



IX Simpósio  
Internacional de  
Qualidade Ambiental

19 a 21 de maio de 2014  
Centro de Eventos | Hotel Plaza São Rafael  
Porto Alegre - RS  
Energia e Ambiente

[www.abes-rs.org.br/qualidade2014](http://www.abes-rs.org.br/qualidade2014)



## ANÁLISE DA PRESENÇA DE METAIS PESADOS E SUA TOXICIDADE NOS SEDIMENTOS DO RIO CACHOEIRA – JOINVILLE/SC

**Mariana de Oliveira Françoza** – [mariana.francozo@hotmail.com](mailto:mariana.francozo@hotmail.com)  
Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE  
R. Paulo Malschitzki, 10 – Zona Industrial Norte  
89219-710 - Joinville – Santa Catarina

**Therezinha Maria Novais de Oliveira** – [t.novais@univille.br](mailto:t.novais@univille.br)  
Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE

**Karine Ressel** – [karine\\_ressel@hotmail.com](mailto:karine_ressel@hotmail.com)  
Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE

**Resumo:** Este artigo apresenta um estudo da presença de metais pesados e sua toxicidade nos sedimentos do Rio Cachoeira – Joinville-SC, como subsídio para ações de controle da poluição e dragagens deste recurso hídrico. Este é um dos rios que compõem o complexo hídrico da Baía da Babitonga a qual historicamente recebe efluentes, muitas vezes precariamente tratados, tanto domésticos quanto industriais, além do lixiviado da drenagem urbana de águas pluviais. Foram definidos cinco pontos de amostragem e realizadas três coletas, nos meses de Abril, Junho e Agosto e determinadas as concentrações de Chumbo, Cobre, Cromo, Zinco e Níquel no sedimento. Os resultados foram comparados à resolução CONAMA 454/2012. Para as análises ecotoxicológicas foi utilizado o afípoda *Hyaella azteca* e as amostras foram classificadas em “tóxicas” ou “não tóxicas”. Em relação à presença de metais pesados no sedimento, verificou-se a presença de todos os metais estudados nos cinco pontos analisados, sendo observado um aumento espacial da concentração de alguns metais. Com relação à toxicidade, em amostras de todos os pontos foi verificada toxicidade, sendo que os pontos mais próximos da foz do rio e com maiores concentrações de metais, apresentaram toxicidade em todos os meses de amostragem.

**Palavras-chave:** Metais pesados, Sedimento, Ecotoxicologia

## ANALYSIS OF THE PRESENCE OF HEAVY METALS AND THEIR TOXICITY IN CACHOEIRA RIVER'S – JOINVILLE/SC

**Abstract:** This article presents a study on the presence of heavy metals and their toxicity in Cachoeira River's (Joinville – SC) sediments, as a backup for actions as pollution control and dredging of this water resource. This is one of the rivers that form Baía da Babitonga's hydric complex, which historically receives sewage, most often badly handled, from both domestic and industrial sources, in addition to the leachate from urban drainage of rainwater. Were chosen five sampling points and made three collections, in the months of April, June, and August, considering the concentrations of lead, copper, chrome, zinc and nickel in the sediments. The results were then compared to CONAMA's 454/2012 resolution. For the ecotoxicological analysis it was used the *Hyaella azteca* amphipod, and the samples were classified as “toxic” or “not toxic”. About the presence of heavy metals in the sediments, it has been found all of the studied metals on the five analyzed points and it was observed an increase of some metal's concentrations. About the toxicity, in samples from all points it was observed toxicity, whereas the points closer to the river's mouth and with the highest concentrations of metal, presented toxicity in all sampling months.

**Keywords:** Heavy Metals, Sediments, Ecotoxicology.

REALIZAÇÃO



PUCRS



ORGANIZAÇÃO



[www.officemarketing.com.br](http://www.officemarketing.com.br)

INFORMAÇÕES

Fone +55 (51) 2108 3111  
[qualidade@officemarketing.com.br](mailto:qualidade@officemarketing.com.br)



## 1. INTRODUÇÃO

A grande expansão urbana e industrial traz como consequências, o comprometimento da qualidade das águas, devido, principalmente, à maior complexidade de poluentes que estão sendo lançados no ambiente e à deficiência do sistema de coleta e tratamento dos esgotos gerados pela população e indústrias (CETESB, 2007).

De acordo com Santos (2013), um poluente é uma substância presente em concentrações maiores que a natural, resultado da atividade humana, que tem um efeito final nocivo no ambiente ou em algo de valor nele. A poluição decorre a partir da interação das 5 principais esferas ambientais (ar, água, solo, vida e tecnologia) e essas mesmas esferas também são sujeitas à poluição. Resíduos descartados de maneira inadequada são lixiviados para as águas e acabam por contaminar os corpos hídricos nos seus compartimentos, água, sedimento e organismos (SANTOS, 2013).

Os metais, principalmente os pesados, por não se degradarem facilmente, permanecem durante anos no ambiente causando danos aos seres vivos. Os sedimentos são uns dos principais compartimentos que contêm esses xenobióticos devido a sua alta capacidade de sorção e acumulação associadas, aliado com a pouca solubilidades de alguns metais, possibilitando assim o uso dos mesmos como um bom indicador de poluição ambiental (COTTA *et al.*, 2006; JESUS *et al.*, 2004). Ressalta-se que esses metais não necessariamente ficam presos no sedimento, podendo ser remobilizados como resultado de alterações químicas no ambiente aquático (LEITE, 2002) ou por ações antrópicas como a dragagem e limpeza do leito dos rios.

Uma importante característica biológica é que todos os metais têm potencial para tornarem-se tóxicos quando estão associados com outros elementos ou quando alcançam valores acima das concentrações limites (TAVARES, 2009; SANTOS, 2013).

A presença de um metal em um corpo d'água pode afetar os seres que ali habitam de duas formas básicas: pode ser tóxico ao organismo ou pode ser bioacumulado, tendo seu efeito potencializado ao longo da cadeia alimentar. A biomagnificação consiste no aumento progressivo da concentração do metal à medida que se avança na cadeia alimentar (BRAGA, 2002).

Os rios desempenham a principal tarefa no transporte de substâncias em solução ou em associação com os sólidos suspensos, porém muitos compostos, principalmente os metais, precipitam como resultado da alteração do pH, oxidação e outras alterações na sua composição química, e acumulam-se nos sedimentos (NOVOTNY, 1995, *apud* LEITE, 2002).

