

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS
RENOVÁVEIS

Mayara de Almeida Ribeiro Carvalho

ANÁLISE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMBIENTES
AQUÁTICOS DA FLORESTA NACIONAL DE IPANEMA

Sorocaba - SP

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS
RENOVÁVEIS

Mayara de Almeida Ribeiro Carvalho

ANÁLISE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMBIENTES
AQUÁTICOS DA FLORESTA NACIONAL DE IPANEMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis para obtenção do título de Mestra em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis. Área de Concentração: Produção Sustentável.

Orientação: Prof.^a Dr.^a Luciana Camargo de Oliveira

Sorocaba – SP

2022

Carvalho, Mayara de Almeida Ribeiro

Análise de elementos potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos da Floresta Nacional de Ipanema / Mayara de Almeida Ribeiro Carvalho -- 2022. 152f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Luciana Camargo de Oliveira

Banca Examinadora: Danielle Goveia, Wander Gustavo Botero

Bibliografia

1. Ciências Ambientais. 2. Química Ambiental. 3. Elementos Potencialmente Tóxicos. I. Carvalho, Mayara de Almeida Ribeiro. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano - CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Mayara de Almeida Ribeiro Carvalho, realizada em 25/02/2022.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira (UFSCar)

Profa. Dra. Danielle Goveia (UNESP)

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero (UFAL)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

MAYARA DE ALMEIDA RIBEIRO CARVALHO

**ANÁLISE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AMBIENTES
AQUÁTICOS DA FLORESTA NACIONAL DE IPANEMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis para obtenção do título de Mestra em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis. Área de Concentração: Produção Sustentável. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 25 de fevereiro de 2022

Orientadora:



Prof.^a Dr.^a Luciana Camargo de Oliveira

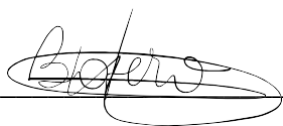
Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR – Campus Sorocaba

Examinadores:



Prof.^a Dr.^a Danielle Goveia

Universidade Estadual Paulista – UNESP – Campus de Itapeva.



Prof. Dr. Wander Gustavo Botero

Universidade Federal de Alagoas – UFAL – Campus A.C. Simões, Maceió.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Márcia e Benedito, por serem a base da minha existência e principalmente por me proporcionarem uma vida com oportunidades, incentivo e tanto apoio.

Às minhas melhores amigas, Caroline e Jeniffer, por estarem ao meu lado desde o início da graduação. Obrigada por todos os momentos compartilhados, pelas conversas, risadas, desafios, estudos, trabalhos, apoio, conselhos e toda parceria. Foi essencial e incrível percorrer essa trajetória ao lado de vocês.

Ao meu namorado, Igor, por compartilhar seu tempo comigo. Obrigada por me incentivar, me inspirar e tornar a vida mais leve e feliz.

À minha sobrinha, Sofia, por seu amor e carinho. Obrigada por existir.

À Dr.^a Debora Marcondes Bastos Pereira, Dr. Ladislau Martin Neto e Dr.^a Amanda Maria Tadini, por me orientarem durante o meu estágio e iniciação científica, constituindo a base fundamental para o início da minha carreira na pesquisa. Obrigada por todas as contribuições, ensinamentos, projetos e incentivo.

Ao Dr. Alfredo Augusto Pereira Xavier, pela amizade, risadas, ensinamentos, viagens compartilhadas, auxílio durante a minha iniciação científica e principalmente pela inspiração.

À Luana Maria Tavares Rosa, por sua disposição em auxiliar e colaborar de forma ativa com este trabalho. Especificamente, agradeço por todo o auxílio no preparo para a coleta, durante a coleta e nas análises em laboratório; por suas contribuições muito relevantes ao trabalho; ideias; discussões e; por compartilhar seus conhecimentos. Agradeço também à sua amizade, às conversas, risadas, ao incentivo e à sua enorme generosidade. Sua dedicação em solucionar contratempos, capacidade de questionar, criatividade e curiosidade são inspiradoras. Muito obrigada por me ensinar tantas coisas sobre a pesquisa e me proporcionar momentos bons.

Ao João Paulo Mariano Godinho, pelo auxílio na coleta, determinando os parâmetros físico-químicos da água. Agradeço também à sua orientadora, Prof.^a Dr.^a Janaina Braga do Carmo, por disponibilizar o Sistema de Amostragem Digital Profissional YSI.

Ao Marcelo Afonso, analista ambiental da Floresta Nacional de Ipanema, pela participação ativa na definição dos pontos de coleta, por todas as orientações e informações

fornecidas, autorização de entrada e por conduzir a equipe de coleta aos pontos de amostragem.

Ao Prof. Dr. Wander Gustavo Botero, da Universidade Federal de Alagoas, pelo interesse e disponibilidade em participar da banca examinadora como membro titular. Agradeço também à parceria na pesquisa e às contribuições realizadas à dissertação no Exame de Qualificação.

À Prof.^a Dr.^a Danielle Goveia, da Universidade Estadual Paulista, pelo interesse e disponibilidade em participar da banca examinadora como membro titular. Agradeço também às contribuições realizadas à dissertação no Exame de Qualificação.

Ao Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldmann, da Universidade Federal de São Carlos, pelo interesse e disponibilidade em participar da banca examinadora como membro suplente. Agradeço também às contribuições realizadas à dissertação no Exame de Qualificação.

Aos professores doutores do Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis Fabio Minoru Yamaji, Cláudio Roberto Thiersch, Fátima Conceição Márquez Piña-Rodriguez, Franciane Andrade de Pádua, Monica Fabiana Bento Pereira Thiersch, Paulo Guilherme Molin e Roberta de Oliveira Avena Valente, pelas disciplinas ministradas e por todos os conhecimentos compartilhados.

À Luciana Missae Kawamura, secretária do Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis, pelas informações, suporte e esclarecimentos.

Às alunas da pós-graduação, Maria Inês Corrêa de Paula Santos e Suéllen Sandi Sojo Marum, pelas conversas, risadas, apoio e amizade.

À Universidade Federal de São Carlos, pela infraestrutura fornecida, essencial no desenvolvimento do trabalho.

À CAPES:

“O presente estudo foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Agradeço especialmente à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Luciana Camargo de Oliveira, pela disponibilidade, incentivo, críticas construtivas, reflexões e contribuições. Sua orientação e participação foi realizada de forma eficiente, interessada e íntegra, sendo primordial para a realização deste trabalho. Seu apoio contribuiu significativamente para o meu crescimento como investigadora e questionadora durante este período. Sua confiança foi muito importante no desenvolvimento da minha autonomia, proatividade e criatividade. Sua curiosidade e entusiasmo por pesquisar e ensinar, sua integridade intelectual e excelente capacidade de comunicação, me impulsionaram a continuar percorrendo o caminho da pesquisa científica. Seu interesse em integrar pessoas e projetos para construir conhecimento coletivamente, me proporcionou oportunidades de aprendizado, ideias, parcerias de pesquisa e amizades. Muito obrigada por me orientar.

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”.

Antoine Laurent Lavoisier, 1775.

RESUMO

CARVALHO, Mayara de Almeida Ribeiro. *Análise de elementos potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos da Floresta Nacional de Ipanema*. 2022. Dissertação (Mestrado em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis) – Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2022.

Os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) constituem uma classe de elementos composta por metais, semimetais e um ametal. A contaminação de recursos hídricos por EPTs consiste em uma das principais preocupações com relação à qualidade da água e seus usos múltiplos, devido à sua toxicidade, persistência no ambiente e potencial de bioacumulação e biomagnificação em elevadas concentrações. A Floresta Nacional de Ipanema, localizada no interior do estado de São Paulo, é uma Unidade de Conservação de Uso Sustentável onde ocorreu intensa modificação e redução da cobertura vegetal, com alterações dos cursos d'água e uso intensivo do solo. Diante disso, o presente estudo teve como objetivo analisar os elementos potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos da Floresta Nacional de Ipanema. A Revisão Sistemática de Literatura, apresentada no Capítulo 1, foi realizada com o objetivo de identificar as fontes, naturais e antrópicas, de EPTs para o ambiente aquático, evidenciando fontes importantes de elementos de grande preocupação ambiental no mundo todo e destacando a importância de atenção imediata do poder público para essas fontes de contaminação. No Capítulo 2 foi realizada a caracterização ambiental da área de estudo para embasar e compreender as concentrações determinadas e a análise dos elementos potencialmente tóxicos e dos parâmetros físico-químicos em águas do rio Ipanema e ribeirão do Ferro. Foram analisados os metais totais (MT) e metais dissolvidos (MD) nas amostras de água. No geral, quando apresentaram diferenças significativas, os teores de metais totais foram maiores do que os de metais dissolvidos conforme esperado, tendo em vista a liberação dos metais previamente ligados a matéria orgânica na quantificação dos teores totais. No entanto, para a maioria dos elementos, não houveram diferenças entre metais totais e dissolvidos, já que as amostras estavam límpidas, indicando baixo teor de matéria orgânica, que pode ter maior ou menor afinidade com os elementos analisados. O alumínio, bário, ferro e manganês apresentaram diferenças com relação a distribuição espacial. O alumínio, ferro, manganês e chumbo apresentaram valores acima do estabelecido na legislação dentre todos os pontos e tratamentos analisados. Os valores quantificados não indicaram relação com fontes antrópicas, sendo associados principalmente à decomposição da matéria orgânica, baixa

fluidez de água, composição da rocha e do sedimento, erosão do solo nas margens, pH e potencial redox.

Palavras-chave: metais traço; elementos traço; metais potencialmente tóxicos.

ABSTRACT

Potentially toxic elements (PTEs) constitute a class of elements composed of metals, semi-metals and a non-metal. Contamination of water resources by PTEs is one of the main concerns regarding water quality and its multiple uses, due to its toxicity, persistence in the environment and potential for bioaccumulation and biomagnification at high concentrations. The Ipanema National Forest, located in the the state of São Paulo, is a Sustainable Use Conservation Unit where there was intense modification and reduction of vegetation cover, with changes in water courses and intensive use of the soil. Therefore, the present study aimed to analyze the potentially toxic elements in aquatic environments of the Ipanema National Forest. The Systematic Literature Review, presented in Chapter 1, was carried out with the objective of identifying the sources, natural and anthropogenic, of PTEs for the aquatic environment, highlighting important sources of elements of great environmental concern worldwide and highlighting the importance of attention immediate response from the government to these sources of contamination. In Chapter 2, the environmental characterization of the study area was carried out to support and understand the concentrations found and the analysis of potentially toxic elements and physicochemical parameters in the waters of the Ipanema river and Ferro brook. Total metals (TM) and dissolved metals (DM) in the water samples were analyzed. In general, when they presented significant differences, the contents of total metals were higher than those of dissolved metals, as expected, in view of the release of metals previously bound to organic matter in the quantification of total contents. However, for most elements, there were no differences between total and dissolved metals, since the samples were clear, indicating a low content of organic matter, which may have greater or lesser affinity with the analyzed elements. Aluminum, barium, iron and manganese showed differences in terms of spatial distribution. Aluminum, iron, manganese and lead presented values above the established in the legislation among all points and treatments analyzed. The quantified values did not indicate a relationship with anthropic sources, being mainly associated with the decomposition of organic matter, low water fluidity, rock and sediment composition, soil erosion on the banks, pH and redox potential.

Keywords: trace metals; trace elements; potentially toxic metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tabela Periódica dos Elementos Químicos, destacando os "elementos potencialmente tóxicos"	21
Figura 2 - O processo de Revisão Sistemática de Literatura (RSL).....	26
Figura 3 - Evolução do número de publicações utilizando os termos “ <i>potentially toxic metal in surface water</i> ”, “ <i>potentially toxic metal in sediment</i> ” e “ <i>sources of potentially toxic metal in aquatic system</i> ” na base de dados <i>ScienceDirect</i>	28
Figura 4 - Evolução do número de publicações utilizando os termos “ <i>potentially toxic metal in surface water</i> ”, “ <i>potentially toxic metal in sediment</i> ” e “ <i>sources of potentially toxic metal in aquatic system</i> ” na base de dados <i>Scopus</i>	28
Figura 5 - Evolução do número de publicações utilizando os termos “ <i>potentially toxic metal in surface water</i> ”, “ <i>potentially toxic metal in sediment</i> ” e “ <i>sources of potentially toxic metal in aquatic system</i> ” na base de dados <i>Web of Science</i>	29
Figura 6 - Mapa bibliográfico relacionado à palavra-chave “ <i>potentially toxic metal in water</i> ” no período de 2000-2020.....	31
Figura 7 - Relação de fontes de elementos potencialmente tóxicos e número de publicações no período 2000-2020.....	32
Figura 8 - Relação dos elementos potencialmente tóxicos com as fontes naturais e antrópicas e o número de publicações.....	33
Figura 9 - Relação de fontes naturais com o número de publicações no período 2000-2020.	34
Figura 10 - Relação dos elementos potencialmente tóxicos com as fontes naturais e o número de publicações.....	34
Figura 11 - EPTs associados ao intemperismo de rochas.....	37
Figura 12 - EPTs associados à origem geogênica	38
Figura 13 - EPTs associados à origem litogênica.....	39
Figura 14 - EPTs associados à composição do solo	39
Figura 15 - Relação de fontes antrópicas com o número de publicações no período 2000-2020	41
Figura 16 - Relação dos elementos potencialmente tóxicos com as fontes antrópicas e o número de publicações	41

Figura 17 - EPTs associados à mineração	49
Figura 18 - EPTs associados à agricultura	52
Figura 19 - EPTs associados às indústrias.....	53
Figura 20 - EPTs associados aos efluentes domésticos.....	55
Figura 21 - EPTs associados aos efluentes industriais	56
Figura 22 - EPTs associados aos efluentes hospitalares.....	56
Figura 23 - EPTs associados ao tráfego	59
Figura 24 - EPTs associados à deposição atmosférica de áreas poluídas.....	59
Figura 25 - Resumo gráfico da Revisão Sistemática de Literatura	62
Figura 26 - Mapa de Localização da Flona de Ipanema.....	80
Figura 27 - Mapa Litológico da Flona de Ipanema	84
Figura 28 - Mapa Planialtimétrico da Flona de Ipanema	86
Figura 29 - Mapa Hipsométrico da Flona de Ipanema	87
Figura 30 - Mapa de Declividade da Flona de Ipanema.....	88
Figura 31 - Mapa de Solos da Flona de Ipanema	90
Figura 32 - Hidrografia da Zona de Amortecimento da Flona de Ipanema	91
Figura 33 - Mapa de Uso e Ocupação do solo da Flona de Ipanema	94
Figura 34 - Localização dos pontos de coleta de água na Floresta Nacional de Ipanema	111
Figura 35 – Imagens dos pontos de coleta de água na Floresta Nacional de Ipanema.....	112
Figura 36 - Sistema de Amostragem Digital Profissional YSI (Pro DSS).	113
Figura 37 - Esquema do tratamento das amostras de água em laboratório	116
Figura 38 – Funcionamento da espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas.....	117
Figura 39 - Resumo gráfico da análise de elementos potencialmente tóxicos em águas do rio Ipanema e ribeirão do Ferro	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de artigos retornados e selecionados para a revisão a partir dos termos de busca nas bases de dados, no período de 2000-2020.....	30
Tabela 2 - Ocorrência de palavras-chave relacionadas aos elementos potencialmente tóxicos	31
Tabela 3 - Fontes naturais de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente aquático...	35
Tabela 4 - Fontes antrópicas de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente aquático	42
Tabela 5 - Categorias hierárquicas de Declividade	85
Tabela 6 – Categorias de Uso e Ocupação do solo e área ocupada na Flona de Ipanema	93
Tabela 7 - Valores orientadores para os elementos potencialmente tóxicos em águas e sedimentos	95
Tabela 8 - Linhas de emissão utilizadas na detecção dos elementos no equipamento Agilent 4200 MP-AES e Limites de Detecção (LOD) e Limites de Quantificação (LOQ) dos elementos analisados nos diferentes tratamentos	118
Tabela 9 - Resultados dos parâmetros físico-químicos do ribeirão do Ferro e do rio Ipanema	120
Tabela 10 – Resultados dos teores de metais totais da digestão com ácido nítrico concentrado (MT)	121
Tabela 11 - Resultados dos teores de metais totais filtrados em membrana de 0,45 µm (MT-0,45).....	123
Tabela 12 - Resultados dos teores de metais dissolvidos filtrados em papel quantitativo de 8 µm.....	125
Tabela 13 - Resultados dos teores de metais dissolvidos em membrana de 0,45 µm	127
Tabela 14 – Concentração de alumínio nos pontos amostrais.....	129
Tabela 15 - Concentração de bário nos pontos amostrais	130
Tabela 16 - Concentração de ferro nos pontos amostrais	131
Tabela 17 - Concentração de manganês nos pontos amostrais.....	132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGEITEC	Agência Embrapa de Informação Tecnológica
Al	Alumínio
ANA	Agência Nacional das Águas
ANOVA	Análise de Variância
As	Arsênio
Ba	Bário
Cd	Cádmio
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Co	Cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRM	Serviço Geológico do Brasil
Cr	Cromo
CTC	Capacidade de troca catiônica
Cu	Cobre
DW	<i>Dry weight</i> – peso seco
EPTs	Elementos potencialmente tóxicos
Fe	Ferro
Flona	Floresta Nacional
Hg	Mercúrio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICMBIO	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> – União Internacional de Química Pura e Aplicada

Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
MO	Matéria orgânica
Ni	Níquel
OD	Oxigênio dissolvido
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
RSL	Revisão Sistemática de Literatura
Sb	Antimônio
Se	Selênio
UC	Unidade de Conservação
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
V	Vanádio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	20
1. INTRODUÇÃO GERAL	20
2. REVISÃO DE LITERATURA	25
2.1 Revisão Sistemática de Literatura	25
2.2 Resultados da busca nas bases de dados.....	27
2.3 Fontes de EPTs para o ambiente aquático	32
2.3.1 Fontes naturais de EPTs para o ambiente aquático	34
2.3.2 Fontes antrópicas de EPTs para o ambiente aquático.....	40
2.4 Conclusão da Revisão Sistemática de Literatura.....	61
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁGUAS DO RIO IPANEMA E RIBEIRÃO DO FERRO.....	76
RESUMO	76
ABSTRACT	77
1. INTRODUÇÃO.....	78
2. REVISÃO DE LITERATURA	79
2.1 Floresta Nacional de Ipanema	79
2.1.1 Descrição	79
2.1.2 Histórico	81
2.1.3 Atributos socioculturais.....	82
2.2 Características ambientais da Floresta Nacional de Ipanema.....	83
2.2.1 Fitogeografia.....	83
2.2.2 Geologia	83
2.2.3 Relevo e geomorfologia.....	85
2.2.4 Pedologia	89
2.2.5 Hidrografia	91
2.2.6 Clima	92
2.2.7 Uso e Ocupação do solo	93
2.3 Legislação brasileira das águas naturais e padrões de potabilidade	95
2.4 Parâmetros físico-químicos	97
2.4.1 Potencial hidrogeniônico	97

2.4.2	Temperatura.....	98
2.4.3	Oxigênio Dissolvido.....	98
2.4.4	Condutividade elétrica.....	98
2.4.5	Potencial redox.....	98
2.5	Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs).....	99
2.5.1	Alumínio.....	99
2.5.2	Antimônio.....	100
2.5.3	Arsênio.....	100
2.5.4	Bário.....	101
2.5.5	Cádmio.....	102
2.5.6	Chumbo.....	102
2.5.7	Cobalto.....	103
2.5.8	Cobre.....	103
2.5.9	Cromo.....	104
2.5.10	Ferro.....	105
2.5.11	Manganês.....	106
2.5.12	Mercurio.....	106
2.5.13	Molibdênio.....	107
2.5.14	Níquel.....	107
2.5.15	Selênio.....	108
2.5.16	Vanádio.....	109
2.5.17	Zinco.....	109
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	110
3.1	Área de estudo e amostragem.....	110
3.2	Coleta e preparo das amostras de água.....	113
3.3	Determinação de parâmetros físico-químicos da água <i>in situ</i>	113
3.4	Tratamento das amostras de água.....	114
3.4.1	Tratamento das amostras de água para a determinação de metais totais (MT).....	114
3.4.2	Tratamento das amostras de água para a determinação de metais dissolvidos (MD)	115
3.5	Determinação dos teores de elementos potencialmente tóxicos.....	117
3.6	Análises estatísticas.....	118
3.6.1	Análise de Variância - ANOVA.....	118
3.6.2	Teste de Tukey.....	119

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	119
4.1 Parâmetros físico-químicos	119
4.2 Elementos potencialmente tóxicos	121
4.2.1 Metais totais – tratamento MT	121
4.2.2 Metais totais – tratamento MT-0,45	123
4.2.3 Metais dissolvidos – tratamento MD-8	124
4.2.4 Metais dissolvidos – tratamento MD-0,45	126
4.2.5 Comparação dos teores de EPTs entre os pontos amostrais.....	128
4.2.6 Comparação dos teores de EPTs entre os tratamentos MT e MT-0,45	132
4.2.7 Comparação dos teores de EPTs entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45.....	133
4.2.8 Comparação dos teores de EPTs entre os tratamentos MT e MD-0,45.....	133
5. CONCLUSÃO.....	133
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
CAPÍTULO 3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	142
APÊNDICES	145

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

A água é uma substância essencial à vida e se caracteriza como um recurso natural vital, por ser componente bioquímico de seres vivos, meio de vida de diversas espécies vegetais e animais e condição à produção de bens de consumo (FROTA; VASCONCELOS, 2019; GOMES, 2011). Estima-se que 97,5% da água do planeta é salgada e por este motivo não está disponível para beber ou ser utilizada na agricultura; 2,5% é doce, sendo que dessa fração 69% está concentrada em geleiras, 30% armazenadas em aquíferos e 1% é o correspondente à água doce superficial (BAIRD, 2011; ANA, 2018).

Quantidade e qualidade das águas de rios são essenciais para manter o funcionamento dos ecossistemas, a biodiversidade e a sobrevivência das populações, pois são a principal fonte de água para o consumo humano, também utilizada em atividades agrícolas, industriais e na recreação, viabilizando a sustentabilidade e a qualidade de vida de populações urbanas e rurais (TUNDISI, 2003; CENGIZ *et al.*, 2017).

Os impactos aos recursos hídricos, relativo à quantidade e qualidade, são associados aos seus usos múltiplos, que podem ser consultivos ou não consultivos. Um uso consultivo é definido quando a água retirada é consumida, parcial ou totalmente, não retornando totalmente ao corpo d'água, incluindo o abastecimento humano (urbano e rural), o abastecimento animal, a indústria de transformação, a mineração, a termo e hidroeleticidade, a irrigação e a evaporação de reservatórios artificiais. Os usos não consultivos são aqueles que não afetam diretamente a quantidade de água, mas podem alterar a qualidade, como a recreação, o turismo, a pesca, a aquicultura, o transporte e a navegação (TUNDISI, 2006; ANA, 2019).

A expansão agrícola e industrial, demandada pelo crescimento exponencial da população mundial, está fortemente relacionada à carência e poluição dos recursos hídricos (HOGAN; MARANDOLA JR; OJIMA, 2010). No Brasil, a agricultura irrigada, o abastecimento urbano e a indústria de transformação são responsáveis por 85% das retiradas de água em corpos hídricos, totalizando 2,083 milhões de litros por segundo (ANA, 2017). Nos próximos anos, os usos continuarão se expandindo, o que motiva atenção imediata à garantia de segurança hídrica para a população e para o setor produtivo.

No que tange à qualidade da água, a iminente poluição por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) é uma das principais preocupações devido à sua toxicidade, persistência e

potencial de bioacumulação e biomagnificação em elevadas concentrações (SPIEGEL, 2002; IKEM; EGIEBOR; NYAVOR, 2003; HARMANESCU *et al.*, 2011).

O termo elemento potencialmente tóxico tem sido utilizado para designar uma classe de elementos que podem ou não ser essenciais aos organismos vivos e é composta pelos metais alumínio (Al), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn); os semimetais arsênio (As) e antimônio (Sb); e o ametal selênio (Se) (Figura 1). O termo “metal pesado” é comumente utilizado há décadas na área das ciências ambientais para tratar da geoquímica e da poluição ambiental por esses elementos. Contudo, o termo é controverso na literatura já que não há uma definição padronizada, sendo recomendável o uso do termo “elementos potencialmente tóxicos” (JACUNDINO *et al.*, 2015; POURRET & HURSTHOUSE, 2019; POURRET & BOLLINGER; VAN HULLEBUSCH, 2019).

Figura 1 - Tabela Periódica dos Elementos Químicos, destacando os "elementos potencialmente tóxicos"

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fonte: Elaborado pela autora a partir da IUPAC (2022)

Os EPTs podem ser introduzidos no ambiente aquático a partir de diversas fontes e podem ser detectados em águas, sedimentos e organismos, exibindo diferentes comportamentos geoquímicos e efeitos tóxicos biológicos (ZENG; DONG; CHEN, 2013). O acúmulo desses elementos e seu enriquecimento nas cadeias alimentares pode apresentar riscos aos ecossistemas aquáticos, como a perda de biodiversidade e degradação da qualidade ambiental,

bem como, riscos à saúde humana (GREEN & PLANCHART, 2018; GALL; BOYD; RAJAKARUNA, 2015; HOU *et al.*, 2019). Geralmente, o risco à saúde surge principalmente da exposição crônica ao EPT pela ingestão de água, solo e alimentos contaminados (CHEN *et al.*, 2018).

Alguns elementos como o cobre, ferro, manganês, níquel e zinco possuem funções biológicas importantes na manutenção da estrutura celular, regulação da expressão gênica, neurotransmissão e resposta antioxidante (CHEN; MIAH; ASCHNER, 2016). No entanto, a exposição crônica interfere no funcionamento de componentes celulares, podendo induzir ao estresse oxidativo, interrompendo a função mitocondrial e prejudicando a atividade de enzimas, tendo potencial de causar desordens neurológicas graves (CHEN; MIAH; ASCHNER, 2016; NACHMAN *et al.*, 2018).

Já outros elementos, como o arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio não possuem funções biológicas conhecidas e podem apresentar alta toxicidade para os animais, incluindo humanos, mesmo em níveis muito baixos (CHEN; MIAH; ASCHNER, 2016; SINGH & KUMAR, 2017; HARGUINTEGUY *et al.*, 2016). Esses quatro elementos estão presentes na lista dos dez principais produtos químicos de grande preocupação para a saúde pública da Organização Mundial da Saúde (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010). A exposição ao As pode aumentar o risco de câncer de pele, bexiga e pulmão e pode também causar lesões dérmicas, periféricas, neuropatia e doenças cardiovasculares. O Cd pode ocasionar fraturas ósseas, lesões proliferativas prostáticas, disfunção dos rins e hipertensão (ZUKOWSKA & BIZIUK, 2008). A ingestão excessiva de Pb pode causar anemia, problemas gastrointestinais, cólica e sintomas sistêmicos no sistema nervoso central, danificar o esqueleto e os sistemas imunológico, endócrino e enzimático (NIEBOER *et al.*, 2013). O Hg pode causar diferentes efeitos tóxicos nos sistemas nervoso, digestivo e imunológico, também nos pulmões, rins, pele e olhos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1976).

Os elementos potencialmente tóxicos podem ocorrer no ambiente aquático sob diferentes formas: livre (iônica), incorporados à biota, complexados em solução, retidos ao sedimento, ligados a carbonatos, à matéria orgânica e à hidróxidos de Al, Fe e Mn. Alguns fenômenos físico-químicos como a troca iônica, adsorção, dessorção, precipitação, complexação, entre outros, influenciam de diferentes maneiras na distribuição dos elementos na coluna d'água, a depender do tipo de elemento, das características do material em suspensão, da composição da coluna d'água, pH, temperatura, força iônica, velocidade das correntezas, presença de ligantes, atividade biológica, natureza da espécie metálica, entre outros (SODRÉ, 2005; YE *et al.*, 2015; MIRZA *et al.*, 2019).

Devido à baixa solubilidade, persistência e potencial de acumulação, os EPTs precipitam facilmente nos sedimentos e sua distribuição está relacionada com o teor de matéria orgânica, com a presença de minerais de argila e de hidróxidos de Al, Fe e Mn, que retêm os elementos devido à carga superficial negativa e alta capacidade de troca catiônica (CTC) (MIRZA *et al.*, 2019; TACK, 2010; SIERRA *et al.*, 2010; VIOLANTE, 2013).

A biodisponibilidade, mobilidade e toxicidade dos EPTs dependem da especiação físico-química do metal e das condições dos parâmetros físico-químicos dos corpos d'água, como pH, temperatura, alcalinidade, dureza, matéria orgânica e oxigênio dissolvido (DEAVER & RODGERS, 1996; QUINTAL *et al.*, 2012; CENGIZ *et al.*, 2017). A toxicidade do elemento está relacionada com a sua forma e não com sua concentração total, uma vez que a absorção pelos organismos é controlada pelas atividades de íons metálicos livres. Além disso, diversas espécies de um mesmo elemento podem se comportar de maneiras diferentes (SIGG *et al.*, 2006; SCHEFFER; SODRÉ; GRASSI, 2007). As possíveis formas químicas de metais em um sistema natural são íons metálicos hidratados, complexos metálicos solúveis, precipitados metálicos, íons metálicos adsorvidos em matéria orgânica e resíduos bacterianos, íons metálicos adsorvidos à superfície e interstícios minerais (SPIEGEL, 2002).

A variabilidade na concentração de EPTs pode depender da sazonalidade, já que a alteração da vazão dos cursos d'água e conseqüentemente a mudança na morfodinâmica fluvial pode aumentar ou diminuir as concentrações dos elementos. Além disso, a erosão do solo ocasionada pelas chuvas pode lixiviar os elementos para o ambiente aquático, aumentando suas concentrações (SARAN *et al.*, 2018). Alterações nas condições físico-químicas e a perturbação do sedimento contaminado pode liberar os EPTs do sedimento para a coluna d'água, prolongando o tempo de residência da contaminação (DE MIGUEL *et al.*, 2005; DA SILVA JÚNIOR *et al.*, 2020; HASSAN *et al.*, 2015). Dependendo da hidrodinâmica e das condições ambientais, como a degradação da matéria orgânica no verão e no outono, pode haver acúmulo de EPTs nos sedimentos dos corpos hídricos, podendo afetar organismos bentônicos e conseqüentemente a cadeia alimentar (USTAOĞLU & ISLAM, 2020; LOURIÑO-CABANA *et al.*, 2011).

Malik & Maurya (2014), em um estudo realizado no rio Kali (Índia), relataram a ocorrência de concentrações altamente tóxicas de Cd, Cr, Mn, Pb e Zn em amostras de água e sedimento e bioacumulação em músculos de duas espécies de peixes, tendo como fonte pontual o esgoto industrial. A água do rio é utilizada para a dessedentação do gado e para o uso humano, como banho e limpeza de roupas, sem nenhum tratamento prévio, podendo representar riscos potenciais à saúde da biota e da população local.

Um estudo sobre a distribuição de EPTs em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória - ES, desenvolvido por Jesus *et al.* (2004), identificou a contribuição das concentrações médias dos elementos por fontes de origem natural, associada à geologia local e fontes antrópicas relativas ao descarte de efluentes domésticos e industriais, que apresentaram contaminação por Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn.

Galvão *et al.* (2009), em um estudo realizado no alto rio Madeira, pertencente a Bacia Amazônica, identificou a contaminação por Hg associada a atividade de mineração, já que o mercúrio é utilizado na extração de minérios do solo. A contaminação por Fe e Mn associada à característica geológica da região, é caracterizada como uma fonte natural de EPTs, pela lixiviação.

Munk & Faure (2004), em um estudo realizado no reservatório Dillon, em Colorado, identificaram a contaminação do sedimento com metais (Cu, Pb, Zn, Cd, Mo, etc.) - que são adsorvidos principalmente aos hidróxidos de Fe e Al presentes no sedimento - oriundos do intemperismo da rocha-mãe mineralizada e dos rejeitos de minas nas bacias de drenagem circundantes. Experimentos de acidificação foram realizados para quantificar a fração de metais liberada do sedimento em função das mudanças de pH. Como resultado, obtiveram que as maiores porcentagens de metais são liberadas do sedimento em baixo valor de pH, com exceção de Mo (Molibdênio), que tem a maior porcentagem liberada em pH próximo a neutralidade.

Em meio ácido, os metais ligados a sítios facilmente redutíveis da MO resuspensa podem ser disponibilizados para o ambiente em sua forma mais tóxica. Em contrapartida, ocorre a diminuição da toxicidade em condições alcalinas, pois há a formação de quelatos (BABAYAN; SAKOYAN; SAHAKYAN, 2017). No trabalho de Gao *et al.* (2021) foi empregada a técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração (DGT) para investigar os mecanismos de mobilização, características de liberação e toxicidade potencial dos metais (Cu, Zn, Ni e Pb) do sedimento do rio Xizhi, na China. Os autores relataram que as frações solúveis em ácido e redutíveis foram as espécies geoquímicas dominantes de Cu, Zn, Ni e Pb nos sedimentos, indicando altos potenciais de mobilidade para esses metais em condições redutoras. Além disso, foi constatado que, no verão, o sedimento funcionava como fonte de metais nas colunas d'água devido à mineralização da MO e dissolução redutiva de óxidos de Fe e Mn na superfície dos sedimentos. A formação de precipitados de sulfeto de metal diminuiu acentuadamente as concentrações de metal lábil com a profundidade, enquanto a oxidação localizada do sulfeto foi responsável pela flutuação das concentrações de metais lábeis.

Quintal *et al.* (2012) avaliaram a qualidade da água da Barragem Jose Antonio Alzate, nos rios Lerma, Tejalpa e Temoaya, no Estado do México. Resultados de simulações indicaram que o Rio Lerma fornece a maior parte da MO e contaminantes metálicos devido ao resultado de uma baixa velocidade de saturação de oxigênio, apresentando uma melhoria em trechos após a afluência com os rios Tejalpa e Temoaya. Foi verificado, que sob condições de redução, as espécies metálicas associadas ao sulfeto são as predominantes. A saturação de oxigênio do rio Lerma melhora após a estação chuvosa e piora durante a estação seca.

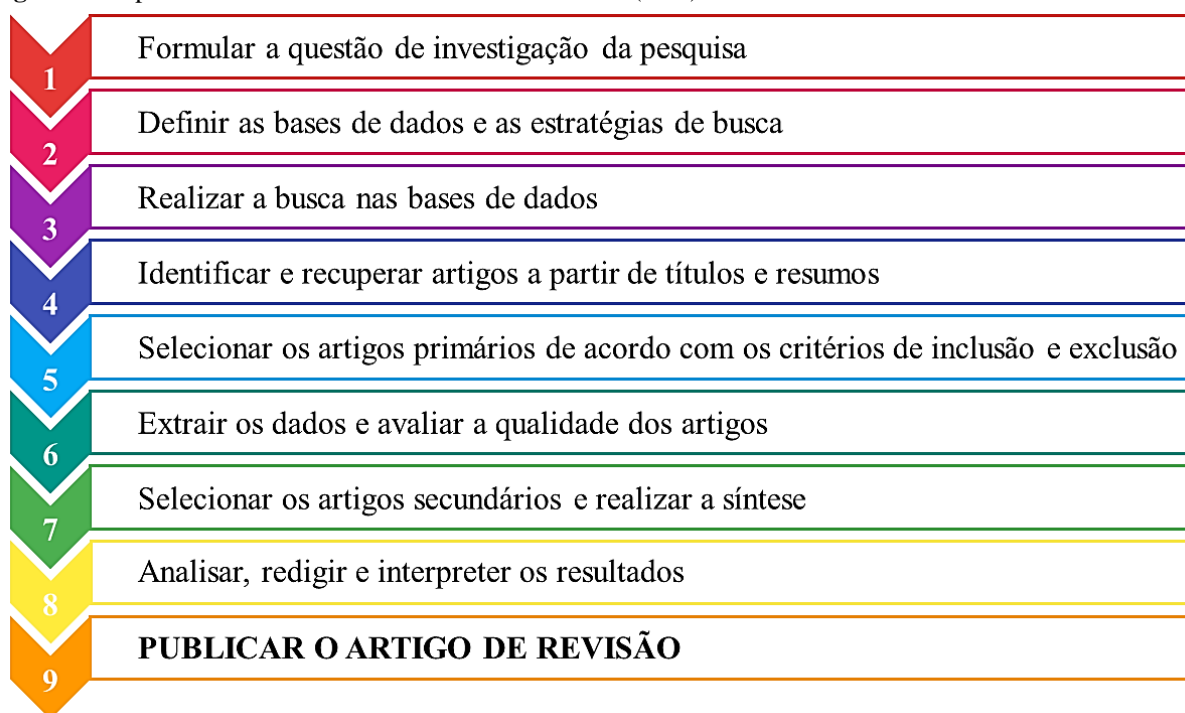
O monitoramento de elementos potencialmente tóxicos na água é realizado para verificar as concentrações encontradas com os padrões legais de qualidade. No entanto, também é necessário estudar os motivos que podem levar às alterações nas concentrações encontradas em determinado local. Neste contexto, este estudo teve como objetivo a análise de elementos potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos da Floresta Nacional de Ipanema, uma Unidade de Conservação de Uso Sustentável localizada no interior do estado de São Paulo. O Plano de Manejo da Floresta Nacional de Ipanema (ICMBIO, 2017) destacou a importância da realização de estudos específicos com o objetivo de aumentar o conhecimento e gerar informações mais detalhadas sobre as condições ambientais das sub-bacias de seus principais rios. Dessa forma, também foi realizada a análise dos parâmetros físico-químicos da água e a caracterização ambiental da área de estudo, para identificar possíveis fontes de contaminação e compreender as concentrações encontradas.

Além disso, foram investigadas as principais fontes naturais e antrópicas de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente aquático, a partir da Revisão Sistemática de Literatura apresentada neste capítulo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Revisão Sistemática de Literatura

A Revisão Sistemática de Literatura (RSL) é uma pesquisa científica que dispõe de seus próprios objetivos, problemática, metodologia, resultados e conclusão. É definida como uma categoria de pesquisa que cumpre protocolos específicos, com o propósito de compreender e dar logicidade a um corpus documental abrangente (Figura 2). A RSL pode ser realizada por outros pesquisadores a partir das definições de bases de dados consultadas, das estratégias de busca, dos critérios de inclusão e exclusão e do processo de seleção e análise de artigos (GALVÃO & RICARTE, 2019).

Figura 2 - O processo de Revisão Sistemática de Literatura (RSL)

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de Galvão & Ricarte (2019)

Para a realização do estudo, a questão de investigação foi: “Quais são as fontes, naturais e antrópicas, de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente aquático?”. A Revisão Sistemática de Literatura (RSL) incluiu artigos publicados no período 2000-2020 nas bases de dados *Science Direct*, *Scopus* e *Web of Science*. As expressões utilizadas para a pesquisa nas três bases de dados foram *potentially toxic metal in surface water*, *potentially toxic metal in sediment* e *sources of potentially toxic metal in aquatic system*. Esses termos foram combinados para abranger um maior número de pesquisas, já que a maioria dos artigos tratam do assunto com o termo “*heavy metal*” e “*potentially toxic elements*”.

Na base de dados *ScienceDirect* a pesquisa foi realizada no *find articles with these terms* com os filtros em ano da publicação, abrangendo o período 2000-2020; em tipo de artigo, no qual foi selecionado apenas artigos de pesquisa e; em área temática, na qual foi selecionada a área das ciências ambientais. Na base de dados *Scopus* a pesquisa foi feita no *search within*, incluindo o termo no título, resumo e palavras-chave. Os filtros utilizados foram: ano da publicação no período 2000-2020; área temática das ciências ambientais e; tipo de documento, no qual foi selecionado artigo. Na base de dados *Web of Science* a pesquisa foi realizada no *topic*, que inclui o termo no título, resumo, palavras-chave do estudo e do autor. Os filtros utilizados foram praticamente os mesmos para a base de dados *ScienceDirect* e *Scopus* alterando apenas a área temática, na qual foram selecionadas duas categorias, como segue: ano da publicação, no período 2000-2020; tipo de documento, no qual foi definido artigo e; em

categorias do *Web of Science*, na qual foram selecionadas duas categorias: ciências ambientais e recursos hídricos.

