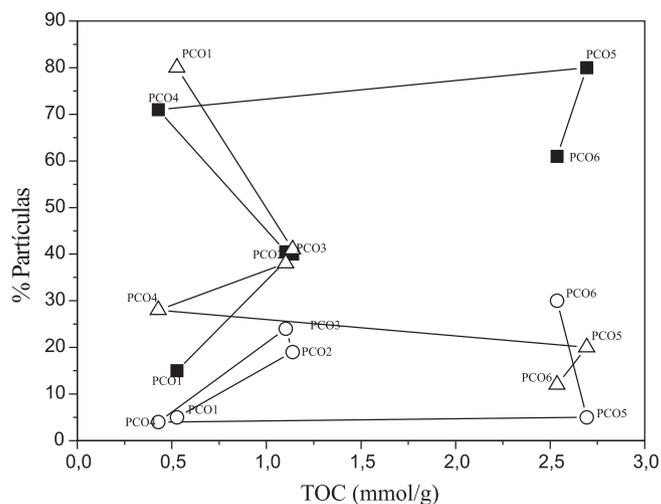


Figura 3. Correlação entre a concentração de metais e o teor de carbono nas amostras de sedimentos

O menor valor de COT encontrado foi para a amostra P04. Este valor não era esperado, pois havia a expectativa que em direção à foz do rio as concentrações dos nutrientes aumentariam, pois nesta direção aumentam os números de lançamentos de esgoto no rio, a quantidade de residências em suas margens e a quantidade de indústrias. O baixo valor, porém, pode ser explicado pela maior diluição deste nutriente no Lago do Parque Barigüi. O nitrogênio, novamente,

Tabela 2. Concentrações de carbono orgânico, nitrogênio e fósforo e razões molares entre carbono, nitrogênio e fósforo

Estações Amostrais	COT $\mu\text{mol/g}$	N $\mu\text{mol/g}$	PT $\mu\text{mol/g}$	PO $\mu\text{mol/g}$	PI $\mu\text{mol/g}$	COT/N (molar)	N/PT (molar)	COT/PT (molar)
P01	527 ± 21	$25,9 \pm 0,8$	$11,7 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,1$	20,7	2,2	45,0
P02	1138 ± 34	$63,9 \pm 1,7$	$52,1 \pm 1,5$	$35,0 \pm 1,1$	$16,1 \pm 0,2$	17,8	1,2	22,4
P03	1102 ± 31	$84,1 \pm 1,2$	$40,7 \pm 0,9$	$30,7 \pm 0,6$	$9,9 \pm 0,1$	13,1	2,1	26,8
P04	428 ± 11	$35,9 \pm 1,1$	$35,1 \pm 0,9$	$21,9 \pm 0,4$	$12,1 \pm 0,3$	11,9	1,0	12,2
P05	2694 ± 80	$127,0 \pm 0,4$	$37,1 \pm 0,5$	$26,0 \pm 0,6$	$11,0 \pm 0,2$	20,7	3,5	73,0
P06	2537 ± 76	$125,0 \pm 0,5$	$37,7 \pm 0,8$	$12,7 \pm 0,1$	$25,0 \pm 0,8$	19,5	3,4	66,8

Nitrogênio (N); Fósforo total (PT); Fósforo orgânico (PO); Fósforo inorgânico (PI).

foi o parâmetro cujos maiores valores foram encontrados para as amostras P05 e P06.

Os valores de nitrogênio seguiram o mesmo comportamento do COT, variando entre $25,9 \pm 0,8$ e $127,0 \pm 0,4$ $\mu\text{mol/g}$. As maiores concentrações foram identificadas para os pontos mais críticos em relação à contaminação por esgotos (P05 e P06) e a menor para P01.