Devido a isso os sedimentos têm sido cada vez mais utilizados em estudos de avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos, por retratar condições históricas da influência de atividades antropogênicas sobre esses ambientes, nem sempre detectáveis por análises físico-químicas da água (CETESB, 2007).

Ao longo do Rio Cachoeira e seus afluentes, alvo de estudo deste trabalho, se deu o processo de ocupação da cidade, comportando hoje, aproximadamente 50% da população do município de Joinville (IPPUJ, 2011). A falta de regulamentação da época propiciou a ocupação desordenada sendo este rio receptor de efluentes domésticos e indústrias, sendo que o município não atinge 20% de tratamento no caso dos efluentes domésticos, além da precariedade nos sistemas de tratamento do setor industrial, especialmente das pequenas empresas. Neste contexto, a composição das águas e consequentemente dos sedimentos do Rio Cachoeira tornou-se ao longo dos anos bastante variada, contendo desde compostos orgânicos até metais pesados.

Atualmente os valores de referência para a qualidade dos sedimentos são estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/12 que dá as diretrizes gerais e procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado. Esta Resolução estabelece os níveis de classificação do material a ser dragado em nível 1 e 2 os quais representam limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota, respectivamente. Porém, esta resolução não estabelece relação entre medidas de concentração de contaminantes e o seu potencial de impacto à vida aquática (ALMEIDA, 2010).

A toxicidade dos metais em sedimentos e sua disponibilidade para organismos são fatores muito importantes na determinação dos efeitos ambientais destes elementos nos sistemas aquáticos



(MANAHAN, 2013). A *Hyaella azteca* tem se mostrado uma das espécies mais promissoras para ser utilizada em ensaios ecotoxicológicos com sedimentos. São organismos tolerantes a uma grande variedade de habitats mas encontrados principalmente em habitats de água doce, entretanto eles são resistentes à salinidade, tolerando salinidades até 15 %. Eles também são muito receptivos a diferentes tipos de sedimentos, desde lodoso até arenoso com diferentes granulometrias (USEPA, 2000).

O último trabalho acerca da determinação de metais pesados no sedimento do rio cachoeira foi realizado por GIODA *et al.* (1999). Além desse trabalho, no ano de 2007 a Secretaria de Desenvolvimento Regional de Joinville – SDR, realizou análises química da água e granulométrica do sedimento do Rio Cachoeira com o objetivo executar uma operação de dragagem próximo ao mercado público da cidade, localizado a jusante da Prefeitura de Joinville e a montante da Ponte do Trabalhador. A granulometria do sedimento indicou que 35,1% é composto de silte, 43,4% de argila e 21,4% de areia. Segundo Salomons & Förstner (1984) dentro do espectro do tamanho das partículas, as frações mais finas – basicamente minerais de argila – mostram relativamente altos conteúdos de metais.

O inciso I do Art. 7º da Resolução CONAMA nº 454/2012 dispensa caracterização química e ecotoxicológica do material a ser dragado que for composto por 100% de areia e granulometrias superiores, salvo em casos apresentados no inciso V do Art. 7º. Conforme a análise granulométrica realizada pela SDR, o sedimento do Rio Cachoeira é composto por apenas 21,4% de areia, justificando as análises deste trabalho.

Portanto, não existem informações atuais sobre o Rio Cachoeira que possibilitem estudos para possíveis obras e ações futuras, como por exemplo, a dragagem do rio para diminuição das inundações em época de chuva. Esse tipo de ação remobilizaria os poluentes acumulados nos sedimentos e aumentaria a biodisponibilidade destes na coluna de água (BELLOTTO *et al.*, 2009). As operações de dragagem expõem sedimentos anóxicos ao ar, promovendo a oxidação de sulfetos e a liberação de metais como chumbo, mercúrio, cádmio, zinco e cobre (MANAHAN, 2013).

Portanto, este trabalho teve como objetivo realizar uma análise da possível presença de alguns metais contidos nos sedimentos de superfície do Rio Cachoeira e sua toxicidade, como subsídio para programas de controle de poluição e atividades estruturais de dragagem.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Área de estudo e pontos de amostragem

A Bacia Hidrográfica do Rio Cachoeira está totalmente inserida na área urbana de Joinville-SC, drenando uma área de 83,12 km<sup>2</sup>. O Rio Cachoeira, alvo de estudo deste trabalho e principal rio da Bacia, possui suas nascentes localizadas ao final da Rua Rui Barbosa, próximo à BR-101, no bairro Costa e Silva (IPPUJ, 2013).

Com uma extensão de aproximadamente 1420 metros, o Rio Cachoeira atravessa a região central do município de Joinville desaguando na Lagoa do Saguacu em direção a Baía da Babitonga, importante estuário do Hemisfério Sul devido a sua grande formação de manguezal preservado (CREMER, 2006). Tendo em vista a localização da sua foz em um estuário, o rio sofre grande influência de maré, a qual torna parte de suas águas salobras.

Devido à precariedade no tratamento de efluentes industriais além da baixa taxa de esgotamento sanitário do município ao longo de seu percurso, o rio recebe contribuição de efluentes domésticos e industriais, principalmente dos setores metalmeccânico, têxtil e plástico, além de oficinas mecânicas, postos de combustíveis e atividades de pintura encontradas na bacia do Rio Cachoeira. Tendo em vista a grande carga de poluição recebida pelo rio, a Portaria nº 24 de 1979 da FATMA enquadra-o como classe 3 em toda sua extensão.

Para coleta de sedimento foram definidos 5 pontos equidistantes ao longo do Rio Cachoeira. A localização dos pontos também foi ajustada em função da facilidade de acesso e o uso e ocupação do solo observando a localização de fontes potencialmente poluidoras, a fim de se obter um perfil do comportamento dos contaminantes ao longo do Rio Cachoeira. A Tabela 1 e a Figura 1 apresentam a descrição, coordenadas e localização dos pontos



Tabela 1 – Descrição e coordenadas UTM's dos pontos de coleta.