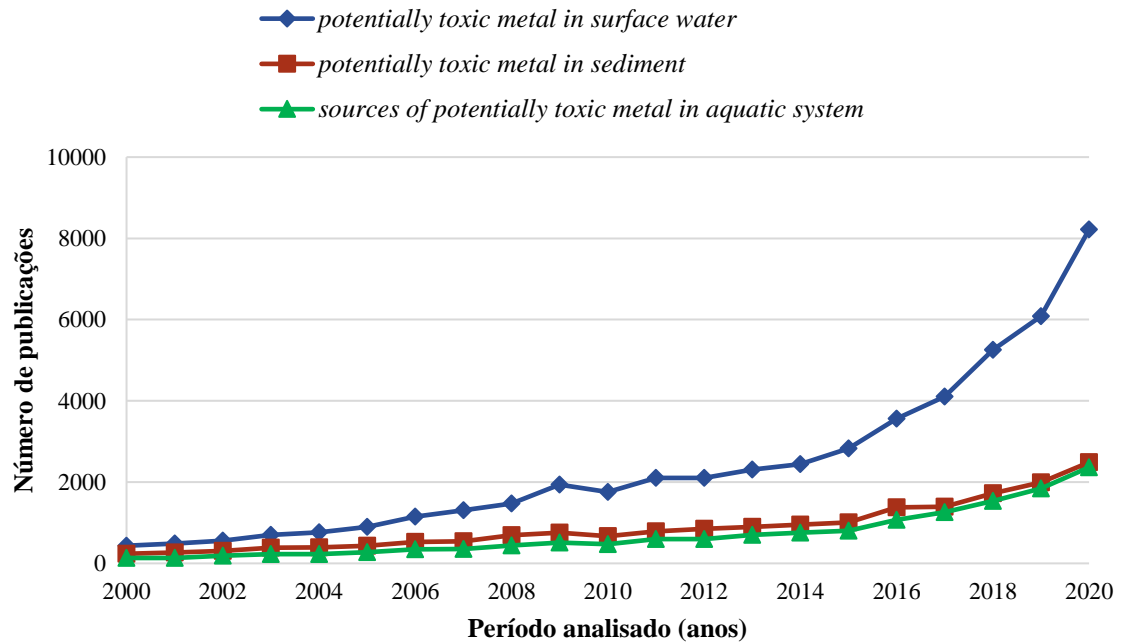
Os critérios de inclusão de artigos foram: 1. Artigos que abordam algum elemento potencialmente na água superficial; 2. Artigos que abordam algum elemento potencialmente tóxico no sedimento e; 3. Artigos que identificam as fontes de contaminação, naturais ou antrópicas, de EPTs para o ambiente aquático. Os critérios de exclusão foram: 1. Artigos fora do âmbito da investigação; 2. Artigos que não abordam as fontes de contaminação; 3. Artigos que tratam de outras matrizes ambientais.

Com o propósito de investigar as palavras-chave envolvendo os elementos potencialmente tóxicos no período de 20 anos, o software VOSviewer (VAN ECK & WALTMAN, 2020) foi utilizado para criar um mapa baseado em dados bibliográficos a partir da base de dados *Scopus*. O termo “*potentially toxic metal in water*” foi utilizado para a pesquisa na base de dados *Scopus*, no período de 2000-2020, com um filtro em área de estudo, em que foi definida a área das ciências ambientais, retornando 982 artigos. Os periódicos foram exportados em formato CSV (valores separados por vírgula) e inseridos no VOSviewer, onde foi utilizada a co-ocorrência como tipo de análise e palavras-chave do autor como unidade de análise. Para criar o mapa, foram selecionadas as palavras-chave com o mínimo de cinco ocorrências.

2.2 Resultados da busca nas bases de dados

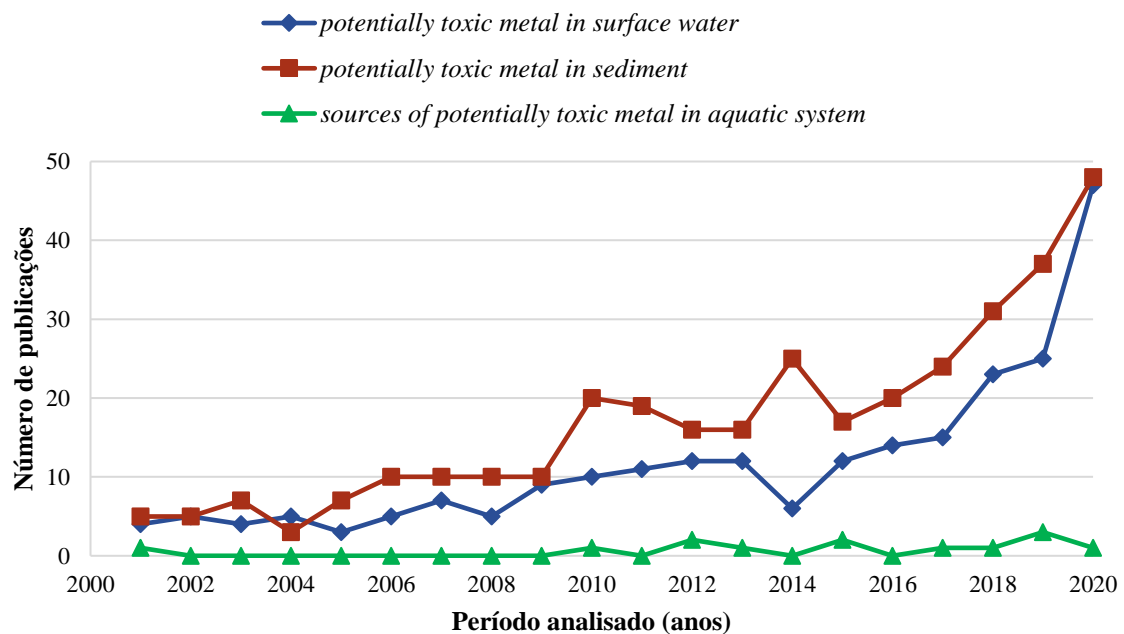
A evolução do número de publicações utilizando as palavras-chave nas bases de dados indicam um aumento significativo de publicações na *ScienceDirect*, principalmente a partir do termo “*potentially toxic metal in surface water*” e em menor intensidade por outros dois termos (Figura 3). Na *Scopus* e *Web of Science* (Figuras 4 e 5), também houve um aumento do número de publicações em relação aos termos “*potentially toxic metal in surface water*” e “*potentially toxic metal in sediment*”. No entanto, essas duas bases apresentaram um número de publicações muito inferior à *ScienceDirect*. A base de dados *ScienceDirect* contém quantidade superior de títulos de periódicos indexados em relação à *Scopus* e *Web of Science* e, por esse motivo, apresenta um maior número de publicações com relação a essas bases (Figura 3, 4 e 5).

Figura 3 - Evolução do número de publicações utilizando os termos “*potentially toxic metal in surface water*”, “*potentially toxic metal in sediment*” e “*sources of potentially toxic metal in aquatic system*” na base de dados *ScienceDirect*



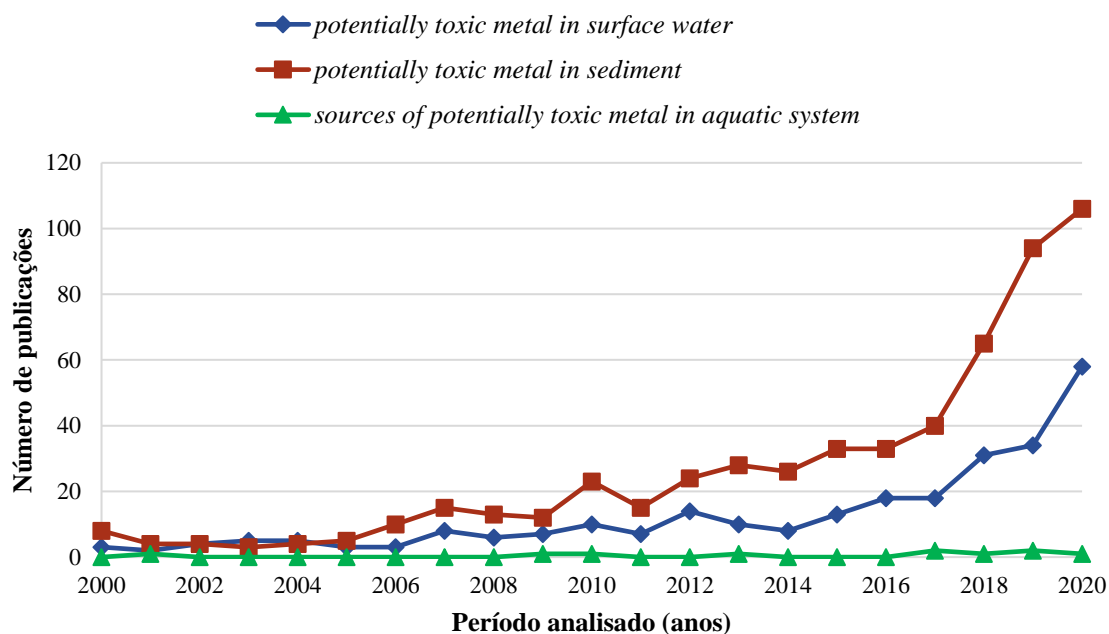
Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir da *ScienceDirect*

Figura 4 - Evolução do número de publicações utilizando os termos “*potentially toxic metal in surface water*”, “*potentially toxic metal in sediment*” e “*sources of potentially toxic metal in aquatic system*” na base de dados *Scopus*



Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir da *Scopus*

Figura 5 - Evolução do número de publicações utilizando os termos “*potentially toxic metal in surface water*”, “*potentially toxic metal in sediment*” e “*sources of potentially toxic metal in aquatic system*” na base de dados *Web of Science*



Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir da *Scopus*

O número de publicações retornadas utilizando os termos “*potentially toxic metal in surface water*”, “*potentially toxic metal in sediment*” e “*sources of potentially toxic metal in aquatic system*” foi de 50.422, 18.688 e 14.852, respectivamente, na base de dados *ScienceDirect*; 235, 344 e 13, respectivamente, na base de dados *Scopus* e; 247, 565 e 10, respectivamente, na *Web of Science* (Tabela 1).

Na base de dados *ScienceDirect*, o número de artigos selecionados para a revisão a partir dos critérios de inclusão de artigos foi de 21, 28 e 10, respectivamente, a partir dos termos “*potentially toxic metal in surface water*”, “*potentially toxic metal in sediment*” e “*sources of potentially toxic metal in aquatic system*” (Tabela 1). Vale ressaltar que, na base de dados *ScienceDirect*, a leitura dos títulos e resumos foi realizada apenas para os primeiros 500 artigos, já que a quantidade de publicações retornadas foi muito grande, sendo inviabilizada a análise de todas. Na base de dados *Scopus*, o número de artigos selecionados para a revisão a partir dos critérios definidos foi de 17, 13 e 3, respectivamente, a partir dos termos “*potentially toxic metal in surface water*”, “*potentially toxic metal in sediment*” e “*sources of potentially toxic metal in aquatic system*” (Tabela 1). Na base de dados *Web of Science*, o número de artigos selecionados para a revisão foi de 9, 16 e 1, respectivamente, a partir dos termos “*potentially toxic metal in surface water*”, “*potentially toxic metal in sediment*” e “*sources of potentially toxic metal in aquatic system*” (Tabela 1).

Tabela 1 - Número de artigos retornados e selecionados para a revisão a partir dos termos de busca nas bases de dados, no período de 2000-2020

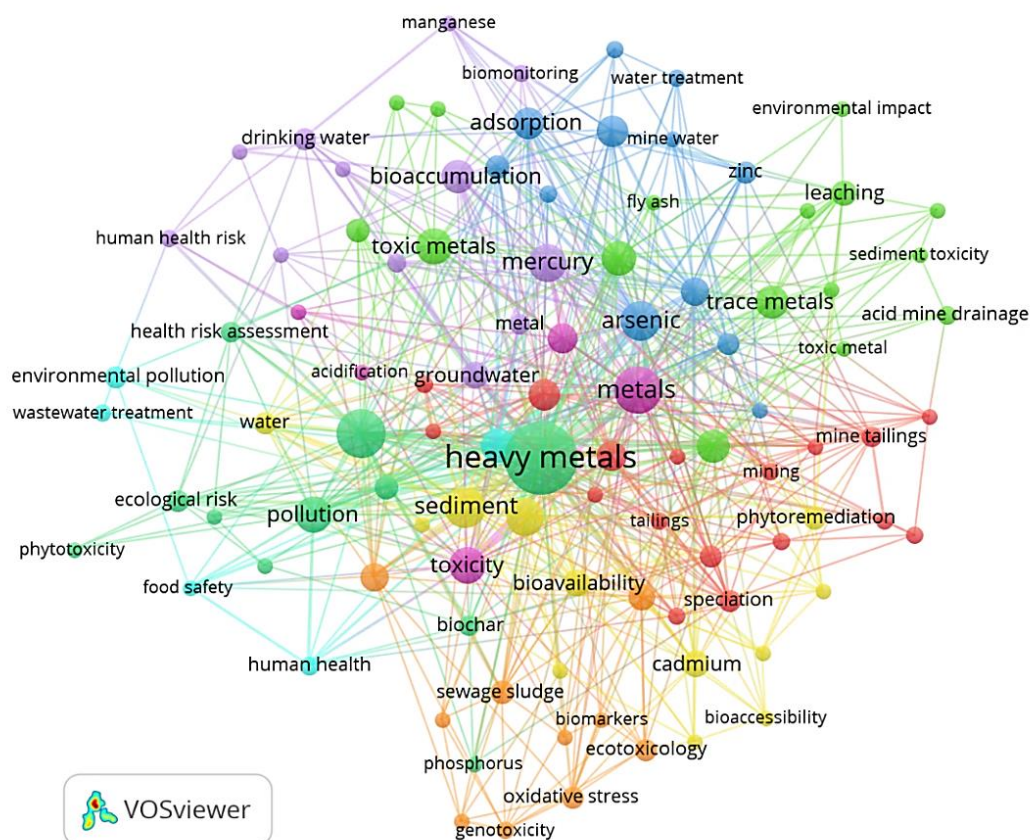
Termo de busca	Base de dados	Artigos retornados	Artigos selecionados
<i>potentially toxic metal in surface water</i>	<i>ScienceDirect</i>	50.422	21
	<i>Scopus</i>	235	17
	<i>Web of Science</i>	247	9
<i>potentially toxic metal in sediment</i>	<i>ScienceDirect</i>	18.688	28
	<i>Scopus</i>	344	13
	<i>Web of Science</i>	565	16
<i>sources of potentially toxic metal in aquatic system</i>	<i>ScienceDirect</i>	14.852	10
	<i>Scopus</i>	13	3
	<i>Web of Science</i>	10	1
Total de artigos selecionados a partir dos títulos e resumos			118
Total de artigos selecionados após análise minuciosa			79

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir da *ScienceDirect*, *Scopus* e *Web of Science*

Muitos artigos já extraídos da base de dados *ScienceDirect* também ocorreram nas bases *Scopus* e *Web of Science*. No total, foram selecionados 118 artigos para a revisão a partir da leitura dos títulos e resumos. No entanto, após análise dos textos completos, alguns artigos não contemplaram os critérios estabelecidos e foram descartados. Desta forma, 79 artigos passaram nesta segunda análise e foram sintetizados para serem incluídos na revisão (Tabela 1).

O Mapa bibliográfico (Figura 6) criado no software *VOSviewer* retornou 10 palavras-chave que ocorreram, no mínimo, cinco vezes em todos os periódicos analisados. Os links entre os termos indicam conexão ou relação entre eles e possuem uma força representada por um valor numérico que, quanto mais alto, mais forte a relação. Neste caso, a força do link indica o número de publicações em que dois termos ocorrem juntos. Os termos podem ser agrupados em clusters, representado por diferentes cores, indicando termos com forte associação (VAN ECK & WALTMAN, 2020). Na Tabela 2 são apresentadas as 10 palavras-chave mais frequentes relacionadas aos elementos potencialmente tóxicos e a força total do link de cada palavra-chave.

Figura 6 - Mapa bibliográfico relacionado à palavra-chave “potentially toxic metal in water” no período de 2000-2020



Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados da *Scopus* anexados ao *VOSviewer*

Tabela 2 - Ocorrência de palavras-chave relacionadas aos elementos potencialmente tóxicos

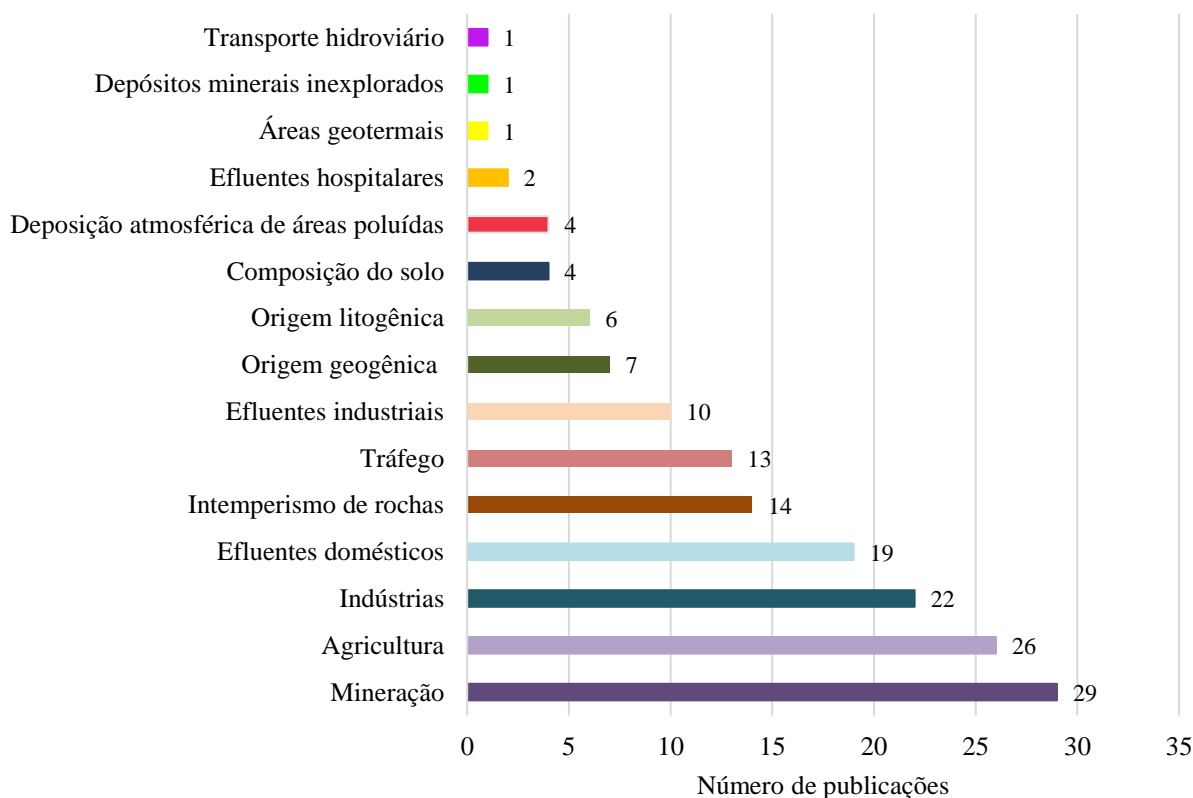
Palavra-chave	Número de ocorrências	Força total do link
<i>Heavy metals</i>	110	147
<i>Potentially toxic elements</i>	51	56
<i>Metals</i>	46	56
<i>Sediment</i>	36	66
<i>Arsenic</i>	33	77
<i>Mercury</i>	31	45
<i>Potentially toxic metals</i>	29	37
<i>Toxicity</i>	28	40
<i>Pollution</i>	27	47
<i>Toxic metals</i>	27	31
<i>Trace elements</i>	26	33
<i>Contamination</i>	25	55
<i>Trace metals</i>	24	31
<i>Risk assessment</i>	22	35
<i>Bioaccumulation</i>	22	27

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados da *Scopus* anexados ao *VOSviewer*

2.3 Fontes de EPTs para o ambiente aquático

Paralelo à leitura e síntese dos 79 artigos selecionados para a revisão, foi elaborada uma base de dados em planilha para relacionar o número de publicações com as fontes de EPTs para o ambiente aquático, bem como para associar os elementos às suas fontes. A partir da RSL, foram identificadas 15 fontes de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente aquático, naturais e antrópicas. A *mineração, agricultura, indústrias* foram as 3 fontes mais recorrentes nos artigos analisados. Outras fontes de grande relevância foram os *efluentes domésticos, o intemperismo de rochas, o tráfego* e os *efluentes industriais*. O *intemperismo de rochas* foi a fonte natural relatada em um maior número de artigos que as demais, ocorrendo em 14 publicações. Outras fontes, também importantes na RSL, foram *origem geogênica, origem litogênica, composição do solo* e *deposição atmosférica de áreas poluídas*. A fonte *efluentes hospitalares* ocorreu em 2 publicações e as fontes que foram relatadas em apenas uma publicação foram *áreas geotermais, depósitos minerais inexplorados* e *transporte hidroviário* (Figura 7).

Figura 7 - Relação de fontes de elementos potencialmente tóxicos e número de publicações no período 2000-2020

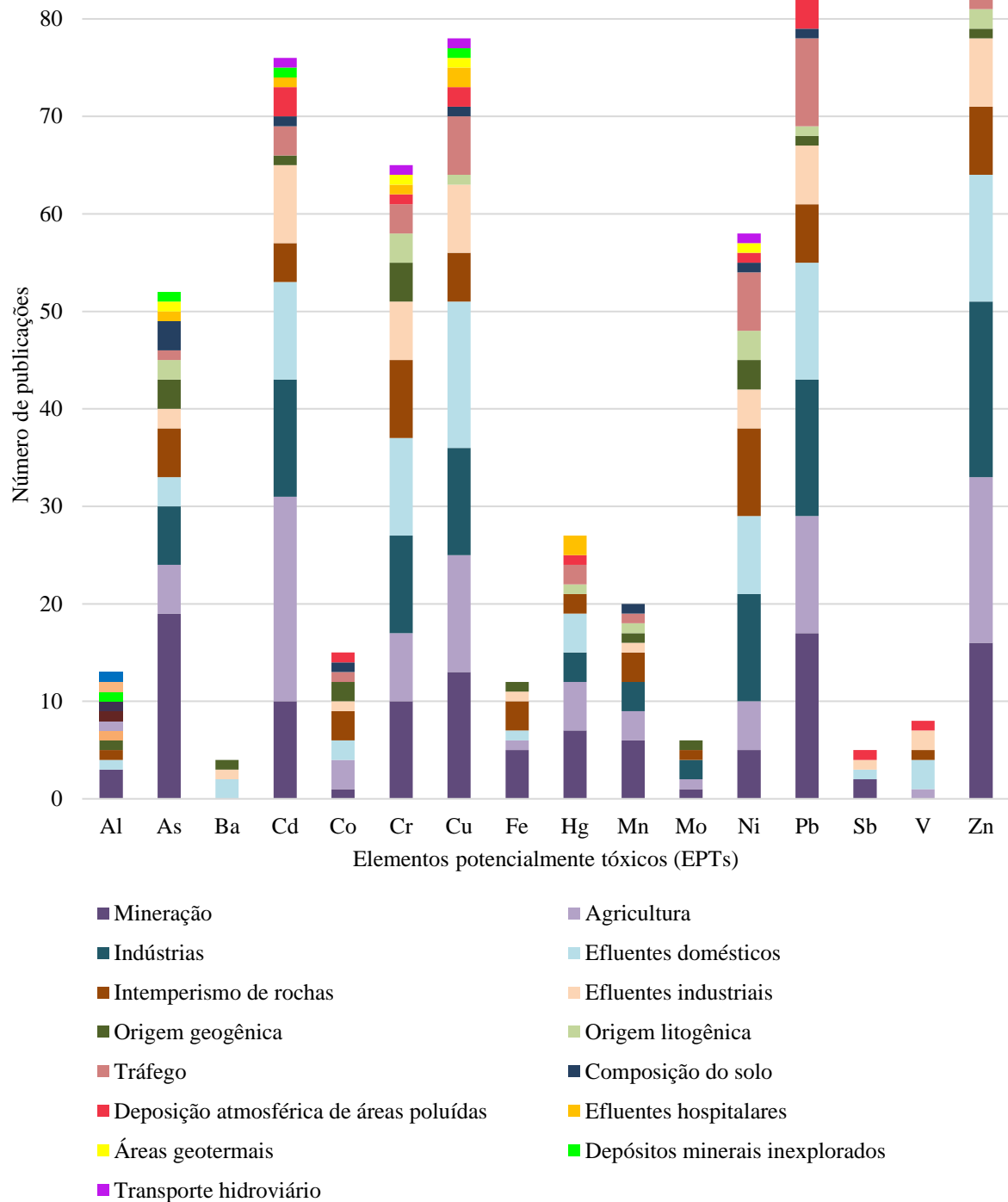


Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Os resultados da RSL também permitiram associar os elementos potencialmente tóxicos a suas respectivas fontes, sendo Zn, Pb, Cd e Cu os EPTs mais recorrentes nas publicações,

apresentando diversas fontes. Os elementos que também foram relatados em uma quantidade significativa de artigos foram Cr, Ni e As. Os EPTs que apareceram em um menor número de publicações foram Ba, Mo, Sb e V. Os elementos Ba (bário) e Sb (antimônio) foram os que apresentaram um menor número de fontes na RSL (Figura 8).

Figura 8 - Relação dos elementos potencialmente tóxicos com as fontes naturais e antrópicas e o número de publicações



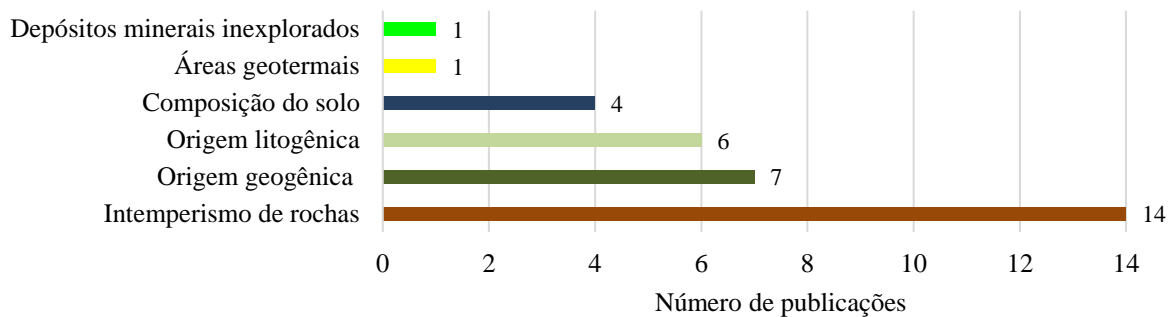
Fonte: Elaborado pela autora (2021)

2.3.1 Fontes naturais de EPTs para o ambiente aquático

Entre as seis fontes naturais identificadas na RSL, o *intemperismo de rochas* foi a mais recorrente, aparecendo em 14 de um total de 79 publicações, seguida por *origem geogênica* (7 publicações), *origem litogênica* (6 publicações) e *composição do solo* (4 publicações). As fontes *áreas geotermiais* e *depósitos minerais inexplorados* ocorreram em apenas uma publicação na RSL (Figura 9).

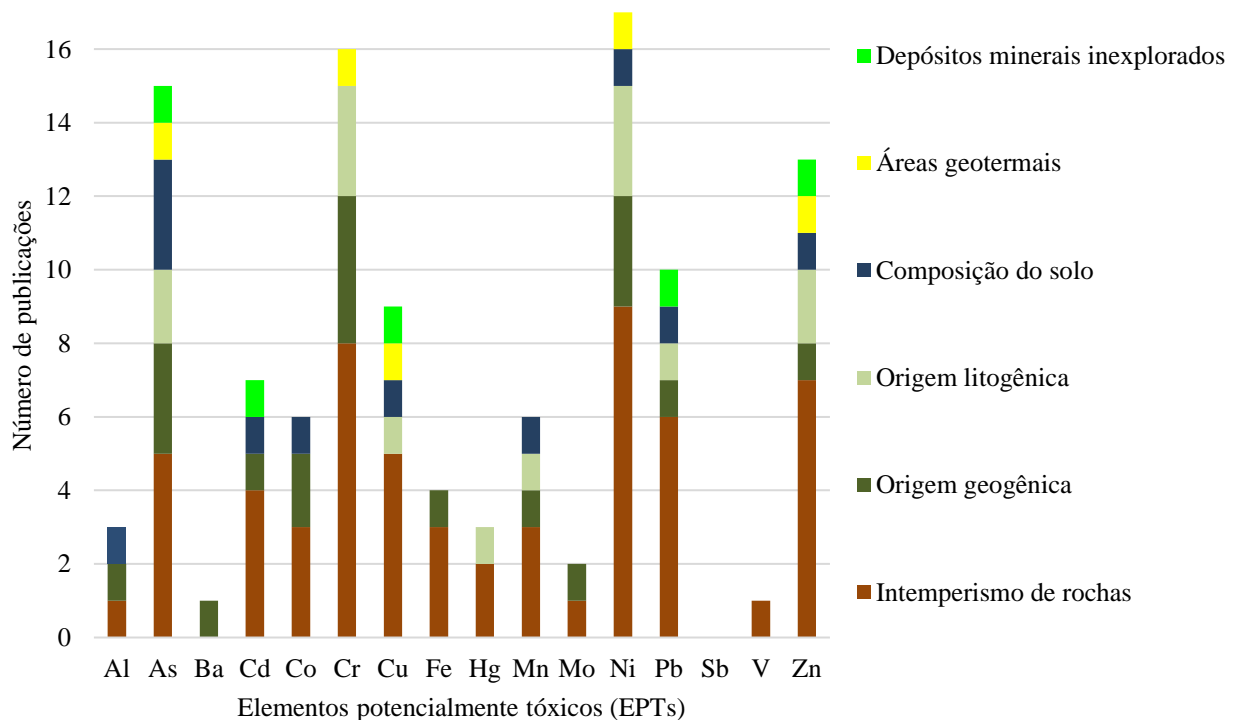
Os EPTs associados às fontes naturais mais recorrentes nas publicações da RSL são Ni, Cr, As e Zn. Os EPTs As e Zn foram os elementos identificados em todas as fontes naturais da RSL. Os elementos Al, Ba, Fe, Hg, Mo e V foram relatados em poucas publicações e Ba e V apresentaram apenas uma fonte (Figura 10, Tabela 3).

Figura 9 - Relação de fontes naturais com o número de publicações no período 2000-2020



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Figura 10 - Relação dos elementos potencialmente tóxicos com as fontes naturais e o número de publicações



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Tabela 3 - Fontes naturais de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente aquático

EPT	Fontes naturais	Referências
Al	Intemperismo de rochas	Yuan <i>et al.</i> (2019)
	Origem geogênica	Ustaoglu e Islam (2020)
As	Intemperismo de rochas	Hu <i>et al.</i> (2020), Wang <i>et al.</i> (2020b), Yuan <i>et al.</i> (2019), Huang <i>et al.</i> (2020a), Islam <i>et al.</i> (2018)
	Composição do solo	Li; Chen; Teng (2020), Sheykhi <i>et al.</i> (2017), Wang <i>et al.</i> (2020b)
	Origem geogênica	El Azhari <i>et al.</i> (2017), Ji <i>et al.</i> (2019), Vystavna <i>et al.</i> (2012)
	Origem litogênica	Santos <i>et al.</i> (2020), Bouzekri <i>et al.</i> (2020)
	Depósitos minerais inexplorados	Qiao <i>et al.</i> (2020)
	Áreas geotermais	Shakeri <i>et al.</i> (2020)
Ba	Origem geogênica	Chaparro <i>et al.</i> (2020)
Cd	Intemperismo de rochas	Huang <i>et al.</i> (2020a), Xiao <i>et al.</i> (2019), Ahmad <i>et al.</i> (2020), Munk & Faure (2004)
	Origem geogênica	El Azhari <i>et al.</i> (2017)
	Composição do solo	Hu <i>et al.</i> (2020)
	Depósitos minerais inexplorados	Qiao <i>et al.</i> (2020)
Co	Intemperismo de rochas	Li <i>et al.</i> (2020), Huang <i>et al.</i> (2020b), Ahmad <i>et al.</i> (2020)
	Composição do solo	Sheykhi <i>et al.</i> (2017)
	Origem geogênica	Vystavna <i>et al.</i> (2012)
Cr	Intemperismo de rochas	Ji <i>et al.</i> (2019), Li <i>et al.</i> (2020), Yuan <i>et al.</i> (2019), Zhang <i>et al.</i> (2018), Huang <i>et al.</i> (2020a), Islam <i>et al.</i> (2018), Xiao <i>et al.</i> (2019), Huang <i>et al.</i> (2020b)
	Origem litogênica	Qiao <i>et al.</i> (2020), Amini e Qishlaqi (2020), Santos <i>et al.</i> (2020)
	Origem geogênica	Milačić <i>et al.</i> (2019), Ji <i>et al.</i> (2019), Xia <i>et al.</i> (2020), Chaparro <i>et al.</i> (2020)
	Áreas geotermais	Shakeri <i>et al.</i> (2020)
Cu	Intemperismo de rochas	Huang <i>et al.</i> (2020b), Xiao <i>et al.</i> (2019), Ahmad <i>et al.</i> (2020), Shakeri <i>et al.</i> (2020), Munk & Faure (2004)
	Composição do solo	Huang <i>et al.</i> (2020a)
	Origem litogênica	Shakeri <i>et al.</i> (2020)

	Áreas geotermais	Shakeri <i>et al.</i> (2020)
	Depósitos minerais	Qiao <i>et al.</i> (2020)
Fe	Intemperismo de rochas	Ahmad <i>et al.</i> (2020), Rupakheti <i>et al.</i> (2017), Custodio <i>et al.</i> (2020)
	Origem geogênica	Ustaoğlu e Islam (2020)
Hg	Intemperismo de rochas	Islam <i>et al.</i> (2018), Qiao <i>et al.</i> (2020)
	Origem litogênica	Qiao <i>et al.</i> (2020)
Mn	Intemperismo de rochas	Rupakheti <i>et al.</i> (2017), Islam <i>et al.</i> (2018), Wang <i>et al.</i> (2020b)
	Composição do solo	Wang <i>et al.</i> (2020b)
	Origem litogênica	Santos <i>et al.</i> (2020)
	Origem geogênica	Ustaoğlu e Islam (2020)
Mo	Intemperismo de rochas	Munk & Faure (2004)
	Origem geogênica	Vystavna <i>et al.</i> (2012)
Ni	Intemperismo de rochas	Ahmad <i>et al.</i> (2020), Li <i>et al.</i> (2020), Yuan <i>et al.</i> (2019), Zhang <i>et al.</i> (2018), Shakeri <i>et al.</i> (2020), Amini e Qishlaqi (2020), Huang <i>et al.</i> (2020a), Xiao <i>et al.</i> (2019), Huang <i>et al.</i> (2020b)
	Origem geogênica	Milačić <i>et al.</i> (2019), Xia <i>et al.</i> (2020), Chaparro <i>et al.</i> (2020)
	Origem litogênica	Shakeri <i>et al.</i> (2020), Amini e Qishlaqi (2020), Santos <i>et al.</i> (2020)
	Composição do solo	Sheykhi <i>et al.</i> (2017)
	Áreas geotermais	Shakeri <i>et al.</i> (2020)
Pb	Intemperismo de rochas	Huang <i>et al.</i> (2020b), Xiao <i>et al.</i> (2019), Ahmad <i>et al.</i> (2020), Islam <i>et al.</i> (2018), Munk & Faure (2004), Zhuang <i>et al.</i> (2019)
	Depósitos minerais inexplorados	Qiao <i>et al.</i> (2020)
	Composição do solo	Wang <i>et al.</i> (2020b)
	Origem litogênica	Santos <i>et al.</i> (2020)
	Origem geogênica	Xia <i>et al.</i> (2020)
V	Intemperismo de rochas	Huang <i>et al.</i> (2020b)
Zn	Intemperismo de rochas	Li <i>et al.</i> (2020), Santos <i>et al.</i> (2020), Huang <i>et al.</i> (2020b), Xiao <i>et al.</i> (2019), Ahmad <i>et al.</i> (2020), Shakeri <i>et al.</i> (2020), Munk & Faure (2004)

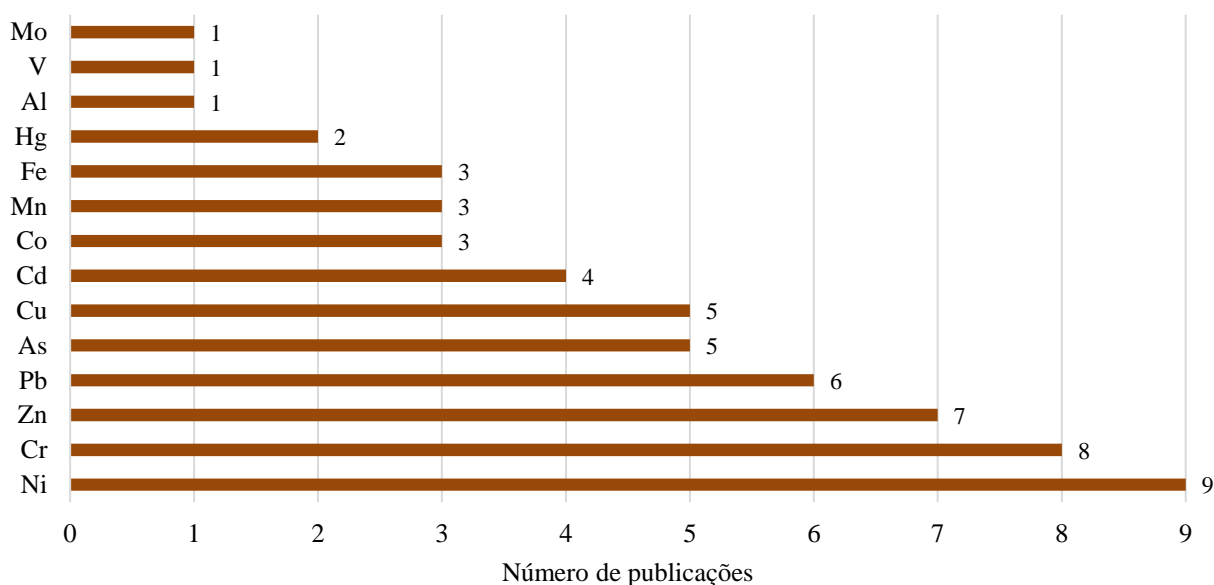
Origem litogênica	Shakeri <i>et al.</i> (2020), Santos <i>et al.</i> (2020)
Depósitos minerais inexplorados	Qiao <i>et al.</i> (2020)
Origem geogênica	Santana <i>et al.</i> (2020)
Áreas geotermiais	Shakeri <i>et al.</i> (2020)
Composição do solo	Huang <i>et al.</i> (2020a)

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

2.3.1.1 Intemperismo de rochas

A fonte *intemperismo de rochas* foi a principal fonte natural relatada na RSL, ocorrendo em 14 publicações (Figura 9), tendo como EPTs mais recorrentes Ni, Cr, Zn e Pb (Figura 11). Al, V e Mo foram os EPTs associados ao *intemperismo de rochas* que ocorreram em apenas uma publicação.

Figura 11 - EPTs associados ao *intemperismo de rochas*



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Os elementos potencialmente tóxicos podem ocorrer naturalmente nos sedimentos em várias concentrações devido ao intemperismo e à erosão de rochas (LENART-BORÓN & BORÓN, 2014; AHMAD *et al.*, 2020), que pode ser responsável pelo enriquecimento das concentrações desses elementos no ambiente aquático (HU *et al.*, 2020; YUAN *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2020b; RUPAKHETI *et al.*, 2017; MUNK & FAURE, 2004; XIAO *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2020b).