Geralmente, a fração de fósforo inorgânico (PI) em relação ao fósforo total (PT) é de aproximadamente 60% em sedimentos sem interferências antropogênicas.¹⁴ No entanto, o que se observou nos sedimentos estudados foi uma menor fração de PI nos sedimentos, com exceção do ponto P01, em que a fração de PI foi de 79%. Tal comportamento, em que a fração maior é de fósforo orgânico, pode ser atribuído a aportes antrópicos.¹⁴

Um outro parâmetro extremamente importante e que tem sido intensamente estudado nos ambientes aquáticos como reflexo do lançamento indiscriminado de esgotos domésticos e industriais é o fósforo. A maior concentração de fósforo total foi de $52,1 \pm 1,5$ $\mu\text{mol/g}$ para P02, no entanto a concentração de fósforo total, para os demais pontos, está próxima deste valor. Na maioria dos pontos amostrados a concentração maior é de fósforo orgânico e que pode ser associado ao conteúdo de carbono orgânico.⁶ Subramanian e colaboradores²¹ encontraram valores extremamente altos de fósforo orgânico em sedimentos de rios e atribuíram à descarga de esgotos domésticos urbanos. As razões molares de COT/PT estão na faixa de 26,8 a 73, com exceção do ponto PC04, o qual apresentou um valor menor para esta razão, 12,2. Estes valores estão bem abaixo das razões de Redfield,²² normalmente próximos de 100. Claramente, podemos observar uma alta concentração de fósforo acima dos valores normais e que, possivelmente, é proveniente de fontes antropogênicas, pois a concentração de fósforo em relação à concentração de carbono é maior, considerando a matéria orgânica como $\text{C}_{106}\text{H}_{267}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}$. A mesma observação pode ser feita em relação à razão COT/N, sendo que os valores estão entre 11,9 e 20,7. A razão de Redfield²² obtida a partir da composição da matéria orgânica, normal para COT/N, é entre 6,6 e 10; novamente observamos aportes de nitrogênio e a contribuição de nitrogênio, provavelmente, é de aportes de efluentes domésticos. Alves e colaboradores²³ encontraram valores para a razão COT/N em sedimentos de rio entre 11,9 e 23,8, num cenário com as mesmas características de poluição, ou seja com lançamentos de esgotos domésticos como no Rio Barigüi. Segundo os autores, estes valores são justificados por aportes de esgotos domésticos, portanto, aumentando drasticamente a quantidade de nitrogênio disponível. Já Marins e Lacerda²⁴ encontraram razões COT/N entre 6,7 a 36,2, porém para ambientes costeiros, embora razões menores fossem encontradas para alguns pontos, ressalta-se que este sistema sofre alterações devido às marés, num sistema complexo de reações bioquímicas envolvidas. Um aumento nas razões C/PT e N/PT em sedimentos é, provavelmente, devido à alta produtividade na coluna d'água em resposta ao aumento da concentração de nitrato e fósforo.²¹

O perfil de COT do Rio Barigüi é crescente, porém observa-se um decréscimo no ponto P04, o qual se encontra na saída no lago Barigui e

possivelmente este valor menor seja devido a processos de diluição.¹⁹

Razões COT/N têm sido utilizadas para identificar a origem da matéria orgânica.^{19,22} Geralmente fitoplânctons têm uma razão carbono orgânico/fósforo de 106:1 ou a razão molar igual 6,6:1. Já plantas terrestres^{21,22} são pobres em fósforo e nitrogênio; deste modo, são comuns razões entre carbono orgânico e fósforo orgânico (COT/PO) entre 300 a 1300 e COT/N variando entre 10 a 100 para plantas menores; já para madeiras a razão COT/PO pode ser maior que 1300 e a razão COT/N variar entre 100 a 1000. As razões COT/PO variaram de 19 até 225, o máximo valor encontrado. A razão COT/N variou de 11,9 até 20,7, como discutido acima.