Ponto	Descrição	Coordenadas Geográficas (UTM)	
		Latitude	Longitude
1	Próximo a nascente do Rio, ao final da Rua Alfredo Trapp	7092864,35	710342,99
2	Ponte no cruzamento da Rua Marques de Olinda com a Rua Pref. Luiz Carlos Garcia	7092868,77	713243,30
3	Ponte aos fundos do supermercado Angeloni	7091136,45	715186,84
4	Ponte em frente a Prefeitura de Joinville	7089089,82	715526,79
5	Ponte do Trabalhador. Rua Graciliano Ramos	7087727,18	716791,75



Figura 1 – Localização dos pontos de coleta no Rio Cachoeira.

## 2.2 Perfil de elevação do Rio Cachoeira

O perfil de elevação do Rio Cachoeira foi elaborado a partir das informações do programa Google Earth, e com auxílio de ferramentas do programa, foi traçado o curso do rio em uma imagem de satélite e posteriormente obteve-se o perfil de elevação o qual leva em consideração as altitudes do fundo do rio ou do terreno. Após o traçado do perfil, e a identificação de cada um dos pontos no perfil, foi possível verificar a altitude em que encontra-se cada ponto de coleta.

## 2.3 Seleção dos metais analisados

Os metais analisados no sedimento deste trabalho foram selecionados com base nos resultados apresentados no trabalho: Diagnóstico Ambiental da Baía da Babitonga, realizado em 2006,



quando foram avaliados 14 pontos no interior da Baía da Babitonga verificando a concentração de 8 metais pesados na água, sedimento e em organismos aquáticos, além de outros parâmetros físico-químicos. Assim, como critério de escolha dos metais para este trabalho, foram considerados aqueles que apresentaram maior concentração em sedimento no ponto de amostragem próximo a foz do Rio Cachoeira, localizada na Lagoa do Saguacú, na Baía da Babitonga naquele diagnóstico. São eles: Chumbo, Cobre, Cromo, Zinco e Níquel. Cabe ressaltar que, todos estes metais são citados como parâmetros de análise na Resolução CONAMA 454/12.

## 2.4 Procedimentos de amostragem

Para cada ponto foram realizadas 3 campanhas de amostragem, nos meses de Abril, Junho e Agosto, sendo coletados 2kg de sedimento de superfície com auxílio de draga do tipo Van Veen. Após a coleta o sedimento foi fracionado em 2 partes e acondicionado em sacos plásticos estéreis para as análises ecotoxicológicas e em frascos de plásticos estéreis para as análises químicas. As coletas foram realizadas conforme *Standard Methods* 22<sup>a</sup> ed - 6010 A,B,C.

No momento da coleta do sedimento, foram medidos alguns importantes dados de campo, quais sejam: o pH, o oxigênio dissolvido, e a temperatura com auxílio de um analisador multiparâmetros bem como registrado o valor de precipitação média mensal e o regime de maré (vazante ou enchente) de acordo com a tábua de maré disponibilizada no site da Defesa Civil de Joinville. No último mês de coleta analisou-se também a salinidade da água por meio de um salinometro, para verificar até que ponto o Rio Cachoeira recebe influência da maré nas condições do dia.

## 2.5 Análises químicas

As análises dos metais foram realizadas por laboratório terceirizado credenciado pelo Instituto Nacional de Metrologia – INMETRO seguindo todos os padrões estabelecidos pela ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005. Para a determinação da concentração de metais pesados nos sedimentos o laboratório seguiu as diretrizes estabelecidas pelo *Standard Methods* 22<sup>a</sup> ed - 3125 B/3120 B que consistiu na digestão ácida das amostras, posterior aquecimento por microondas e análise por espectrofotometria de absorção atômica.

## 2.6 Análises ecotoxicológicas

As análises ecotoxicológicas foram realizadas no laboratório de Meio Ambiente da Univille conforme método proposto pela ABNT NBR 15470 - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade em sedimento - Método de ensaio com *Hyalella spp* (Amphipoda).

## 2.7 Análise dos resultados

Os dados foram plotados em gráfico do tipo *boxplot* utilizando o programa Excel (2007) da Microsoft devido a boa visualização dos resultados apresentação da mediana, distância interquartil e valores limites não rejeitados para cada variável analisada. Os resultados foram analisados e discutidos a luz da Resolução CONAMA nº 454 de 2012, dos dados de campo, do perfil de elevação do rio e do uso e ocupação do solo.

Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos utilizando *Hyalella azteca* foram tratados utilizando-se o programa TOXSTAT, Versão 3.5 (1995) através do Teste “t”. Após a análise estatística, as amostras foram classificadas como “tóxicas” ou “não tóxicas” em relação ao controle.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tendo os resultados da salinidade nos pontos 1,2 e 3 apresentado salinidade inferior a 0,5‰, e nos pontos 4 e 5, salinidade entre 0,5‰ e 30‰, de acordo com a Resolução CONAMA 357



de 2005, os pontos 1,2,3 são considerados de água doce e os pontos 4 e 5 água salobra e assim serão discutidos quando referida a Resolução 454 de 2012 que estabelece os níveis de metais em sedimentos e procedimentos para dragagem .

### 3.1 Dados de coleta em campo

A Tabela 2 apresenta os dados de oxigênio dissolvido, temperatura, pH, salinidade, precipitação e maré obtidos em campo durante as 3 campanhas.

Tabela 2 – Dados coletados em campo

Parâmetro	Mês	Pontos				
		1	2	3	4	5
pH	Abr	7,13	7,45	7,64	7,41	7,48
	Jun	7,09	7,24	7,38	7,21	7,21
	Ago	6,81	6,94	7,14	7	6,91
Temperatura (°C)	Abr	20,8	22,9	24,8	24,3	25,5
	Jun	21,3	19,1	19,4	20,4	20,8
	Ago	17,3	18,2	19,0	20,2	20,3
OD (mg/L)	Abr	4,17	2,35	2,48	2,23	3,41
	Jun	4,45	4,49	3,29	3,91	3,25
	Ago	1,74	3,03	3,82	2,58	2,87
Maré*	Abr	Enchente				
	Jun	Enchente				
	Ago	Enchente				
Precipitação (mm)	Abr	96				
	Jun	376,9				
	Ago	101,9				

\*No dia da coleta

Pode-se observar na Tabela 2, que os valores de pH estão em acordo com o preconizado pela resolução CONAMA 357/05, entre 6 e 9, sendo a média 7,16. Segundo Leite (2002) alterações no pH, oxidação e outras alterações na composição química de metais podem provocar sua precipitação. Metais pesados normalmente precipitam sob a forma de sulfitos/sulfatos, hidróxidos ou carbonatos em ambientes com pH variando de 7,5 a 11, com exceção do Cromo que precipita a um pH menor que 3 (ARMENANTE, s.d, *web*). Os valores de pH encontrados não são favoráveis a precipitação dos metais.