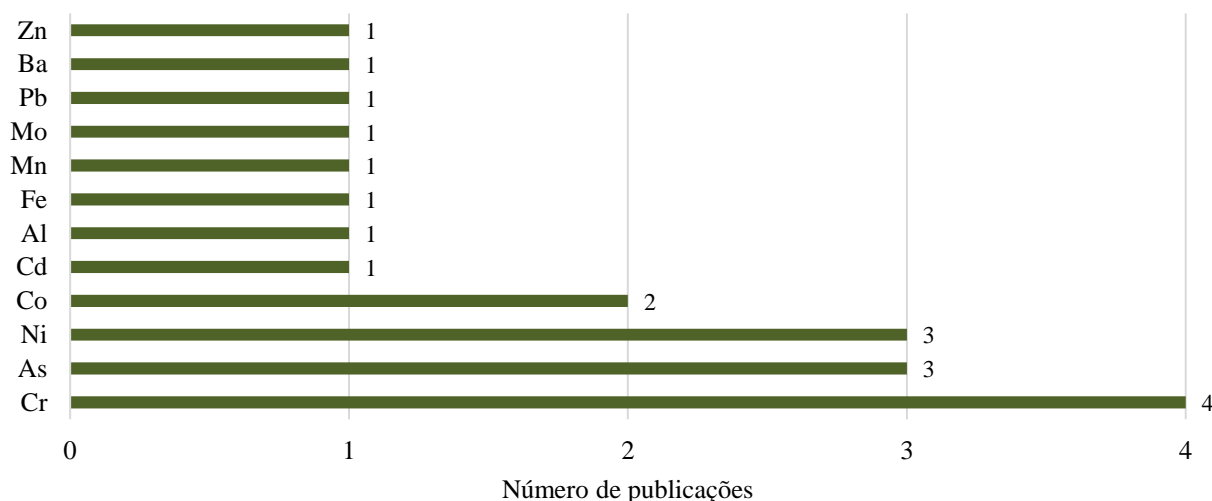
Ahmad *et al.* (2020), por meio da Correlação de Pearson, identificaram que a principal fonte que aumenta as concentrações (mg kg^{-1}) de Cu (36,4), Fe (39000), Zn (54,3), Ni (52,6),

Pb (14,9), Cd (1,11) e Co (11,7) no sedimento do rio Hunza e seus afluentes, localizado em Gilgit-Baltistan, no Paquistão, é o intemperismo de rochas ígneas e ultramáficas. O Fator de Contaminação e Índice de Carga de Poluição demonstrou que a contaminação por EPTs foi classificada em um nível de risco moderado para o ecossistema aquático.

2.3.1.2 Origem geogênica

A fonte *origem geogênica* ocorreu em 7 publicações da RSL (Figura 9). Os EPTs Cr, As, Ni e Co são os principais contaminantes de origem geogênica identificados na revisão, seguidos por Cd, Al, Fe, Mn, Mo, Pb, Ba e Zn, os quais foram relatados em apenas uma publicação (Figura 12) (USTAOĞLU & ISLAM, 2020; MILACIC *et al.*, 2019; JI *et al.*, 2019; SANTANA *et al.*, 2020; VYSTAVNA *et al.*, 2012).

Figura 12 - EPTs associados à *origem geogênica*



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Os sedimentos do rio Evrotas, na Grécia, apresentaram concentrações elevadas de Cr (máxima de 300 mg kg^{-1}) e Ni (máxima de 150 mg kg^{-1}) de origem geogênica, já que as frações mobilizáveis dos sedimentos eram extremamente baixas. O cálculo do coeficiente de concentração de efeito provável (PEC-Q) demonstrou risco ecológico acima do valor crítico, devido à presença simultânea de Cr e Ni, principalmente (MILACIC *et al.*, 2019).

2.3.1.3 Origem litogênica

A fonte *origem litogênica* ocorreu em 6 publicações (Figura 9), sendo fonte principalmente de Cr, Ni, As e Zn e também de Cu, Hg, Mn e Pb para o ambiente aquático (Figura 13) (BOUZEKRI *et al.*, 2020; QIAO *et al.*, 2020; SHAKERI *et al.*, 2020; AMINI & QISHLAQI, 2020; SANTOS *et al.*, 2020).

Figura 13 - EPTs associados à *origem litogênica*

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Santos *et al.* (2020) analisaram os sedimentos do rio Itapicuru-Mirim, localizado no município de Jacobina, Bahia, Brasil, a fim de verificar a distribuição de elementos potencialmente tóxicos e a qualidade do sedimento por meio de uma avaliação geoquímica utilizando o fator de enriquecimento (EF), índice de geoacumulação (Igeo) e índice de carga de poluição (PLI). Os resultados do Igeo indicaram que As, Cr, Mn, Pb e Zn apresentaram baixas concentrações e o EF indicou fontes litogênicas desses EPTs.

2.3.1.4 Composição do solo

A fonte *composição do solo* ocorreu em 4 publicações da RSL (Figura 9), citada como principal fonte de As para o ambiente aquático, além de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn (Figura 14) (SHEYKHI *et al.*, 2017, LI; CHEN; TENG, 2020, HUANG *et al.*, 2020a, WANG *et al.*, 2020b).

Figura 14 - EPTs associados à *composição do solo*

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Huang *et al.* (2020a) realizaram uma pesquisa no pantanal Huixan, a maior área úmida cárstica do sul da China, a fim de identificar a fonte, a concentração e avaliação de risco ecológico de elementos potencialmente tóxicos. Os resultados da análise de componentes

principais (PCA) indicaram como segundo componente a forte associação dos elementos Cu e Zn, em concentrações de 37,12 e 125,43 mg kg⁻¹, respectivamente, oriundo dos solos naturais da região.

2.3.1.5 Áreas geotermiais

A fonte *áreas geotermiais* ocorreu em apenas uma publicação dentre todas as publicações da RSL (Figura 9), associada aos elementos As, Cr, Cu, Ni e Zn. Áreas geotermiais próximas a vulcões podem ser fontes de EPTs para o ambiente aquático (SHAKERI *et al.*, 2015). O rio Khiav, no Irã, é o principal rio da área geotermal de Sabalan, e sua água é utilizada para o consumo humano e agricultura. O rio apresenta concentrações elevadas, em mg kg⁻¹, de As (75), Cu (80), Ni (38) e Zn (122) por fontes geotermiais (SHAKERI *et al.*, 2020).

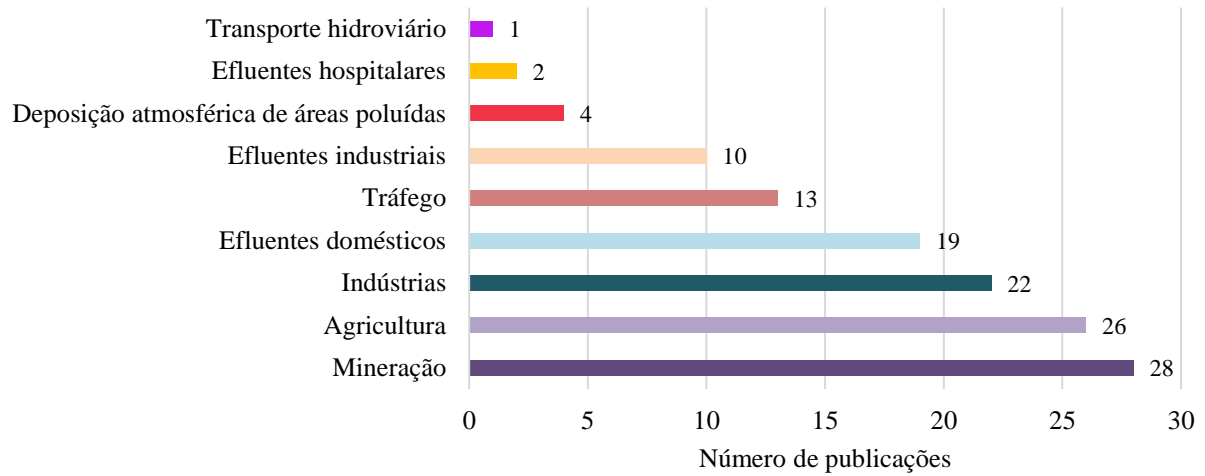
2.3.1.6 Depósitos minerais inexplorados

A fonte *depósitos minerais inexplorados* ocorreu em apenas uma publicação dentre todas as publicações da RSL (Figura 9), associada aos elementos As, Cd, Cu, Pb e Zn. Depósitos minerais inexplorados podem apresentar riscos de poluição para o ambiente aquático (WANG *et al.*, 2006). Utilizando índice de geoacumulação (Igeo), índice de risco ecológico potencial (Eri) e código de avaliação de risco (RAC), Qiao *et al.* (2020) indicaram concentrações (mg kg⁻¹) excedentes aos seus limites padrão de As (61,78), Cd (0,41), Cu (1763,10), Pb (66,58) e Zn (543,06) nos sedimentos podendo derivar principalmente do depósito inexplorado de Rona, no Tibete, China.

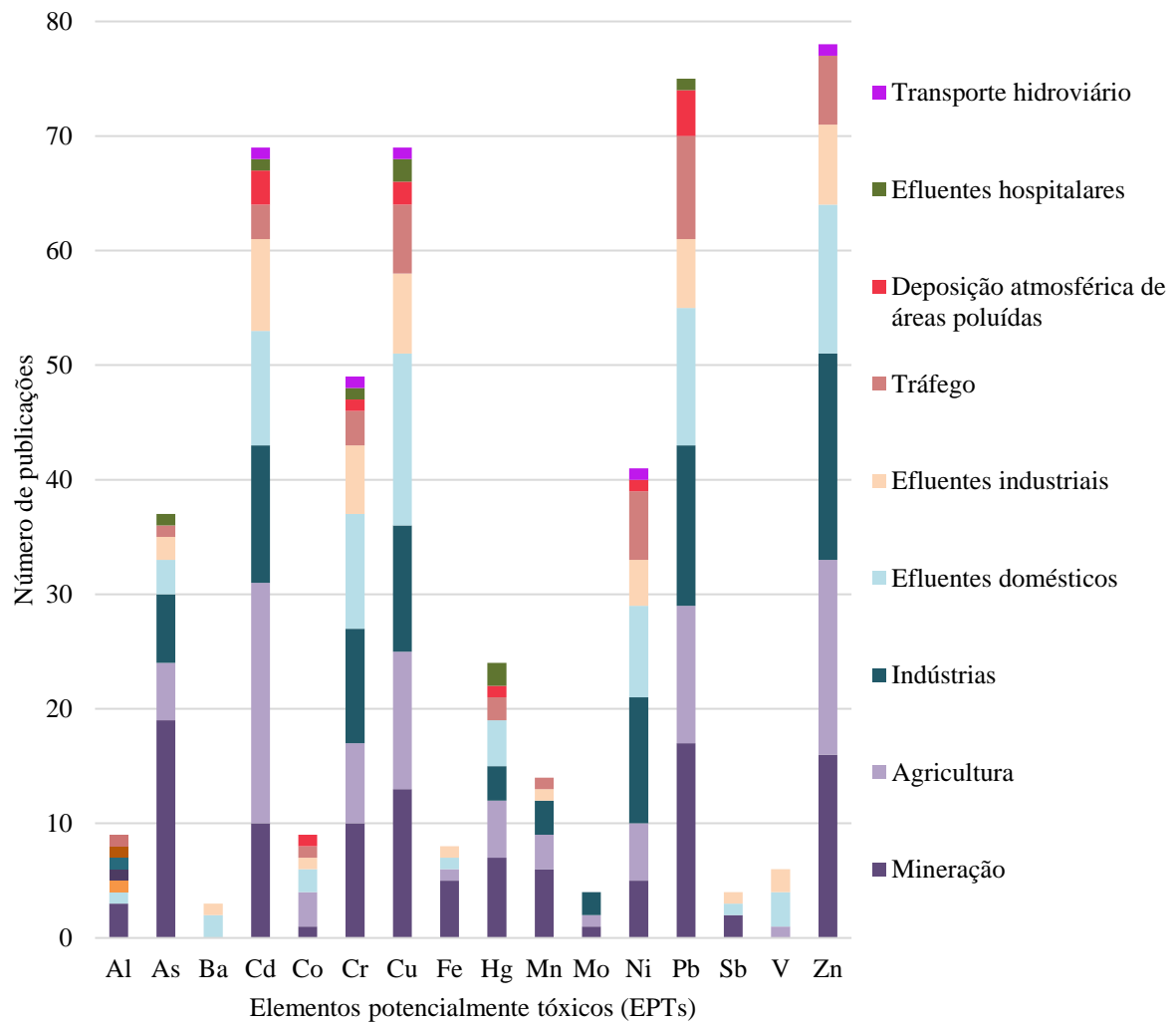
2.3.2 Fontes antrópicas de EPTs para o ambiente aquático

Entre as nove fontes antrópicas identificadas na RSL, a *mineração* destacou-se, ocorrendo em 29 publicações, seguida por *agricultura* (26 publicações), *indústrias* (22) e por *efluentes domésticos* (19 publicações). A fonte *tráfego* ocorreu em 13 publicações, *efluentes industriais* em 10, *deposição atmosférica de áreas poluídas* em 4, *efluentes hospitalares* em 2 publicações e a fonte *transporte hidroviário* ocorreu em apenas uma publicação (Figura 15).

A partir dos resultados da RSL, foi possível constatar que os EPTs de origem antrópica mais recorrentes nas publicações foram Zn, Pb, Cd e Cu. Os elementos Cd e Cu foram verificados em todas as fontes antrópicas da RSL. As, Cr e Ni também ocorreram em uma quantidade significativa de publicações. Os elementos Ba, Mo, Sb e V foram relatados em poucas publicações e o elemento Ba apresentou apenas duas fontes (Figura 16, Tabela 4).

Figura 15 - Relação de fontes antrópicas com o número de publicações no período 2000-2020

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Figura 16 - Relação dos elementos potencialmente tóxicos com as fontes antrópicas e o número de publicações

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Tabela 4 - Fontes antrópicas de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente aquático

EPT	Fontes antrópicas	Referências
Al	Mineração	Sarmiento <i>et al.</i> (2011), O'Neill <i>et al.</i> (2015), Iavazzo <i>et al.</i> (2012)
	Mineração	Sun; Hu; Cheng (2020); Sarmiento <i>et al.</i> (2011), Bouzekri <i>et al.</i> (2020), O'Neill <i>et al.</i> (2015), Iavazzo <i>et al.</i> (2012), Appleton <i>et al.</i> (2000), Gemici (2008), Obaje <i>et al.</i> (2019), González-Fernández <i>et al.</i> (2018), Modabberi; Moore (2004), Loredó; Ordóñez; Álvarez (2006), Chaparro <i>et al.</i> (2020), Palma; Ledo; Alvarenga (2015), Bouzekri <i>et al.</i> (2020), Shakeri <i>et al.</i> (2020), Zhang <i>et al.</i> (2018), Palacios-Torres; de la Rosa; Olivero-Verbel (2020), Custodio <i>et al.</i> (2020), Zibret & Gosar (2017)
As	Agricultura	Niu <i>et al.</i> (2020), Xiao <i>et al.</i> (2019), Ustaoglu e Islam (2020), Mao <i>et al.</i> (2020), Sheykhi & Moore (2013)
	Indústrias	Niu <i>et al.</i> (2020), Tytla e Kostecki (2019), Roig <i>et al.</i> (2011), Li; Chen; Teng (2020), Custodio <i>et al.</i> (2020), Zibret & Gosar (2017)
	Efluentes domésticos	Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Custodio <i>et al.</i> (2020), Zibret & Gosar (2017)
	Efluentes industriais	Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Custodio <i>et al.</i> (2020)
	Tráfego	Sebastião; Wagner; Goldsmith (2017)
	Efluentes hospitalares	Mubedi <i>et al.</i> (2013)
Ba	Efluentes domésticos	Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Custodio <i>et al.</i> (2020)
	Efluentes industriais	Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008)
	Agricultura	Niu <i>et al.</i> (2020), Zhuang <i>et al.</i> (2019), Ustaoglu e Islam (2020), Mao <i>et al.</i> (2020), Li; Chen; Teng (2020), Yuan <i>et al.</i> (2019), Wang <i>et al.</i> (2020b), Santana <i>et al.</i> (2020), Huang <i>et al.</i> (2020a), da Silva Júnior <i>et al.</i> (2020), Yi <i>et al.</i> (2020), Wang <i>et al.</i> (2018), Hu <i>et al.</i> (2020), Li <i>et al.</i> (2020), Yuan <i>et al.</i> (2019), Sheykhi <i>et al.</i> (2017), Wang <i>et al.</i> (2018), Saran <i>et al.</i> (2018), Hu <i>et al.</i> (2020), Zhang <i>et al.</i> (2018), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
Cd	Indústrias	Ezemonye <i>et al.</i> (2019), Niu <i>et al.</i> (2020), Li; Chen; Teng (2020), Louriño-Cabana <i>et al.</i> (2011), Wang <i>et al.</i> (2020a), Ji <i>et al.</i> (2019), Xia <i>et al.</i> (2020), Sierra <i>et al.</i> (2014), Tytla e Kostecki (2019), Wang <i>et al.</i> (2018), Zibret & Gosar (2017), Yang <i>et al.</i> (2010)
	Mineração	Sun; Hu; Cheng (2020); Sarmiento <i>et al.</i> (2011), Bouzekri <i>et al.</i> (2020), O'Neill <i>et al.</i> (2015), Appleton <i>et al.</i> (2000), Hadjipanagiotou <i>et al.</i> (2020), Chaparro <i>et al.</i> (2020), Kovács <i>et al.</i> (2012), Munk & Faure (2004), Palacios-Torres; de la Rosa; Olivero-Verbel (2020)

	Efluentes domésticos	Pratap; Mani; Prasad (2020), Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Wang <i>et al.</i> (2020c), Lafitte <i>et al.</i> (2020), Hu <i>et al.</i> (2020), Sheykhi <i>et al.</i> (2017), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), da Silva Júnior <i>et al.</i> (2020), Vystavna <i>et al.</i> (2012), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Efluentes industriais	Hu <i>et al.</i> (2020), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), da Silva Júnior <i>et al.</i> (2020), Zhuang <i>et al.</i> (2019), Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Wang <i>et al.</i> (2018), Rupakheti <i>et al.</i> (2017), Palma; Ledo; Alvarenga (2015)
	Tráfego	Niu <i>et al.</i> (2020), Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Sebastiao; Wagner; Goldsmith (2017)
	Deposição atmosférica de áreas poluídas	Li <i>et al.</i> (2020), Yuan <i>et al.</i> (2019), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Efluentes hospitalares	Lafitte <i>et al.</i> (2020)
	Transporte hidroviário	Zhuang <i>et al.</i> (2019)
Co	Agricultura	Islam <i>et al.</i> (2018), Zhang <i>et al.</i> (2018), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Efluentes domésticos	Ustaoğlu e Islam (2020), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Mineração	Santana <i>et al.</i> (2020)
	Efluentes industriais	Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Tráfego	Ustaoğlu e Islam (2020)
	Deposição atmosférica de áreas poluídas	Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
Cr	Indústrias	Hoang <i>et al.</i> (2020), Niu <i>et al.</i> (2020), Wu <i>et al.</i> (2016), Li; Chen; Teng (2020), Sun <i>et al.</i> (2019), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Roig <i>et al.</i> (2011), Sheykhi & Moore (2004), Hou <i>et al.</i> (2009), Wang <i>et al.</i> (2020b)
	Mineração	Sarmiento <i>et al.</i> (2011), Palacios-Torres; de la Rosa; Olivero-Verbel (2020), Santana <i>et al.</i> (2020), Kumar e Maiti (2015), Gemici (2008), Hadjipanagiotou <i>et al.</i> (2020), Yi <i>et al.</i> (2020), Wang <i>et al.</i> (2018), Sun; Hu; Cheng (2020), Shakeri <i>et al.</i> (2020)
	Efluentes domésticos	Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Ustaoğlu e Islam (2020), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Sheykhi <i>et al.</i> (2017), Wang <i>et al.</i> (2018), Pratap; Mani; Prasad (2020), Emmons <i>et al.</i> (2018), Vystavna <i>et al.</i> (2012), Rupakheti <i>et al.</i> (2017), Wang <i>et al.</i> (2020c)
	Agricultura	Saran <i>et al.</i> (2018), Xiao <i>et al.</i> (2019), Li; Chen; Teng (2020), Sheykhi <i>et al.</i> (2017), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Rupakheti <i>et al.</i> (2017), Nde e Mathutu (2018)
	Efluentes industriais	Ustaoğlu e Islam (2020), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Zhuang <i>et al.</i> (2019), Wang <i>et al.</i> (2018), Barhoumi

	<i>et al. (2019), Rupakheti et al. (2017)</i>
Tráfego	<i>Xia et al. (2020), Wang et al. (2020b), Barhoumi et al. (2019)</i>
Efluentes hospitalares	<i>Mubedi et al. (2013)</i>
Deposição atmosférica de áreas poluídas	<i>Rupakheti et al. (2017)</i>
Transporte hidroviário	<i>Zhuang et al. (2019)</i>
	<i>Pratap; Mani; Prasad (2020), dos Santos et al. (2020), Lafitte et al. (2020), Hu et al. (2020), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Amini e Qishlaqi (2020), Sheykhi et al. (2017), dos Santos et al. (2020), Wang et al. (2018), Barhoumi et al. (2019), Emmons et al. (2018), Vystavna et al. (2012), Sheykhi & Moore (2004), Rupakheti et al. (2017), Wang et al. (2020c)</i>
Efluentes domésticos	
Mineração	<i>Sun; Hu; Cheng (2020), Sarmiento et al. (2011), Palacios-Torres; de la Rosa; Olivero-Verbel (2020), Santana et al. (2020), Appleton et al. (2000), Obaje et al. (2019), Hadjipanagiotou et al. (2020), Custodio et al. (2020), Chaparro et al. (2020), Munk & Faure (2004), Yuan et al. (2019), Wang et al. (2018), O'Neill et al. (2015)</i>
Agricultura	<i>Saran et al. (2018), Ustaoglu e Islam (2020), Mao et al. (2020), Xia et al. (2020), Wang et al. (2020b), Li et al. (2020), Liu; Zhang; Zhang (2017), Amini e Qishlaqi (2020), Sheykhi et al. (2017), Zhang et al. (2018), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Rupakheti et al. (2017)</i>
Cu	
Indústrias	<i>Hoang et al. (2020), Niu et al. (2020), Wu et al. (2016), Li; Chen; Teng (2020), Sun et al. (2019), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Sheykhi & Moore (2004), Hou et al. (2009), Liu; Zhang; Zhang (2017), Wang et al. (2020b), Custodio et al. (2020)</i>
Efluentes industriais	<i>Hu et al. (2020), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Zhuang et al. (2019), Wang et al. (2018), Barhoumi et al. (2019), Yuan et al. (2019), Rupakheti et al. (2017)</i>
Tráfego	<i>Wang et al. (2020b), dos Santos et al. (2020), Niu et al. (2020), Barhoumi et al. (2019), Sebastiao; Wagner; Goldsmith (2017), Munksgaard; Lottermoser (2010)</i>
Efluentes hospitalares	<i>Mubedi et al. (2013), Lafitte et al. (2020)</i>
Deposição atmosférica de áreas poluídas	<i>Li et al. (2020), Rupakheti et al. (2017)</i>
Transporte hidroviário	<i>Zhuang et al. (2019)</i>
Fe	
Mineração	<i>Sarmiento et al. (2011), Santana et al. (2020), O'Neill et al. (2015), Kovács et al. (2012), Yuan et al. (2019)</i>

	Agricultura	Nde; Mathutu (2018)
	Efluentes domésticos	Pratap; Mani; Prasad (2020)
	Efluentes industriais	Yuan <i>et al.</i> (2019)
Hg	Mineração	Santos <i>et al.</i> (2020), Appleton <i>et al.</i> (2000), Gemici (2008), Obaje <i>et al.</i> (2019), González-Fernández <i>et al.</i> (2018), Loredo; Ordóñez; Álvarez (2006), Modabberi; Moore (2004)
	Agricultura	Yuan <i>et al.</i> (2019), Wang <i>et al.</i> (2020b), Huang (2020a), Yuan <i>et al.</i> (2019), Xiao <i>et al.</i> (2019)
	Indústrias	Niu <i>et al.</i> (2020), Roig <i>et al.</i> (2011), Sheykhi & Moore (2004)
	Tráfego	Peng <i>et al.</i> (2020), Liu; Zhang; Zhang (2017)
	Usina termelétrica	Fan <i>et al.</i> (2020)
	Efluentes hospitalares	Mubedi <i>et al.</i> (2013)
	Efluentes domésticos	Emmons <i>et al.</i> (2018)
	Deposição atmosférica	Yuan <i>et al.</i> (2019)
Mn	Mineração	Zhang <i>et al.</i> (2018), Santana <i>et al.</i> (2020), O'Neill <i>et al.</i> (2015), Kovács <i>et al.</i> (2012), Marzola <i>et al.</i> (2019), Chaparro <i>et al.</i> (2020)
	Agricultura	Xiao <i>et al.</i> (2019), Liu; Zhang; Zhang (2017), Marzola <i>et al.</i> (2019)
	Indústrias	Roig <i>et al.</i> (2011), Liu; Zhang; Zhang (2017), Wang <i>et al.</i> (2020b)
	Efluentes industriais	Palma; Ledo; Alvarenga (2015)
	Tráfego	Wang <i>et al.</i> (2020b)
Mo	Indústrias	Sheykhi <i>et al.</i> (2017), Sheykhi & Moore (2004)
	Agricultura	Sheykhi & Moore (2004)
	Mineração	Munk & Faure (2004)
Ni	Indústrias	Ezemonye <i>et al.</i> (2019), Hoang <i>et al.</i> (2020), Niu <i>et al.</i> (2020), Wu <i>et al.</i> (2016), Li; Chen; Teng (2020), Sun <i>et al.</i> (2019), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Roig <i>et al.</i> (2011), Sheykhi & Moore (2004), Hou <i>et al.</i> (2009), Wang <i>et al.</i> (2020b)
	Efluentes domésticos	Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Ustaoglu e Islam (2020), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Zhuang <i>et al.</i> (2019), Vystavna <i>et al.</i> (2012), Sheykhi & Moore (2004), Rupakheti <i>et al.</i> (2017), Wang <i>et al.</i> (2020c)

	Tráfego	Xia <i>et al.</i> (2020), Wang <i>et al.</i> (2020b), Niu <i>et al.</i> (2020), Ustaoğlu e Islam (2020), Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Sebastiao; Wagner;Goldsmith (2017)
	Agricultura	Xiao <i>et al.</i> (2019), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Islam <i>et al.</i> (2018), Saran <i>et al.</i> (2018), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Mineração	Palacios-Torres; de la Rosa; Olivero-Verbel (2020), Santana <i>et al.</i> (2020), Kumar e Maiti (2015), Gemici (2008), Sun; Hu; Cheng (2020)
	Efluentes industriais	Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Zhuang <i>et al.</i> (2019), Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Transporte hidroviário	Zhuang <i>et al.</i> (2019)
	Deposição atmosférica de áreas poluídas	Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
Pb	Mineração	Sun; Hu; Cheng (2020); Hu <i>et al.</i> (2020), El Azhari <i>et al.</i> (2017), Zhang <i>et al.</i> (2018), Palacios-Torres; de la Rosa; Olivero-Verbel (2020), Bouzekri <i>et al.</i> (2020), O'Neill <i>et al.</i> (2015), Iavazzo <i>et al.</i> (2012), Obaje <i>et al.</i> (2019), Hadjipanagiotou <i>et al.</i> (2020), Custodio <i>et al.</i> (2020), Yi <i>et al.</i> (2020), Zibret & Gosar (2017), Palma; Ledo; Alvarenga (2015), Munk & Faure (2004), Shakeri <i>et al.</i> (2020), Chaparro <i>et al.</i> (2020)
	Indústrias	Ezemonye <i>et al.</i> (2019), Hoang <i>et al.</i> (2020), Niu <i>et al.</i> (2020), Lourião-Cabana <i>et al.</i> (2011), Ji <i>et al.</i> (2019), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Sierra <i>et al.</i> (2014), Tytla e Kostecki (2019), Roig <i>et al.</i> (2011), Sheykhi & Moore (2004), da Silva Júnior <i>et al.</i> (2020), Yang <i>et al.</i> (2010), Hou <i>et al.</i> (2009), Custodio <i>et al.</i> (2020)
	Agricultura	Zhuang <i>et al.</i> (2019), Yuan <i>et al.</i> (2019), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Santana <i>et al.</i> (2020), Huang <i>et al.</i> (2020a), Li <i>et al.</i> (2020), Yuan <i>et al.</i> (2019), Amini e Qishlaqi (2020), Sheykhi <i>et al.</i> (2017), Wang <i>et al.</i> (2018), Saran <i>et al.</i> (2018), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Efluentes domésticos	Pratap; Mani; Prasad (2020), Lafitte <i>et al.</i> (2020), Ustaoğlu e Islam (2020), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), da Silva Júnior <i>et al.</i> (2020), Amini e Qishlaqi (2020), Sheykhi <i>et al.</i> (2017), dos Santos <i>et al.</i> (2020), Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Vystavna <i>et al.</i> (2012), Rupakheti <i>et al.</i> (2017), Wang <i>et al.</i> (2020c)
	Tráfego	Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Xia <i>et al.</i> (2020), dos Santos <i>et al.</i> (2020), Hu <i>et al.</i> (2020), Peng <i>et al.</i> (2020), Liu; Zhang; Zhang (2017), Hou <i>et al.</i> (2009), Sebastiao; Wagner;Goldsmith (2017), Sheykhi & Moore (2004)
	Efluentes industriais	Ustaoğlu e Islam (2020), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), da Silva Júnior <i>et al.</i> (2020), Barhoumi <i>et al.</i>

		(2019), Wang <i>et al.</i> (2018), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Deposição atmosférica de áreas poluídas	Li <i>et al.</i> (2020), Yuan <i>et al.</i> (2019), Mao <i>et al.</i> (2020), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Efluentes hospitalares	Lafitte <i>et al.</i> (2020)
Sb	Mineração	Zhang <i>et al.</i> (2018), Modabberi; Moore (2004)
	Efluentes domésticos	Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008)
	Efluentes industriais	Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008)
	Deposição atmosférica de áreas poluídas	Mao <i>et al.</i> (2020)
V	Efluentes domésticos	Emmons <i>et al.</i> (2018), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Efluentes industriais	Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Agricultura	Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Deposição atmosférica de áreas poluídas	Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
Zn	Indústrias	Hoang <i>et al.</i> (2020), Niu <i>et al.</i> (2020), Lourião-Cabana <i>et al.</i> (2011), Ji <i>et al.</i> (2019), Li; Chen; Teng (2020), Sun <i>et al.</i> (2019), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Sierra <i>et al.</i> (2014), Tytla e Kostecki (2019), Roig <i>et al.</i> (2011), Sheykhi & Moore (2004), da Silva Júnior <i>et al.</i> (2020), Zibret & Gosar (2017), Yang <i>et al.</i> (2010), Hou <i>et al.</i> (2009), Wang <i>et al.</i> (2020b), Liu; Zhang; Zhang (2017), Custodio <i>et al.</i> (2020)
	Agricultura	Saran <i>et al.</i> (2018), Niu <i>et al.</i> (2020), Zhuang <i>et al.</i> (2019), Ustaoglu e Islam (2020), Mao <i>et al.</i> (2020), Li; Chen; Teng (2020), Yuan <i>et al.</i> (2019), Zhang <i>et al.</i> (2018), Liu; Zhang; Zhang (2017), Amini e Qishlaqi (2020), Xia <i>et al.</i> (2020), Yuan <i>et al.</i> (2019), Amini e Qishlaqi (2020), Sheykhi <i>et al.</i> (2017), Castro; Rendina; Orgeira (2018), Marzola <i>et al.</i> (2019), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
	Mineração	Sun; Hu; Cheng (2020), El Azhari <i>et al.</i> (2017), Sarmiento <i>et al.</i> (2011), Li; Chen; Teng (2020), O'Neill <i>et al.</i> (2015), Appleton <i>et al.</i> (2000), Hadjipanagiotou <i>et al.</i> (2020), Custodio <i>et al.</i> (2020), Wang <i>et al.</i> (2018), Kovács <i>et al.</i> (2012), Munk & Faure (2004), Marzola <i>et al.</i> (2019), Wang <i>et al.</i> (2018), Shakeri <i>et al.</i> (2020), Modabberi; Moore (2004), Chaparro <i>et al.</i> (2020)
	Efluentes domésticos	Lafitte <i>et al.</i> (2020), Amini e Qishlaqi (2020), Sheykhi <i>et al.</i> (2017), dos Santos <i>et al.</i> (2020), Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), da Silva Júnior <i>et al.</i> (2020), Wang <i>et al.</i> (2018), Pratap; Mani; Prasad (2020), Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Vystavna <i>et al.</i> (2012), Sheykhi & Moore (2004),

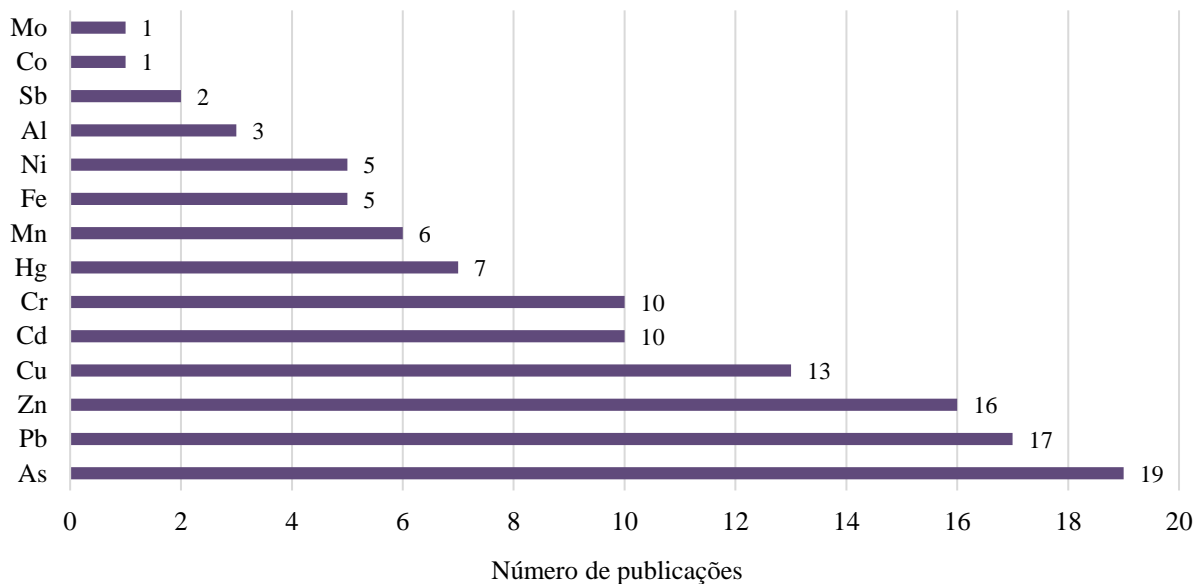
	Rupakheti <i>et al.</i> (2017), Wang <i>et al.</i> (2020c)
Efluentes industriais	Marcussen; Dalsgaard; Holm (2008), da Silva Júnior <i>et al.</i> (2020), Wang <i>et al.</i> (2018), Zhuang <i>et al.</i> (2019), Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Wang <i>et al.</i> (2018), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
Tráfego	Barhoumi <i>et al.</i> (2019), Wang <i>et al.</i> (2020b), dos Santos <i>et al.</i> (2020), Niu <i>et al.</i> (2020), Sebastiao; Wagner; Goldsmith (2017), Munksgaard; Lottermoser (2010)
Deposição atmosférica de áreas poluídas	Yuan <i>et al.</i> (2019), Rupakheti <i>et al.</i> (2017)
Efluentes hospitalares	Mubedi <i>et al.</i> (2013), Lafitte <i>et al.</i> (2020)
Transporte hidroviário	Zhuang <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

2.3.2.1 Mineração

A fonte *mineração* foi a principal fonte da RSL, ocorrendo em 29 publicações (Figura 15), associada principalmente aos elementos As, Pb, Zn e Cu (Figura 17). A mineração é responsável por liberar quantidades significativas de substâncias tóxicas no ambiente, mesmo que a atividade mineradora tenha sido descomissionada. As áreas descomissionadas são deixadas, geralmente, com grandes quantidades de rejeitos em pilhas e em lagoas, que podem ser fonte de EPTs de longo prazo para a área circundante (SUN; HU; CHENG, 2020; SUN; HU; CHENG, 2018; WANG *et al.*, 2019). Os elementos potencialmente tóxicos da mineração podem alcançar os corpos hídricos a partir da drenagem ácida de minas (ADM), do rompimento das barragens de rejeitos e água residuais ou por meio da disseminação de partículas de solo, minerais e poeira por meio do escoamento superficial, erosão e lixiviação (MOSTERT; AYOKO; KOKOT, 2010; SARMIENTO *et al.*, 2011; HATJE *et al.*, 2017; NGOLE-JEME & FANTKE, 2017; RODRÍGUEZ *et al.*, 2009). Entre os resíduos de mineração, os rejeitos são considerados a maior ameaça ao sistema aquático devido ao seu alto teor de EPTs que podem se acumular em quantidades excessivas nos sedimentos (PRUSTY *et al.*, 1994).

A drenagem ácida de minas (DAM) é gerada pela oxidação de minerais de sulfeto e tem potencial em lixiviar os elementos presentes no minério e nas rochas circundantes a área de mineração. A principal fonte de acidez é a oxidação da pirita (FeS₂) em rochas fragmentadas que são expostas pela mineração (ROSE & CRAVOTTA, 1998). Tem diversos efeitos no corpo hídrico, como a mudança nas condições físico-químicas, na acidez, turbidez, composição do sedimento e conteúdo iônico (BLASCO; ARIAS; SÁENZ, 1999).

Figura 17 - EPTs associados à *mineração*

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

A DAM é um problema grave no sudoeste da Península Ibérica, onde se localiza a Faixa Piritosa Ibérica, pois contém reservas originais de sulfetos de cerca de 1700 Mt distribuído entre mais de 50 depósitos maciços de sulfeto. O intemperismo desses minerais em uma mina abandonada libera para as águas e sedimentos elevadas concentrações de EPTs, como Al (80 mg L^{-1}), As ($3764 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), Cd ($116 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), Cr ($14 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), Cu (20 mg L^{-1}), Fe (645 mg L^{-1}) e Zn (72 mg L^{-1}). A poluição é transferida principalmente para os sedimentos, aumentando seu potencial de toxicidade (SARMIENTO *et al.*, 2011). A DAM também é responsável pela contaminação por Cd (2 mg kg^{-1}), Cr ($70,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($1099,3 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($30,6 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($311,1 \text{ mg kg}^{-1}$) nos sedimentos de corpos hídricos ao redor do local de uma mina de cobre abandonada no Chipre (HADJIPANAGIOTOU *et al.*, 2020) e por Cd ($1,46 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Fe ($10175 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Mn ($13412 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Zn ($2612 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em córregos a jusante de locais de mineração de Pb-Zn abandonados na Hungria (KOVÁCS *et al.*, 2012).

O centro mineiro de Zeïda, localizado na região nordeste do Marrocos, é considerado o maior depósito de chumbo no Marrocos e foi operado entre 1972 e 1985. Os lagos de pedreira foram abandonados sem restauração e são preenchidos por milhões de metros cúbicos de água do lençol freático ou pelo transbordamento do rio Moulouya (EL HACHIMI *et al.*, 2007; IAVAZZO *et al.*, 2012). O contato das águas com os rejeitos da mineração acarretou na poluição por As ($206 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Cd ($55 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb ($209 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) das águas dos lagos e do rio

Moulouya, que são destinadas ao consumo doméstico, irrigação e abastecimento de gado na região, além da utilização para consumo sem tratamento prévio em uma aldeia de 5000 habitantes (BOUZEKRI *et al.*, 2020). Nesta mesma área, El Azhari *et al.* (2017) identificaram elevadas concentrações de Pb (317 mg kg^{-1}) e Zn ($117,7 \text{ mg kg}^{-1}$) nos sedimentos do rio Moulouya devido aos rejeitos da mineração e Iavazzo *et al.* (2012) relataram a contaminação do rio Moulouya e seu afluente Mibladen por Al ($11300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), As ($96 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb ($78 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

Sun; Hu; Cheng (2020) estudaram a poluição por EPTs em uma área circundante a uma mina polimetálica abandonada no sul da China. A área em questão é ideal para demonstrar o impacto da mineração, já que não há outras fontes potenciais de contaminação próximas. A mineração intensiva de Pb e Zn ocorreu em diversos locais na mina no período de 2012 a 2014. Os resultados sugerem contaminação por As ($1,18 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Cd ($15,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Cr ($29,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Cu ($0,023 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Ni ($0,0817 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($0,0317 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Zn ($14 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) nas águas das aldeias ao redor do distrito de mineração. Esta contaminação é especialmente preocupante, pois a população local utiliza o solo e a água contaminados para produzir arroz e vegetais.

O aporte de Hg foi verificado no vale do rio San Tirso, situado na região das Astúrias, norte da Espanha, que é cercado de mineradoras e indústrias associadas aos minérios de Hg desde os tempos romanos (GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2018). Na área estudada, houve um acúmulo significativo de As e Hg no sedimento de rios, em concentrações de 392,238 e 4498 mg kg^{-1} , respectivamente, devido ao efeito combinado de abandono de 40 anos da mineração e instalações industriais. Ainda nas Astúrias, Loredó; Ordóñez; Álvarez (2006) também identificaram a contaminação do sedimento por As (28060 mg kg^{-1}) e Hg (4371 mg kg^{-1}) oriundos da mina de Hg abandonada La Soterraña.