Os valores encontrados sugerem que a maior parte da matéria orgânica tem origem terrígena e fontes antrópicas são as mais prováveis, embora não se possa afirmar se a origem é de madeiras ou detritos. Numa situação parecida, lagos nos quais a contribuição de matéria orgânica de plantas superiores é pequena em relação à produção da coluna d'água mostram uma pequena razão C/N em seus sedimentos. Por outro lado, lagos que apresentam um grande aporte de plantas terrestres apresentam valores de C/N mais elevados.²²

A degradação seletiva da matéria orgânica durante a recente diagênese pode modificar a composição elementar e, portanto, a razão COT/N. A razão COT/N de amostras de madeira recente é consideravelmente maior que aquelas encontradas no sedimento. Por exemplo, a matéria orgânica particulada em suspensão de um lago apresenta uma razão igual a 9, enquanto que o valor encontrado para a razão de material do sedimento é igual a 8. Este decréscimo é explicado pela imobilização microbiana do material nitrogenado; tal comportamento também é observado nos solos.²⁵

As razões entre N/PT ficaram entre 1,0 e 3,5. Os pontos considerados mais críticos, devido ao aporte de esgotos, novamente apresentaram valores maiores (3,5 e 3,4). Segundo as razões de Redfield, a razão N/PT deve ser próxima a 16, claramente vemos um aporte de fósforo. Madureira e colaboradores¹⁴ encontraram valores para esta razão entre 12 e 71, embora os sedimentos fossem marinhos, havia o aporte de esgotos. Como os sedimentos eram marinhos, os valores mais altos desta razão podem ser também resultados da alta produtividade na coluna d'água devido ao aporte de nitratos e fosfatos. O que se observa é que tanto o fósforo quanto o nitrogênio são abundantes, ilustrando um cenário típico de alterações provocadas por efluentes não tratados; também foi observado que nos manguezais havia abundante vegetação, portanto, maior a retenção de fósforo por organismos vivos para composição de matéria orgânica e mais fósforo inorgânico será transformado em fósforo orgânico.²² O Rio Barigüi, em muitos locais é pobre em vegetação em suas margens, o que pode justificar em parte as diferenças tão acentuadas entre os valores encontrados e os citados na literatura.¹⁴

A Tabela 3 mostra as correlações entre os parâmetros biogênicos e o tamanho das partículas. Para todos os sedimentos os coeficientes de correlação estão acima de 0,800, com exceção da correlação entre COT e PO em que a correlação foi um pouco menor, 0,709. Porém,

Tabela 3. Coeficiente de correlação entre os parâmetros químicos e granulométricos dos sedimentos amostrados

	COT	Areia	Silte	Argila	N	PT	PI	PO
COT	1,000							
Areia	0,950	1,000						
Silte	0,955	0,901	1,000					
Argila	0,801	0,909	0,860	1,000				
N	0,995	0,926	0,889	0,883	1,000			
PT	0,913	0,865	0,807	0,763	0,839	1,000		
PI	0,910	0,876	0,819	0,912	0,943	0,918	1,000	
PO	0,709	0,875	0,860	0,905	0,810	0,989	0,943	1,000

Tabela 4. Concentração de metais nas amostras de sedimento e valores de referências acima dos quais são observados efeitos adversos na biota aquática (TEL)

	P01	P02	P03	P04	P05	P06	Guia de referência (TEL)
Zinco (mg/kg)	16,0 ± 0,3	48,8 ± 1,4	53,6 ± 0,9	130,0 ± 0,4	130,0 ± 0,2	226,0 ± 0,4	123,0
Chumbo (mg/kg)	4,6 ± 0,1	12,0 ± 0,4	13,0 ± 0,2	25,8 ± 0,5	26,0 ± 0,8	18,2 ± 0,4	35,0
Níquel (mg/kg)	2,2 ± 0,2	12,0 ± 0,3	11,9 ± 0,6	12,5 ± 0,2	14,2 ± 0,3	16,2 ± 0,6	18,0
Cromo (mg/kg)	6,2 ± 0,1	22,4 ± 0,1	22,2 ± 0,5	30,2 ± 0,7	35,2 ± 0,8	25,2 ± 0,4	37,3
Cádmio (mg/kg)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,6

existe uma forte correlação entre os parâmetros biogênicos, granulometria e biogênicos-granulometria.