No entanto, os dados mostram um consumo excessivo de oxigênio em todos os pontos de coleta e campanhas, pois na maioria das amostras os valores ficaram abaixo de 4mg/L, valor mínimo preconizado pela resolução CONAMA 357/05, com exceção do ponto 1 nos meses de Abril e Junho e do ponto 2 no mês de Junho. Este resultado se deve provavelmente ao fato de que o Rio Cachoeira recebe cerca de 85 % dos esgotos domésticos da cidade sem tratamento adequado mantendo uma constante carga orgânica elevada demandando grande consumo de oxigênio para oxidação da mesma.

Quanto a maré, as coletas foram todas realizadas em período enchente. Ressalta-se que os pontos 1,2 e 3 não sofreram influência da maré, observado localmente.

Para o parâmetro precipitação, observa-se que no mês de Junho as chuvas foram intensas, o que contribui para o carregamento de partículas devido ao aumento da vazão e turbilhonamento do rio. Já o mês de Abril e Agosto foram marcados por pouca precipitação contribuindo para a sedimentação de material. Ressalta-se que as coletas foram realizadas ao final de cada mês e, por isso, a precipitação ocorrida no mês em questão pode influenciar os resultados.



## 2.2 Perfil de elevação do Rio Cachoeira



Figura 2 – Gráfico do perfil de elevação do Rio Cachoeira.

A declividade, dada pela razão entre a distância horizontal a e a distância longitudinal percorrida é maior entre os pontos 1 e 3 (0,03 m/m) do que entre os pontos 3 e 5 (não há declividade). Segundo Sperling (2007) o aumento da declividade é um dos fatores que contribui para o aumento da vazão e conseqüentemente para o aumento da velocidade do rio, diminuindo o tempo de detenção das partículas e dificultando a sua deposição. Outro fato importante a se considerar é a largura do rio a qual tem influência sobre a velocidade da água. Durante as coletas foi observado que a largura do rio aumenta consideravelmente ao longo do seu percurso. O trecho do rio onde há aumento da largura do rio, declividade nula, e maior profundidade (ponto 3 ao 5), torna-se assim de acordo com Sperling (2007) um ambiente propício a sedimentação.

## 2.3 Metais no sedimento

As Figuras 3 a 7 conterão os resultados dos metais analisados nos 3 meses de campanha e ao longo dos 5 pontos. O limite do nível 1 está representado por uma linha amarela e do nível 2 por uma linha vermelha. Os pontos Os 4 e 5 por estarem localizados no trecho do Rio Cachoeira classificados como água salobra, possuem limites diferenciados dos outros pontos, por isso, estão representados por uma linha separada.

### Chumbo (Pb)

A Tabela 3 apresenta as concentrações de Chumbo obtidas durante as 3 campanhas de coleta nos 5 pontos analisados. A Figura 3 apresenta os resultados das análises das concentrações de chumbo em uma análise por campanha Figura 3a e espacial Figura 3b considerando todos os pontos de coleta e todas as campanhas.

Tabela 3 - Concentração de Chumbo em mg/Kg ao longo dos 5 pontos nas 3 campanhas de coleta

	P1	P2	P3	P4	P5
<b>Abril</b>	5,8	21	12	22	29
<b>Junho</b>	3,8	3,1	47	18	35
<b>Agosto</b>	9,3	2,6	114	20	30

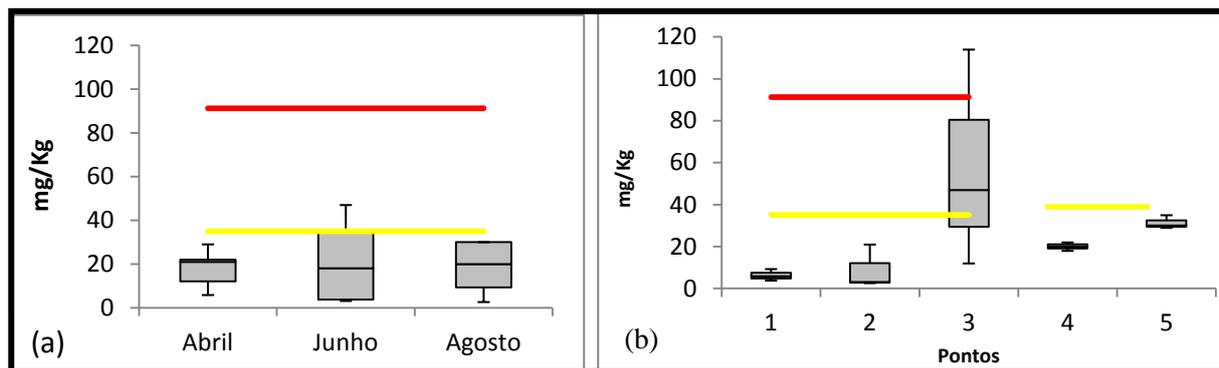


Figura 3 – Resultados das análises de Chumbo por campanha (a) e espacial (b).

Em uma análise por campanha, Figura 3a, de maneira geral não se observa um aumento gradativo na concentração de chumbo no sedimento. Verifica-se uma maior concentração deste metal no mês de junho, chegando a ultrapassar o limite nível 1 de 34 mg/Kg. Observou-se também no mês de agosto um *outlier* (valor atípico) que pode ter ocorrido por algum motivo apenas no mês de agosto.

Com relação a variação espacial Figura 3b, observa-se um aumento gradual na concentração de chumbo ao longo do rio. Com uma variação de 3,2 mg/Kg, próximo a nascente, até 35 mg/Kg no último ponto. Porém o ponto 3 apresentou maiores concentrações de chumbo, que ultrapassam os níveis 1 e 2, chegando a 47 e 114 mg/Kg nos meses de junho e agosto, respectivamente. Deve-se considerar que os metais não estão distribuídos de forma homogênea entre as frações de sedimento e, portanto, diferenças significativas nas concentrações totais de metais podem ser observadas em amostras de sedimentos de uma única localidade (SALAMONS & FÖRSTNER, 1984).