A mineração artesanal de ouro pode ser fonte de diversos EPTs para o ambiente aquático, incluindo As, Cd, Cr, Cu, Ni e Pb. Além disso, altera as características hidrodinâmicas dos rios, promove o desmatamento, sedimentação e diminui a população de peixes, dentre outros impactos ambientais (PALACIOS-TORRES; DE LA ROSA; OLIVERO-VERBEL, 2020). Appleton *et al.* (2000) destacaram o impacto da mineração artesanal de ouro em distritos mineiros no Equador, Ponce Enríquez e Portovelo-Zaruma, identificando que a maior parte da carga do contaminante no ambiente aquático foi transportada em associação com a carga suspensa (SPM) dos rios. Os principais contaminantes da água superficial foram As ($360 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Cd ($3,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Cu ($17 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Hg ($2,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Zn ($110 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), apresentando preocupação com o efeito potencial da contaminação nas plantações comerciais de banana e tanques de camarão na área de Ponce Enríquez. O mercúrio na água e sedimento indicam provável perigo para a biota como resultado da metilação e outros processos.

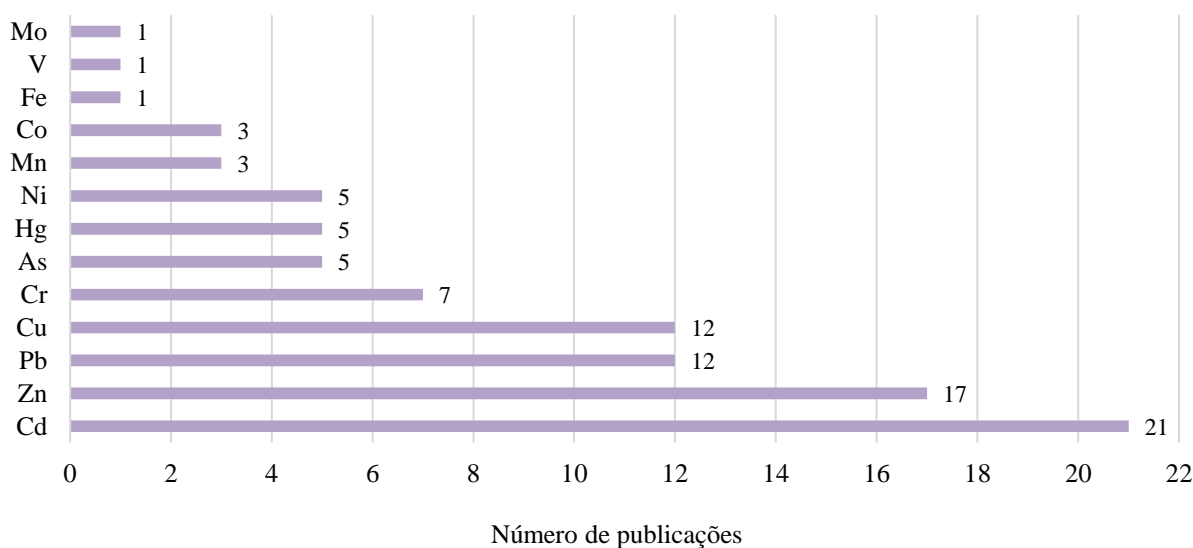
O rio Itapapicuru-Mirim, localizado no estado da Bahia, Brasil, possui um complexo de mineração de ouro, que é responsável por contaminar moderadamente a severamente suas águas com Hg ($0,44 \text{ mg L}^{-1}$), o que é preocupante já que a 60 km a jusante este mesmo rio é utilizado para abastecimento público (SANTOS *et al.*, 2020). Munk & Faure (2004), em um estudo realizado no reservatório Dillon, no Colorado, identificaram a contaminação do sedimento por Cd (13 mg L^{-1}), Cu (195 mg L^{-1}), Mo (83 mg L^{-1}), Pb (299 mg L^{-1}) e Zn (3217 mg L^{-1}), que são adsorvidos principalmente aos hidróxidos de Fe e Al presentes no sedimento oriundos dos rejeitos de minas abandonadas de Zn, Pb, Ag e Au nas bacias de drenagem circundantes. Experimentos de acidificação foram realizados para quantificar a fração de metais liberada do sedimento em função das mudanças de pH. Como resultado, obtiveram que as maiores porcentagens dos elementos são liberadas do sedimento em baixo valor de pH, com exceção de Mo (Molibdênio), que tem a maior porcentagem liberada em valores de pH próximo a neutralidade.

Uma mina abandonada de cromita-amianto é fonte importante de Cr (1148 mg kg^{-1}) e Ni (1120 mg kg^{-1}) para a água de rios, sedimentos e solos agrícolas do distrito de Chaibasa de Jharkhand, na Índia. Cerca de 0,7 milhão de toneladas de resíduos tóxicos de amianto misturando com cromita foram dispostos desde 1983 (KUMAR & MAITI, 2015).

Yi *et al.* (2020) avaliaram a distribuição de EPTs na água e sedimentos de um rio pertencente a Bacia do Lago Poyang, no qual localiza-se uma mina de urânio que opera há quase 60 anos. Utilizando análise de cluster (CA) e análise de componentes principais (PCA), as concentrações de Cr ($0,95 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb ($2,27 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) foram altamente correlacionadas e originadas de fontes antrópicas, especialmente as emissões da mineração de urânio.

2.3.2.2 Agricultura

A fonte *agricultura* foi a segunda fonte antrópica mais recorrente na RSL, aparecendo em 26 publicações (Figura 15). Os principais EPTs de origem agrícola identificados na RSL foram Cd, Zn, Pb e Cu (Figura 18). O desenvolvimento agrícola pode intensificar o escoamento e aumentar a erosão, apresentando risco de contaminação de áreas a jusante e águas superficiais por elementos potencialmente tóxicos naturais dos solos ou incrementados pela utilização de fertilizantes e defensivos agrícolas (PACHECO *et al.*, 2014; ALLOWAY, 1995; BUR *et al.*, 2009). É importante conhecer a concentração de EPTs nos solos e águas impactados pelo manejo agrícola, para desenvolver estratégias de remediação e evitar que outras áreas sejam contaminadas (SARAN *et al.*, 2018).

Figura 18 - EPTs associados à agricultura

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

As Ilhas de Chongming, Xangai, China, tem mais de 120 anos de atividades agrícolas e é uma área relativamente isolada de indústrias intensivas, sendo os sedimentos dos rios dessa região contaminados principalmente por As, Cd, Cu e Zn, em concentrações de 28,16, 0,77, 145,6, 535,1 mg kg⁻¹, respectivamente (MAO *et al.*, 2020).

Saran *et al.* (2018) realizaram um estudo na cidade de Jaboticabal, estado de São Paulo, Brasil, para compreender as concentrações de EPTs no solo e na água de áreas agrícolas. Os resultados indicaram contaminação por Cd (6 µg dm⁻³), Cr (70,5 µg dm⁻³), Cu (655,5 µg dm⁻³), Ni (70,1 µg dm⁻³), Pb (27,66 µg dm⁻³) e Zn (156,6 µg dm⁻³) nos 8 locais de amostragem, excedendo os limites padrão recomendados pela legislação local (CONAMA, 2005).

A qualidade dos sedimentos da zona úmida de Huixian, na cidade de Guilin, na China, foi avaliada por Xiao *et al.* (2019). Dentre os resultados de PCA, as atividades agrícolas, incluindo os fertilizantes e agroquímicos, foram indicadas como fonte de poluição por As (54,253 mg kg⁻¹), Cr (285,750 mg kg⁻¹), Hg (1,808 mg kg⁻¹) Mn (1438 mg kg⁻¹) e Ni (85,875 mg kg⁻¹) para os sedimentos.

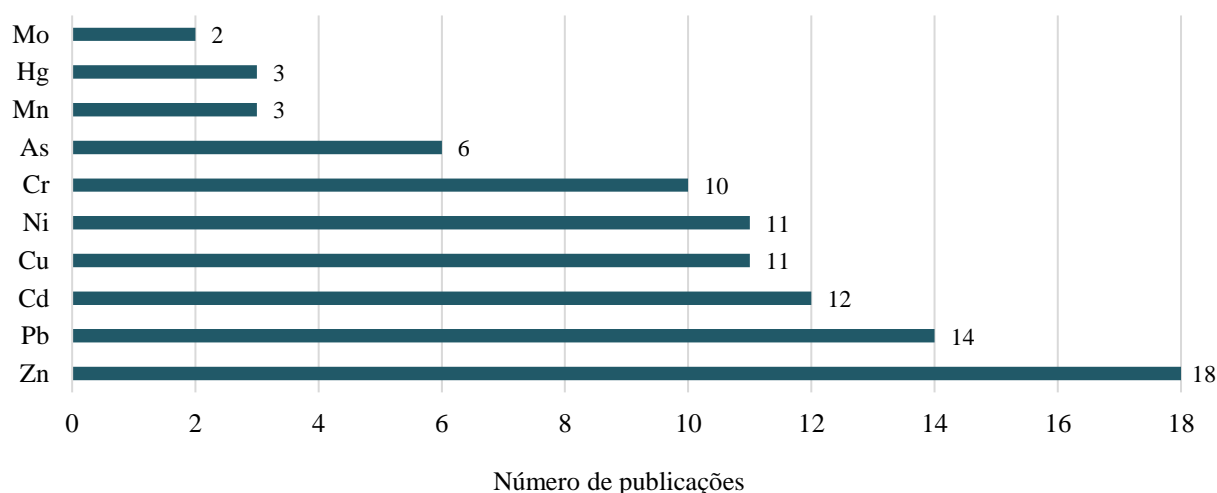
Os fertilizantes e agroquímicos também são fonte de As (15,83 mg kg⁻¹), Cd (1,31 mg kg⁻¹), Cu (128 mg kg⁻¹) e Zn (138 mg kg⁻¹), na cidade de Giresun, nordeste da Turquia, em uma área predominantemente composta por paisagens agrícolas, com destaque para o cultivo de avelã (USTAOĞLU & ISLAM, 2020). Amini e Qishlaqi (2020) avaliaram os sedimentos do lago Zarivar, o segundo maior lago de água doce do Irã, onde ocorre influência antrópica por assentamentos urbanos e rurais, escoamento agrícola de campos adjacentes e com a intensa

atividade turística. Utilizaram análise de fracionamento para discriminar fontes antrópicas e naturais de EPTs, com as suposições de que elementos oriundos de fontes naturais são preferencialmente retidos na fração residual e que os metais de origem antrópica tendem a ser associados à fração lábil (SOLIMAN; YOUNIS; ELKADY, 2019). As estimativas mostraram que as fontes antrópicas do entorno contribuíram para as concentrações de Cu ($185,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($197,52 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($198,72 \text{ mg kg}^{-1}$) para o lago.

2.3.2.3 Indústrias

A fonte *indústrias* ocorreu em 22 publicações da RSL (Figura 15), associada principalmente aos elementos Zn, Pb, Cd, Cu, Ni e Cr (Figura 19). Assim como a contaminação causada por atividades de mineração e agrícolas, a contaminação por EPTs oriundos de indústrias também aumentou significativamente com o rápido desenvolvimento das últimas décadas (SERICANO; WADE; JACKSON, 1995).

Figura 19 - EPTs associados às *indústrias*



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

O rio Deûle é fonte de água potável para a população que vive na região Nord-Pas de Calais, no norte da França. No entanto, ocorre poluição de Cd ($7 \mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($115,6 \mu\text{g L}^{-1}$) e Zn ($112,1 \mu\text{g L}^{-1}$) em uma zona de 3 km nas proximidades de duas fundições (LOURIÑO-CABANA *et al.*, 2011).

As escórias de fundição descartadas em lugares inapropriados também contaminaram os sedimentos de uma região de fundição de Zn na província de Guizhou, na China. Foram encontradas concentrações extremamente altas de Cd (97 mg kg^{-1}), Pb ($21,85 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($30,425 \text{ mg kg}^{-1}$) e a extração sequencial revelou que esses elementos foram adsorvidos na superfície por óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, envolvidos em silicatos de Al ou formados

como minerais de carbonato. A combinação dos isótopos Pb e S provou que a fundição de Zn foi responsável pelo enriquecimento de metais nos sedimentos adjacentes (YANG *et al.*, 2010).

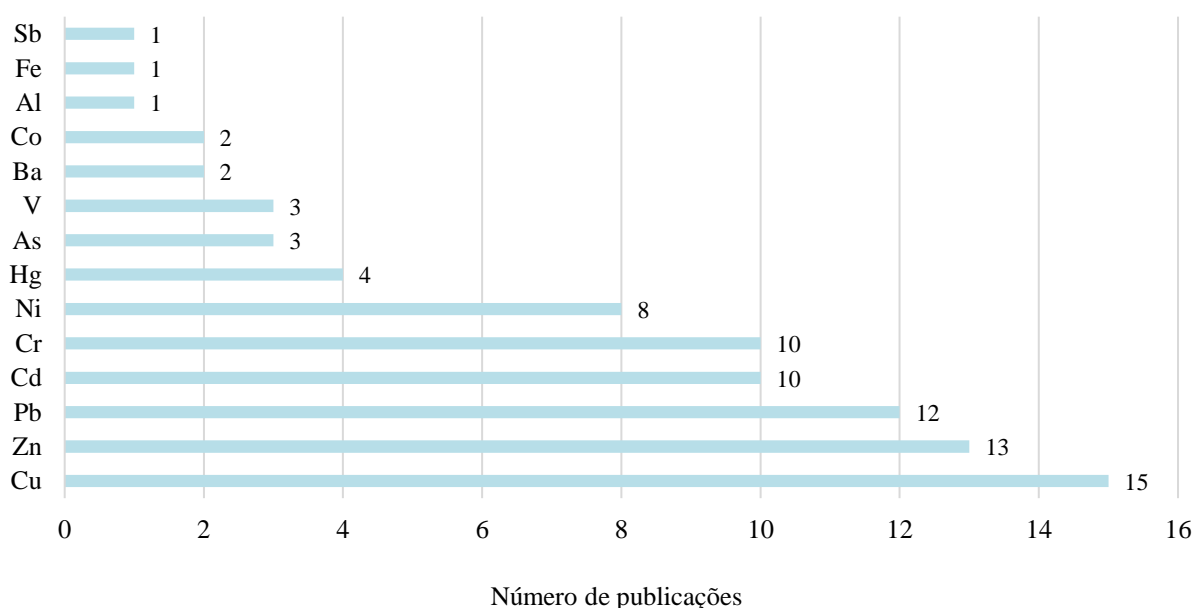
A indústria petroquímica também é fonte de poluição por EPTs, que se acumulam no sedimento via deposição atmosférica, precipitação e pela descarga de águas residuais (BAI *et al.*, 2012). Os sedimentos do rio Songhua, na cidade de Jilin, foram analisados por Sun *et al.* (2019), que identificaram contaminação de Cr, Cu, Ni e Zn por indústrias petroquímicas, nas concentrações de 55, 90, 31 e 160 mg kg⁻¹, respectivamente.

Roig *et al.* (2011) avaliaram as concentrações de metal lábil a partir da difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT), a fim de obter a concentração de metal biodisponível dos compartimentos de águas superficiais na Catalunha, na Espanha, em rios sujeitos à influência antrópica. As concentrações mais altas de EPTs foram encontradas nas águas da região metropolitana de Barcelona. As e Hg não foram adsorvidos pelos dispositivos DGT. Entre os cátions, o Pb é o mais adsorvível e se correlaciona melhor com os valores de água filtrável, juntamente com Ni, Mn, Pb e Zn. O Cd foi detectado em todas as amostras mostrando elevada adsorção por DGT. A adsorção do metal em dispositivos DGT foi comparado com o conteúdo de metal na água filtrada e apresentou resultados semelhantes para Mn, Ni e Zn. Os valores de As, Mn e Zn estavam próximas dos valores limite da USEPA (2005) para água doce. O Pb foi o único elemento que excedeu o limite na maioria dos casos. As concentrações, em mg kg⁻¹, de As (13,7), Cr (76,76), Hg (0,45), Mn (516), Ni (45,63), Pb (61,98) e Zn (556,29) nos sedimentos de alguns rios estavam muito acima dos padrões de avaliação de sedimentos de água doce da USEPA (2006), principalmente nas áreas industrializadas. O Lago Tai é o terceiro maior lago de água doce da China, abastecendo cerca de 40 milhões de habitantes e desempenhando papel importante na agricultura, aquicultura, turismo, recreação e transporte (CHEN *et al.*, 2019). Li, Chen e Teng (2020) avaliaram as fontes de poluição de EPTs nos sedimentos do Lago e Tai e do rio Nanxi, seu afluente, a partir da Fatoração de Matriz Positiva (FMP). Os resultados indicaram poluição por Cd (7,23 mg kg⁻¹) oriundo de processos industriais, principalmente a galvanoplastia, fábricas de papel e fábricas de baterias de níquel-cádmio; poluição por As (37,86 mg kg⁻¹) a partir de produtos químicos e tingimento e; poluição por Cr (210 mg kg⁻¹), Cu (150 mg kg⁻¹), Ni (123 mg kg⁻¹) e Zn (418 mg kg⁻¹) atribuídos à galvanoplastia, que é uma das indústrias mais importantes da área (LI; CHEN; TENG, 2020; NIU *et al.*, 2020).

2.3.2.4 Efluentes domésticos, industriais e hospitalares

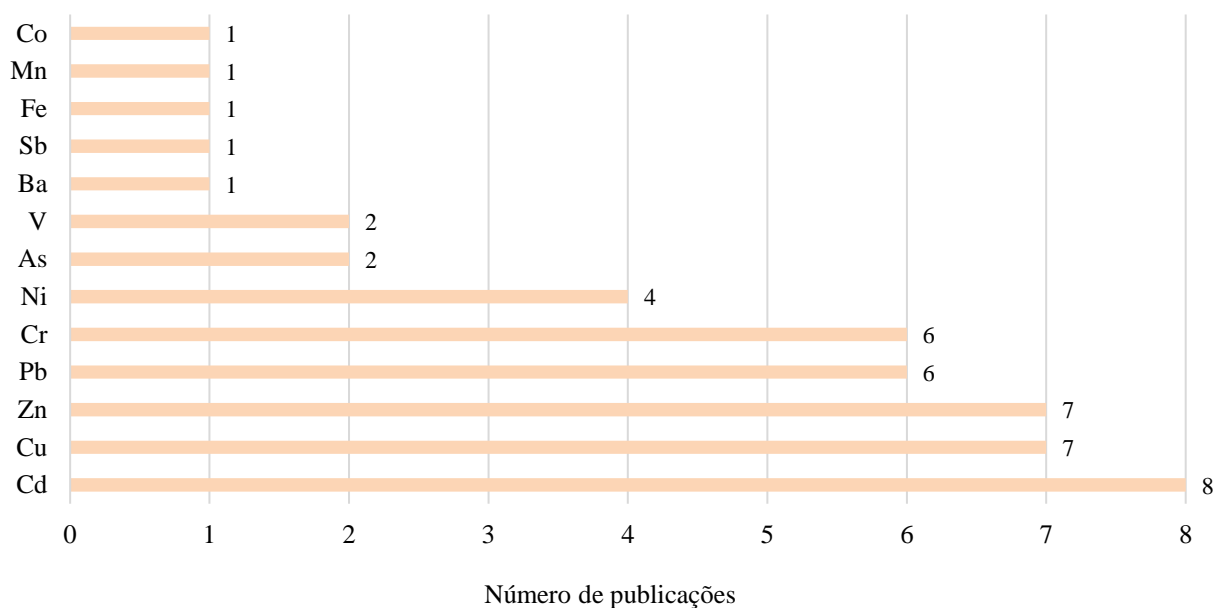
Ainda como efeito do rápido desenvolvimento das últimas décadas e consequentemente da crescente urbanização, muitas cidades carecem de serviços básicos e infraestrutura adequada, que pode levar à poluição de águas superficiais por efluentes domésticos, industriais e hospitalares não tratados (DOS SANTOS *et al.*, 2020; LAFITTE *et al.*, 2020). Estes efluentes, quando não tratados previamente, podem representar uma fonte importante de elementos tóxicos no ambiente aquático (MUDEBI *et al.*, 2013). Neste sentido, a fonte *efluentes domésticos* foi uma das fontes mais importantes na RSL, ocorrendo em 19 publicações (Figura 15), sendo associada principalmente a Cu, Zn, Pb e Cd (Figura 20). A fonte *efluentes industriais* ocorreu em 10 publicações da RSL (Figura 15), associada principalmente aos elementos Cd, Cr, Zn e Pb (Figura 21). Ainda com relação aos efluentes de áreas urbanas, a fonte *efluentes hospitalares* ocorreu em 2 publicações (Figura 15), associada principalmente aos elementos Cu, Hg e Zn (Figura 22).

Figura 20 - EPTs associados aos *efluentes domésticos*

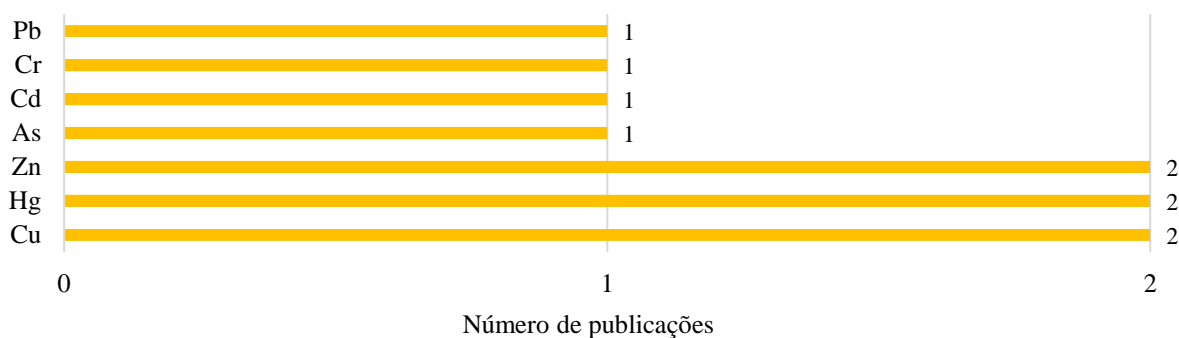


Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Na Baía de Laucala, em Fiji, ocorre o despejo de águas residuais da Estação de Tratamento de Kinoya (KWWTP), uma estação que atende uma população de 155.000 pessoas. A análise de sedimentos coletados em 20 pontos amostrais da Baía, indicaram que as descargas residuais são fontes pontuais de contaminação por Cd (6 mg kg⁻¹), Cr (49,1 mg kg⁻¹), Cu (170 mg kg⁻¹), Fe (68,492 mg kg⁻¹), Pb (80 mg kg⁻¹) e Zn (157 mg kg⁻¹) (PRATAP; MANI; PRASAD, 2020).

Figura 21 - EPTs associados aos *efluentes industriais*

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Figura 22 - EPTs associados aos *efluentes hospitalares*

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

O Lago Baiyangdian é a maior área úmida de água doce na planície do norte da China e é contaminado por Cd, Pb e Zn oriundos de fontes industriais (JI *et al.*, 2019, ZHANG *et al.*, 2018). Em outro estudo realizado no mesmo lago, Wang *et al.* (2020c) identificaram Cd como poluente prioritário advindo de efluentes domésticos, sendo abundante na fração residual e também na fração não residual, tendo potencial de se difundir do sedimento para a água adjacente. Além disso, as concentrações máximas de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram de 14,10, 79,2, 42,46, 44, 28,56, 118,95 mg kg⁻¹, respectivamente.

As bacias dos rios Lopan e Udy, na cidade de Kharkiv, Ucrânia, apresentam uso do solo rural na parte superior e aglomeração urbana nas partes médias e baixas. Estes rios são utilizados para abastecimento de água e descarga de águas residuais de duas estações de tratamento que tratam efluentes industriais e domésticos. A descarga de águas residuais é

responsável pelo acúmulo de EPTs nos sedimentos do rio Udy. As concentrações de Cd (6,45 mg kg⁻¹), Cr (219 mg kg⁻¹), Cu (97,9 mg kg⁻¹), Ni (53 mg kg⁻¹), Pb (54,4 mg kg⁻¹) e Zn (91,7 mg kg⁻¹) na água foram maiores na área urbana do que na área rural, com picos nos pontos localizados a jusante das descargas residuais (VYSTAVNA *et al.*, 2012).

O rio Subaé, localizado no estado da Bahia, Brasil, está inserido em uma bacia com uma diversidade de habitats de alta importância, como pântanos e manguezais, que se tornam vulneráveis devido a descargas de efluentes industriais e domésticos. Os sedimentos apresentaram maiores concentrações de Pb e Zn parte superior do rio, próxima a uma antiga fábrica de processamento de chumbo. A análise de componentes principais mostrou que as amostras possuem uma tendência de se agrupar de acordo com a ligação entre um elemento e um sulfeto, um elemento e a fração silte-argila e até mesmo entre elementos. PCA explicou 88,3% da variância dos dados, mostrando que o conteúdo da maioria dos elementos é controlado por óxidos, hidróxidos e tamanho da partícula. As concentrações elevadas de Pb (31,34 mg kg⁻¹) e Zn (54,24 mg kg⁻¹) são oriundas de processos de lixiviação na área da antiga fábrica de processamento de chumbo; e os elementos citados também são oriundos de efluentes industriais e domésticos ao longo do curso do rio (DA SILVA JÚNIOR *et al.*, 2020).

No Rio Norte, utilizado para abastecimento de água da Província de Guangdong, China, ocorreu, durante muito tempo, descarga de efluentes industriais de uma fundição de Zn-Pb (LIU *et al.*, 2016), aumentando gravemente as concentrações de Cd nos sedimentos (107-441 mg kg⁻¹) e cerca de 50 a 75% do Cd foi retido a fração solúvel em ácido fraco (WANG *et al.*, 2020a). Na China, a intensa industrialização leva à poluição dos corpos hídricos por EPTs, principalmente devido a descargas de efluentes de indústrias de metal e eletrônicas. Neste contexto, o rio Dongbao é considerado um dos rios mais poluídos da China, principalmente por Cr, Cu e Ni, em concentrações respectivas de 1086, 2937 e 412 mg kg⁻¹, por estar localizado em uma área que abrange mais de 7000 fábricas que, em sua maioria, descartam efluentes sem nenhum tratamento (WU *et al.*, 2016).

O rio Houjing, localizado na cidade de Kaohsiung, ao sul de Taiwan, recebe esgoto tratado de diversas indústrias, inclusive indústrias de metais, de várias zonas industriais da cidade. Foram coletadas amostras de água e sedimento em 5 pontos amostrais durante o período 2015-2019: o ponto L1 é uma área próxima ao ponto de descarga de indústrias petroquímicas e de galvanoplastia; o ponto L2 tem indústrias petroquímicas e metalúrgicas; os pontos L3 e L4 estavam próximos a pontos de descarga de indústrias de processamento de superfície de metal e de embalagem de semicondutores e; o último ponto, L5, localizou-se a jusante dos três parques industriais (HOANG *et al.*, 2020). Os EPTs Cr (0,0278 mg L⁻¹), Cu

(0,2487 mg L⁻¹), Ni (0,0518 mg L⁻¹), Pb (0,1585 mg L⁻¹) e Zn (0,0512 mg L⁻¹) foram os elementos dominantes nas amostras de água e sedimentos do rio e a maioria deles apresentou maiores concentrações nos pontos L3 e L4. Análises mostraram que o processo de atenuação natural não era adequado para remediar os sedimentos, deixando evidente a necessidade de elaborar estratégias e tecnologias para o tratamento do rio.

O rio Matanza-Riachuelo, Argentina, é um dos rios mais poluídos da América Latina, devido ao escoamento de áreas urbanas e agrícolas, despejo de efluentes domésticos e industriais (RENDINA, 2015). De acordo com o Igeo, o sedimento do rio é fortemente contaminado em pontos localizados nas áreas urbanas e industriais. Além disso, a forte contaminação por Cr (54,9 mg kg⁻¹ dw – *dry weight*, peso seco), Cu (32,9 mg kg⁻¹ dw), Ni (26,1 mg kg⁻¹ dw), Pb (24,9 mg kg⁻¹ dw) e Zn (72 mg kg⁻¹ dw) está associada aos resíduos industriais, principalmente devido às indústrias metalúrgicas e de curtume (CASTRO; RENDINA; ORGEIRA, 2018).

Em Kinshasa, capital e maior cidade da República Democrática do Congo, não existe estação de tratamento de esgoto, portanto efluentes de esgoto urbano e hospitalares são descartados na rede de drenagem sem tratamento prévio. Neste sentido, Lafitte *et al.* (2020) selecionaram dois rios urbanos que recebem efluentes hospitalares e são afetados por diversas fontes pontuais de resíduos domésticos para análise de EPTs em amostras de sedimentos. O Fator de Enriquecimento (EF) foi utilizado para distinguir entre fontes naturais e antrópicas de poluição, mostrando que houve um enriquecimento severo a extremamente severo de Cd, Cu, Hg, Pb e Zn devido às atividades antrópicas e Cr, Co e Ni apresentaram enriquecimento moderado à severo devido às atividades antrópicas. O estudo destaca o alto nível de poluição devido ao Pb (324,24 mg kg⁻¹) e Zn (1055,92 mg kg⁻¹) e em menor concentração Cd (3,56 mg kg⁻¹), Cu (203,46 mg kg⁻¹) e Hg (2,96 mg kg⁻¹), considerando também que o evento de chuva tem um grande efeito na distribuição de EPTs nos rios, a partir da mobilização de partículas contendo o respectivo elemento.

Mubedi *et al.* (2013) avaliaram a qualidade de sedimentos de sistemas de drenagem que recebem efluentes sem tratamento prévio de 5 hospitais na Índia e um hospital na República Democrática do Congo, identificando altas concentrações de As, Cr, Cu, Hg e Zn nos sedimentos, nas concentrações respectivas de 1,81, 148,82, 71,57, 14,81 e 1652,22 mg kg⁻¹.

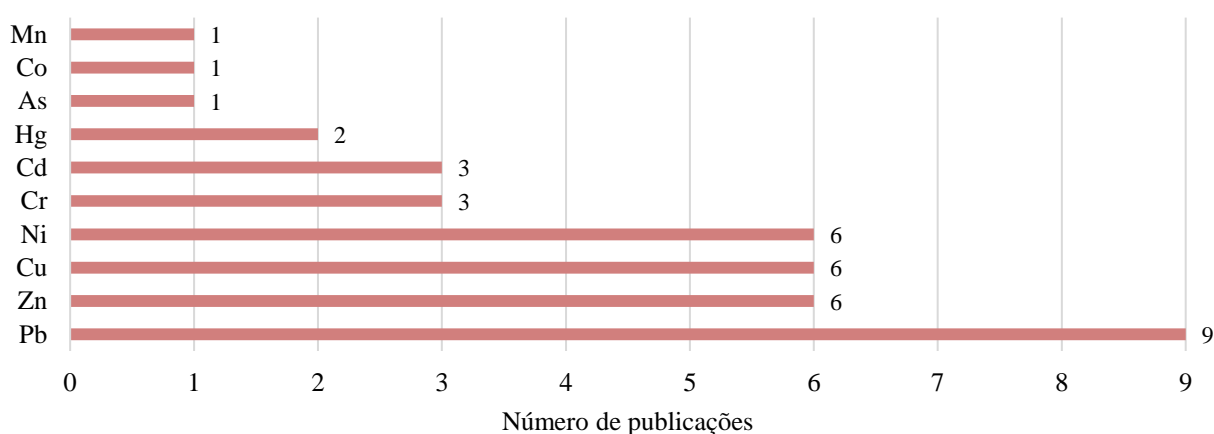
2.3.2.5 Tráfego e deposição atmosférica de áreas poluídas

A fonte *tráfego* ocorreu em 13 publicações da RSL (Figura 15), associada principalmente ao Pb, Zn, Cu e Ni (Figura 23). A fonte *deposição atmosférica de áreas*

poluídas foi relatada em 4 publicações da RSL (Figura 15), relacionada majoritariamente aos elementos Pb, Cd, Cu, Zn (Figura 24).

Os EPTs derivados do tráfego podem ser provenientes dos componentes físicos dos automóveis, de óleos e lubrificantes, da deposição atmosférica e da infraestrutura urbana e podem ser transportados durante eventos hidrológicos para os sistemas fluviais adjacentes (DAVIS; SHOKOUHIAN; NI, 2001; JONSSON; LINDSTROM; BERGBACK, 2002; NIU *et al.*, 2020; SEBASTIAO; WAGNER; GOLDSMITH, 2017; MUNKSGAARD & LOTTERMOSER, 2010; HOU *et al.*, 2009; XIA *et al.*, 2020).

Figura 23 - EPTs associados ao tráfego



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Figura 24 - EPTs associados à deposição atmosférica de áreas poluídas



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

A meta-análise de estudos realizados no período 2000-2018 por Niu *et al.* (2020) evidenciou que as concentrações de Ni ($79,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($223,1 \text{ mg kg}^{-1}$) nos sedimentos do Lago Taihu, China, tiveram como fonte os lubrificantes automotivos e a decomposição de

componentes metálicos e as concentrações de Cd ($1,97 \text{ mg kg}^{-1}$) e Cu ($97,5 \text{ mg kg}^{-1}$) eram oriundas do desgaste de pneus.

A baía de Jiaozhou, China, é utilizada para o cultivo de moluscos e nela ocorre acúmulo de Pb ($0,13 \text{ mg kg}^{-1}$) devido a poluição do tráfego nos arredores e Hg ($27,68 \text{ mg kg}^{-1}$) pela deposição atmosférica da combustão do carvão (LIU; ZHANG; ZHANG, 2017). Concentrações elevadas de Cd ($0,59 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), Cu ($43,63 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) e Pb ($36,17 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) no rio Koshi, localizado nas montanhas do Himalaia, teve como contribuição a deposição atmosférica de áreas poluídas (LI *et al.*, 2020). A deposição atmosférica de áreas poluídas também contribui para altas concentrações de Cd ($0,73 \text{ mg kg}^{-1}$), Hg ($0,150 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($44,04 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($129,97 \text{ mg kg}^{-1}$) no rio Jinsha, que flui pelas províncias de Qinghai, Sichuan e Yunnan, na China (YUAN *et al.*, 2019).

Os EPTs dos sedimentos do Lago Wanshan, na China, foram analisados pela Fatoração de Matriz Positiva (PMF), dentre outras análises como Ponderação de Distância Inversa (IDW), Mapa Auto Organizável (SOM). Os resultados revelaram que as concentrações de Cu, Cr, Ni e Zn foram associadas à erosão do freio de automóveis, escoamento de superfícies pavimentadas, desgaste do veículo e outras atividades associadas ao tráfego (WANG *et al.*, 2020b).

O riacho Dilúvio, que flui de uma área densamente povoada da metrópole Porto Alegre, sul do Brasil, recebe volumes consideráveis de esgoto não tratado diariamente (BASSO; MOREIRA; PIZZATO, 2011). Dos Santos *et al.* (2020) avaliaram os EPTs dos sedimentos do riacho Dilúvio, identificando o acúmulo de elementos desde a nascente até a foz. O fluxo estudado flui em áreas com fontes potenciais, como comércios, indústrias, hospitais, áreas de tráfego e disposição de lixo em alguns pontos. Como resultado do acúmulo da poluição urbana, a foz do Dilúvio é a parte mais contaminada do riacho. O zinco foi o elemento que apresentou o maior aumento na concentração ao longo do riacho, sendo também um dos principais poluentes do Lago Guaíba, próximo à foz do córrego. Concentrações elevadas de Cu ($22,8 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), Pb ($11,3 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) e Zn ($58,8 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) foram associadas às emissões e desgaste de veículos a partir da deposição atmosférica, além de contribuições do lançamento de efluentes.

No rio Somesu Mic, noroeste da Romênia, vêm ocorrendo contaminações antrópicas nos últimos anos, principalmente devido a crescente urbanização e industrialização da bacia. Os elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, em concentrações de 0,4, 43,15, 65,6, 47,7, 131,4, 236,8 $\text{mg kg}^{-1} \text{ dw}$ (*dry weight* – peso seco) em amostras de sedimento, respectivamente, foram associados ao tráfego intenso na bacia, além das contribuições advindas de efluentes despejados no rio (BARHOUMI *et al.*, 2019).

2.3.2.6 Transporte hidroviário

A fonte *transporte hidroviário* ocorreu em apenas uma publicação da RSL (Figura 15), sendo fonte de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn para os corpos hídricos. Zhuang *et al.* (2019) avaliaram o impacto de um projeto de transferência de água na China, pela análise do sedimento de um reservatório utilizando a Fatoração de Matriz Positiva (PMF). A análise PMF revelou que o transporte hidroviário foi a principal fonte de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn para o reservatório.

2.4 Conclusão da Revisão Sistemática de Literatura

Os resultados da Revisão Sistemática de Literatura indicaram que a *mineração* é a principal atividade antrópica que disponibiliza EPTs para o ambiente aquático, relatada em 36,7% das publicações, associada principalmente aos elementos As, Pb, Zn e Cu. A *agricultura* foi a segunda atividade antrópica mais recorrente, relatada em 32,9% das publicações, associada principalmente aos elementos Cd, Zn, Pb e Cu. As *indústrias* foram identificadas em 27,8% das publicações e os *efluentes domésticos* em 24%, sendo relacionadas majoritariamente aos elementos Zn, Pb, Cd e Cu. O *intemperismo de rochas* foi a fonte natural mais importante identificada na RSL, relatado em 17,7% das publicações, disponibilizando principalmente Ni, Cr, Zn e Pb para o ambiente aquático. O *tráfego* também foi uma fonte muito importante na RSL, relatado em 16,4% publicações, sendo caracterizado como fonte de Pb, Zn, Cu e Ni, principalmente. Outras fontes relatadas foram os *efluentes industriais* (12,6% das publicações), *origem geogênica* (8,86% publicações), *origem litogênica* (7,59% das publicações), *composição do solo* (5,06% das publicações) e *deposição atmosférica de áreas poluídas* (5,06% das publicações). A fonte *efluentes hospitalares* ocorreu em 2,53% das publicações, associada principalmente a Cd, Hg e Zn; e as fontes *áreas geotermiais*, *depósitos minerais inexplorados* e *transporte hidroviário* ocorreram em apenas 1,26% das publicações da Revisão Sistemática de Literatura (Figura 25). No total, foram identificadas 15 fontes de EPTs para o ambiente aquático, sendo 9 fontes antrópicas e 6 fontes naturais. Os principais EPTs de origem antrópica foram Zn, Pb, Cu e Cd e os principais de origem natural foram Ni, Cr, As e Zn.

A identificação de potenciais fontes de elementos potencialmente tóxicos é uma ferramenta capaz de auxiliar na solução de problemas relacionados à qualidade da água. A partir dessas informações, o poder público e os órgãos competentes podem elaborar estratégias e políticas públicas direcionadas às principais fontes a fim de prevenir e remediar a poluição de ambientes aquáticos por elementos potencialmente tóxicos.

Na Figura 25 é apresentado o resumo gráfico da Revisão Sistemática de Literatura.

Figura 25 - Resumo gráfico da Revisão Sistemática de Literatura



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA (Brasil). Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2017: relatório pleno. Brasília: ANA, 2017, 177p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA (Brasil). Manual de Usos Consultivos da Água no Brasil. Brasília: ANA, 2019, 75p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA – ANA (Brasil). Água no mundo. Brasília: ANA, 2018. Disponível em: [<https://www.ana.gov.br/textos-das-paginas-do-portal/agua-no-mundo/agua-no-mundo>]. Acesso em 2020.

AHMAD, K. *et al.* Occurrence, source identification and potential risk evaluation of heavy metals in sediments of the Hunza River and its tributaries, Gilgit-Baltistan. *Environmental Technology & Innovation* v. 18, 100700, 2020.

ALLOWAY, B.J. *Heavy Metals in Soils*. 3. ed. London: Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, 1995, 368p.

AMINI, A.; QISHLAQI, A. Spatial distribution, fractionation and ecological risk assessment of potentially toxic metals in bottom sediments of the Zarivar freshwater Lake (Northwestern Iran). *Limnologica* v. 84, 125814, 2020.

APPLETON, J.D. *et al.* Fluvial contamination associated with artisanal gold Mining in the ponce enriquez, portovelo-zaruma and Nambija areas, Ecuador. *Water, Air and Soil Pollution* v. 131, p. 19-39, 2000.