A Tabela 4 mostra a concentração de metais nos sedimentos. Os metais podem ser considerados como um dos contaminantes mais comuns, sendo que sua origem antrópica geralmente advém de efluentes industriais. Nenhum dos pontos analisados mostrou a presença de cádmio. A poluição por cádmio é extremamente preocupante, devido à sua alta toxicidade. Dos metais analisados, com exceção de cádmio, os demais estão em concentrações elevadas. As concentrações maiores foram observadas naqueles pontos onde o teor de carbono orgânico era maior. O cádmio é um elemento traço²⁶ e geralmente está em concentrações abaixo de 1 µg/L. O grau de contaminação química do sedimento, com vistas à proteção da biota aquática, é classificado segundo os valores guias estabelecidos pelo CCME²⁷ (*Canadian Council of Ministers of the Environment*). Os valores guias ou nível de efeito tóxico (TEL) da CCME representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos na biota aquática. Dos metais analisados, o zinco é o que está em concentrações maiores, especialmente nos pontos P05 e P06, contudo os valores encontrados estão abaixo dos valores estabelecidos como causadores de efeitos adversos à biota aquática. Os altos valores de zinco encontrados nos dois últimos pontos podem ser justificados devido à presença de indústrias, localizadas a montante do ponto P06, que utilizam processos galvânicos em suas atividades. Já para o ponto P05, uma possível explicação para a alta concentração deste metal é a drenagem urbana, carreando zinco presente no solo como fertilizante agrícola. A adição global de zinco²⁸ no solo através de fertilizantes é da ordem de 260 a 1.100 t/ano.

O cromo raramente é encontrado em águas naturais, todavia sua presença pode ser indicativa de poluição industrial,²⁹ embora as concentrações encontradas estejam abaixo da concentração que possa causar efeito adverso. A montante do ponto P06 está localizada uma fábrica de cimento, que é tida como uma das principais atividades que liberam cromo para o meio ambiente, além de indústrias de ligas metálicas.

Os demais metais estão em concentrações abaixo da concentração usada como guia de referência.²⁷ Observa-se também que as maiores concentrações de metais foram encontradas nas amostras de sedimento com maior teor de carbono orgânico, como pode ser observado na Figura 4.

O chumbo e níquel apresentaram concentrações variando de 4,6 ± 0,1 a 25,8 ± 0,8 e 2,2 ± 0,2 a 16,2 ± 0,6 mg/kg, respectivamente. O chumbo apresentou maior concentração no ponto P05, que pode ser devido ao tráfego intenso na região (entrada do município de Curitiba – BR 277). Observa-se, de modo geral, que as concentrações de metais nos pontos P05 e P06 são maiores que nas outras estações amostrais, o que indica maior contribuição antrópica para esses pontos. O ponto P06 está localizado em uma região bastante impactada pela ocupação urbana desordenada, que lança esgoto no rio, e está localizado a jusante da Cidade Industrial de Curitiba, com indústrias dos mais variados ramos de atividades.

Já no ponto P01 foi o que apresentou as menores concentrações

para todos os metais, pois é o menos impactado ambientalmente, além da presença predominante de areia na composição do sedimento, a qual não é favorável à adsorção e complexação de metais.