A contaminação da água por chumbo ocorre principalmente por efluentes industriais, sobretudo de metalúrgicas. Este metal, na forma de óxido, são usados também em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha (CETESB, 2012). Setores estes existentes a montante dos pontos 3,4 e 5

### Cobre (Cu)

A Tabela 4 apresenta as concentrações de Cobre obtidas durante as 3 campanhas de coleta nos 5 pontos analisados. A Figura 4 apresenta os resultados das análises das concentrações de Cobre em uma análise por campanha Figura 4a e espacial Figura 4b considerando todos os pontos de coleta e todas as campanhas.

Tabela 4 - Concentração de Cobre em mg/Kg ao longo dos 5 pontos nas 3 campanhas de coleta.

	P1	P2	P3	P4	P5
<b>Abril</b>	7,9	6,5	5,3	26	60
<b>Junho</b>	6	3,9	9,2	45	52
<b>Agosto</b>	19	3,7	8,9	34	87

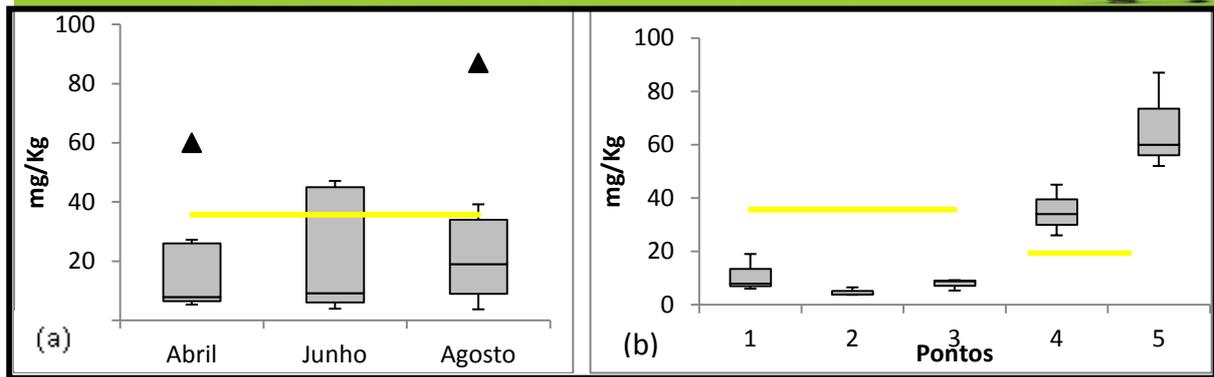


Figura 4 - Resultado das análises de Cobre por campanha (a) e espacial (b).

Em uma análise por campanha Figura 4a, de maneira geral não se observa um aumento gradativo na concentração de Cobre no sedimento. Observou-se também nos meses de abril e agosto *outliers* que ultrapassaram o limite para o nível 1 chegando a 60 e 86 mg/Kg, respectivamente. Novamente verifica-se uma maior concentração deste metal no mês de junho, variando de 6 a 52 mg/Kg. Ressalta-se que os 3 meses apresentaram concentrações acima do limite nível 1 no entanto, de acordo com os resultados apresentados na Figura 3b são correspondentes ao ponto 5.

Com relação a variação espacial Figura 4b, observa-se um aumento gradual na concentração de Cobre ao longo do rio, sendo que, os pontos 4 e 5 chegaram a ultrapassar o limite nível 1 de 35 mg/Kg para água salobra com o ponto 5, o mais próximo á foz obtendo concentrações acima dos limites para o nível 1 em todos os meses.

Segundo a CETESB (2012), as principais fontes antropogênicas do metal são: mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia. As emissões por uso como agente antiaderente em pinturas e na agricultura, excreção de animais e incineração de resíduos urbanos, lançamento de esgotos são menos relevantes, no entanto as mais possíveis de ocorrer na bacia do Rio cachoeira.

### Cromo (Cr)

A Tabela 5 apresenta as concentrações de Cromo obtidas durante as 3 campanhas de coleta nos 5 pontos analisados. A Figura 5 apresenta os resultados das análises das concentrações de Cromo em uma análise por campanha Figura 5a e espacial Figura 5b considerando todos os pontos de coleta e todas as campanhas. A presença do metal pesado Cromo foi observada em todos os pontos amostrais nos 3 meses de coleta.

Tabela 5 - Concentração de Cromo em mg/Kg ao longo dos 5 pontos nas 3 campanhas de coleta

	P1	P2	P3	P4	P5
<b>Abril</b>	45	19	17	56	62
<b>Junho</b>	21	16	8,3	37	48
<b>Agosto</b>	82	12	19	47	89

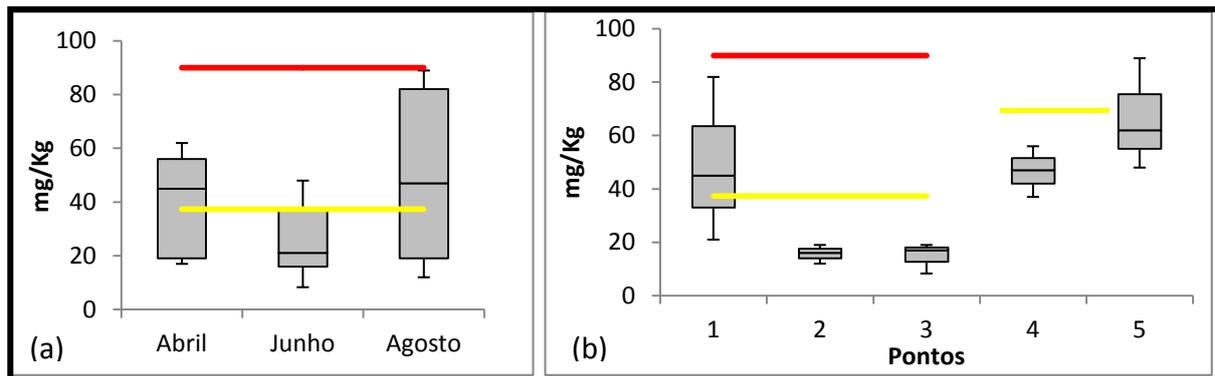


Figura 5 - Resultado das análises de Cromo por campanha (a) e espacial (b).