BABAYAN, G.H.; SAKOYAN, G.A.; SAHAKYAN, G.A. Assessing the quality of water from surface sources of drinking water supply to towns of south armênia. *Electronic Journal of Natural Sciences* v.28, p.3-9, 2017.

BAI, J.H. *et al.* Arsenic and heavy metal pollution in wetland soils from tidal freshwater and salt marshes before and after the flowsediment regulation regime in the Yellow River Delta, China. *Journal of Hydrology* v. 11, p. 244-253, 2012.

BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p., ISBN 978-85-7780-851-9.

BARHOUMI, B. *et al.* Occurrence, distribution and ecological risk of trace metals and organic pollutants in surface sediments from a Southeastern European River (Someșu Mic River, Romania). *Science of the Total Environment* v. 660, p. 660-676, 2019.

BASSO, L.; MOREIRA, L.; PIZZATO, F. A influência da precipitação na concentração e carga de sólidos em cursos d'água urbanos: o caso do arroio Dilúvio. Porto Alegre-RS, Geosul, v. 26, n. 52, p. 145–163, 2011.

BLASCO, J.; ARIAS, A.M.; SÁENZ, V. Heavy metals in organisms of the river Guadalquivir estuary: possible incidence of the Aznalcóllar disaster. *Science of the Total Environment* v. 242, p. 49–59, 1999.

BOUZEKRI, S. *et al.* Assessment of trace metals contamination in sediment and surface water of quarry lakes from the abandoned Pb mine Zaida, High Moulouya-Morocco. *Environment, Development and Sustainability* v. 22, p. 7013-7031, 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Brasília, 2005.

BUR, T. *et al.* Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Applied Geochemistry* v. 24, p. 1324-1338, 2009.

CASTRO, L.N.; RENDINA, A.E.; ORGEIRA, M.J. Assessment of toxic metal contamination using a regional lithogenic geochemical background, Pampean area river basin, Argentina. *Science of the Total Environment* v. 627, p. 125-133, 2018.

CENGIZ, M.F. *et al.* Evaluation of heavy metal risk potential in Bogacayi River water (Antalya, Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment* v. 189, p. 248-260, 2017.

CHEN, H. *et al.* Geographical variations of cadmium and arsenic concentrations and arsenic speciation in Chinese rice. *Environmental Pollution* v. 238, p. 482–490, 2018.

CHEN, H.Y. *et al.* Prevalence, source and risk of antibiotic resistance genes in the sediments of Lake tai (China) deciphered by metagenomic assembly: a comparison with other global lakes. *Environment International* v. 127, p. 267-275, 2019.

CHEN, P.; MIAH, M.R.; ASCHNER, M. Metals and neurodegeneration. *F1000Research* v. 5, 2016, 366p.

CUSTODIO, M. *et al.* Potentially toxic metals and metalloids in surface water intended for human consumption and other uses in the Mantaro River watershed, Peru. *Soil and Water Research* v. 15, p. 237–245, 2020.

DA SILVA JÚNIOR, J.B. *et al.* Combining geochemical and chemometric tools to assess the environmental impact of potentially toxic elements in surface sediment samples from an urban river. *Marine Pollution Bulletin* v. 155, 111146, 2020.

DAVIS, A.P.; SHOKOUHIAN, M.; NI, S. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* v. 4, p. 997-1009, 2001.

DEAVER, E.; RODGERS, J.H. Measuring bioavailable copper using anodic stripping voltammetry. *Environmental Toxicology and Chemistry* v. 15, n. 11, p. 1925-1930, 1996.

DE MIGUEL, E. *et al.* Geochemical fingerprints and controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain). *Science of the Total Environment* v. 340, p. 137–148, 2005.

DOS SANTOS, V.M. *et al.* The Urban Pressure Over the Sediment Contamination in a Southern Brazil Metropolis: the Case of Diluvio Stream. *Water, Air and Soil Pollution* v. 231, 156, 2020.

EL AZHARI, A. *et al.* Pollution and ecological risk assessment of heavy metals in the soil-plant system and the sediment-water column around a former Pb/Zn-mining area in NE Morocco. *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 144, p. 464-474, 2017.

EL HACHIMI, M. *et al.* Pb et As dans des eaux alcalines minières: contamination, comportement et risques (mine abandonnée de Zeïda, Maroc). *Revue Des Sciences De L'Eau* v. 20, p. 1–13, 2007.

EMMONS, A.M. *et al.* Enrichments of Metals, Including Methylmercury, in Sewage Spills in South Carolina, USA. *Journal of Environmental Quality* v. 47, p. 1258-1266, 2018.

EZEMONYE, L.I. *et al.* Potential health risk consequences of heavy metal concentrations in surface water, shrimp (*Macrobrachium macrobrachion*) and fish (*Brycinus longipinnis*) from Benin River, Nigeria. *Toxicology Reports* v. 6, p. 1-9, 2019.

FROTA, E.B.; VASCONCELOS, N.M.S. *Química Ambiental*. 2. Ed. Fortaleza: UECE, 2019. 214p.

GALL, J.E.; BOYD, R.S.; RAJAKARUNA, N. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental Monitoring and Assessment* v. 18, 201, 2015.

GALVÃO, M.C.B.; RICARTE, I.L.M. Revisão Sistemática da Literatura: Conceituação, produção e publicação. *Logeion: Filosofia da Informação* v. 6, p. 57-73, 2019.

GALVÃO, R.C.F. *et al.* Variação sazonal de elementos-traços associados aos sólidos em suspensão no alto rio Madeira, Amazônia ocidental. *Geochimica Brasiliensis* v. 23, p. 67-78, 2009.

GAO, L. *et al.* Mobilization mechanisms and toxicity risk of sediment trace metals (Cu, Zn, Ni, and Pb) based on diffusive gradients in thin films: A case study in the Xizhi River basin, South China. *Journal of Hazardous Materials* v. 410, 124590, 2021.

GOMES, M.A.F. Água: sem ela seremos o planeta Marte de amanhã. 2011. Disponível em: [http://www.redepeavirus.com.br/redes/form/post?pub_id=86583]. Acesso em 2020.

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, B. *et al.* Long-term ongoing impact of arsenic contamination on the environmental compartments of a former mining-metallurgy area. *Science of the Total Environment* v. 610-611, p. 820-830, 2018.

GREEN, A.J.; PLANCHART, A. The neurological toxicity of heavy metals: a fish perspective. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology* v. 208, p. 12–19, 2018.

HADJIPANAGIOTOU, C. *et al.* Contamination of stream waters, sediments, and agricultural soil in the surroundings of an abandoned copper mine by potentially toxic elements and associated environmental and potential human health-derived risks: a case study from Agropkipia, Cyprus. *Environmental Science and Pollution Research* v. 27, p. 41279-41298, 2020.

HARGUINTEGUY, C.A. *et al.* The macrophytes *Potamogeton pusillus* L. and *Myriophyllum aquaticum* (Vell.) Verdc. as potential bioindicators of a river contaminated by heavy metals. *Microchemical Journal* v. 124, p. 228-234, 2016.

HARMANESCU, M. *et al.* Heavy metal health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area; a case study: Banat County, Romania. *Chemistry Central Journal* v.5, n. 64, 10 p., 2011.

HASSAN, M. *et al.* Status of heavy metals in water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. *American Journal of Environmental Sciences* v. 11, p. 427–439, 2015.

HATJE, V. *et al.* The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific Reports* v. 7, 10706, 2017.

HOANG, H.G. *et al.* Heavy metal contamination trends in surface water and sediments of a river in a highly-industrialized region. *Environmental Technology & Innovation* v. 20, 101043, 2020.

HOGAN, D.J.; MARANDOLA JR., E.; OJIMA, R. *População e ambiente: desafios à sustentabilidade*. São Paulo: Blucher v.1, 105 p., 2010.

HOU, A. *et al.* Toxic Elements in Aquatic Sediments: Distinguishing Natural Variability from Anthropogenic Effects. *Water, Air and Soil Pollution* v. 203, p. 179-191, 2009.

HOU, S. *et al.* Pollution characteristics, sources, and health risk assessment of human exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust across China between 2009 and 2018. *Environment International* v. 128, p. 430-437, 2019.

HU, J. *et al.* Influence of different land use types on hydrochemistry and heavy metals in surface water in the lakeshore zone of the Caohai wetland, China. *Environmental Pollution* v. 267, 115454, 2020.

HUANG, K. *et al.* Human-Induced Enrichment of Potentially Toxic Elements in a Sediment Core of Lake Balkhash, the Largest Lake in Central Asia. *Sustainability* v. 12, 4717, 2020b.

HUANG, L. *et al.* Heavy Metals Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment in Huixian Wetland, South China. *Water* v. 12, 431, 2020a.

I(A)VAZZO, P. *et al.* Impact of Past Mining Activity on the Quality of Water and Soil in the High Moulouya Valley (Morocco). *Water, Air and Soil Pollution* v. 223, p. 573–589, 2012.

IKEM, A.; EGIEBOR, N.O.; NYAVOR, K. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, Southeastern USA. *Water, Air, and Soil Pollution* v.149, p. 51-75, 2003.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. Periodic Table of Elements. Disponível em: [<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>]. Acesso em 2022.

ISLAM, M.S. *et al.* Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. *Chemosphere* v. 202, p. 25-32, 2018.

JACUNDINO, J.S. *et al.* Interactions Between humin and potentially toxic metals: Prospect for its utilization as an environmental repair agent. *Journal of Environmental Chemical and Engineering* v. 3, p. 708-715, 2015.

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

JI, Z. *et al.* Distribution, ecological risk and source identification of heavy metals in sediments from the Baiyangdian Lake, Northern China. *Chemosphere* v. 237, 124425, 2019.

JONSSON, A.; LINDSTROM, M.; BERGBACK, B. Phasing out cadmium and lead emissions and sediment loads in an urban area. *Science of the Total Environment* v. 292, p. 91-100, 2002.

KOVÁCS, E. *et al.* Geochemical study of surface water and sediment at the abandoned Pb-Zn mining site at Gyongyosoroszi, Hungary. *Fresenius Environmental Bulletin* v. 21, p. 1212-1218, 2012.

KUMAR, A.; MAITI, S.K. Assessment of potentially toxic heavy metal contamination in agricultural fields, sediment, and water from an abandoned chromite-asbestos mine waste of Roro hill, Chaibasa, India. *Environmental Earth Sciences* v. 74, p. 2617-2633, 2015.

LAFITTE, A. *et al.* Impact of anthropogenic activities on the occurrence and distribution of toxic metals, extending-spectra β -lactamases and carbapenem resistance in sub-Saharan African urban rivers. *Science of the Total Environment* v. 727, 138129, 2020.

LENART-BOROŃ, A.; BOROŃ, P. The effect of industrial heavy metal pollution on microbial abundance and diversity in soils—a review. *In: HERNANDEZ-SORIANO, M.C. (Ed.). Environmental Risk Assessment of Soil Contamination. IntechOpen. p.759-783, 2014.*

LI, M. *et al.* Heavy metals in surface sediments in the trans-Himalayan Koshi River catchment: Distribution, source identification and pollution assessment. *Chemosphere* v. 244, 125410, 2020.

LI, Y.; CHEN, H., TENG, Y. Source apportionment and source-oriented risk assessment of heavy metals in the sediments of an urban river-lake system. *Science of the Total Environment* v. 737, 140310, 2020.

LIU, J. *et al.* Thallium dispersal and contamination in surface sediments from South China and its source identification. *Environmental Pollution* v. 213, p. 878–887, 2016.

LIU, X.; ZHANG, L.; ZHANG, L. Concentration, risk assessment, and source identification of heavy metals in surface sediments in Yinghai: A shellfish cultivation zone in Jiaozhou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* v. 121, p. 216-221, 2017.

LOREDO, J.; ORDÓÑEZ, A.; ÁLVAREZ, R. Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Muñón Cimero mercury mining area (Asturias, Spain). *Journal of Hazardous Materials* v. 136, p. 455-467, 2006.

LOURIÑO-CABANA, B. *et al.* Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deûle river in Northern France. *Journal of Hazardous Materials* v. 186, p. 2129-2137, 2011.

MALIK, D.S.; MAURYA, P.K. Heavy metal concentration in water, sediment, and tissues of fish species (*Heteropneustis fossilis* and *Puntius ticto*) from Kali River, India. *Toxicological & Environmental Chemistry* v. 96, n. 8, p. 1195-1206, 2014.

MAO, L. *et al.* Factors controlling the accumulation and ecological risk of trace metal(loid)s in river sediments in agricultural field. *Chemosphere* v. 243, 125359, 2020.

MARCUSSEN, H.; DALSGAARD, H.; HOLM, P.E. Content, distribution and fate of 33 elements in sediments of rivers receiving wastewater in Hanoi, Vietnam. *Environmental Pollution* v. 155, p. 41-51, 2008.

MARZOLA, E.L. *et al.* Spatial modeling Applied to environmental monitoring: identifying sources of potentially toxic metals in aquatic system. *Environmental Geochemistry and Health* v. 41, p. 1339-1350, 2019.

MILACIC, R. *et al.* Potentially toxic elements in water, sediments and fish of the Evrotas River under variable water discharges. *Science of the Total Environment* v. 648, p. 1087-1096, 2019.

MIRZA, R. *et al.* Contamination, ecological risk and source identification of metals by multivariate analysis in surface sediments of the khouran Straits, the Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin* v. 145, p. 526–535, 2019.

MODABBERI, S.; MOORE, F. Environmental geochemistry of Zarshuran Au-As deposit, NW Iran. *Environmental Geology* v. 46, p. 796-807, 2004.

MOSTERT, M.M.R.; AYOKO, G.A.; KOKOT, S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends in Analytical Chemistry* v. 29, p. 430-445, 2010.

MUBEDI, J.I. *et al.* Effects of untreated hospital effluents on the accumulation of toxic metals in sediments of receiving system under tropical conditions: Case of South India and Democratic Republic of Congo. *Chemosphere* v. 93, p. 1070-1076, 2013.

MUNK, L.A.; FAURE, G. Effects of pH fluctuations on potentially toxic metals in the water and sediment of the Dillon Reservoir, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry* v. 19, p. 1065-1074, 2004.

MUNKSGAARD, N.C.; LOTTERMOSER, B.G. Mobility and potential bioavailability of traffic-derived trace metals in a ‘wet–dry’ tropical region, Northern Australia. *Environmental Earth Sciences* v. 60, p. 1447-1458, 2010.

NACHMAN, K.E. *et al.* Opportunities and challenges for dietary arsenic intervention. *Environmental Health Perspectives*. v. 126, 084503, 2018.

NDE, S.C.; MATHUTU, M. Assessment of Potentially Toxic Elements as Non-Point Sources of Contamination in the Upper Crocodile Catchment Area, North-West Province, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health* v. 15, p. 576, 2018.

NGOLE-JEME, V.M.; FANTKE, P. Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil. *PLoS One* v. 12, 0172517, 2017.

NIEBOER, E. *et al.* Human biomonitoring issues related to lead exposure. *Environmental Science: Processes & Impacts* v. 15, p. 1824–1829, 2013.

NIU, Y. *et al.* Meta analysis of heavy metal pollution and sources in surface sediments of Lake Taihu, China. *Science of the Total Environment* v. 700, 134509, 2020.

OBAJE, S.O. *et al.* Assessment of stream sediments pollution by potentially toxic elements in the active mining area of Okpella, Edo State, Nigeria. *The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin* p. 43-50, 2019.

O'NEILL, A. *et al.* Contaminants in surface water and sediments near the Tynagh silver mine site, County Galway, Ireland. *Science of the Total Environment* v. 512-513, p. 261-272, 2015.

PACHECO, F.A.L. *et al.* Soil losses in rural watersheds with environmental land use conflicts. *Science of the Total Environment* V. 485, p. 110–120, 2014.

PALACIOS-TORRES, Y.; DE LA ROSA, J.D.; OLIVERO-VERBEL, J. Trace elements in sediments and fish from Atrato River: an ecosystem with legal rights impacted by gold mining at the Colombian Pacific. *Environmental Pollution* v. 256, 113290, 2020.

PALMA, P.; LEDO, L.; ALVARENGA, P. Assessment of trace element pollution and its environmental risk to freshwater sediments influenced by anthropogenic contributions: The case study of Alqueva reservoir (Guadiana Basin). *Catena* v. 128, p. 174-184, 2015.

PENG, S. *et al.* Dynamics of ecological risks associated with heavy metals in sediments during the construction process of the Yangtze River deepwater channel. *Journal of Cleaner Production* v. 269, 122231, 2020.

POURRET, O.; BOLLINGER, J.C.; VAN HULLEBUSCH, E.D. On the difficulties of being rigorous in environmental geochemistry studies: Some recommendations for designing an impactful paper. *Environmental Science and Pollution Research* p. 1–9, 2019.

POURRET, O.; HURSTHOUSE, A. It's time to replace the term "heavy metals" with "potentially toxic elements" when reporting environmental research. *International Journal of Environmental Research and Public Health* v. 16, 4446, 2019.

PRATAP, A.; MANI, F.S.; PRASAD, S. Heavy metals contamination and risk assessment in sediments of Laucala Bay, Suva, Fiji. *Marine Pollution Bulletin* v. 156, 111238, 2020.

PRUSTY, B.G.; SAHU, K.C.; GODGUL, G. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. 1. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology* v. 112, p. 275–291, 1994.

QIAO, D. *et al.* Pollution, sources and environmental risk assessment of heavy metals in the surface AMD water, sediments and surface soils around unexploited Rona Cu deposit, Tibet, China. *Chemosphere* v. 248, 125988, 2020.

QUINTAL, I.B. *et al.* Water quality assessment of Jose Antonio Alzate Dam, the Lerma River and its tributaries in the state of Mexico. *Journal of Environmental Protection* v.3, p. 878-888, 2012.

RENDINA, A.E. Formas geoquímicas, biodisponibilidad potencial y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos del Río Matanza-Riachuelo en ambientes agropecuarios, urbanos e industriales de la cuenca. 2015. 132p. Tesis (Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental) - Universidade da Coruña, Espanha, 2015.

RODRÍGUEZ, L. *et al.* Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* v. 90, p. 1106-1116, 2009.

ROIG, N. *et al.* Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. *Environment International* v. 37, p. 671-677, 2011.

ROSE, A.W.; CRAVOTTA, C.A. Geochemistry of coal mine drainage. *In: BRADY, K.B.C; SMITH, M.W.; SCHUECK, J.H. (Eds.). Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania. Harrisburg: Pennsylvania Department of Environmental Protection, 1998.*

RUPAKHETI, D. *et al.* Assessment of water quality and health risks for toxic trace elements in urban Phewa and remote Gosainkunda lakes, Nepal. *Human and Ecological Risk Assessment* v. 23, p. 959-973, 2017.

SANTANA, C.S. *et al.* Assessment of water resources pollution associated with mining activity in a semi-arid region. *Journal of Environmental Management* v. 273, 111148, 2020.

SANTOS, M.V.S. *et al.* Geochemical evaluation of potentially toxic elements determined in surface sediment collected in an area under the influence of gold mining. *Marine Pollution Bulletin* v. 158, 111384, 2020.

SARAN, L.M. *et al.* Land use impact on potentially toxic metals concentration on surface water and resistant microorganisms in watersheds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 166, p. 366-374, 2018.

SARMIENTO, A.M. *et al.* Toxicity and potential risk assessment of a river polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Science of the Total Environment* v. 409, p. 4763-4771, 2011.

SEBASTIÃO, A.G.; WAGNER, E.J.; GOLDSMITH, S.T. Trace metal sediment loading in the Mill Creek: A spatial and temporal analysis of vehicular pollutants in suburban waterways. *Applied Geochemistry* v. 83, p. 50-61., 2017.

SERICANO, J.L.; WADE, T.L.; JACKSON, T.J. Trace organic contamination in the Americas: an overview of the US National Status, Trends and the International Mussel Watch Programmes. *Marine Pollution Bulletin* v. 31, 214, 1995.

SCHEFFER, E.W.; SODRÉ, F.F.; GRASSI, M.T. Fatores que governam a especiação do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição de sulfetos solúveis. *Química Nova* v. 30, p. 332-338, 2007.

SHAKERI, A. *et al.* Occurrence, origin and health risk of arsenic and potentially toxic elements (PTEs) in sediments and fish tissues from the geothermal area of the Khiav River, Ardebil Province (NW Iran). *Journal of Geochemical Exploration* v. 208, 106347, 2020.

SHEYKHI, V. *et al.* Integrating modelling with environmental parameters for aquatic system assessment: a case study on the Ghare-Bagh drainage, Iran. *International Journal of River Basin Management* v. 15, 3, p. 335-346, 2017.

SHEYKHI, V.; MOORE, F. Evaluation of potentially toxic metals pollution in the sediments of the Kor River, southwest Iran. *Environmental Monitoring and Assessment* v. 185, p. 3219-3232, 2013.

SIERRA, C. *et al.* Analysis of soil washing effectiveness to remediate a brownfield polluted with pyrite ashes. *Journal of Hazardous Materials* v. 180, p. 602–608, 2010.

SIERRA, C. *et al.* Origin, patterns and anthropogenic accumulation of potentially toxic elements (PTEs) in surface sediments of the Avilés estuary (Asturias, northern Spain). *Marine Pollution Bulletin* v. 86, p. 530-538, 2014.

SIGG, L. *et al.* Comparasion of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Enviromental science & Technology*, 37, 1261, 2006.

SINGH, U.K.; KUMAR, B. Pathways of heavy metals contamination and associated human health risk in Ajay River basin, India. *Chemosphere* v. 174, p. 183–199, 2017.

SOLIMAN, N.F.; YOUNIS, A.M.; ELKADY, E.M. An insight into fractionation, toxicity, mobility and source apportionment of metals in sediments from El Tamsah Lake, Suez Canal. *Chemosphere* v. 222, p. 165–174, 2019.

SPIEGEL, H. Trace element accumulation in selected bio-indicators exposed to emissions along the industrial facilities of Danube Lowland. *Turkish Journal of Chemistry* v. 26, p. 815–823, 2002.

SUN, C. *et al.* Concentrations, speciation, and ecological risk of heavy metals in sediment of the Songhua River in an urban area with petrochemical industries. *Chemosphere* v. 219, p. 538-545, 2019.

SUN, Z.; HU, Y.; CHENG, H. Public health risk of toxic metal(loid) pollution to the population living near an abandoned small-scale polymetallic mine. *Science of the Total Environment* v. 718, 137434, 2020.

TACK, F.M.G. Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes. *In: HOODA, P.S. (Ed.), Trace Elements in Soils*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2010.

TUNDISI, J.G.; MATSMURA TUNDISI, T.; RODRIGUES, S.L. Gerenciamento e recuperação das bacias hidrográficas dos rios Itaqueri e do Lobo e da represa UHE Carlos Botelho (Lobo-Broa). São Carlos: IEE, 2003.

TUNDISI, J.G. Novas perspectivas para a gestão de recursos hídricos. *Revista USP, São Paulo*, n. 70, p. 24-35, 2006.

USEPA, 2005. Freshwater Screening Benchmarks. US Environmental Protection Agency.

USEPA, 2006. Freshwater Screening Benchmarks. US Environmental Protection Agency.

USTAOĞLU, F.; ISLAM, M.S. Potential toxic elements in sediment of some rivers at Giresun, Northeast Turkey: A preliminary assessment for ecotoxicological status and health risk. *Ecological Indicators* v. 113, 106237, 2020.

VAN ECK, N.J.; WALTMAN, L. VOSviewer Manual. Universiteit Leiden, The Centre for Science and Technology Studies, Meaningful metrics. 2020. Disponível em: <https://www.vosviewer.com/>. Acesso em 2021.

VIOLANTE, A. Chapter three - elucidating mechanisms of competitive sorption at the mineral/water interface. *In: SPARKS, D.L. (Ed.). Advances in Agronomy*. Academic Press, p. 111–176, 2013.

VYSTAVNA, Y. *et al.* Distribution of trace elements in waters and sediments of the Seversky Donets transboundary watershed (Kharkiv region, Eastern Ukraine). *Applied Geochemistry* v. 27, p. 2077-2087, 2012.

WANG, J. *et al.* Chemical fractions, diffusion flux and risk assessment of potentially toxic elements in sediments of Baiyangdian Lake, China. *Science of the Total Environment* v. 724, 138046, 2020a.

WANG, J. *et al.* Geochemical transfer of cadmium in river sediments near a lead-zinc smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 196, 110529, 2020b.

WANG, L. *et al.* Multivariable cokriging prediction and source analysis of potentially toxic elements (Cr, Cu, Cd, Pb, and Zn) in surface sediments from Dongting Lake, China. *Ecological Indicators* v. 94, p. 312-319, 2018.

WANG, M.Q. *et al.* A new suggestion to build a bridge between exploration and environmental assessment of mineral resources. *Earth Environmental* v. 34, p. 41-46, 2006.

WANG, Z. *et al.* Characterizing the anthropogenic-induced trace elements in an urban aquatic environment: A source apportionment and risk assessment with uncertainty consideration. *Journal of Environmental Management* v. 275, 111288, 2020c.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1976. International programme on chemical safety. Environmental health criteria 1. Mercury. World Health Organization, Geneva.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010. Actions is needed on chemicals of major public health concern. Preventing Disease Through Healthy Environments. World Health Organization, Geneva.

WU, Q. *et al.* Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river Implications for the dispersal of heavy metals. *Marine Pollution Bulletin* v. 104, p. 153-161, 2016.

XIA, F. *et al.* A comprehensive analysis and source apportionment of metals in riverine sediments of a rural-urban watershed. *Journal of Hazardous Materials* v. 381, 121230, 2020.

XIAO, H. *et al.* Distribution, ecological risk assessment and source identification of heavy metals in surface sediments of Huixian karst wetland, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 185, 109700, 2019.

YANG, Y. *et al.* Lead, Zn, and Cd in slags, stream sediments, and soils in an abandoned Zn smelting region, southwest of China, and Pb and S isotopes as source tracers. *Journal of Soils and Sediments* v. 10, p. 1527–1539, 2010.

YE, H. *et al.* Speciation and ecological risk of heavy metals and metalloid in the sediments of Zhalong Wetland in China. *International Journal of Environmental Science & Technology* v. 12, p. 115-124, 2015.

YI, L. *et al.* Characteristics and Assessment of Toxic Metal Contamination in Surface Water and Sediments Near a Uranium Mining Area. *International Journal of Environmental Research and Public Health* v. 17, 548, 2020.

YUAN, Q. *et al.* Metals and metalloids distribution, source identification, and ecological risks in riverbed sediments of the Jinsha River, China. *Journal of Geochemical Exploration* v. 205, 106334, 2019.

ZENG, S.Y.; DONG, X.; CHEN, J.N. Toxicity assessment of metals in sediment from the lower reaches of the Haihe River Basin in China. *International Journal of Sediment Research* v. 28, p. 172-181, 2013.

ZHANG, Z. *et al.* Assessment of heavy metal contamination, distribution and source identification in the sediments from the Zijiang River, China. *Science of the Total Environment* 645, 235-243, 2018.

ZHUANG, W. *et al.* Distribution, pollution status, and source apportionment of trace metals in lake sediments under the influence of the South-to-North Water Transfer Project, China. *Science of the Total Environment* v. 671, p. 108-118, 2019.

ZIBRET, G.; GOSAR, M. Multi-elemental composition of the Sava River sediments (Slovenia, EU). *Environmental Earth Sciences* v. 76, 501, 2017.

ZUKOWSKA, J.; BIZIUK, M. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake. *Journal of Food Science* v. 73, R21–R29, 2008.

CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁGUAS DO RIO IPANEMA E RIBEIRÃO DO FERRO

RESUMO

A Floresta Nacional de Ipanema, localizada no interior do estado de São Paulo, é uma Unidade de Conservação de Uso Sustentável onde ocorreu intensa modificação e redução da cobertura vegetal, com alterações dos cursos d'água e uso intensivo do solo. Diante disso, o presente estudo teve como objetivo determinar as concentrações de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em amostras de água do rio Ipanema e do ribeirão do Ferro, na Floresta Nacional de Ipanema. Além disso, foram analisados os parâmetros físico-químicos pH, temperatura, oxigênio dissolvido, potencial redox e condutividade elétrica. Foram realizados dois tratamentos das amostras de água para a determinação de metais totais (MT) e dois tratamentos para a determinação de metais dissolvidos (MD). O tratamento para a determinação de metais totais foi realizado com a água acidificada no momento da coleta a pH 2,0; o primeiro tratamento consistiu da digestão da amostra com ácido nítrico concentrado (MT) e o segundo tratamento foi a filtração da amostra em membrana de acetato celulose de 0,45 μm (MT-0,45), dado que as amostras estavam límpidas. O tratamento para a determinação de metais dissolvidos foi realizado com a água *In Natura*; o primeiro tratamento consistiu da filtração da amostra em papel quantitativo de 8 μm (MD-8) e o segundo tratamento foi a filtração da amostra em membrana de acetato celulose de 0,45 μm (MD-0,45). A determinação dos teores de EPTs foi realizada no espectrômetro de emissão atômica por plasma de micro-ondas. Em relação aos resultados obtidos, houveram amostras coletadas no rio Ipanema com valores de oxigênio dissolvido inferiores ao padrão estabelecido pela legislação. O tratamento MT apresentou valores de Al, Fe, Mn e Pb superiores à legislação e o tratamento MT-0,45 apresentou valores de Al, Fe e Mn superiores à legislação. O tratamento MD-8 apresentou valores de Al, Fe e Pb superiores à legislação e o tratamento MD-0,45 apresentou valor de Fe superior à legislação. Com relação a distribuição espacial, houve um ponto do rio Ipanema que apresentou maior concentração de Al e Fe com relação a outros pontos e no ribeirão do Ferro um dos pontos apresentou maior concentração de Ba e Mn em relação ao restante. Os elementos Al, Fe, Mn e Pb apresentaram valores acima da legislação, mas não indicam fontes antrópicas, sendo explicados pela decomposição da matéria orgânica, baixa fluidez de água, composição de rochas e do sedimento, erosão dos solos nas margens e variações em alguns parâmetros físico-químicos como pH e potencial redox.

Palavras-chave: metais totais; metais dissolvidos; oxigênio dissolvido; matéria orgânica.

ABSTRACT

The Ipanema National Forest, located in the state of São Paulo, is a Sustainable Use Conservation Unit where there was intense modification and reduction of vegetation cover, with changes in water courses and intensive use of the soil. Therefore, the present study aimed to determine the concentrations of potentially toxic elements (PTEs) in water samples from the Ipanema river and the Ferro brook, in the Ipanema National Forest. In addition, the physicochemical parameters pH, temperature, dissolved oxygen, redox potential and electrical conductivity were analyzed. Two treatments of water samples were performed for the determination of total metals (TM) and two treatments for the determination of dissolved metals (DM). The treatment for the determination of total metals was carried out with acidified water at the time of collection at pH 2.0; the first treatment consisted of the digestion of the sample with concentrated nitric acid (TM) and the second treatment was the filtration of the sample in 0.45 μm cellulose acetate membrane (TM-0.45), given that the samples were clear. The treatment for the determination of dissolved metals was carried out with *In Natura* water; the first treatment consisted of filtering the sample on 8 μm quantitative paper (DM-8) and the second treatment was filtering the sample on 0.45 μm cellulose acetate membrane (DM-0.45). The determination of PTE levels was performed in a microwave plasma atomic emission spectrometer. Regarding the results obtained, there were samples collected in the Ipanema river with dissolved oxygen values lower than the standard established by legislation. The TM treatment presented values of Al, Fe, Mn and Pb superior to the legislation and the treatment TM-0.45 presented values of Al, Fe and Mn superior to the legislation. The DM-8 treatment presented values of Al, Fe and Pb superior to the legislation and the treatment DM-0.45 presented values of Fe superior to the legislation. Regarding the spatial distribution, there was a point in the Ipanema river that presented higher concentration of Al and Fe in relation to other points and in Ferro brook one of the points presented higher concentration of Ba and Mn in relation to the rest. The elements Al, Fe, Mn and Pb presented values above the legislation, but they do not indicate anthropic sources, being explained by the decomposition of organic matter, low water flow, rock and sediment composition, soil erosion on the banks and variations in some physicochemical parameters such as pH and redox potential.

Keywords: total metals; dissolved metals; dissolved oxygen; organic matter.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) constituem uma classe de metais, semimetais e um ametal que podem ou não ser essenciais aos organismos vivos. Estes elementos são contaminantes aquáticos preocupantes, devido à sua persistência, toxicidade e potencial de bioacumulação e biomagnificação em elevadas concentrações (MOUNTORIS; VOUTSAS; TASSIOS, 2002; JACUNDINO *et al.*, 2015; SPIEGEL, 2002; KARA *et al.*, 2017).

A introdução dos EPTs ao ambiente aquático ocorre a partir de diversas fontes, naturais ou antrópicas, podendo ser detectados em águas, sedimentos, plantas e organismos, exibindo para cada uma dessas matrizes diferentes comportamentos geoquímicos e efeitos tóxicos biológicos (ZENG; DONG; CHEN, 2013).

O acúmulo desses elementos no ambiente aquático e seu enriquecimento nas cadeias alimentares apresenta diversos riscos potenciais, como a perda de biodiversidade, alteração da qualidade ambiental e riscos à saúde humana, que ocorre a partir da exposição crônica ao EPT pela ingestão de água ou de organismos aquáticos contaminados (GREEN & PLANCHART, 2018; GALL; BOYD; RAJAKARUNA, 2015; HOU *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2018).

Alguns desses elementos são micronutrientes essenciais, como o antimônio, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel, selênio, vanádio e zinco. Apesar de exercerem funções biológicas importantes, a exposição crônica a esses elementos pode interferir nas diversas funções que desempenham no organismo e causar desordens graves (CHEN; MIAH; ASCHNER, 2016; NACHMAN *et al.*, 2018).

Outros elementos potencialmente tóxicos, o alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo e mercúrio não possuem funções biológicas conhecidas e podem apresentar alta toxicidade aos animais, incluindo humanos, mesmo em níveis muito baixos (CHEN; MIAH; ASCHNER, 2016; SINGH & KUMAR, 2017; HARGUINTEGUY *et al.*, 2016). Os elementos arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio estão presentes na lista dos dez principais produtos químicos de grande preocupação para a saúde pública da Organização Mundial da Saúde (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010).

Diversos fatores podem alterar a concentração, biodisponibilidade e toxicidade dos EPTs no ambiente aquático, como as fontes pontuais e difusas, a sazonalidade, condições ambientais, condições físico-químicas, perturbação do sedimento e especiação química do elemento (SARAN *et al.*, 2018; USTAOĞLU E ISLAM, 2020; LOURIÑO-CABANA *et al.*, 2011; DE MIGUEL *et al.*, 2005; DA SILVA JÚNIOR *et al.*, 2020; HASSAN *et al.*, 2015; QUINTAL *et al.*, 2012; DEEVER & RODGERS, 1996; CENGIZ *et al.*, 2017).

Geralmente, as espécies metálicas se ligam a MO presente no sedimento do ambiente aquático e as partículas carregadas de metais podem ficar disponíveis para o ambiente se esse material for resuspendido (QUINTAL *et al.*, 2012; FRÉMION *et al.*, 2015). Os metais também podem, dependendo do pH, estar ligados a carbonatos e óxidos de Al, Fe e Mn (KOMÍNKOVÁ; NÁBĚLKOVÁ; VITVAR, 2015; MUNK & FAURE, 2004).

A contaminação de recursos hídricos por elementos potencialmente tóxicos tem sido relatada em diversas publicações nos últimos anos, a partir de diversas fontes e influenciada por diversos fatores. No entanto, ainda existem poucos estudos relacionados a Unidades de Conservação de Uso Sustentável, onde o aproveitamento econômico de recursos naturais é permitido desde que ocorra de forma planejada, com o objetivo de garantir a perenidade dos recursos naturais renováveis e dos processos ecológicos (SNUC, 2000).

A Floresta Nacional de Ipanema, uma Unidade de Conservação de Uso Sustentável localizada no interior do estado de São Paulo, se situa em uma área em que ocorreu intensa modificação e redução da cobertura vegetal, com alterações dos cursos d'água e uso intensivo do solo (ICMBIO, 2021). O Plano de Manejo da Floresta Nacional de Ipanema (ICMBIO, 2017) destacou a importância da realização de estudos específicos com o objetivo de aumentar o conhecimento e gerar informações mais detalhadas sobre as condições ambientais das sub-bacias de seus principais rios.

Diante disso, o presente estudo teve como objetivo determinar as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn e analisar os parâmetros físico-químicos pH, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e potencial redox em amostras de água do rio Ipanema e do ribeirão do Ferro, que compõem as sub-bacias da Floresta Nacional de Ipanema, e relacionar as concentrações encontradas com as características ambientais da área.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Floresta Nacional de Ipanema

2.1.1 Descrição

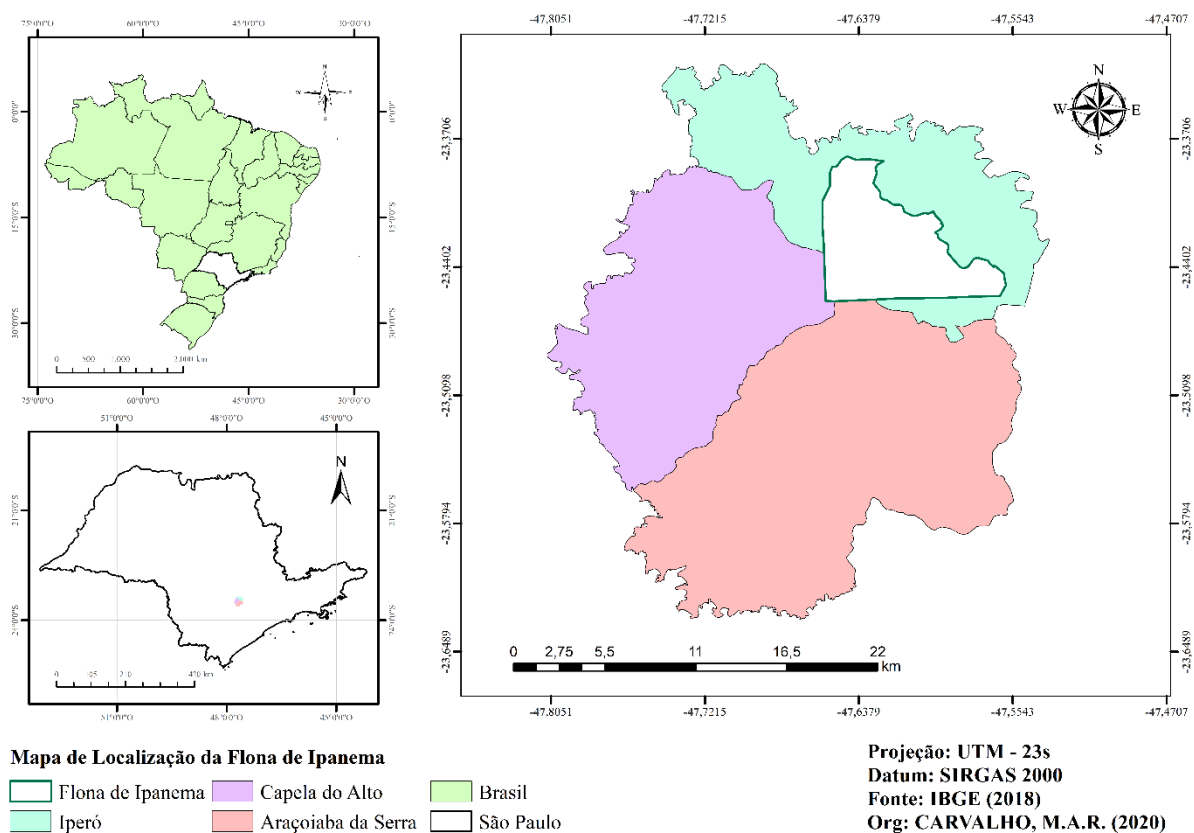
Existem dois grupos de Unidades de Conservação (UCs) integrantes do Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza – SNUC: as de Uso Sustentável e as de Proteção Integral. Segundo o SNUC (2000), em Unidades de Conservação de Uso Sustentável, é permitido o aproveitamento econômico direto dos recursos naturais desde que ocorra de forma planejada e regulamentada, a fim de garantir a perenidade dos recursos naturais

renováveis e dos processos ecológicos, mantendo a biodiversidade e demais atributos ecológicos, de forma socialmente justa e economicamente viável.