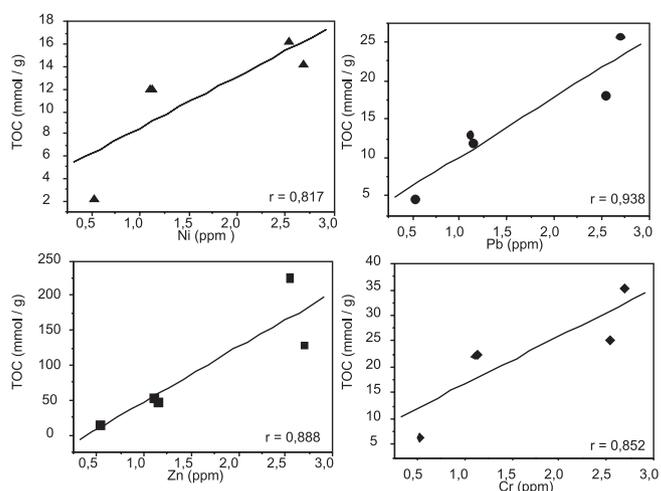


Figura 4. Correlação entre a concentração de metais e o teor de carbono orgânico nas amostras de sedimento

O teor de matéria orgânica apresenta correlações positivas e acima de 0,800, com os metais. Cesar e colaboradores³⁰ encontraram concentrações de zinco em sedimentos superiores a 2000 mg/kg, assim como outros metais, como chumbo, em concentrações bastante elevadas; observaram também que as maiores concentrações de metais foram encontradas nos sedimentos com maior teor de matéria orgânica. A Figura 4 mostra as correlações entre os metais analisados nas amostras de sedimento e o respectivo COT de cada amostra. Os resultados mostram uma correlação positiva entre COT e metais pesados, o que confirma uma considerável influência dos aportes na composição geoquímica dos sedimentos.

CONCLUSÕES

Até então, o monitoramento do Rio Barigüi era realizado apenas na lâmina d'água. Poucos trabalhos tinham sido conduzidos com a finalidade de analisar os sedimentos do Rio com o propósito de obter informações quanto à poluição. As análises da composição dos sedimentos mostraram que existe um aporte de esgotos domésticos evidenciado pelas altas concentrações de fósforo e nitrogênio, sendo que as concentrações de fósforo total e nitrogênio nos sedimentos do Rio Barigüi estão, em alguns pontos, acima da faixa considerada como um ambiente não poluído,²² especialmente os pontos situados em áreas urbanas. Nestes pontos as amostras mostraram altas percentagens tanto de fósforo como de nitrogênio. Este cenário confirma o aporte indiscriminado de esgotos domésticos não tratados lançados diretamente no corpo hídrico. As razões entre COT/PT e COT/N confirmam um aporte de nitrogênio e fósforo. Os resultados mostraram que os pontos mais afastados de centros urbanos estão em melhores

condições, porém como a avaliação foi realizada em sedimentos, os pontos mais afastados e considerados pouco poluídos, como P01, apresentaram maiores teores de areia; tal fato contribui para que metais e compostos orgânicos sejam pouco adsorvidos. Pelas razões COT/PT, PI/PT e COT/N conclui-se que a origem dos aportes é terrestre e, possivelmente, advindos de atividades antrópicas, contribuindo para a degradação completa do Rio em alguns pontos. Claramente se observam cenários distintos ao longo do Rio. Típicos cenários com alta poluição através do lançamento de esgotos, especialmente em áreas em que houve a ocupação desordenada e, mais raros, cenários com pouca poluição e com vegetação nas margens.

A presença de metais pesados também é preocupante, embora o cádmio não foi encontrado, alguns pontos apresentaram altas concentrações de metais (zinco, chumbo, cromo e níquel) especialmente os pontos localizados em regiões industriais. Destaca-se ainda que os metais foram encontrados em sedimentos com menor teor de areia, ou seja, em sedimentos cuja composição era predominantemente silte e argila. A presença de metais mostrou um cenário poluído por efluentes domésticos e industriais. Conclui-se que o monitoramento da Bacia do Rio Barigüi deva ser realizado também em sedimentos e não somente na água, pois muitas reações e atividades são desenvolvidas na água, sendo o sedimento o compartimento final de compostos orgânicos e inorgânicos, e as análises de parâmetros físico-químicos e biológicos não revelam os processos que podem ocorrer na coluna d'água. Finalmente, os resultados mostram um cenário não muito animador em relação ao grau de poluição causada por lançamentos de efluentes domésticos e industriais.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Inventário Florestal (LIF) do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná, pelas análises de carbono nos sedimentos. Ao Laboratório de Análises Mineraias (LAMIR) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, pelas análises de granulometria dos sedimentos. Ao CNPq pelo auxílio financeiro (Processo 409955/2006-0 e Processo 471211/2006-0).