Analisando a Figura 5a, todos os meses apresentaram concentrações de cromo acima do limite nível 1 de 37,3 mg/Kg. Destaca-se o mês de agosto com uma concentração de 89 mg/Kg do metal, chegando próximo ao limite nível 2 de 90 mg/Kg. Não se observa aumento gradativo da concentração de cromo ao longo dos meses.

Com relação à variação espacial, Figura 5b, nota-se um aumento gradativo da concentração do metal pesado no sedimento a partir do ponto 3. O ponto 1 chegou a valores de 82 e 45 mg/Kg que extrapolaram o limite nível 1. Estes valores podem ser atribuídos ao fato de que próximo ao local de coleta foi observado a presença de uma oficina mecânica, além de diversas casas, inclusive com uma tubulação despejando efluente.

Poucas águas contém cromo de fontes naturais. Os três estados mais comuns do Cromo são II, III, VI. A forma trivalente não está presente em água com pH superior a 5 devido a baixa solubilidade de seus óxidos hidratados. Sob condições oxidantes o Cr III presente em águas naturais é lentamente convertido a Cr VI que é a forma mais tóxica. Em rios poluídos a concentração de oxigênio é baixa e a redução de Cr VI para Cr III é favorecida. As concentrações de cromo em água doce são geralmente muito baixas (menor do que 0,001 mg/L) (BARROS, *web*; CETESB, 2012).

Segundo Barros (*web*) o cromo é muito utilizado em aplicações domésticas e industriais. Sais de cromo hexavalente são usados em decapagem de metais, galvanização, indústria do aço inoxidável, tintas, corantes, explosivos, cerâmica e papel. Sais de cromo trivalente são utilizados como fixantes para tingimento de tecidos, cerâmica, vidro e fotografia, atividades essas encontradas dentro da Bacia do Rio Cachoeira.

### Níquel (Ni)

A Tabela 6 apresenta as concentrações de Níquel obtidas durante as 3 campanhas de coleta nos 5 pontos analisados. A Figura 6 apresenta os resultados das análises das concentrações de Níquel em uma análise por campanha Figura 6a e espacial Figura 6b considerando todos os pontos de coleta e todas as campanhas.

Tabela 6 - Concentração de Níquel em mg/Kg ao longo dos 5 pontos nas 3 campanhas de coleta

	P1	P2	P3	P4	P5
<b>Abril</b>	18	11	7,8	25	35
<b>Junho</b>	11	6,1	3,5	25	30
<b>Agosto</b>	27	5,8	6,6	22	36

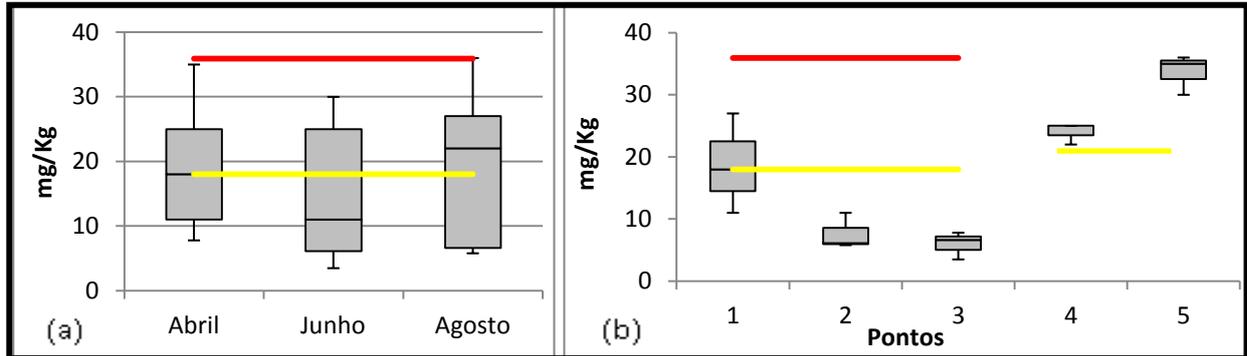


Figura 6 - Resultado das análises de Níquel por campanha (a) e espacial (b).

Analisando a Figura 6a observa-se que as 3 campanhas de coleta apresentaram concentrações de chumbo acima do limite nível 1 e uma grande amplitude entre os resultados. O mês de agosto apresentou um ponto que ultrapassou o limite nível 2 o que indica maior probabilidade de efeitos adversos a biota conforme CONAMA 454/12. De maneira geral não houve aumento gradativo na concentração do metal no decorrer dos 3 meses. Porém nota-se um aumento no mês de Agosto em relação ao mês de Abril se, considerando o valor médio.

Em uma análise espacial, Figura 6b, percebe-se uma diminuição gradual do ponto 1 ao ponto 3 e posterior aumento nos pontos 4 e 5 que ultrapassaram em todas as amostras o limite nível 1 de 20 mg/Kg para água salobra. Destaca-se o ponto1, próximo a nascente, que apresentou concentrações acima do limite nível 1 indicando menor probabilidade de efeitos adversos a biota. Entretanto, não é esperado que onde teoricamente a qualidade da água e sedimento deveria ser melhor do que a dos outros pontos, apresente níveis de concentrações de metais elevadas, 16 e 27 mgNi/Kg no mês de Abril e Agosto, respectivamente. Ressalta-se o fato de neste ponto foi obtido o menor valor de oxigênio dissolvido, 1,74 mg/L no mês de agosto e também o menor valor de pH 6,81 para o mesmo mês.

De acordo com a CETESB (2012), o níquel é utilizado principalmente na fabricação de aço inoxidável, galvanoplastia do cromo, produção de ligas, atividades essas pertencentes ao setor metalmeccânico o qual é muito representativo na cidade de Joinville. Além dessas utilidades o níquel também pode ser usado na produção de baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias ou como catalisador em algumas reações de hidrogenação.

### Zinco (Zn)

A Tabela 7 apresenta as concentrações de Zinco obtidas durante as 3 campanhas de coleta nos 5 pontos analisados. A Figura 7 apresenta os resultados das análises das concentrações de Zinco em uma análise por campanha Figura 7a e espacial Figura 7b considerando todos os pontos de coleta e todas as campanhas.