A Floresta Nacional (Flona) é uma das sete categorias de Unidades de Conservação de Uso Sustentável regulamentada pelo SNUC. A Flona é uma área de cobertura florestal de espécies predominantemente nativas e tem como objetivo básico o uso múltiplo sustentável dos recursos florestais e a pesquisa científica, com ênfase em métodos para exploração sustentável de florestas nativas (SNUC, 2000). Atualmente, existem 67 Flonas, sendo 34 localizadas nos biomas Amazônicos, 6 na Caatinga, 6 no Cerrado e 21 na Mata Atlântica; ocupando uma área de 17.825.750,60 hectares (ICMBIO, 2017).

A Floresta Nacional de Ipanema foi criada no dia 20 de maio de 1992, pelo Decreto Federal nº 530, administrada pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. Está localizada a 120 km da cidade de São Paulo, abrangendo os municípios de Iperó, Araçoiaba da Serra e Capela do Alto (Figura 26). Possui área de 5.069,73 hectares (ICMBIO, 2021).

Figura 26 - Mapa de Localização da Flona de Ipanema



Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do IBGE (2018)

A Flona de Ipanema se situa em uma área em que ocorreu intensa modificação e redução da cobertura vegetal, com alterações dos cursos d'água e uso intensivo do solo. Possui sítios arqueológicos anteriores à chegada dos colonizadores, protegidos pela mata densa do Morro Araçoiaba. A missão da Flona de Ipanema é proteger, conservar e restaurar os remanescentes de vegetação nativa da Mata Atlântica, especialmente o Morro Araçoiaba, seus atributos naturais, históricos e culturais. Neste mesmo sentido, promover o manejo florestal, o uso público, a integração socioambiental, a pesquisa científica e disseminação de conhecimento (ICMBIO, 2021).

2.1.2 Histórico

Em 1589, o explorador português Afonso Sardinha e seu filho percorreram a área em busca de ouro e pedras preciosas, encontrando apenas minério de ferro. Assim, foi instalado na região dois fornos rudimentares para exploração do minério. Em 1810, Dom João VI determinou a criação do Estabelecimento Montanístico das Minas de Ferro de Sorocaba, posteriormente denominada de Real Fábrica de Ferro de São João de Ypanema, a primeira siderúrgica brasileira, que se manteve ativa até 1895 (ICMBIO, 2017).

Após o encerramento das atividades da fábrica, o local deu espaço para o uso do Ministério da Guerra como quartelamento militar até 1930. No período de 1926-1943 ocorreu a exploração de apatita no Morro Araçoiaba para produzir superfosfato, seguido da instalação da Estação Experimental do Trigo e do CETER (Centro de Ensaios e Treinamento de Engenharia Rural), onde foram desenvolvidos ensaios com sementes e máquinas agrícolas. Em 1937, a área foi transferida ao Ministério da Agricultura. Na década de 50 se iniciou a exploração do calcário para a produção de cimento, com a finalização das atividades da fábrica no fim da década de 70 (ICMBIO, 2017).

Em 1955, a área passa a ser conhecida como Fazenda Ipanema, com o CETER transformado em Centro de Ensino e Treinamento de Ipanema – CENTRI. Em 1964, a área da Real Fábrica de Ferro de Ipanema é tombada pelo Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional – IPHAN. Em 1975, o CENTRI é extinto dando lugar ao CENEA – Centro Nacional de Engenharia Agrícola, com objetivos de desenhar e ensaiar máquinas e equipamentos agrícolas (ICMBIO, 2017).

Em 1986, a Marinha do Brasil instala o Centro Experimental ARAMAR, em uma área cedida pelo Ministério da Agricultura. O Centro era voltado para a produção de combustível nuclear e reatores para atender o desenvolvimento e produção de submarinos nucleares nacionais (ICMBIO, 2017).

Em 1988, o Ministério da Agricultura propôs a criação de uma estação ecológica em uma parte do Morro Araçoiaba, que não obteve sucesso perante ao Governo Federal. Em 1990, após a extinção do CENEA, iniciaram-se discussões visando a criação da Flona de Ipanema, viabilizada pela proposta do Ministério da Agricultura em doar grande parte da Fazenda Ipanema para criação de uma Unidade de Conservação em Iperó. A proposta foi materializada por meio do Decreto Federal nº 530 de 20 de maio de 1992, que cria a Flona de Ipanema, vinculada ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos recursos Naturais Renováveis (IBAMA) (ICMBIO, 2017).

Em 1999, a Holcim S.A. solicitou um pedido de licenciamento ambiental ao IBAMA, visando dar continuidade à exploração de calcário em Ipanema, que foi negado em 2001, após mobilização da sociedade civil. Em 2007, houve a criação do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade – ICMBio, que agrupou à administração aproximadamente 300 UCs, dentre elas a Flona de Ipanema (ICMBIO, 2017).

2.1.3 Atributos socioculturais

Existem na Flona de Ipanema, atualmente, duas realidades conflitantes: um rico patrimônio histórico e natural e uma pressão fundiária rural e urbana. Ao norte da UC, 86 famílias do assentamento rural, criado pelo Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária (INCRA), ocupam uma área de 1.210 ha pertencente ao ICMBio; a sudeste, 3 famílias ocupam uma área de 25 ha da Flona. No limite nordeste da Flona, em uma área pertencente ao Ministério da Agricultura, 850 ha são ocupados por 64 famílias assentadas pelo INCRA (ICMBIO, 2017).

O bairro George Oeterer, localizado na divisa leste da Flona, apresenta problemas de violência, pobreza, falta de saneamento básico, desemprego e invasões de integrantes do Movimento dos Trabalhadores Sem Teto (MTST). O bairro em questão exerce pressão direta sobre a Flona, pois há constantes invasões para caça, pesca, incêndios ou furtos. Ademais, existe uma forte pressão urbana de favelização do entorno para dentro da UC, que foi estimulado pela política de zoneamento urbano proposta pelo Plano Diretor do município de Sorocaba, induzindo a ocupação de áreas em direção à Flona de Ipanema por comunidades menos favorecidas (ICMBIO, 2017).

Apesar de todos esses fatores, a Flona de Ipanema foi eficiente em manter conservada grande parcela de seu território composta por vegetação remanescente da mata atlântica e de transição mata atlântica-cerrado (ICMBIO, 2017).

2.2 Características ambientais da Floresta Nacional de Ipanema

2.2.1 Fitogeografia

De acordo com Rizzini (1963), o território nacional é dividido em 3 províncias fitogeográficas: Província Amazônica, Província Atlântica e Província Central. A Flona de Ipanema está localizada dentro da Província Atlântica.

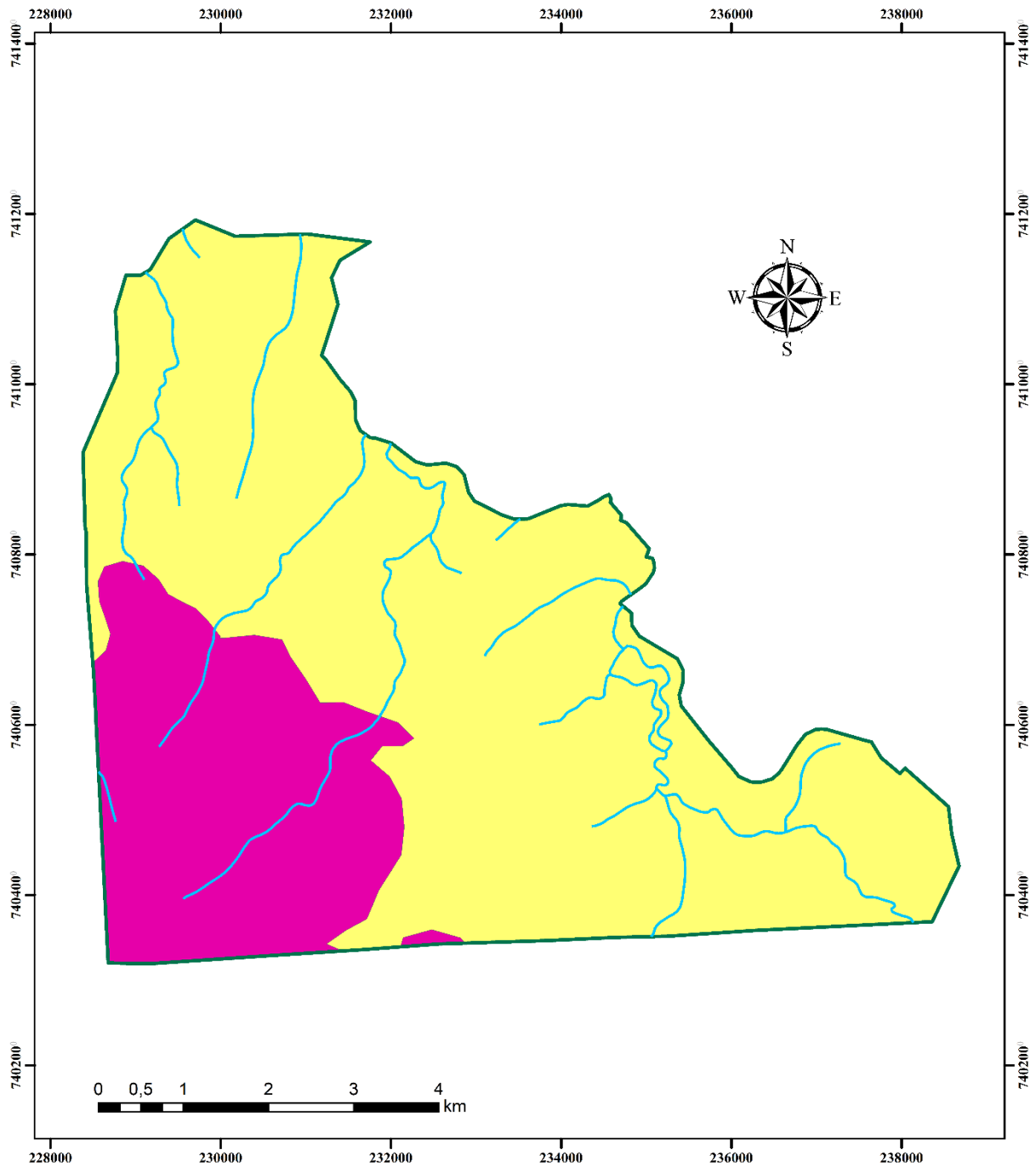
A matriz vegetacional da Flona de Ipanema é de uma Floresta Estacional Semidecidual, apresentando também elementos de Floresta Ombrófila Densa e Mista e de Cerrado/Savana (ICMBIO, 2021; ALBUQUERQUE & RODRIGUES, 2000). Sendo assim, possui uma rara combinação de fatores bióticos e abióticos que permitem a ocorrência de uma vegetação rica e altamente diversificada, caracterizando uma formação de grande valor genético e conservacionista (ICMBIO, 2021).

2.2.2 Geologia

A Flona de Ipanema está situada em uma feição geológico-morfológica denominada Domo de Araçoiaba da Serra, um morro com cotas em torno de 930-975m, inserido na depressão periférica paulista, que possui cotas de altitude entre 550 e 700m. O Domo surgiu em função do soerguimento de parte da bacia sedimentar do Paraná, pertencente ao subgrupo Itararé, formada entre 280 a 300 milhões de anos atrás, na Era Paleozoica. No período Permocarbonífero, dessa Era, houve uma grande explosão de vida vegetal que deu origem às atuais reservas de carvão, petróleo e xisto betuminoso. Ainda neste Domo, afloram rochas do embasamento cristalino dos sedimentos paleozoicos, com a ocorrência de rochas de idade mais antiga em meio às rochas mais jovens, constituindo uma janela estrutural, onde também afloram rochas de natureza alcalina contendo minério de ferro, sendo a área conhecida e explorada por essa característica (ICMBIO, 2017; DEL LAMA *et al.*, 2008).

Na Flona de Ipanema ocorrem rochas do Grupo São Roque e Fácies Cantareira, como manchas isoladas em meio a sedimentos da Formação Itararé. Existem sedimentos aluvionares constituídos por areias inconsolidadas de granulação variável, com concentrações diversas de cascalhos, siltes e argilas, junto aos principais rios da Flona de Ipanema. Estas áreas representam terrenos com baixa capacidade de suporte e lençol freático raso, que podem apresentar problemas quanto à erosão fluvial e inundações. Na porção Norte e Oeste do Morro Araçoiaba, as rochas são compostas por granito e gnaiss e na porção restante da Flona, a composição é de arenito e siltito (Figura 27) (ICMBIO, 2017).

Figura 27 - Mapa Litológico da Flona de Ipanema



Mapa Litológico da Flona de Ipanema

Litotipo

■ Arenito e Siltito

■ Granito e Gnaiss

— Hidrografia

□ Flona de Ipanema

Projeção: UTM - 23s

Datum: SIRGAS 2000

Fonte: CPRM (2006)

Org.: CARVALHO, M.A.R. (2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados da CPRM (2006)

2.2.3 Relevo e geomorfologia

O Mapa Planialtimétrico da Flona de Ipanema é apresentado na Figura 28 e o Mapa Hipsométrico na Figura 29. De acordo com Fávero, Nucci e Biasi (2007), os intervalos hipsométricos para a Flona de Ipanema são caracterizados a seguir:

- Intervalo de menor altitude (até 600m): representam as várzeas dos principais rios como o Verde e o Ipanema, com declives mais suaves;
- Intervalo de altitude intermediária (de 600 a 725m): representam a base do morro, com declives mais acentuados (medianos), onde se localizam diversas nascentes de rios intermitentes;
- Intervalo de altitude intermediária a alta (de 725 a 875m): áreas próximas ao topo do morro, com declives mais acentuados, com rios encaixados entre vertentes, como o Ribeirão do Ferro;
- Intervalo de maior altitude (Acima de 875m): topos do morro mais altos do Morro Araçoiaba, geralmente com platôs e declives suaves/medianos.

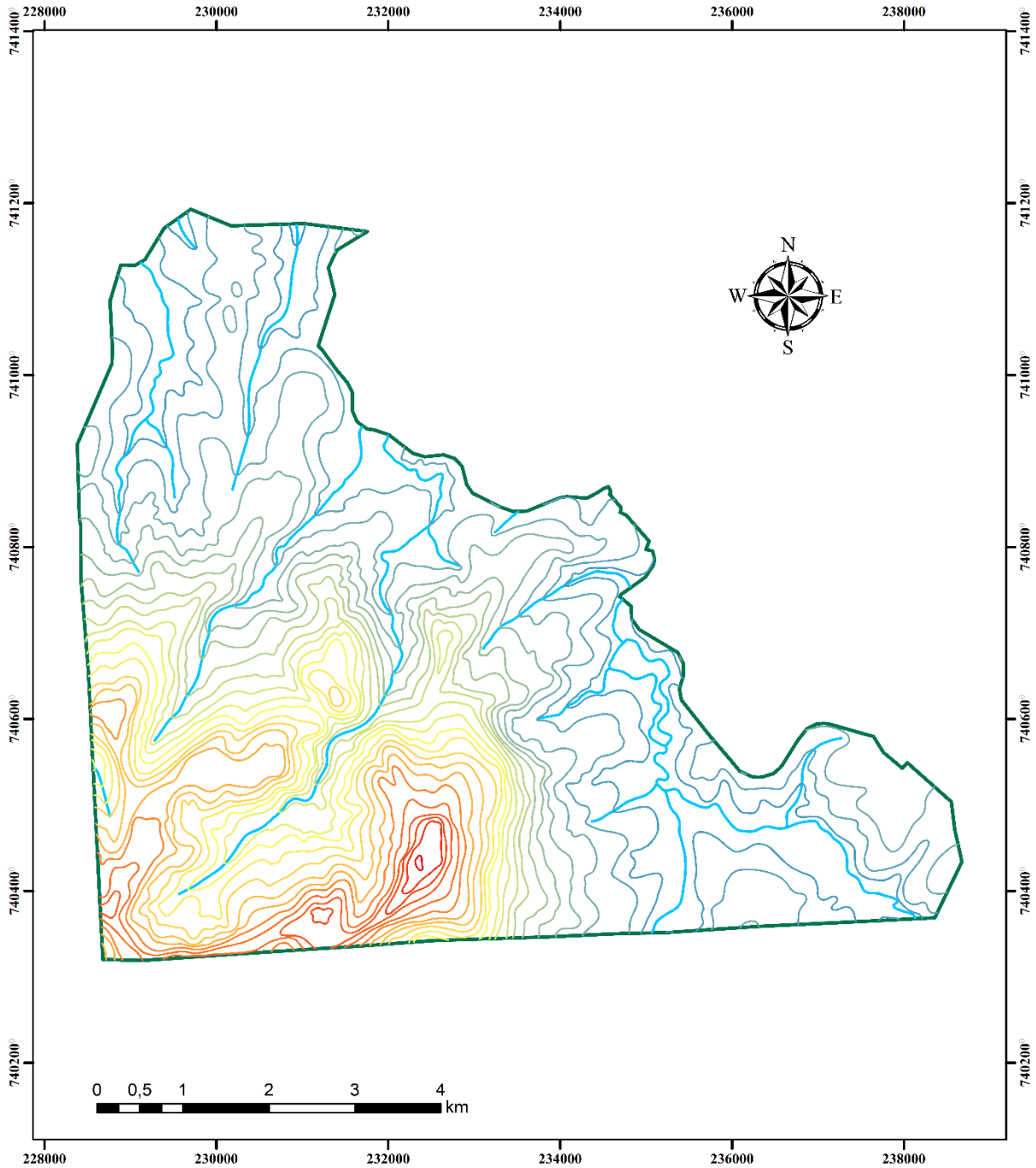
O Mapa de Declividade (Figura 30) é fundamental para identificar áreas susceptíveis à erosão, auxiliando nos planos de conservação da área (ICMBIO, 2017). As Classes de Declividade, segundo Ross (1994), são indicativos do vigor dos processos erosivos, dos riscos de escorregamentos/deslizamentos e inundações frequentes. As categorias hierárquicas, definidas por Ross (1994), são apresentadas na Tabela 5, juntamente com suas respectivas áreas na Flona de Ipanema.

Tabela 5 - Categorias hierárquicas de Declividade

Categoria	Declividade (%)	Área (ha)	Área (%)
Muito fraca	0 – 6%	1716,11	33,8
Fraca	6 – 12%	1130,76	22,3
Média	12 a 30%	1332,29	26,3
Forte	20 a 30%	636,84	12,6
Muito forte	> 30%	255,51	5,0
Total		5.071,5	100

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de Ross (1994)

Figura 28 - Mapa Planialtimétrico da Flona de Ipanema



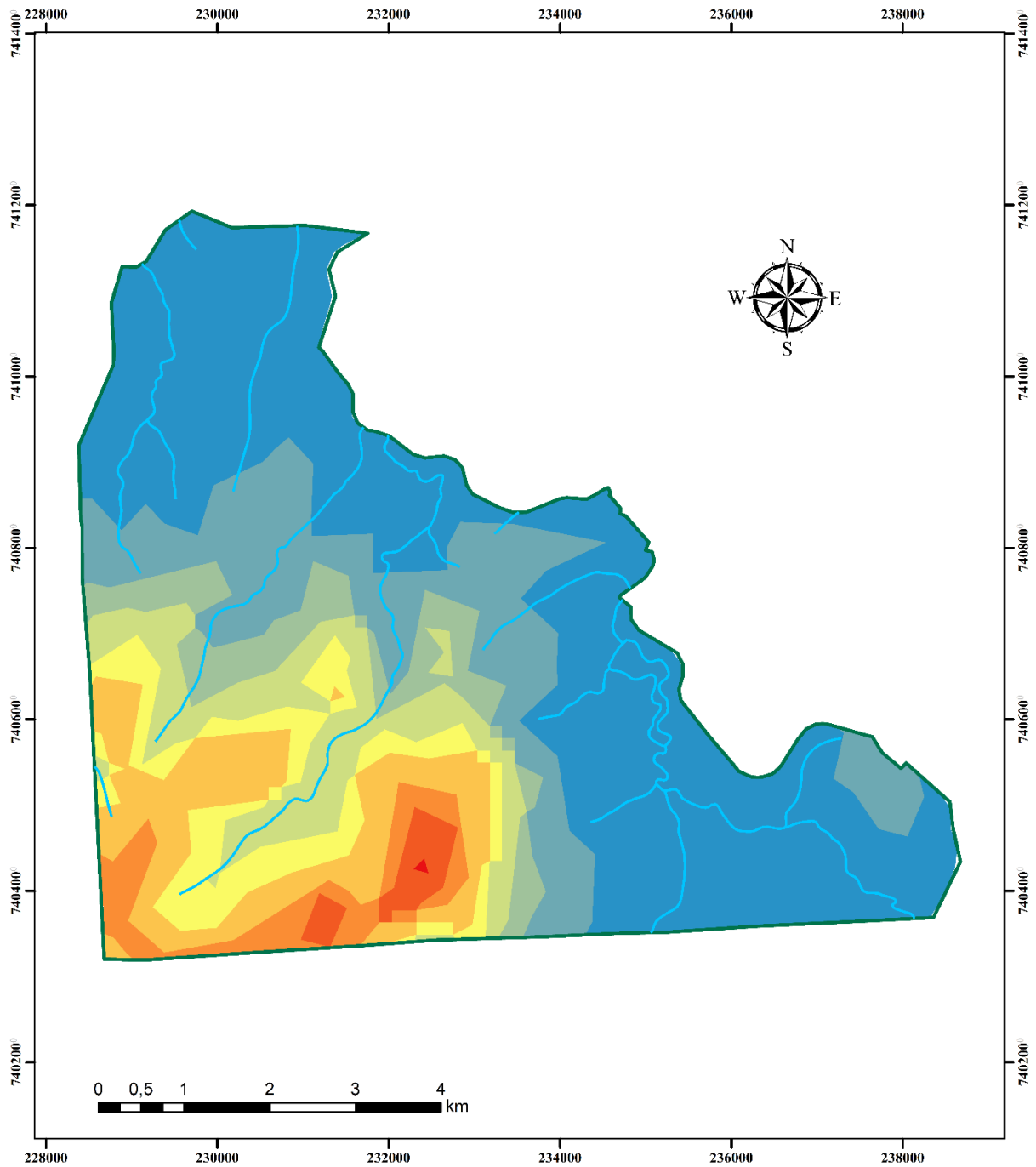
Mapa Planialtimétrico da Flona de Ipanema

Altitude (m)	— 620	— 720	— 820	— 900
	— 540	— 640	— 740	— 840
	— 560	— 660	— 760	— 855
	— 580	— 680	— 780	— 860
	— 600	— 700	— 800	— 880
	— Hidrografia	— Flona de Ipanema		












Projeção: UTM - 23s
Datum: SIRGAS 2000
Fonte: IBGE (2012)
Org.: CARVALHO, M.A.R. (2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do IBGE (2012)

Figura 29 - Mapa Hipsométrico da Flona de Ipanema



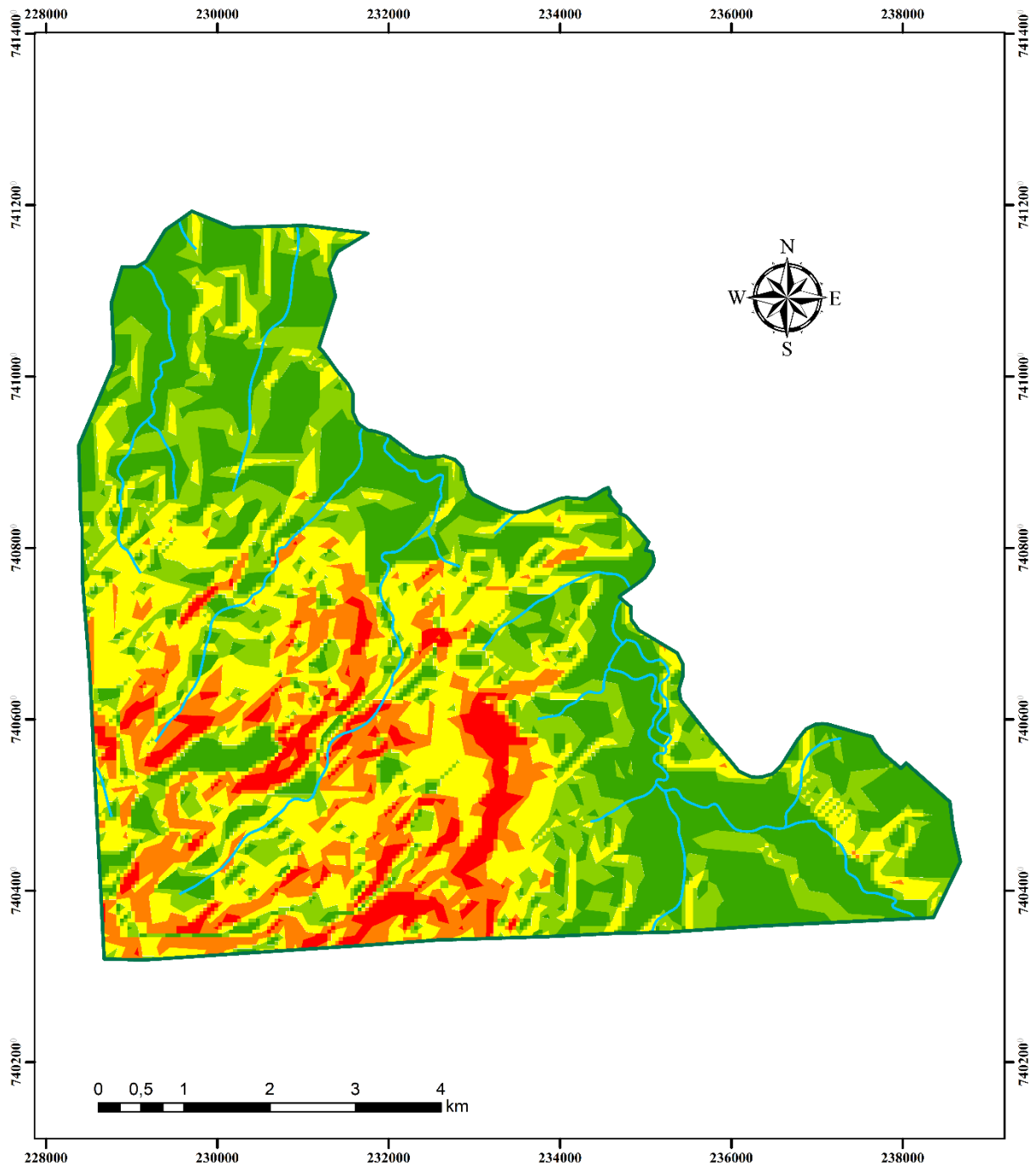
Mapa Hipsométrico da Flona de Ipanema

Classes de Altitude (m)	
	540-600
	600-660
	660-700
	700-760
	760-800
	800-860
	860-900
	900-960
	960-1000
	Hidrografia
	Flona de Ipanema

Projeção: UTM - 23s
Datum: SIRGAS 2000
Fonte: IBGE (2012)
Org.: CARVALHO, M.A.R. (2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do IBGE (2012)

Figura 30 - Mapa de Declividade da Flona de Ipanema



Mapa de Declividade da Flona de Ipanema

Classes de Declividade (%) (ROSS, 1994)

0 - 6%

6 - 12%

12 - 20%

20 - 30%

> 30%

— Hidrografia

□ Flona de Ipanema

Projeção: UTM - 23s

Datum: SIRGAS 2000

Fonte: IBGE (2012)

Org.: CARVALHO, M.A.R. (2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do IBGE (2012)

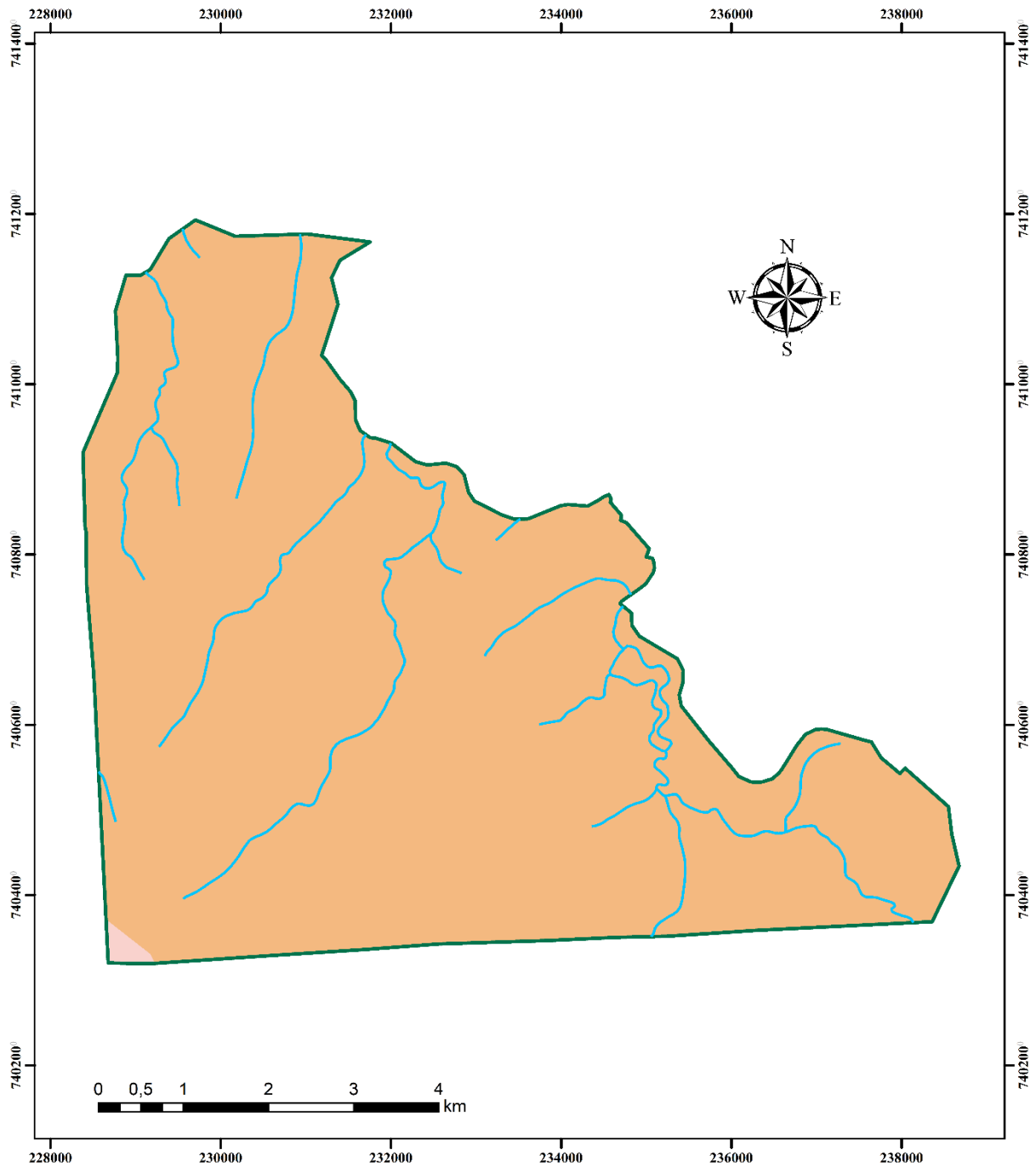
2.2.4 Pedologia

O solo é um componente essencial aos ecossistemas, visto que possuem a função de substrato vegetal, sendo primordial na ciclagem dos nutrientes, na proteção da qualidade da água e do ar, na regulação e distribuição dos processos hídricos e ao suporte aos organismos a ele associados (ICMBIO, 2017; EMBRAPA, 2017). O conhecimento dos aspectos físicos e morfológicos do solo são importantes para o seu manejo (ALMEIDA *et al.*, 2015). Na Figura 6 é apresentado os dois tipos de solos que ocorrem na Flona de Ipanema.

Os Argissolos Vermelho-Amarelos, que ocorrem em 23,4% da Zona de Amortecimento da Flona de Ipanema, são solos desenvolvidos do Grupo Barreiras de rochas cristalinas ou sob influência destas, apresentando horizonte de acúmulo de argila, com cores vermelho-amareladas devido à presença da mistura de óxidos de ferro hematita e goethita; são profundos, bem estruturados e bem drenados; apresentam textura média/argilosa a média/muito argilosa; possuem baixa fertilidade natural, com reação fortemente ácida e argilas de atividade baixa (AGEITEC, 2011).

Os Latossolos Vermelhos são predominantes na Flona (Figura 31) e estão presentes em 76,6% de sua Zona de Amortecimento; apresentam cores vermelhas acentuadas devido aos teores mais altos de óxidos de ferro presentes no material originário em ambientes bem drenados, e características de cor, textura e estrutura uniformes em profundidade (AGEITEC, 2021). Estes solos podem apresentar processos de erosão linear profunda. À oeste da Flona, os problemas recorrentes se relacionam à formação de sulcos e ravinas a partir de um desmatamento de cabeceira ou pela remoção de matas ciliares, da concentração do escoamento de águas superficiais em locais sem proteção e do manejo agrícola não conservacionista. À leste, a suscetibilidade à erosão é pequena (ICMBIO, 2017).

Figura 31 - Mapa de Solos da Flona de Ipanema



Mapa de Solos da Flona de Ipanema

- Argilossolo Vermelho-Amarelo
- Latossolo Vermelho
- Hidrografia
- Flona de Ipanema

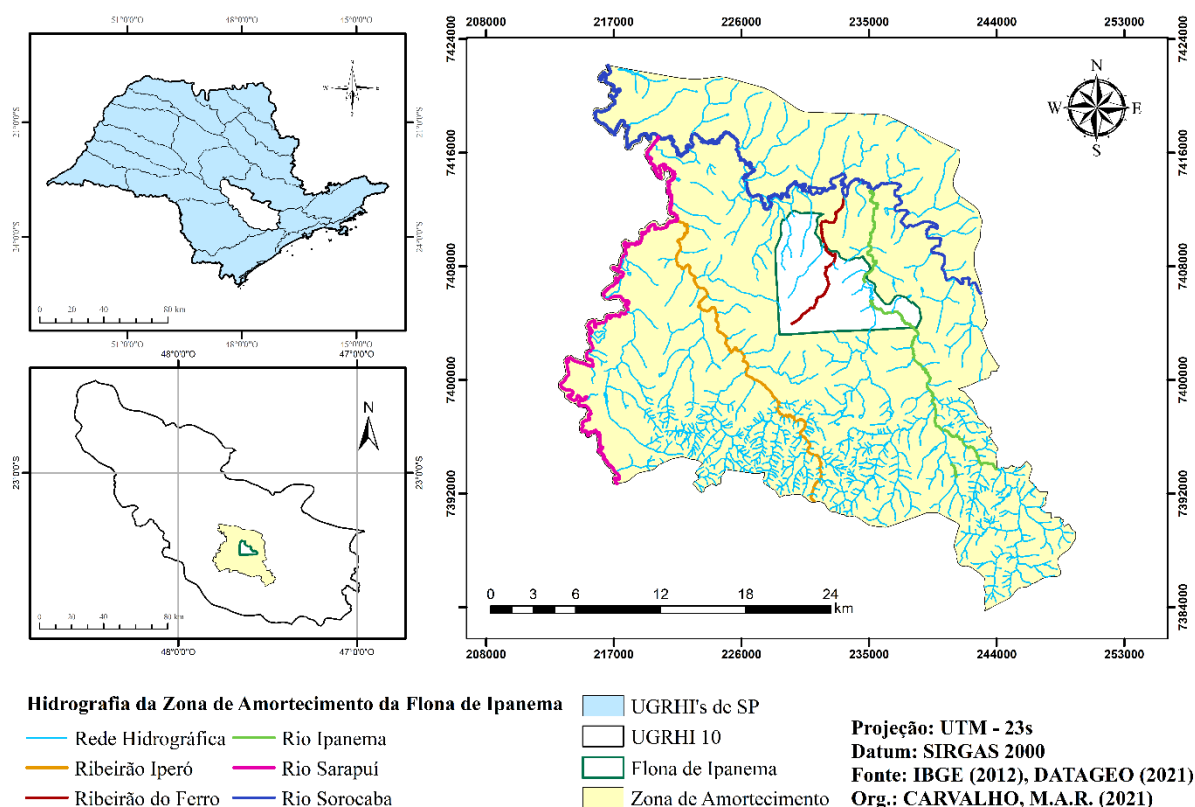
Projeção: UTM - 23s
Datum: SIRGAS 2000
Fonte: IBGE & EMBRAPA (2001)
Org.: CARVALHO, M.A.R. (2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do IBGE & EMBRAPA (2001)

2.2.5 Hidrografia

A Flona de Ipanema e sua Zona de Amortecimento ocupam áreas das sub-bacias do rio Ipanema e ribeirões Iperó e do Ferro (Figura 32), que integram a bacia hidrográfica do rio Sorocaba/Médio Tietê (UGRHI 10). A Flona está inserida na sub-bacia Médio Sorocaba.

Figura 32 - Hidrografia da Zona de Amortecimento da Flona de Ipanema



Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do IBGE (2012) e DATAGEO (2021)

Descrição das Sub-bacias:

a) *Sub-bacia do rio Ipanema:* O rio Ipanema nasce na cidade de Salto de Pirapora, em uma altitude de 700 m, tem 35 km de extensão e aflui na margem esquerda do rio Sorocaba. No sudoeste da cidade de Sorocaba, o rio passa por uma área de grande pressão antrópica, pelo intenso processo de urbanização, predominância de agropecuária e pouca mata ciliar. Dentro da Flona, o rio Ipanema tem como seu principal afluente o rio Verde, e logo em seguida é barrado pela represa Hedberg, que tem 4 m de profundidade e ocorre despejos de matéria orgânica proveniente de áreas urbanizadas e agrícolas a montante da Flona. Apesar disto, as águas apresentam padrão aceitável de balneabilidade e são aceitáveis para a captação visando o abastecimento público após tratamento convencional. O rio Verde tem aproximadamente 4,5 km de extensão e a região de sua nascente, na cidade de Araçoiaba da Serra, é caracterizada por

grande influência antrópica por meio das pastagens, agricultura, residências e estradas. A existência de pesqueiros utilizando o leito de rios como o Ipanema e o Verde apresenta uma preocupação em relação ao enriquecimento das águas com nutrientes, que pode levar os corpos hídricos a um processo acelerado de eutrofização (ICMBIO, 2017).

b) Sub-bacia do Ribeirão do Ferro: O ribeirão do Ferro nasce no interior da Flona, no Morro Araçoiaba, em uma altitude de aproximadamente 800 m, tem 8 km de extensão e desagua no rio Sorocaba. No início de seu curso, o ribeirão forma a lagoa do Cobra, e à jusante o ribeirão margeia a trilha Afonso Sardinha, em área com declividade acentuada. Ainda na floresta, o ribeirão passa por uma área utilizada pela mineradora Holcim S.A. e em seguida, fora da floresta estacional, forma a barragem do Mursa, que foi anteriormente utilizada para criação de bovinos e atualmente (2017) é utilizada por famílias assentadas que desenvolvem atividades agropecuárias. O ribeirão do Ferro tem como seu afluente, próximo ao limite norte da Flona, o córrego da Onça, que percorre a floresta estacional no interior da Flona após passar pela área ocupada pela mineradora e diferentemente do ribeirão do Ferro, a qualidade hídrica deste córrego não é determinada (ICMBIO, 2017).

c) Sub-bacia do Ribeirão Iperó: O ribeirão Iperó tem como um de seus afluentes o córrego Jurubá, que nasce no interior da Flona, próximo ao seu limite oeste. Os demais formadores do ribeirão estão localizados em áreas do entorno da Flona, mas ainda dentro da Zona de Amortecimento (ICMBIO, 2017).

O Plano de Manejo da Floresta Nacional de Ipanema (2017) indica que são necessários estudos específicos para aumentar o conhecimento e gerar informações mais detalhadas sobre as condições ambientais das sub-bacias do rio Ipanema, ribeirões Iperó e Ferro, a fim de se obter um diagnóstico conclusivo e propor estratégias no Plano de Manejo para os recursos hídricos da Unidade de Conservação e sua Zona de Amortecimento.

2.2.6 Clima

A Flona de Ipanema se localiza em uma zona de transição, de tropical para temperada, pois é atravessada em sua parte sul pelo Trópico de Capricórnio. Segundo a classificação climática de Köppen, a Flona apresenta condições climatológicas tipo Cfa ao sul: clima subtropical quente, constantemente úmido, com inverno menos seco (precipitação oscilando entre 30 e 60 mm), temperaturas máximas superiores a 22 °C e mínimas inferiores a 18 °C; e tipo Cwa ao norte: clima subtropical quente, com inverno mais seco (precipitação inferior a 30mm) (ICMBIO, 2017).