REFERÊNCIAS

- Petrucio, M. M.; Faria, B. M. Em *Ecologia das Lagoas Costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé*; Esteves, F. A., ed.; Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 1998, p. 135.
- Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 40.
- Lima, M. C.; Giacomelli, M. B. O.; Süpp, V.; Roberge, F. G.; Barrera, P.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 734.
- Jesus, H. C.; Costa, E. A.; Medonça, A. S. F.; Zandonade, E.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 378.
- Froehner, S.; Martins, R. F.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1089.
- Silva, I. S.; Toledo, M. C. M.; *Geochim. Bras.* **1997**, *3*, 243.
- Martins, C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.
- Venkatesan, M. I.; Kaplan, I. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 208.
- Portela, C. M. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2002.
- Fernandes, C. V. S.; Fill, H. D. O. A.; Santos, I.; Toczeck, A.; Medeiros, M. F.; *Ra'e ga* **2005**, *9*, 67.
- <http://www.meioambiente.pr.gov.br>; <http://www.iap.pr.gov.br> e <http://www.mma.gov.br/port/conama>, acessadas em Outubro 2007.
- Suguio, K.; *Introdução à sedimentologia*. 1ª ed., Universidade de São Paulo: São Paulo, 1973.
- Silva, F. C.; *Manual de análises química de solos, plantas e fertilizantes*, 1ª ed., Embrapa: Brasília, 1999.
- Madureira, L. A. S.; Mater, L.; Alexandre, M. R.; Hansel, F. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 725.
- <http://www.epa.gov>, acessada em Outubro 2007.
- Porto Filho, E.; *A geomorfologia e o manejo do ecossistema*, Geosul: Florianópolis, 1996.
- Muniz, P.; Danulat, E.; Yannicelli, B.; Garcia-Alonso, J.; Medina, G.; Bicego, M. C.; *Environ. Int.* **2003**, *1*, 1096.
- Furtado, A. L.; Petrucio, M. M. Em ref. 1, p. 123.
- Fernandes, C. V. S.; Knapik, H. G.; França, M. S.; Masini, L.; Marin, M. C. F. C.; Porto, M. F.; *Revista de Gestão de Águas da América Latina* **2008**, *4*, 39.
- Jeng, W. L.; Han, B. C.; *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **1996**, *42*, 727.
- Subramanian, V.; Moturi, O. C. Z.; Rawat, M.; *Chemosphere* **2005**, *60*, 23.
- Ruttenberg, K. C.; Goni, M.A.; *Mar. Geol.* **1997**, *139*, 123.
- Alves, J. P. H.; Passos, E. A. P.; Garcia, C. A. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 478.
- Martins, R. V.; Lacerda, L. D.; *Geochem. Bras.* **2006**, *20*, 123.
- Meyers, P. A.; Ishiwatari, R.; *Org. Geochem.* **1993**, *20*, 967.
- Bostelmann, E.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2006.
- <http://www.ccem.ca>, acessada em Outubro 2007.
- Campos, M. L.; Silva, F. N.; Furtini, A. E. N.; Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Antunes, A. S.; *Pesq Agropec. Bras.* **2005**, *40*, 361.
- Corbk, J. J.; Strixino, S. T.; Santos, A.; Del Grande, M.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 61.
- Cesar, A.; Choueri, R. B.; Riba, I.; Movales-Caselles, C.; Pereira, C. D. S.; Santos, A. R.; Abgssa, D. M. S.; Del Valls, T. A.; *Environ. Int.* **2007**, *33*, 429.