Tabela 7 - Concentração de Zinco em mg/Kg ao longo dos 5 pontos nas 3 campanhas de coleta.

	P1	P2	P3	P4	P5
<b>Abril</b>	34	152	110	150	291
<b>Junho</b>	34	70	74	201	248
<b>Agosto</b>	52	71	82	171	337

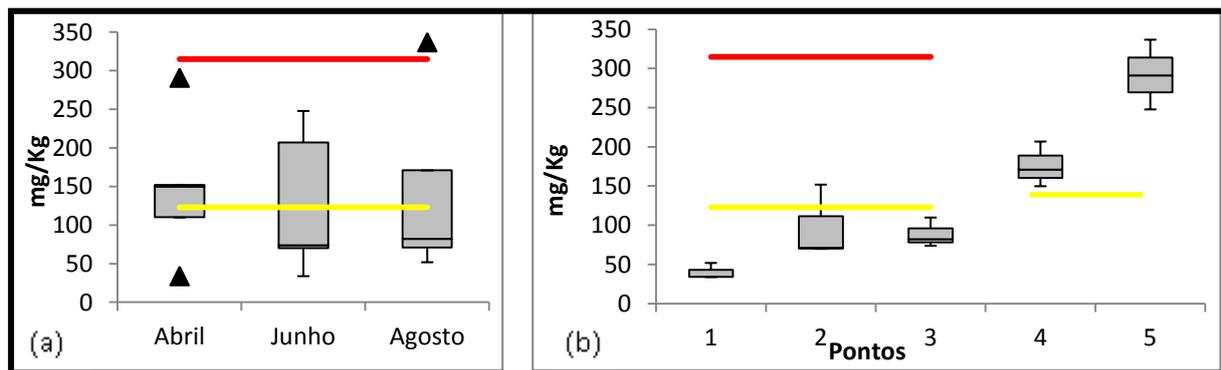


Figura 7 - Resultado das análises de Zinco por campanha (a) e espacial (b).

Com base na Figura 7a, em uma análise por campanha, nota-se que os 3 meses apresentaram concentração acima do limite nível 1. No mês de agosto obteve-se um ponto *outlier* com uma concentração de 337 mg/Kg, chegando a ultrapassar o limite nível 2. O mês de Abril também apresentou um ponto *outlier* de 291 mg/Kg chegando próximo ao limite nível 2. De maneira geral o mês de Junho apresentou maior concentração de zinco dentro da normalidade estatística. Não foi observado aumento gradual da concentração de zinco ao longo dos meses.

No que tange a análise espacial, Figura 7b nota-se um aumento gradativo da concentração do metal ao longo do curso do rio. Para água doce, apenas o ponto 2 apresentou resultado acima do limite nível 1 de 120 mg/Kg. Os pontos 4 e 5, localizados em trecho do rio de água salobra, obtiveram todas as amostras com concentrações acima do limite nível 1 de 150 mg/Kg. O ponto 5, o qual recebe maior carga de despejos, apresentou concentrações bastante elevadas com relação aos outros pontos. Porém, não chegou a ultrapassar o limite nível 2 de 410 mg/Kg para água salobra.

O teor de zinco em solo geralmente está em torno de 300 mg/Kg de peso seco e no sedimento até 100 mg/Kg de peso seco. O zinco e seus compostos têm muitos usos na indústria automobilística, de construção civil e de eletrodomésticos. É usado na fabricação de ligas resistentes à corrosão e na galvanização de produtos de ferro e aço (CETESB, 2012).

## 2.4 Análise ecotoxicológica

O inciso III do Art. 12 da Resolução CONAMA 454 de 2012 estabelece análise ecotoxicológica caso a concentração de qualquer substância proposta nesta resolução (neste caso, os metais analisados) seja superior ao nível 2, o que reforça a necessidade de testes ecotoxicológicos. A tabela 3 apresenta os resultados dos testes ecotoxicológicos com o anfípoda *Hyaella azteca* para todos os pontos de amostragem e campanhas, após tratamento estatístico.

Tabela 2 – Resultados dos testes de toxicidade das amostras para o anfípoda *Hyaella azteca*

	P1	P2	P3	P4	P5
Abril	NT	T	T	T	T
Junho	T	T	NT	T	T
Agosto	NT	NT	NT	T	T

NT = Não Tóxico

T = Tóxico

Após os testes ecotoxicológicos com o anfípoda *Hyaella azteca* e o tratamento dos resultados com o programa TOXSTAT, constatou-se que mais da metade das amostras apresentaram efeito tóxico ao organismo. A Tabela 3 indica os pontos que obtiveram efeito tóxico em cada mês de coleta.



Observa-se que no mês de Abril, com exceção do ponto 1, localizado próximo a nascente do rio, todos os pontos apresentaram toxicidade. No mês de junho, apenas o ponto 3 não apresentou efeito tóxico. Em agosto apenas os pontos 4 e 5 foram tóxico ao microrganismo.

Conforme observado nas Figuras 3a a 7a discutidas anteriormente, os pontos 4 e 5 apresentaram concentrações elevadas para quase todos os metais pesados analisados, sendo possivelmente a causa da toxicidade encontrada nas amostras destes pontos.

O ponto 1 não apresentou concentrações altas de metais pesados no mês de Junho. A toxicidade pode ser justificada por algum outro contaminante não analisado neste trabalho, como por exemplo, óleos e graxas visto que próximo ao local de coleta havia uma oficina mecânica e uma ferramentaria.

Ressalta-se que nos meses de Abril e Agosto as concentrações de cromo no ponto 1 ultrapassaram o limite nível 1, chegando a 45 e 82 mgCr/Kg, respectivamente. Porém, não foi observada toxicidade no ponto 1 nesses meses. Sugere-se que tal resultado seja pelo fato de que as concentrações de cromo encontradas sejam referentes ao Cr III, a forma do metal normalmente lançada devido às exigências legais e por ser menos tóxica, a qual é absorvida por materiais particulados enquanto que a forma hexavalente permanece em solução aquosa (CETESB, 2012).