Os meses mais quentes na Flona são janeiro, fevereiro e março, os mais frios ocorrem de junho a agosto. Os meses mais úmidos ocorrem no período entre março a junho e os meses menos úmidos de agosto a novembro. A precipitação média anual da região é de 1.400mm, com mínima de 800mm e máxima de 2.200mm (ICMBIO, 2017; TAVARES, 1997).

2.2.7 *Uso e Ocupação do solo*

A Flona de Ipanema está inserida em uma região de Tensão Ecológica, com predominância de Floresta Estacional Semidecidual e fragmentos de Floresta Ombrófila Densa, Ombrófila Mista e Cerrado. Os ambientes da Flona são diversificados devido ao gradiente edáfico e altitude, da proximidade de regiões aluviais, afloramentos rochosos e interferências antrópicas (ICMBIO, 2017).

O Mapa de Uso e Ocupação do solo foi realizado a partir da imagem de satélite do Landsat 8 (composição de bandas 6, 5 e 4), obtida do site USGS Earth Explorer. As categorias identificadas foram: Floresta estacional semidecidual, Cerrado, Recursos hídricos, Áreas agropastoris, Várzea, Reflorestamento, Área urbanizada/solo exposto e Recursos hídricos (Figura 33, Tabela 6).

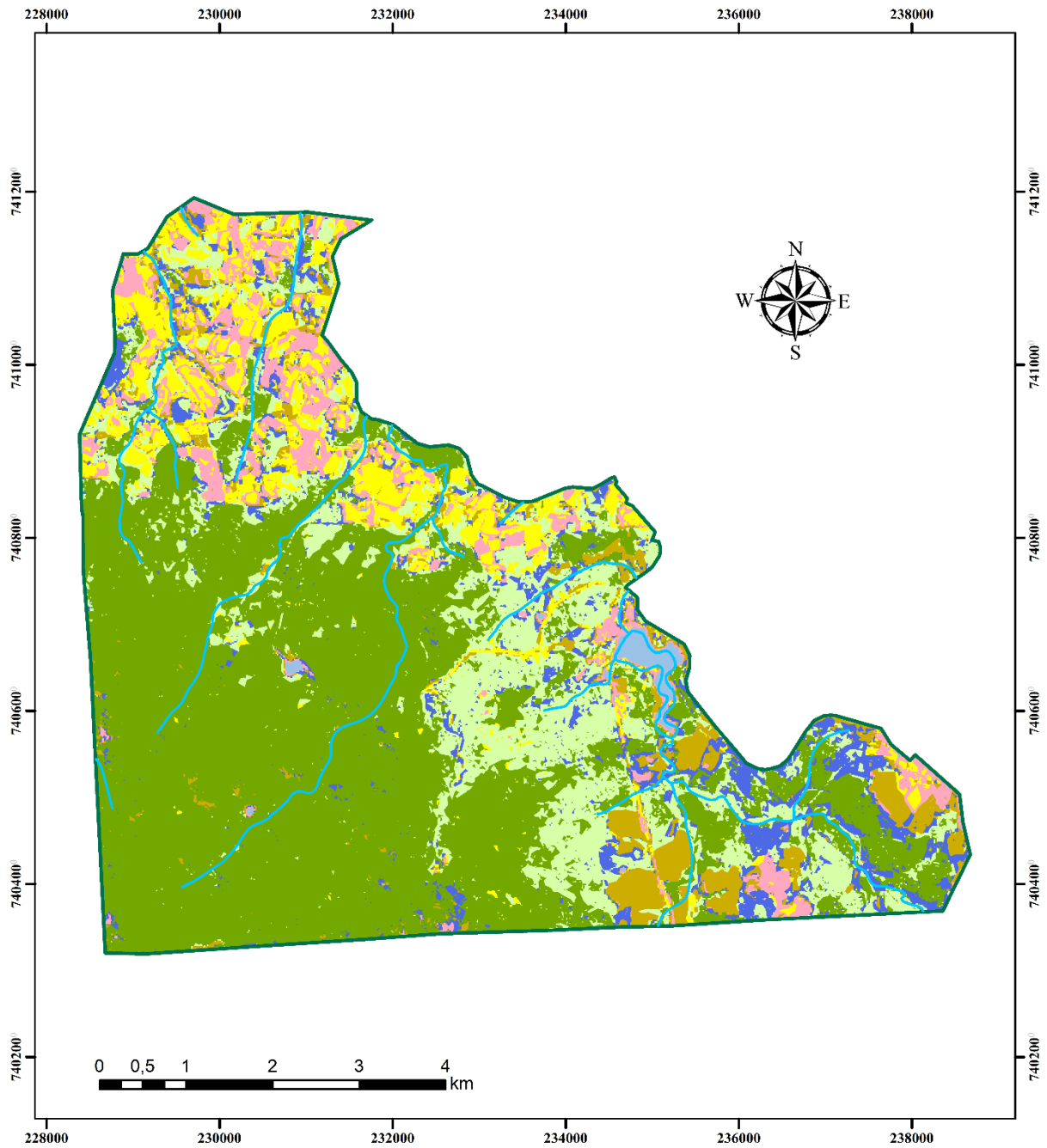
Além dessas categorias, também estão presentes na Flona de Ipanema os Afloramentos rochosos e as áreas de Mineração. Os Afloramentos rochosos são compostos por gramíneas e herbáceas, semelhante a campos serranos com vegetação assentada sobre solos rochosos, árvores e arbustos esparsos, variando conforme clima e solo. As áreas de Mineração destinadas a extração de calcário se encontram em processo de descomissionamento, pela Holcim Brasil S.A., inseridas na Zona de Recuperação da unidade (ICMBIO, 2017).

Tabela 6 – Categorias de Uso e Ocupação do solo e área ocupada na Flona de Ipanema

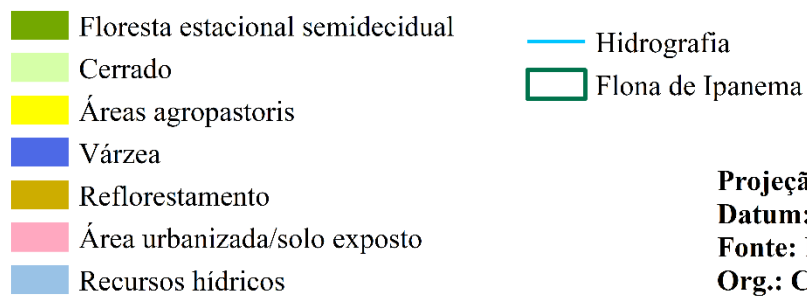
Categoria	Área (ha)	Área (%)
Floresta estacional semidecidual	2596,92	51,23
Cerrado	932,90	18,40
Áreas agropastoris	454,45	8,96
Várzea	374,43	7,39
Reflorestamento	340,58	6,72
Área urbanizada/solo exposto	333,30	6,58
Recursos hídricos	36,31	0,72
Total	5068,87	100

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do Earth Explorer (2020)

Figura 33 - Mapa de Uso e Ocupação do solo da Flona de Ipanema



Mapa de Uso e Ocupação do solo da Flona de Ipanema



Projeção: UTM - 23s
Datum: SIRGAS 2000
Fonte: Earth Explorer (2020)
Org.: CARVALHO, M.A.R. (2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do Earth Explorer (2020)

2.3 Legislação brasileira das águas naturais e padrões de potabilidade

A caracterização do meio físico em que os rios estão situados são condições básicas para a conservação da qualidade da água. Portanto, existem diversas leis, decretos e resoluções que regulamentam o uso desse recurso hídrico. O Código das Águas de 1934, Decreto nº 24.463, coloca como competência do Ministério da Agricultura a administração de recursos hídricos localizados nas áreas rurais. A Lei nº 9.433/97 definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), enquadrando os corpos d'água em classes segundo os usos preponderantes.

No dia 8 de janeiro de 1997 entrou em vigor no Brasil a Lei nº 9.433, instituindo a Política Nacional dos Recursos Hídricos e a criação do Sistema Nacional de Recursos Hídricos. O primeiro objetivo da Política Nacional dos Recursos Hídricos, descrito no seu artigo 2º, é assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos.

A Resolução nº 344 de 2004, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. A Resolução CONAMA nº 357 de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de fluentes. A Resolução CONAMA nº 396 de 2008, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. A Portaria GM/MS nº 2914 de 2011 e a Portaria GM/MS nº 888 de 2021 dispõem sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Na Tabela 7 são apresentados os valores orientadores para os elementos potencialmente tóxicos em águas doces, águas destinadas ao consumo humano e nos sedimentos aquáticos.

Tabela 7 - Valores orientadores para os elementos potencialmente tóxicos em águas e sedimentos

EPT	Concentração	Comentário	Referência
Alumínio	0,1 mg L ⁻¹ Al dissolvido	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005 ¹
	0,2 mg L ⁻¹ Al	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008 ² , Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021 ³
	-	Nível 1(sedimento)	-
	-	Nível 2 (sedimento)	-
Antimônio	0,005 mg L ⁻¹ Sb	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,006 mg L ⁻¹ Sb	VMP (água potável)	Portaria GM/MS 888/2021
	0,005 mg L ⁻¹ Sb	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008
	-	Nível 1(sedimento)	-
Arsênio	-	Nível 2 (sedimento)	-
	0,01 mg L ⁻¹ As total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,01 mg L ⁻¹ As	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008, Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021

	5,9 mg kg ⁻¹ As	Nível 1(sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004 ⁴
	17 mg kg ⁻¹ As	Nível 2 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
Bário	0,7 mg L ⁻¹ Ba total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,7 mg L ⁻¹ Ba	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008, Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021
	-	Nível 1 (sedimento)	-
	-	Nível 2 (sedimento)	-
Cádmio	0,001 mg L ⁻¹ Cd total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,003 mg L ⁻¹ Cd	VMP (água potável)	Portaria GM/MS 888/2021
	0,005 mg L ⁻¹ Cd	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008
	0,6 mg kg ⁻¹ Cd	Nível 1 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
	3,5 mg kg ⁻¹ Cd	Nível 2 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
Chumbo	0,01 mg L ⁻¹ Pb total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,01 mg L ⁻¹ Pb	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008, Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021
	35 mg kg ⁻¹ Pb	Nível 1 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
	91,3 mg kg ⁻¹ Pb	Nível 2 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
Cobalto	0,05 mg L ⁻¹ Co total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	-	VMP (água potável)	-
	-	Nível 1 (sedimento)	-
	-	Nível 2 (sedimento)	-
Cobre	0,009 mg L ⁻¹ Cu dissolvido	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	2 mg L ⁻¹ Cu	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008, Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021
	35,7 mg kg ⁻¹ Cu	Nível 1 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
	197 mg kg ⁻¹ Cu	Nível 2 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
Cromo	0,05 mg L ⁻¹ Cr total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,05 mg L ⁻¹ Cr	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008, Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021
	37,3 mg kg ⁻¹ Cr	Nível 1 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
	90 mg kg ⁻¹ Cr	Nível 2 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
Ferro	0,3 mg L ⁻¹ Fe dissolvido	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,3 mg L ⁻¹ Fe	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008, Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021
	-	Nível 1 (sedimento)	-
	-	Nível 2 (sedimento)	-
Manganês	0,1 mg L ⁻¹ Mn total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,1 mg L ⁻¹ Mn	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008, Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021
	-	Nível 1 (sedimento)	-
	-	Nível 2 (sedimento)	-
Mercúrio	0,0002 mg L ⁻¹ Hg total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,001 mg L ⁻¹ Hg	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008, Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021
	0,17 mg kg ⁻¹ Hg	Nível 1 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
	0,486 mg kg ⁻¹ Hg	Nível 2 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
Molibdênio	-	VM (águas doces)	-
	0,07 mg L ⁻¹ Mo	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008
	-	Nível 1 (sedimento)	-
	-	Nível 2 (sedimento)	-
Níquel	0,025 mg L ⁻¹ Ni total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005

	0,07 mg L ⁻¹ Ni	VMP (água potável)	Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021
	0,02 mg L ⁻¹ Ni	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008
	18 mg kg ⁻¹ Ni	Nível 1 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
	35,9 mg kg ⁻¹ Ni	Nível 2 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
Selênio	0,01 mg L ⁻¹ Se total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,04 mg L ⁻¹ Se	VMP (água potável)	Portaria GM/MS 888/2021
	0,01 mg L ⁻¹ Se	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008
	-	Nível 1 (sedimento)	-
	-	Nível 2 (sedimento)	-
Vanádio	0,1 mg L ⁻¹ V total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	0,05 mg L ⁻¹ V	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008
	-	Nível 1 (sedimento)	-
	-	Nível 2 (sedimento)	-
Zinco	0,18 mg L ⁻¹ Zn total	VM (águas doces)	Resolução CONAMA 357/2005
	5 mg L ⁻¹ Zn	VMP (água potável)	Resolução CONAMA 396/2008, Portaria GM/MS 2914/2011 e 888/2021
	123 mg kg ⁻¹ Zn	Nível 1 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004
	315 mg kg ⁻¹ Zn	Nível 2 (sedimento)	Resolução CONAMA 344/2004

¹ Valor Máximo Águas Doces Classes 1 e 2: Resolução CONAMA 357 de 2005

² Valor Máximo Permitido (Consumo humano): Resolução CONAMA 396/2008

³ Valor Máximo Permitido (Padrão de Potabilidade): Portaria 2914/GM/MS de 2011 e Portaria 888/GM/MS de 2021

⁴ Níveis de classificação do material a ser dragado em Águas Doces (Nível 1 – Baixa probabilidade de efeitos adversos, Nível 2 – Provável efeito adverso): Resolução CONAMA 344 de 2004

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do CONAMA (2005), CONAMA (2008), GM/MS (2011), GM/MS (2021) e CONAMA (2004)

2.4 Parâmetros físico-químicos

2.4.1 Potencial hidrogeniônico

Segundo a Teoria da Dissociação Iônica de Arrhenius, uma substância é ácida se, em meio aquoso, libera como único cátion o H⁺ (ou H₃O⁺) e quanto maior a quantidade desses íons no meio, maior será a acidez da solução. O bioquímico Peter Lauritz Sorensen propôs, nesse sentido, o uso de uma escala logarítmica para trabalhar com as concentrações do íon hidrônio (H₃O⁺) nas soluções, denominada potencial hidrogeniônico (pH). O pH indica se uma solução é ácida, neutra ou básica, variando de 0 a 14 na temperatura de 25 °C, definido como sendo pH = - log a_h, onde a_h é a atividade do íon hidrogênio (MENDHAM *et al.*, 2002; MANUAL DA QUÍMICA, 2021).

O pH é um parâmetro importante nos ecossistemas aquáticos naturais, por influenciar diretamente a fisiologia de diversas espécies, por exercer efeitos na solubilidade de nutrientes e por contribuir, em determinadas condições, para a precipitação de elementos potencialmente tóxicos (CETESB, 2019). A Resolução CONAMA 357 de 2005, seção II, art. 14, estabelece valores de pH de 6,0 a 9,0 para as águas doces.

2.4.2 Temperatura

Corpos de água naturais apresentam mudanças de temperatura devido às variações regionais, sazonais, pelo período do dia, taxa de fluxo e pela estratificação vertical. A temperatura desempenha um papel fundamental no ambiente aquático, influenciando diversas variáveis físico-químicas. À medida que a temperatura aumenta, de 0 a 30 °C, a viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e calor latente de vaporização diminuem, enquanto que, condutividade térmica e pressão de vapor aumentam. Organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura priorizada em gradientes térmicos e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo (CETESB, 2019).

2.4.3 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido é vital para a manutenção da vida aquática, já que os organismos precisam de oxigênio para respirar. As águas não poluídas apresentam concentrações de oxigênio dissolvido elevadas, em torno de 8 mg L⁻¹, exceto quando algumas condições naturais causam baixos valores deste parâmetro. As águas poluídas por esgotos apresentam baixa concentração de oxigênio dissolvido, já que este é consumido no processo de decomposição da matéria orgânica (ANA, 2017).

A Resolução CONAMA 357 de 2005, seção II, art. 14 (Águas doces de Classe 1), estabelece padrão de OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg L⁻¹ O₂.

2.4.4 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. A condutividade depende das condições iônicas e da temperatura, indicando a quantidade de sais existentes na coluna d'água e, por esse motivo, é uma medida indireta da concentração de poluentes. O aumento da condutividade ocorre à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados. Níveis superiores a 100 µS cm⁻¹ indicam ambientes impactados (CETESB, 2019).

2.4.5 Potencial redox

Diversas reações que ocorrem na natureza envolvem elétrons e prótons, o que faz com que essas reações sejam governadas pelo potencial hidrogeniônico (pH) e pelo potencial redox (E_H). Dependendo dessas variáveis, alguns elementos como ferro, manganês, carbono, nitrogênio e enxofre podem alterar a sua mobilidade e toxicidade em um compartimento ambiental. O enxofre, por exemplo, pode estar presente como íon sulfato de mobilidade reduzida em um ambiente oxidante, mas pode alterar sua mobilidade e toxicidade se este

ambiente se tornar redutor, já que o sulfato poderá ser reduzido a sulfeto e ao gás sulfídrico, eventualmente. A ocorrência de nitrato ou amônia, para os quais o número de oxidação do nitrogênio pode variar entre -3 e +5, também dependerá das condições do meio (JARDIM, 2014).

As medidas de potencial redox são utilizadas para fazer previsões e diagnósticos com relação à oferta ou deficiência de elétrons em uma determinada matriz ambiental, auxiliando no estabelecimento de espécies químicas predominantes. No entanto, os dados precisam ser analisados com cautela, já que a cinética nem sempre permite que as condições de equilíbrio termodinâmico ocorram em ambientes complexos que se alteram constantemente, como os sistemas aquáticos naturais (JARDIM, 2014).

Em uma amostra de água natural a pH 7,0, o oxigênio é o principal receptor de elétrons quando o potencial redox está próximo e acima de + 400 mV. Quando o valor de E_H está entre +100 e +300 mV, todo oxigênio deve ter sido consumido e os principais receptores de elétrons serão NO_3^- e Mn^{4+} , tendo como produtos nitrogênio e amônia, além da solubilização do manganês na forma de Mn^{2+} . Em condições redutores, de 0 a - 300 mV, os receptores de elétrons serão Fe^{3+} , SO_4^{2-} , matéria orgânica e CO_2 , gerando como produtos de redução o íon ferro (II), sulfeto e metano, respectivamente (JARDIM, 2014).

2.5 Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs)

2.5.1 Alumínio

O alumínio (Al) é o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre, ocorrendo naturalmente no ambiente como silicatos, óxidos e hidróxidos, combinado com outros elementos como sódio e flúor, e como complexos com a matéria orgânica. O elemento é utilizado na indústria automobilística, construção civil, aeroespacial, elétrica e eletrônica, fabricação de ligas metálicas, utensílios domésticos e embalagens; seus compostos são utilizados como antiácidos, antiperspirantes e adstringentes; e seus sais são empregados como coagulantes no tratamento da água para reduzir a matéria orgânica, cor, turbidez e microrganismos (CETESB, 2021; MENDES, 2004).

O alumínio é liberado no ambiente por processos naturais, no entanto alguns fatores podem influenciar sua mobilidade e transporte no ambiente. Na atmosfera, ocorre como material particulado oriundo da erosão natural do solo, gases vulcânicos, combustão do carvão, atividade agrícola ou mineração. Na água, o elemento pode ocorrer em diferentes formas e é influenciado pelo pH, temperatura e presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes. As concentrações de alumínio dissolvido em águas com pH neutro variam de 0,001 a

0,05 mg L⁻¹, mas aumentam para 0,5 a 1 mg L⁻¹ em águas mais ácidas ou ricas em matéria orgânica. Em águas extremamente ácidas, atingidas por resíduos de mineração, as concentrações de Al dissolvido podem ser superiores a 90 mg L⁻¹. Na água potável, os níveis variam conforme as concentrações encontradas na fonte de água e se o tratamento da água foi realizado com coagulantes a base de alumínio (CETESB, 2021; CETESB, 2019).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de alumínio dissolvido de 0,1 mg L⁻¹ para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de alumínio de 0,2 mg L⁻¹ como padrão de aceitação para água de consumo humano (Tabela 7).

2.5.2 Antimônio

O antimônio (Sb) é um elemento semimetálico, ocorrendo em uma variedade de minerais. Os compostos de antimônio são utilizados como retardante de chama para têxteis, plásticos, adesivos, tintas, papel e borracha, também utilizados em explosivos, pigmentos e vidro rubi. Ligado com outros metais é utilizado em chapas de solda, tubulações, rolamentos e armas. O sulfeto de Sb é utilizado em fósforos. Também pode ser utilizado para induzir vômito em intoxicações, para o tratamento de leishmaniose e em produtos veterinários (CETESB, 2021).

O antimônio é encontrado em baixas concentrações no ambiente, sendo liberado principalmente por atividades antrópicas. As principais fontes naturais são as erupções vulcânicas e os incêndios florestais e as antrópicas são a queima de carvão em usinas de energia elétrica, incineração de resíduos, refino e fundição de minérios contendo antimônio. O elemento pode ser lixiviado para rios e córregos pelo intemperismo do solo ou por fontes antrópicas. Em ambientes aquáticos, o Sb está presente em baixas concentrações, podendo ser reduzido e metilado por microrganismos de sedimentos anaeróbios, liberando compostos voláteis de Sb metilado para a água. As formas solúveis apresentam baixa mobilidade na água e as espécies solúveis são adsorvidas na argila e partículas do sedimento (CETESB, 2021).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de antimônio de 0,005 mg L⁻¹ para águas doces classes 1 e 2. A Portaria GM/MS 888 de 2011 estabelece um valor máximo permitido de antimônio de 0,006 mg L⁻¹ e a Resolução CONAMA 396 de 2008 um valor de 0,005 mg L⁻¹ como padrão de aceitação para água de consumo humano (Tabela 7).

2.5.3 Arsênio

O arsênio (As) é um elemento semimetálico que ocorre naturalmente na crosta terrestre, sendo encontrado em mais de 200 minerais. É subproduto do tratamento de minérios de cobre,

chumbo, cobalto e ouro. O As metálico é utilizado para a produção de ligas não-ferrosas e para a fabricação de semicondutores. O ácido arsênico e o trióxido de arsênio são utilizados como descolorante, clareador e dispersante de bolhas de ar na produção de vidrarias. Outros usos muito comuns do arsênio estão em inseticidas, rodenticidas, dissecante de plantas, detergentes, indústria farmacêutica e têxtil (CETESB, 2021; CETESB, 2019).

O semimetal é liberado no ambiente principalmente por fontes antrópicas, como a mineração de metais não ferrosos, fundição, agrotóxicos, combustão de carvão e madeira, incineração de resíduos sólidos e efluentes industriais, mas também pode ser liberado por fontes naturais, como poeiras, erupções de vulcões e intemperismo de rochas e minérios. Na água, o transporte e distribuição são dependentes da sua forma química e das interações com outros materiais presentes ao meio. A espécie mais comum em águas superficiais bem oxigenadas é o arsênio (V) e sob condições de redução, como as encontradas em sedimentos ou em águas profundas, a forma predominante é arsênio (III). O aumento do pH pode elevar a concentração do arsênio dissolvido na água.

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de arsênio de 0,01 mg L⁻¹ para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de arsênio de 0,01 mg L⁻¹ como padrão de aceitação para água de consumo humano. A Resolução CONAMA 344 de 2004 estabelece, para os sedimentos, o valor de 5,9 mg kg⁻¹ de arsênio para nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos) e 17 mg kg⁻¹ de arsênio para nível 2 (alta probabilidade de efeito adverso) (Tabela 7).

2.5.4 Bário

O bário (Ba) é um elemento metálico que ocorre na natureza apenas em formas combinadas, sendo as principais a barita (sulfato de bário natural) e a witherita (carbonato de bário natural). Pode ser encontrado em baixas concentrações em rochas ígneas e sedimentares. O bário metálico e seus compostos, obtido pela barita, são utilizados para fabricação de produtos industriais, como plásticos, vidros, cerâmicas, eletrônicos, têxteis, lubrificantes, ligas metálicas, sabão e borracha. O sulfato de bário é utilizado como contraste em radiografias (CETESB, 2021).

O bário é liberado no ambiente pela emissão de industriais, principalmente pela combustão de carvão e óleo diesel, mas também por efluentes industriais, pela incineração de resíduos e pela mineração, refino e tratamento de minérios. O elemento ocorre naturalmente na

maioria das águas superficiais na forma de carbonatos e sua concentração é dependente do teor lixiviado das rochas (CETESB, 2021).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de bário de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de bário de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ como padrão de aceitação para água de consumo humano (Tabela 7).

2.5.5 Cádmio

O cádmio (Cd) é um elemento metálico encontrado na natureza associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo. O metal é utilizado como anticorrosivo em aço galvanizado, o sulfeto de Cd e selenito como pigmentos em plásticos e os compostos são utilizados na fabricação de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, em componentes eletrônicos e reatores nucleares (CETESB, 2021).

As fontes naturais de cádmio são os vulcões, intemperismo de rochas sedimentares fosfáticas e os incêndios florestais. As fontes antrópicas são as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam o cádmio, além de fontes onde o cádmio é constituinte natural do material que está sendo processado como os metais não-ferrosos, ligas de zinco/cobre/chumbo, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis, cimento e fertilizantes fosfatados. Na água, determinados sais e complexos de cádmio são solúveis e apresentam alta mobilidade, enquanto que as formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento apresentam baixa mobilidade (CETESB, 2021).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de cádmio de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ para águas doces classes 1 e 2. A Portaria GM/MS 888 de 2021 estabelece um valor máximo permitido de cádmio de $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ e a Resolução CONAMA 396 de 2008 um valor de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ como padrão de aceitação para água de consumo humano. A Resolução CONAMA 344 de 2004 estabelece, para os sedimentos, o valor de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ de cádmio para nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos) e $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de chumbo para nível 2 (alta probabilidade de efeito adverso) (Tabela 7).

2.5.6 Chumbo

O chumbo (Pb) é um elemento metálico cinza-azulado encontrado na crosta terrestre em pequenas concentrações e geralmente está associado a minérios. A galena, sulfeto de chumbo, é a principal fonte primária de chumbo e principal fonte comercial. O Pb metálico é utilizado nas indústrias químicas de construção, em soldas, lâminas de proteção contra raios X, como revestimento na indústria automotiva e revestimento de cabos, estando também presente em

várias ligas. Os óxidos de Pb são utilizados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha. Os sais de Pb são utilizados nas tintas e pigmentos (CETESB, 2021).

As principais fontes de chumbo para o ambiente são as atividades antrópicas, principalmente emissões de fundições e fábricas de baterias. Na água, a contaminação ocorre principalmente por efluentes industriais, majoritariamente de siderúrgicas, e também pela deposição atmosférica e lixiviação do solo. O chumbo pode estar presente na água potável devido a dissolução de tubulações, soldas, acessórios e conexões contendo o metal (CETESB, 2021; CETESB, 2019).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de chumbo de 0,01 mg L⁻¹ para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de chumbo de 0,01 mg L⁻¹ como padrão de aceitação para água de consumo humano. A Resolução CONAMA 344 de 2004 estabelece, para os sedimentos, o valor de 35 mg kg⁻¹ de chumbo para nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos) e 91,3 mg kg⁻¹ de chumbo para nível 2 (alta probabilidade de efeito adverso) (Tabela 7).

2.5.7 Cobalto

O cobalto (Co) é um elemento metálico relativamente raro e geralmente está associado a outros minérios como prata, chumbo e cobre. O cobalto é utilizado principalmente na produção de ligas metálicas. Os sais de cobalto são utilizados como pigmentos na indústria de vidro e cerâmica e como agente secante de tintas e vernizes. Os óxidos são utilizados como catalisadores na indústria química e de óleo. Além disso, é utilizado para o tratamento de alguns tipos de câncer (CETESB, 2021).

O cobalto é encontrado em rochas, solos, águas, plantas e animais em baixas concentrações. As fontes naturais são os vulcões e incêndios florestais e as fontes antrópicas são a queima de combustíveis fósseis, uso de biossólidos e fertilizantes fosfatados, mineração e fundição de minérios contendo cobalto e processos industriais (CETESB, 2021).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de chumbo de 0,05 mg L⁻¹ para águas doces classes 1 e 2 (Tabela 7).

2.5.8 Cobre

O cobre (Cu) é um elemento metálico amplamente distribuído na natureza. Em seu estado puro, é um metal maleável e por esse motivo é muito utilizado na fabricação de moedas, fios elétricos, tubulações e encanamentos de água quente. Combinado com outros metais é

utilizado na a produção de ligas e chapas metálicas. Seus compostos são utilizados na agricultura, no tratamento da água para controle de algas, para a preservação de madeira, couro e tecido e também utilizado como aditivo em alimentos (CETESB, 2021).

O cobre ocorre na natureza na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos, podendo ser transportado pelo intemperismo de rochas, dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. As principais fontes antrópicas do metal são a mineração, fundição, queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos municipais. Outras fontes, menos relevantes, são a agricultura, excreção de animais e lançamento de esgotos. As principais formas solúveis de cobre encontradas na água são Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, sendo que a maior parte do cobre (II) dissolvido está na forma complexada e não como íon livre (CETESB, 2021).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de cobre dissolvido de $0,009 \text{ mg L}^{-1}$ para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de cobre de 2 mg L^{-1} como padrão de aceitação para água de consumo humano. A Resolução CONAMA 344 de 2004 estabelece, para os sedimentos, o valor de $35,7 \text{ mg kg}^{-1}$ de cobre para nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos) e 197 mg kg^{-1} de cobre para nível 2 (alta probabilidade de efeito adverso) (Tabela 7).

2.5.9 Cromo

O cromo (Cr) é um elemento metálico acinzentado e sua principal característica é a resistência à corrosão. Os estados de oxidação mais comuns são cromo bivalente, trivalente e hexavalente, também denominados cromo (II), (III) e (VI), respectivamente. As formas (III) e (VI) são mais estáveis e compõem óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos. Na forma trivalente, o metal é essencial ao metabolismo humano e sua carência pode causar doenças e na forma hexavalente, o cromo é tóxico e cancerígeno. A forma metálica do cromo não é encontrada livremente na natureza, sendo obtida a partir do processamento industrial do minério de cromo. É utilizado na fabricação de ligas metálicas e estruturas da construção civil, pois é resistente à oxidação, ao desgaste e ao atrito. Seus compostos são utilizados na galvanoplastia, em tintas e pigmentos, em preservantes de madeira e também amplamente utilizados em indústrias, como a de tratamento de couro (curtume) (CETESB, 2021; CETESB, 2019).

Os compostos de cromo são encontrados em rochas, solos, poeiras, gases vulcânicos, água, animais e plantas. No entanto, as principais fontes de cromo para o ambiente são de origem antrópica, principalmente as emissões industriais e as atividades de mineração. Em

ambientes não contaminados por atividades humanas, o teor de cromo é de cerca de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ na água e $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ no ar. O cromo (VI) é estável no ar, mas pode ser reduzido a cromo (III) em contato com a matéria orgânica do solo e da água.

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de cromo de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de cromo de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ como padrão de aceitação para água de consumo humano. A Resolução CONAMA 344 de 2004 estabelece, para os sedimentos, o valor de $37,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de cromo para nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos) e 90 mg kg^{-1} de cromo para nível 2 (alta probabilidade de efeito adverso). Os limites máximos são estabelecidos em função do cromo hexavalente (Tabela 7).

2.5.10 Ferro

O ferro (Fe) é um elemento metálico abundante na crosta terrestre, encontrado em grandes jazidas, na forma de minerais com teores variáveis. A abundância, facilidade de obtenção e propriedades mecânicas como maleabilidade, resistência e fácil conformação, tornaram o ferro um material de base para a fabricação de diversas ferramentas e equipamentos, utilizado também como material de construção de casas, prédios, navios, aviões, dentre outras inúmeras aplicações (DUARTE, 2019).

O metal pode interagir e formar diversos compostos, participar em processos de mobilidade de íons no ambiente, formar sólidos, promover ações redox, etc. Os processos naturais, geralmente mediados por microrganismos, modulam a presença de Fe^{3+} ou Fe^{2+} e favorecem a adsorção de espécies químicas, como o arsênio, por exemplo, em oxi-hidróxidos de ferro ou a sua dessorção, mobilizando-o para o ambiente (DUARTE, 2019). Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nas estações chuvosas devido ao escoamento de solos e erosão das margens. Fontes antrópicas importantes de ferro para o ambiente aquático são os efluentes industriais, principalmente de indústrias metalúrgicas. Em águas tratadas para abastecimento público, o uso de coagulantes a base de ferro pode provocar a elevação do seu teor na água, trazendo sérios problemas para o abastecimento público, como a presença de cor e sabor à água, provocando manchas em roupas e utensílios sanitários, além de provocar a contaminação biológica devido às ferro-bactérias nas tubulações (CETESB, 2019).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de ferro dissolvido de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias

GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de ferro de 0,3 mg L⁻¹ como padrão de aceitação para água de consumo humano (Tabela 7).

2.5.11 Manganês

O manganês (Mn) é um elemento metálico que ocorre na natureza associado a outros elementos, como o oxigênio, enxofre e cloro. O Mn inorgânico, obtido de rochas, é utilizado na fabricação de ligas metálicas, em pilhas, palitos de fósforo, vidros, fogos de artifício, na indústria química/de couro/têxtil e como fertilizante. Compostos de manganês, como o permanganato de potássio, são utilizados como branqueador e no tratamento de doenças da pele. As formas orgânicas do manganês são utilizadas em fungicidas e inibidores de fumaça. Na medicina, é utilizado como medicamento (por exemplo, Mangafodipir trissódico) e como contraste em imagem por ressonância magnética (CETESB, 2021).

O metal ocorre naturalmente na água superficial e subterrânea, nas formas dissolvida e suspensa, que podem variar conforme o pH e o potencial redox. No entanto, as atividades antrópicas também são responsáveis pelas concentrações elevadas de manganês na água. Em rios, o manganês é transportado e adsorvido a partículas suspensas dos sedimentos. Geralmente, seus valores estão na concentração inferior a 0,2 mg L⁻¹, e se apresenta nos estados de oxidação Mn²⁺ (mais solúvel) e Mn⁴⁺ (menos solúvel) (CETESB, 2021; CETESB, 2019).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de manganês de 0,1 mg L⁻¹ para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de manganês de 0,1 mg L⁻¹ como padrão de aceitação para água de consumo humano (Tabela 7).

2.5.12 Mercúrio

O mercúrio (Hg) é um elemento metálico encontrado naturalmente no ambiente como mercúrio elementar, compostos inorgânicos de mercúrio e compostos orgânicos de mercúrio. O mercúrio elementar é um líquido a temperatura ambiente utilizado em termômetro, amálgama odontológico, lâmpada fluorescente, interruptor elétrico, mineração e processos industriais. Os compostos inorgânicos de Hg são formados a partir da combinação com outros elementos, como cloro, enxofre e oxigênio, sendo utilizados em processos industriais e na produção de substâncias químicas. Os compostos orgânicos são formados a partir da combinação do Hg com carbono, sendo os mais importantes do ponto de vista toxicológico, principalmente os que possuem radicais de cadeia curta metil, etil e propil. Outros usos do mercúrio e seus compostos são a produção de purgativo e vermífugo, de detonadores em explosivos, utilizado como conservante em vacinas, em cosméticos, sabões clareadores e em agrotóxicos (CETESB, 2021).

No Brasil, o elemento é utilizado em garimpos para a extração do ouro, com casos de contaminação identificados no Pantanal, no norte brasileiro e em outras regiões (CETESB, 2019).

As fontes naturais do Hg são o intemperismo de rochas e solos e atividades vulcânicas. As principais fontes antrópicas do Hg para o ambiente aquático são as indústrias cloro-álcali de células de mercúrio, atividades de mineração e fundição, efluentes de estações de tratamento de esgoto e indústrias de tintas. O mercúrio está presente no ambiente aquático na forma inorgânica e as concentrações geralmente são inferiores a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. O metal pode ser metilado por microrganismos presentes no sedimento aquático, se transformando em metilmercúrio (MeHg), podendo bioacumular na cadeia alimentar (CETESB, 2021; CETESB, 2019). Vale a pena ressaltar que o mercúrio além de se bioacumular é um dos únicos metais que pode se biomagnificar (LACERDA & MALM, 2008).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de mercúrio de $0,0002 \text{ mg L}^{-1}$ para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de mercúrio de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ como padrão de aceitação para água de consumo humano. A Resolução CONAMA 344 de 2004 estabelece, para os sedimentos, o valor de $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$ de mercúrio para nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos) e $0,486 \text{ mg kg}^{-1}$ de mercúrio para nível 2 (alta probabilidade de efeito adverso) (Tabela 7).

2.5.13 Molibdênio

O molibdênio (Mo) é um elemento metálico encontrado na natureza associado a minerais. É utilizado para preparar ligas estáveis e duras com o carbono e na fabricação de aço (KOTZ, 2015).

A Resolução CONAMA 396 de 2008 estabelece o valor máximo permitido de molibdênio $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ para águas subterrâneas destinadas ao consumo humano (Tabela 7).

2.5.14 Níquel

O níquel (Ni) é um elemento metálico prateado, razoavelmente duro, dúctil e maleável. Forma compostos inorgânicos solúveis, como hidróxidos, sulfatos, cloretos e nitratos e insolúveis, como óxidos e sulfetos. Possui diferentes estados de oxidação e o mais comum é o Ni^{2+} , capaz de formar diversos complexos. É utilizado na fabricação de aço inoxidável, na galvanoplastia do cromo, como catalisadores em reações de hidrogenação, como na fabricação de margarina e manteiga, na produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos e de próteses clínicas e dentárias (CETESB, 2021).

O níquel é emitido no ambiente por fontes naturais ou antrópicas e circula por todos os compartimentos ambientais por meio de diversos processos químicos, físicos e biológicos. Ocorre na hidrosfera a partir da deposição seca e úmida da atmosfera, do intemperismo de solos e rochas, do lixo municipal, queima de combustíveis fósseis, mineração e de efluentes industriais. É transportado nos rios como partículas precipitadas com material orgânico, podendo ser depositado no sedimento por processos de precipitação, complexação, adsorção em argila e agregado à biota (CETESB, 2021; CETESB, 2019).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de níquel de 0,025 mg L⁻¹ para águas doces classes 1 e 2. As Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de níquel de 0,07 mg L⁻¹ e a Resolução CONAMA 396 de 2008 um valor de 0,02 mg L⁻¹ como padrão de aceitação para água de consumo humano. A Resolução CONAMA 344 de 2004 estabelece, para os sedimentos, o valor de 18 mg kg⁻¹ de níquel para nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos) e 35,9 mg kg⁻¹ de níquel para nível 2 (alta probabilidade de efeito adverso) (Tabela 7).

2.5.15 Selênio

O selênio (Se) é um elemento não metálico amplamente distribuído na natureza na forma de selenatos (Se⁶⁺), selenitos (Se⁴⁺) e selenetos (Se²⁺), dificilmente encontrado como elemento selênio (Se⁰). É utilizado na indústria eletrônica, como fotorreceptores para fotocopiadoras, em medidores de luz, células fotoelétricas e solares, semicondutores e em eletrodos. Também utilizado como agente colorizante e de descoloração para vidro, para reduzir passagem de calor solar em vidros utilizados na construção civil, em aço inoxidável, esmaltes, tintas, borrachas, baterias, explosivos, fertilizantes, ração animal, produtos farmacêuticos e xampus (CETESB, 2021).

As fontes naturais de selênio incluem o intemperismo de rochas e solos e as fontes antrópicas são principalmente a mineração e processos metalúrgicos, queima de carvão e de petróleo e processos de combustão em grande escala. Na água, o selênio será dissolvido e depositado em partículas. Os organismos aquáticos podem converter o metal para formas inertes e insolúveis (CETESB, 2021).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de selênio de 0,01 mg L⁻¹ para águas doces classes 1 e 2. A Portaria 888/GM/MS de 2011 estabelece um valor máximo permitido de níquel de 0,04 mg L⁻¹ e a Resolução CONAMA 396 de 2008 um valor de 0,01 mg L⁻¹ como padrão de aceitação para água de consumo humano (Tabela 7).

2.5.16 Vanádio

O vanádio (V) é um elemento metálico que ocorre na natureza associado a outros elementos como o oxigênio, sódio, enxofre e cloro. O metal é encontrado em cerca de 65 minerais diferentes, em rochas fosfáticas e em alguns minérios como carvão e petróleo bruto. Os principais usos do metal são na indústria metalúrgica, na produção de aços de carbono, ligas com metais não ferrosos, na indústria de energia atômica, construção de aeronaves e na tecnologia espacial. Seus compostos são utilizados como catalisadores em reações químicas, na produção de vidros coloridos e borracha sintética, esmaltes para porcelana e tintas (CETESB, 2021).