A toxicidade no ponto 3 no mês de Junho muito provavelmente deve-se à alta concentração de chumbo encontrada, um dos mais tóxicos entre os metais (CETESB, 2012), 47 mgPb/Kg, a qual ultrapassa o limite nível 1 para água doce.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os metais pesados encontrados em todos os pontos, especialmente aqueles que estão acima dos níveis estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/2012, e os efeitos tóxicos observados no anfípoda *Hyaella azteca*, demonstram que existe a biodisponibilidade desses contaminantes no ambiente estudado. É importante ressaltar que mesmo não havendo efeito tóxico em todas as amostras, os metais pesados têm efeito cumulativo na cadeia trófica, podendo acarretar riscos à saúde humana.

Os metais zinco, chumbo e cobre apresentaram concentrações um pouco maiores no mês de junho em relação aos outros meses, diferente do que se esperava para este mês que apresentou maiores índices pluviométricos.

As concentrações de metais encontradas nos sedimentos analisados deve-se possivelmente a carência ou baixa eficiência dos sistemas de tratamento de efluentes tanto industriais quanto domésticos. Outro fator importante a considerar é de que o ponto 1, próximo a nascente, que teoricamente deveria conter baixas concentrações de metais, apresentou concentrações de níquel e cromo elevadas, o que se justifica pela antropização da região próxima a nascente.

As maiores concentrações dos metais pesados analisados se deram nos pontos 4 e 5 e devem-se possivelmente ao aumento da calha do rio e a estabilização da altitude a partir do ponto 3, tornando o ambiente mais propício a sedimentação e deposição de metais.

Nota-se ainda que há uma tendência geral de aumento espacial das concentrações dos metais nos sedimentos. Diferentemente do esperado, não houve um aumento nas concentrações de metais no sedimento ao longo dos meses, pelo contrário, alguns metais tiveram sua concentração reduzida, possivelmente pela influência da maré e das reações químicas, que ora podem gerar complexos, e ora podem gerar hidróxidos.

Os pontos finais do rio apresentam maiores concentrações de metais e conseqüentemente toxicidade. Próximo a esses pontos a análise granulométrica realizada pela SDR mostrou que a maior fração do sedimento é composta por partículas finas (argila e silte) as quais normalmente são encontradas maiores concentrações de metais

Estes resultados apontam para a necessidade da realização de um monitoramento mais detalhado deste rio, com maior número de amostras e parâmetros, principalmente os exigidos pela Resolução CONAMA 454 de 2012, considerando a necessidade de todo cuidado ambiental em caso de operações de dragagem, dada a importância do estuário da Baía da Babitonga situado a foz do Rio Cachoeira.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, D.F. **Gestão Ambiental dos Sedimentos de Corrente do Rio São Francisco na Região de Três Marias/ Minas Gerais**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte

ARMENANTE, P. M. **Precipitation of Heavy Metals from Wastewaters**. Disponível em: <<http://cpe.njit.edu/dlnotes/CHE685/CIs06-2.pdf>> Acesso em: 03 nov. 2013.

BARROS, M.A.S.D.de. **Capítulo I – O elemento cromo e suas características**. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloI.pdf>> Acesso em: 10 nov. 2013

BASTOS, G.C. Atividade Pesqueira na Baía da Babitonga. In:\_\_\_\_. **Diagnóstico Ambiental da Baía da Babitonga**. Joinville: UNIVILLE, 2006. Cap. 8, p. 200 – 243.

BELLOTTO, V.R. *et al.* Poluentes no ambiente estuarino e efeitos da atividade de dragagem. In:\_\_\_\_. **Estuário do Rio Itajaí-Açu, Santa Catarina: Caracterização ambiental e alterações antrópicas**. Itajaí: Universidade do Vale do Itajaí, 2009. Cap 7, p. 105-126.

BRAGA, B. **Introdução á Engenharia Ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 344 de 25 de março de 2004. **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e da outras providências**.

CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo**. 2007

\_\_\_\_\_. CETESB. **FIT – Ficha de Informação Toxicológica – Chumbo e seus compostos – Janeiro de 2012**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>>. Acesso em: 01 Set. 2012.

\_\_\_\_\_. CETESB. **FIT – Ficha de Informação Toxicológica – Cobre – Janeiro de 2012**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cobre.pdf>>. Acesso em: 01 Set. 2012.

\_\_\_\_\_. CETESB. **FIT – Ficha de Informação Toxicológica – Crômio e seus compostos – Janeiro de 2012**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cromio.pdf>>. Acesso em: 01 Set. 2012.

\_\_\_\_\_. CETESB. **FIT – Ficha de Informação Toxicológica – Níquel e seus compostos – Janeiro de 2012**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf>>. Acesso em: 01 Set. 2012.



CETESB. FIT – Ficha de Informação Toxicológica – Zinco – Janeiro de 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/Zinco.pdf>>. Acesso em: 01 Set. 2012.

COTTA, J.A.P. *et al.* Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 1, 40-45, 2006.

CREMER, M.J. Estuário da Baía da Babitonga. In: \_\_\_\_\_. **Diagnóstico Ambiental da Baía da Babitonga**. Joinville: UNIVILLE, 2006. Cap 1, p. 15 – 19.

GIODA, A. *et al.* Análise de poluente nos sedimentos e na água do Rio Cachoeira e sua influência sobre o meio ambiente. *Revista Saúde e Meio Ambiente*, Vol. 1, n.1, 29-30, 1999.

IPPUJ. Joinville: **Cidade em Dados**. 2010 – 2011

IPPUJ. Joinville: **Cidade em Dados**. 2012 - 2013

JESUS, H,C de. *et al.* Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória – ES. *Química Nova*, vol. 27, n°. 3, p. 378-386, 2004.

LEITE, M.A. Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do reservatório de Salto Grande, Americana – SP. 2002. Tese (doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo.

MANAHAN, S.E. **Química Ambiental**. Bookman: 9ª ed. 2013.

SALOMONS, W. ; FÖRSTNER, U. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag. 1984

SANTOS, J.S dos. *et al.* Distribuição de Zn, Ni, Cu, Me e Fe nas frações do sedimento superficial do Rio Cachoeira na Região Sul da Bahia, Brasil. *Química Nova*, vol. 36, n°. 2, p. 230-236, 2013.

SPERLING, M.von. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental: Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2007.

TAVARES, R.S de L. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

TUDISI, J.G. e TUDISI, T.M. **Limnologia**. Oficina dos Textos: São Paulo, 2008.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates**. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Duluth, Minnesota, 2000.