As principais fontes de emissão do metal são as indústrias de ligas de aço e a queima de combustíveis fósseis. Os níveis naturais na água doce estão entre 0,2 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os níveis na água potável geralmente são menores que 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CETESB, 2021).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de vanádio de 0,1 mg L^{-1} para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 estabelece um valor máximo permitido de vanádio de 0,05 mg L^{-1} como padrão de aceitação para água de consumo humano (Tabela 7)

2.5.17 Zinco

O zinco (Zn) é um elemento metálico brilhante encontrado na crosta terrestre, também associado a outros elementos formando compostos. O metal e seus compostos possuem diversos usos na indústria automobilística, na construção civil, em eletrodomésticos, na fabricação de ligas resistentes à corrosão, na galvanização de produtos de ferro e de aço, na indústria cerâmica, de borracha e tintas, indústria têxtil, utilizado como preservante de madeiras, na indústria farmacêutica, entre outros (CETESB, 2021).

A principal fonte natural do metal no ambiente é o intemperismo de rochas. As fontes antrópicas incluem a mineração, produção de zinco, de ferro e de aço, corrosão de estruturas galvanizadas, combustão de carvão e outros combustíveis, incineração de resíduos e fertilizantes contendo zinco. Em corpos hídricos, a maior parte do zinco se deposita no fundo, mas uma pequena quantidade pode permanecer dissolvida em água ou como pequenas partículas suspensas (CETESB, 2021).

A Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece o valor máximo de zinco de 0,18 mg L^{-1} para águas doces classes 1 e 2. A Resolução CONAMA 396 de 2008 e as Portarias GM/MS 2914 de 2011 e 888 de 2021 estabelecem um valor máximo permitido de zinco de 5 mg L^{-1} como padrão de aceitação para água de consumo humano. A Resolução CONAMA 344 de

2004 estabelece, para os sedimentos, o valor de 123 mg kg⁻¹ de zinco para nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos) e 315 mg kg⁻¹ de zinco para nível 2 (alta probabilidade de efeito adverso) (Tabela 7).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo e amostragem

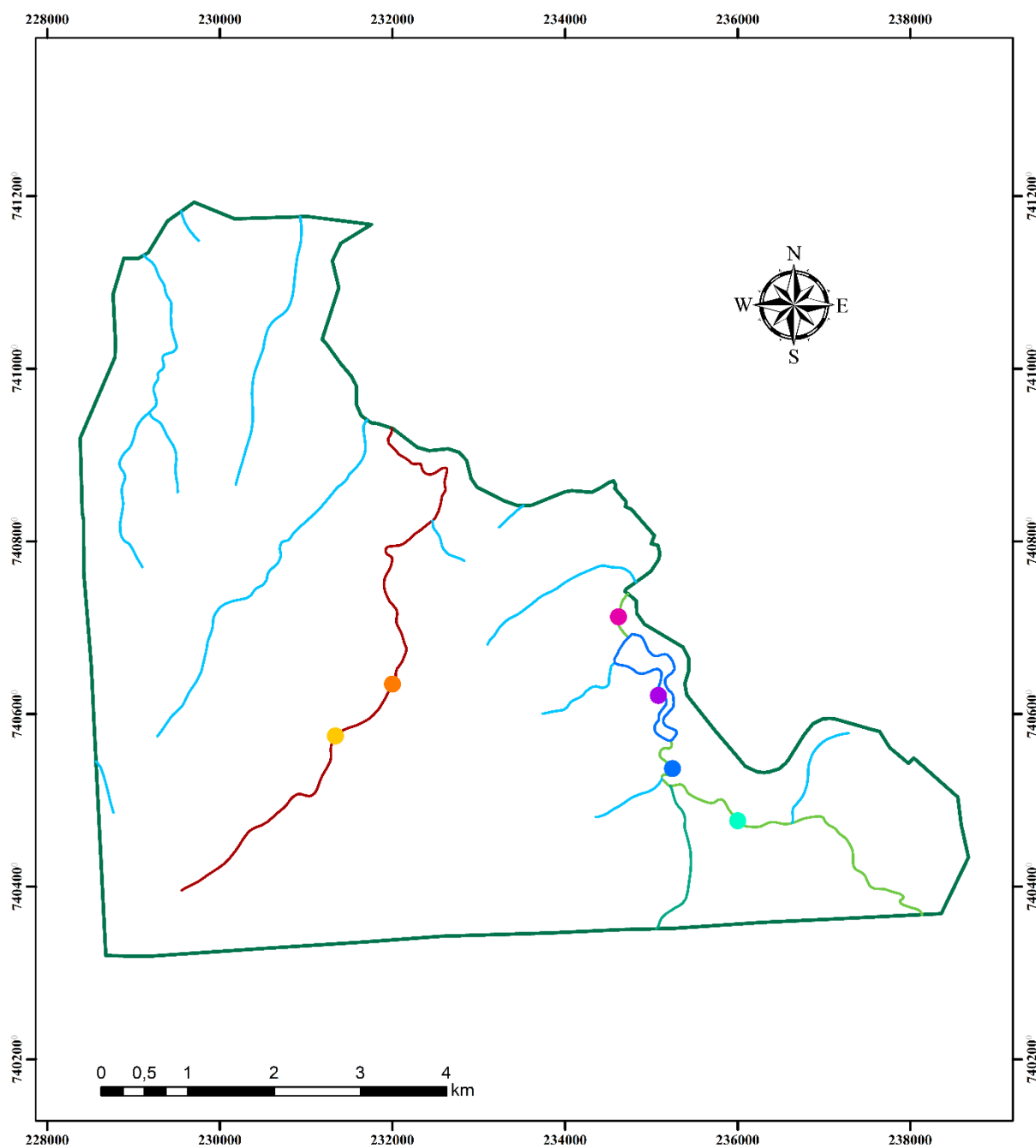
A área de estudo está situada nos limites da Floresta Nacional de Ipanema, localizada entre os municípios de Iperó, Araçoiaba da Serra e Capela do Alto, interior do estado de São Paulo. Os principais ambientes aquáticos da Flona são a represa Hedberg, ribeirão do Ferro, rio Ipanema e rio Verde.

O rio Ipanema nasce na cidade de Salto de Pirapora, em uma altitude de 700 m, tem 35 km de extensão e aflui na margem esquerda do rio Sorocaba. No sudoeste da cidade de Sorocaba, o rio passa por uma área em que ocorre grande pressão antrópica, pelo intenso processo de urbanização, predominância de agropecuária e pouca mata ciliar. Dentro da Flona, o rio Ipanema tem como seu principal afluente o rio Verde, e logo em seguida é barrado pela represa Hedberg, que tem 4 m de profundidade em que ocorre despejos de matéria orgânica proveniente de áreas urbanizadas e agrícolas a montante da Flona. Apesar disto, as águas apresentam padrão aceitável de balneabilidade e são aceitáveis para a captação visando o abastecimento público após tratamento convencional. O rio Verde tem aproximadamente 4,5 km de extensão e a região de sua nascente, na cidade de Araçoiaba da Serra, é caracterizada por grande influência antrópica por meio das pastagens, agricultura, residências e estradas. A existência de pesqueiros utilizando o leito de rios como o Ipanema e o Verde apresenta uma preocupação em relação ao enriquecimento das águas com nutrientes, que pode levar os corpos hídricos a um processo acelerado de eutrofização (ICMBIO, 2017).

O ribeirão do Ferro nasce no interior da Flona, no Morro Araçoiaba, em uma altitude de aproximadamente 800 m, tem 8 km de extensão e desagua no rio Sorocaba. No início de seu curso, o ribeirão forma a lagoa do Cobra, e à jusante o ribeirão margeia a trilha Afonso Sardinha, em área com declividade acentuada. Ainda na floresta, o ribeirão passa por uma área utilizada pela mineradora Holcim S.A. e em seguida, fora da floresta estacional, forma a barragem do Mursa, que foi anteriormente utilizada para criação de bovinos e atualmente é utilizada por famílias assentadas que desenvolvem atividades agropecuárias (ICMBIO, 2017).

As amostras de água foram coletadas no dia 21/10/2021 em dois pontos do ribeirão do Ferro e em quatro pontos no rio Ipanema. Os pontos de coleta de água do ribeirão do Ferro e do rio Ipanema são apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Localização dos pontos de coleta de água na Floresta Nacional de Ipanema



Pontos de coleta de água na Flona de Ipanema

- | | |
|-------------------------------|---------------------|
| ● Ponto 1 - Ribeirão do Ferro | — Hidrografia Flona |
| ● Ponto 2 - Ribeirão do Ferro | — Represa Hedberg |
| ● Ponto 1 - Rio Ipanema | — Ribeirão do Ferro |
| ● Ponto 2 - Rio Ipanema | — Rio Ipanema |
| ● Ponto 3 - Rio Ipanema | — Rio Verde |
| ● Ponto 4 - Rio Ipanema | □ Flona de Ipanema |

Projeção: UTM - 23s

Datum: SIRGAS 2000

Fonte: IBGE (2012)

Org.: CARVALHO, M.A.R. (2021)

Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de dados do IBGE (2012)

O Ponto 1 do ribeirão do Ferro está situado em uma área de Floresta Estacional Semidecidual, próximo e anterior à área da Mineradora Holcim S.A., escolhido por ser uma área preservada e com poucas influências antrópicas. O Ponto 2 do ribeirão do Ferro, também na área de floresta, é próximo à Trilha Afonso Sardinha e posterior à área utilizada pela Mineradora Holcim S.A., escolhido justamente para verificar se ainda há influência da atividade mineradora, mesmo em processo de descomissionamento, na qualidade da água (Figura 35).

O Ponto 1 do rio Ipanema está localizado em área de floresta e de cerrado, um pouco depois do rio adentrar na Flona. O Ponto 2 do rio Ipanema está localizado em um trecho após a afluição do rio Ipanema com o rio Verde, ponto importante visto que o rio Verde também pode carregar contaminantes devido a sua influência antrópica antes de adentrar na Flona. Neste trecho, o rio estava coberto de uma planta aquática flutuante, pteridófito, denominada *Salvinia auriculata*. O Ponto 3 do rio Ipanema está localizado em um trecho que o rio já está ficando mais extenso e a represa Hedberg começa a se formar. Foi observado a presença de muitas plantas aquáticas nas margens desse trecho em específico. O Ponto 4 do rio Ipanema situa-se após a represa Hedberg, na qual os efluentes domésticos da área de visitantes e de funcionários, são despejados sem nenhum tratamento prévio. A água nesse trecho apresentava odor característico do despejo de esgoto (Figura 35).

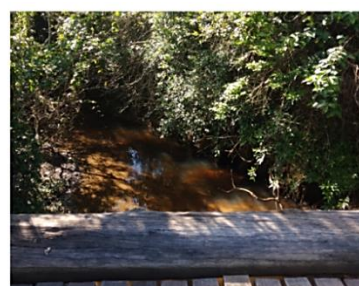
Figura 35 – Imagens dos pontos de coleta de água na Floresta Nacional de Ipanema



Ponto 1 - Ribeirão do Ferro



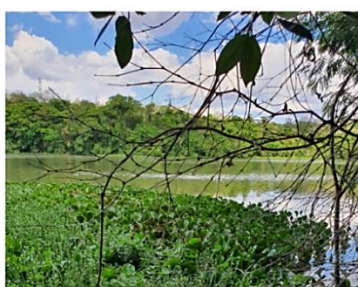
Ponto 2 - Ribeirão do Ferro



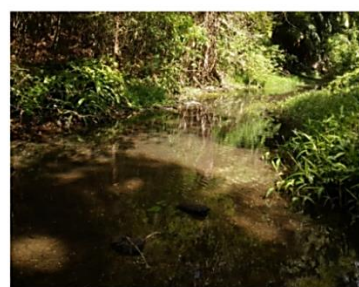
Ponto 1 - Rio Ipanema



Ponto 2 - Rio Ipanema



Ponto 3 - Rio Ipanema



Ponto 4 - Rio Ipanema

3.2 Coleta e preparo das amostras de água

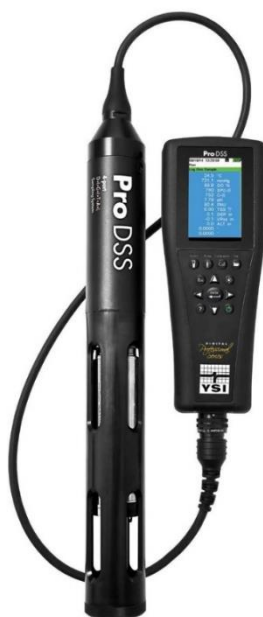
Previamente à coleta de água, os frascos plásticos de 500 mL foram lavados e mantidos em uma solução com ácido nítrico a 10% por 24 horas. Em seguida, os frascos foram enxaguados com água destilada e secos a temperatura ambiente (USEPA, 2016).

No momento da coleta de água, os frascos plásticos foram ambientalizados com a água dos respectivos pontos de coleta. Em todos os pontos de coleta, foram coletados dois frascos de água. Em um frasco, foi realizada a coleta de água *In Natura*, que foi destinado posteriormente à análise de metais dissolvidos, filtrados em duas porosidades diferentes. Em outro frasco, a água coletada foi acidificada a pH 2,0 com ácido nítrico concentrado 1:1, que foi destinada à análise de metais totais por duas metodologias diferentes. Para a determinação do pH, foi utilizado o pHmetro Hanna (modelo HI 981060) previamente calibrado com solução padrão pH 4,0 e pH 7,0. Após a coleta, as amostras de água foram armazenadas em caixa térmica com gelo não reciclável até chegarem ao laboratório, onde foram armazenadas na geladeira.

3.3 Determinação de parâmetros físico-químicos da água *in situ*

Para a determinação do pH, temperatura, oxigênio dissolvido, potencial redox e condutividade elétrica da água no local da coleta, foi utilizada o Sistema de Amostragem Digital Profissional YSI (Pro DSS) (Figura 36). A calibração foi realizada para todos os parâmetros, exceto temperatura, com soluções padrão, seguindo o manual do utilizador (YSI, 2014).

Figura 36 - Sistema de Amostragem Digital Profissional YSI (Pro DSS).



Fonte: YSI (2014)

3.4 Tratamento das amostras de água

3.4.1 Tratamento das amostras de água para a determinação de metais totais (MT)

Os metais totais incluem todos os metais, inorgânicos e organicamente ligados, ambos dissolvidos e particulados. Amostras incolores e transparentes, com turbidez inferior a 1 NTU, podem ser analisadas diretamente para metais totais sem digestão (APHA SMWW, 2000). É recomendado, pela APHA SMWW (2000), comparar o digerido e o não digerido. Não foi possível medir a turbidez das amostras, mas todas estavam límpidas. Neste sentido, foram realizados os dois tratamentos recomendados pela APHA SMWW, para a determinação de metais totais, com o objetivo de comparar as duas metodologias para essas amostras. O primeiro tratamento foi a digestão das amostras com ácido nítrico concentrado (a) e o segundo tratamento foi a filtração das amostras em membranas de acetato celulose de 0,45 µm (b). Esses dois tratamentos foram realizados com as amostras de água acidificadas a pH 2,0 no momento da coleta.

a) Metais totais a partir da digestão com ácido nítrico concentrado - MT

A digestão das amostras de água é realizada com o objetivo de digerir a matéria orgânica e converter metais associados a partículas para uma forma livre (APHA SMWW, 2000). Para a digestão das amostras de água, foram transferidos 100 mL de amostra (acidificada no momento da coleta a pH 2,0) em um béquer de forma alta, onde foram adicionados 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃, 65% m/m). Posteriormente, as amostras foram levadas à chapa aquecedora a 120 °C. O procedimento de digestão das amostras foi realizado em triplicata e foi finalizado após cerca de 2h30min, momento em que o volume foi significativamente reduzido. Após o resfriamento das amostras, foi realizada a transferência das mesmas para balão volumétrico de 25 mL, os quais foram avolumados com água deionizada. A digestão do branco, com água deionizada, também foi realizada em triplicata utilizando os mesmos reagentes adicionados nas amostras, exceto a própria amostra. As amostras do tratamento MT foram acondicionadas em tubos Falcon para posterior quantificação no espectrômetro de emissão atômica por plasma de micro-ondas (MP-AES) (APHA SMWW, 2000).

b) Metais totais a partir da filtração em membrana de 0,45 – MT-0,45

Para a determinação dos teores de metais totais nas amostras incolores e com baixa turbidez, as amostras acidificadas a pH 2,0, no momento da coleta, foram filtradas em membranas de acetato celulose de 0,45 µm em bomba de vácuo 1 estágio VIX (modelo VPA115). Em seguida, as amostras do tratamento MT-0,45 foram acondicionadas em tubos

Falcon para posterior quantificação. O branco foi realizado com água deionizada e acidificado a pH 2,0.

3.4.2 Tratamento das amostras de água para a determinação de metais dissolvidos (MD)

Os metais dissolvidos compreendem íons livres, complexos orgânicos e complexos inorgânicos de baixa massa molar (USEPA, 1996). São os metais presentes em uma amostra não acidificada que passaram por filtração em membrana de 0,45 μm de porosidade. Para a determinação dos metais dissolvidos, também foram realizados dois tratamentos, um com a filtração em papel quantitativo de 8 μm e outro em membrana de acetato celulose de 0,45 μm , com o objetivo de comparar as porosidades na determinação dos metais dissolvidos.

a) Metais dissolvidos a partir da filtração em papel quantitativo de 8 μm - MD-8

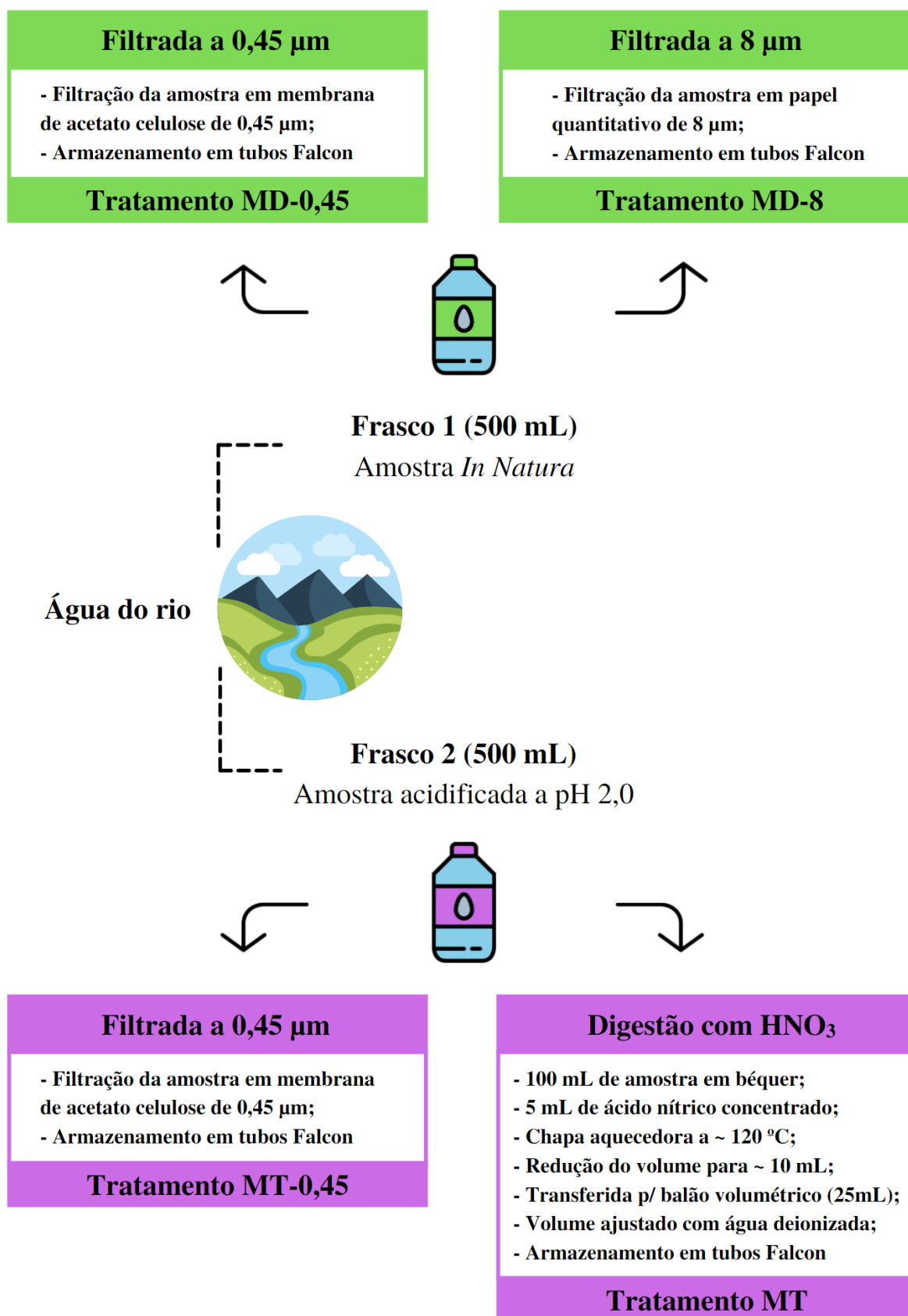
Para a determinação dos teores de metais dissolvidos que passaram por papel quantitativo de 8 μm , as amostras *In Natura* foram filtradas utilizando bomba de vácuo 1 estágio VIX (modelo VPA115). Em seguida, as amostras foram acondicionadas em tubos Falcon para posterior quantificação no espectrômetro de emissão atômica por plasma de micro-ondas (MP-AES) (APHA SMWW, 2000). Os brancos dos tratamentos MD-8 foram realizados com água deionizada.

b) Metais dissolvidos a partir da filtração em membrana de 0,45 μm - MD-0,45

Para a determinação dos teores de metais dissolvidos que passaram por uma membrana de acetato celulose de 0,45 μm , as amostras *In Natura* foram filtradas utilizando bomba de vácuo 1 estágio VIX (modelo VPA115). Em seguida, as amostras foram acondicionadas em tubos Falcon para posterior quantificação no espectrômetro de emissão atômica por plasma de micro-ondas (MP-AES) (APHA SMWW, 2000). Os brancos dos tratamentos MD-8 foram realizados com água deionizada.

Os tratamentos realizados para as posteriores quantificações de metais totais e dissolvidos (MT, MT-0,45, MD-8 e MD-0,45) das amostras de água são apresentados na Figura 37.

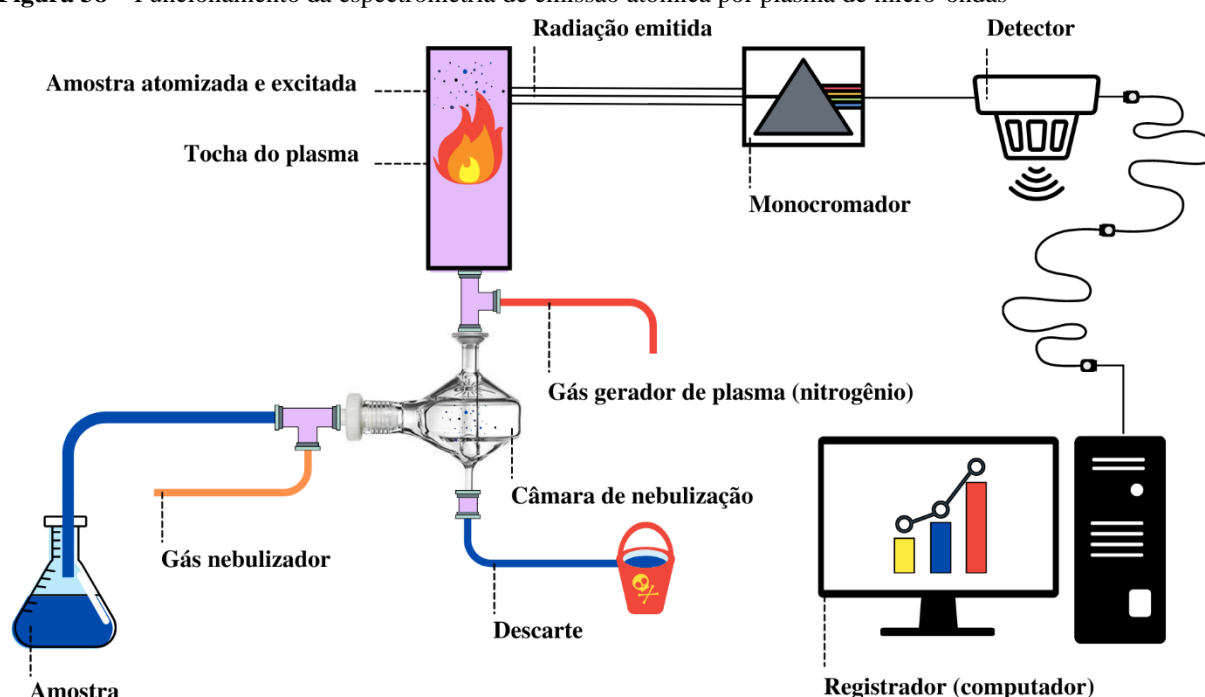
Figura 37 - Esquema do tratamento das amostras de água em laboratório



3.5 Determinação dos teores de elementos potencialmente tóxicos

A determinação dos teores de elementos potencialmente tóxicos foi realizada no espectrômetro de emissão atômica por plasma de micro-ondas (Agilent modelo 4200 MP-AES). Para a análise, a amostra líquida captada pela mangueira passa pelo nebulizador criando um aerossol, que se decompõe e é atomizado ao passar pela tocha. Os átomos atomizados são excitados e emitem luz em comprimentos de ondas característicos para cada elemento. A emissão do plasma é direcionada ao monocromador e assim a faixa de comprimento de onda é detectada e visualizada no computador (Figura 38) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998).

Figura 38 – Funcionamento da espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas



Fonte: Elaborado pela autora (2021) a partir de Fueyo (2013)

As amostras do tratamento MT foram quantificadas em triplicatas e as amostras do tratamento MT-0,45, MD-8 e MD-0,45 foram realizadas na amostra simples. A quantificação dos elementos pelo equipamento foi realizada em 5 réplicas. As curvas analíticas foram realizadas a partir da solução padrão multielementar (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn) de 1000 mg L⁻¹ fazendo diluições até as concentrações 2,5; 1,5; 1,0; 0,5; 0,1 e 0 mg L⁻¹; solução padrão de Al de 1000 mg L⁻¹ fazendo diluições até as concentrações 1,5; 1,0; 0,5; 0,1; 0,05 e 0 mg L⁻¹ e outra curva com as concentrações 20; 15; 10; 5; 1 e 0 mg L⁻¹; e solução padrão de Fe de 1000 mg L⁻¹ fazendo diluições até as concentrações 10; 7,5; 5,0; 2,5; 1,5 e 0 mg L⁻¹. As linhas de emissão utilizadas na detecção dos elementos no equipamento Agilent 4200 MP-AES e os Limites de Detecção (LOD) e Limites de Quantificação (LOQ) dos elementos analisados em cada tratamento são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Linhas de emissão utilizadas na detecção dos elementos no equipamento Agilent 4200 MP-AES e Limites de Detecção (LOD) e Limites de Quantificação (LOQ) dos elementos analisados nos diferentes tratamentos

EPT	Linha de emissão (nm)	Tratamentos							
		MT		MT-0,45		MD-8		MD-0,45	
		LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
$g L^{-1}$									
Al	396,152	$3,424.10^{-6}$	$1,037.10^{-5}$	$2,032.10^{-7}$	$6,157.10^{-7}$	$2,032.10^{-7}$	$6,157.10^{-7}$	$2,032.10^{-7}$	$6,157.10^{-7}$
Ba	455,403	$2,446.10^{-9}$	$7,412.10^{-9}$	$1,216.10^{-9}$	$3,685.10^{-9}$	0	0	0	0
Cd	228,802	$1,819.10^{-7}$	$5,511.10^{-7}$	$1,120.10^{-7}$	$3,394.10^{-7}$	$3,36.10^{-7}$	$1,018.10^{-6}$	$3,136.10^{-7}$	$9,503.10^{-7}$
Co	340,512	$4,770.10^{-7}$	$1,446.10^{-6}$	$9,136.10^{-7}$	$2,768.10^{-6}$	$6,986.10^{-7}$	$2,117.10^{-6}$	$5,374.10^{-7}$	$1,629.10^{-6}$
Cr	425,433	$1,682.10^{-8}$	$5,096.10^{-8}$	$3,240.10^{-8}$	$9,819.10^{-8}$	$6,48.10^{-8}$	$1,964.10^{-7}$	$3,24.10^{-8}$	$9,819.10^{-8}$
Cu	324,754	$3,385.10^{-8}$	$1,026.10^{-7}$	$8,616.10^{-9}$	$2,62.10^{-8}$	$8,616.10^{-9}$	$2,611.10^{-8}$	$8,616.10^{-9}$	$2,611.10^{-8}$
Fe	259,940	$1,366.10^{-6}$	$4,139.10^{-6}$	$1,217.10^{-6}$	$3,689.10^{-6}$	0	0	$1,826.10^{-6}$	$5,533.10^{-6}$
Mn	403,076	0	0	$4,256.10^{-8}$	$1,29.10^{-7}$	$4,256.10^{-8}$	$1,29.10^{-7}$	$2,837.10^{-8}$	$8,597.10^{-8}$
Mo	379,825	$5,09.10^{-8}$	$1,542.10^{-7}$	$3,514.10^{-8}$	$1,065.10^{-7}$	$8,786.10^{-8}$	$2,662.10^{-7}$	$7,029.10^{-8}$	$2,129.10^{-7}$
Ni	352,454	$2,6.10^{-7}$	$7,879.10^{-7}$	$3,398.10^{-7}$	$1,03.10^{-6}$	$1,544.10^{-7}$	$4,68.10^{-7}$	$2,78.10^{-7}$	$8,424.10^{-7}$
Pb	405,781	$2,976.10^{-6}$	$9,018.10^{-6}$	$3,439.10^{-6}$	$1,042.10^{-5}$	$4,953.10^{-6}$	$1,501.10^{-5}$	$4,953.10^{-6}$	$1,501.10^{-5}$
Zn	213,857	$8,581.10^{-7}$	$2,6.10^{-6}$	$1,145.10^{-6}$	$3,469.10^{-6}$	$1,382.10^{-6}$	$4,186.10^{-6}$	$1,304.10^{-6}$	$3,947.10^{-6}$

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

3.6 Análises estatísticas

3.6.1 Análise de Variância - ANOVA

A Análise de Variância (ANOVA) unidirecional foi utilizada para verificar a existência de diferença significativa dos níveis de elementos potencialmente tóxicos entre os pontos de amostragem na área de estudo; e para verificar a existência de diferença significativa nas concentrações dos elementos entre os tratamentos MT e MT-0,45, entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45 e entre os tratamentos MT e MD-0,45. A ANOVA para avaliar a diferença entre os pontos amostrais foi realizada com o tratamento MT, que passou pelo procedimento de digestão com ácido nítrico concentrado. O teste F e o valor-p foram utilizados para verificar se havia diferença significativa entre, pelo menos, um par de pontos amostrais.

A ANOVA foi realizada a partir do teste de hipóteses, que estabelece uma regra de decisão a partir de uma amostra da população, segundo a qual se rejeita ou aceita a hipótese proposta. Caso os dados sejam consistentes com a hipótese, conclui-se que a hipótese é verdadeira; no entanto, se a informação for inconsistente com a hipótese, conclui-se que a hipótese é falsa (GAMERMAN & MIGON, 1993; MONTGOMERY & RUNGER, 2009).

A hipótese H_0 é chamada de Hipótese Nula; enquanto que a hipótese H_1 é chamada de Hipótese Alternativa, que é a afirmativa de que o parâmetro populacional tem um valor que, de alguma forma, difere da hipótese nula (MONTGOMERY & RUNGER, 2009). A hipótese nula é de que não há diferença na concentração do elemento entre os pontos amostrais e a hipótese alternativa é de que há diferença na concentração do elemento entre pelo menos dois pontos amostrais.

A Região Crítica é definida pelo conjunto de valores para os quais a hipótese nula é rejeitada. Os valores F críticos são valores a partir dos quais a hipótese nula é rejeitada, ou seja, são valores que delimitam a região crítica (MONTGOMERY & RUNGER, 2009). Se F é maior que o F crítico, rejeita-se H_0 ; se F é menor que o F crítico, não se rejeita H_0 .

O valor-p (*p-value* em inglês) é a probabilidade de obter um valor da estatística do teste igual ou mais desfavorável a hipótese nula do que o valor que foi observado, quando H_0 é verdadeira. Se o valor-p for pequeno (isto é, $\text{valor-p} < \alpha$), isso sugere que a amostra obtida não é uma amostra típica se H_0 for verdadeira, e, portanto, rejeita-se H_0 . Se o valor-p for grande (isto é, $\text{valor-p} > \alpha$), significa que a amostra obtida é uma amostra típica se H_0 for verdadeira, e, portanto, não se rejeita H_0 (MONTGOMERY & RUNGER, 2009). O nível de significância (α) estabelecido no teste de hipóteses foi de 5%, ou seja, 0,05. Se o valor-p for menor que 0,05, rejeita-se H_0 ; se o valor-p for maior que 0,05, não se rejeita H_0 .

3.6.2 Teste de Tukey

O Teste de Tukey foi utilizado para avaliar a magnitude das diferenças dos elementos que apresentaram diferença significativa na concentração entre pelo menos dois pontos amostrais na ANOVA. O Teste de Tukey compara todos pares de médias possíveis se baseando na diferença mínima significativa (D.M.S.), considerando os percentis do grupo, a distribuição da amplitude estudentizada, o quadrado médio dos resíduos da ANOVA e o tamanho amostral dos grupos. Quando o valor absoluto da diferença entre duas médias for maior que a D.M.S., as médias são consideradas estaticamente diferentes ao nível de significância estabelecido (OLIVEIRA, 2019).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parâmetros físico-químicos

Os resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de água do ribeirão do Ferro e do rio Ipanema são apresentados na Tabela 9. A temperatura apresentou valores de 17,4 a 23 °C, que são valores esperados para as águas naturais. Os valores de condutividade elétrica

variaram entre 57,2 e 90,7 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Não existem valores máximos para a condutividade elétrica na legislação, no entanto a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2019) considera que corpos hídricos impactados apresentam valores acima de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Os valores de pH ocorreram entre 6,87 e 7,62, estando dentro do intervalo estabelecido na resolução CONAMA 357/2005 para as águas doces, que é de 6 a 9. Os valores indicam proximidade com a neutralidade. Os valores de potencial redox variaram entre 177,3 e 212,6 mV, estando no intervalo +100 e +300 mV, que indica que boa parte do oxigênio da água deve ter sido consumido e o principal receptor de elétrons são NO_3^- e Mn^{4+} (JARDIM, 2014) (Tabela 9).

Tabela 9 - Resultados dos parâmetros físico-químicos do ribeirão do Ferro e do rio Ipanema

Ribeirão do Ferro						
Ponto	Temperatura (°C)	OD (%)	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Potencial redox (mV)
1	17,6	63,1	5,94	84,4	7,27	212,6
2	17,4	73,19	6,96	57,2	7,62	192,2
Rio Ipanema						
Ponto	Temperatura (°C)	OD (%)	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Potencial redox (mV)
1	18,5	81,1	7,58	70,3	7,27	199,9
2	18,4	40,6	3,78	80,1	6,87	206,6
3	23	42,4	3,59	90,7	6,99	177,3
4	22,4	68,8	5,98	63,3	7,24	182,4

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

O oxigênio dissolvido (OD) apresentou valores de 3,59 a 7,58 $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$. Os pontos 2 e 3 do rio Ipanema apresentaram valores de OD de 3,78 e 3,59 $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$, respectivamente, estando com valores inferiores ao padrão estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 (5 $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$) (Tabela 9). Valores abaixo do limite estabelecido podem indicar águas com altos níveis de nutrientes e/ou com alto teor de matéria orgânica, podendo levar à mortandade de peixes e outros organismos aquáticos (ANA, 2017). O ponto 2 está localizado em um trecho após a afluição do rio Ipanema com o rio Verde, o que pode explicar os valores de OD visto que o rio Verde pode carregar contaminantes devido a sua grande influência antrópica antes de adentrar na Flona, além disso, o rio neste ponto estava coberto da macrófita aquática flutuante *Silvinia auriculata*, indicando níveis elevados de nutrientes e tendência à eutrofização. O ponto 3 está localizado em um trecho que a represa começa a se formar e a água foi coletada próximo às margens, onde também existiam muitas macrófitas aquáticas. As amostras de água desses pontos não estavam turvas e com mau odor, não configurando eutrofização (SMITH & SCHINDLER, 2009). No entanto, a presença excessiva de macrófitas flutuantes pode causar o

sombreamento da coluna d'água, impedindo a passagem de luz e diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido, já que as plantas submersas e microalgas que realizam a fotossíntese são suprimidas (KOSTEN *et al.*, 2016).

4.2 Elementos potencialmente tóxicos

4.2.1 Metais totais – tratamento MT

Dos metais totais (MT) que passaram pela digestão com ácido nítrico concentrado, o Al apresentou valores superiores à legislação em todos os pontos do rio Ipanema. O Fe apresentou valores superiores à legislação em todos os pontos do rio Ipanema e do ribeirão do Ferro. O Mn apresentou valores superiores à legislação no ponto 2 do ribeirão do Ferro e nos pontos 2 e 3 do rio Ipanema. Os demais elementos analisados nas amostras MT não apresentaram valores superiores à legislação (Tabela 10). A legislação não apresenta valores orientadores de metais totais para Al, Cu e Fe, portanto esses elementos foram comparados com os valores orientadores de metais dissolvidos.

Tabela 10 – Resultados dos teores de metais totais da digestão com ácido nítrico concentrado (MT)

EPT	Ponto	Concentração média em mg L ⁻¹ ± DP	Legislação	Referência
Al	P1 Ribeirão do Ferro	0,030 ± 0,0067		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,1094 ± 0,0565		
	P1 Rio Ipanema	0,1101 ± 0,0102	0,1 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,1183 ± 0,0155	Al dissolvido	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	1,0476 ± 0,3306		
	P4 Rio Ipanema	0,1478 ± 0,0199		
Ba	P1 Ribeirão do Ferro	0,2934 ± 0,0044		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,401 ± 0,0087		
	P1 Rio Ipanema	0,0387 ± 0,0012	0,7 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,0438 ± 0,0014	Ba total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,0467 ± 0,0023		
	P4 Rio Ipanema	0,0326 ± 0,001		
Cd	P1 Ribeirão do Ferro	0,0004 ± 0,0007		
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,001 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,0001 ± 0,0001	Cd total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Co	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,05 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Co total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Cr	P1 Ribeirão do Ferro	0,01 ± 0,0003	0,05 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0011 ± 0,0001	Cr total	CONAMA 357/2005

	P1 Rio Ipanema	0,0006 ± 0,0001		
	P2 Rio Ipanema	0,0008 ± 0		
	P3 Rio Ipanema	0,0015 ± 0		
	P4 Rio Ipanema	0,0004 ± 0,0001		
	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
Cu	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,009 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Cu dissolvido	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,0004 ± 0,0002		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
	P1 Ribeirão do Ferro	0,3219 ± 0,0156		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,3987 ± 0,0427		
Fe	P1 Rio Ipanema	1,2444 ± 0,0902	0,3 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,9981 ± 0,0781	Fe dissolvido	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	1,4595 ± 0,0368		
	P4 Rio Ipanema	0,3867 ± 0,0313		
	P1 Ribeirão do Ferro	0,0563 ± 0,0007		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,1673 ± 0,0036		
Mn	P1 Rio Ipanema	0,0258 ± 0,0007	0,1 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,1563 ± 0,0031	Mn total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,1375 ± 0,0081		
	P4 Rio Ipanema	0,0475 ± 0,0008		
	P1 Ribeirão do Ferro	0,0017 ± 0,0017		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0001 ± 0,0001		
Mo	P1 Rio Ipanema	0,0001 ± 0,001	0,07 mg L ⁻¹	VMP ²
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Mo	CONAMA 396/2008
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
	P1 Ribeirão do Ferro	0,0001 ± 0,0001		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0002 ± 0,0003		
Ni	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,025 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Ni total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,0001 ± 0,0002		
	P4 Rio Ipanema	0,0001 ± 0,0001		
	P1 Ribeirão do Ferro	0,001 ± 0,001		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0033 ± 0,0014		
Pb	P1 Rio Ipanema	0,001 ± 0,001	0,01 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,0047 ± 0,0011	Pb total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,0021 ± 0,0004		
	P4 Rio Ipanema	0,0003 ± 0,0003		
	P1 Ribeirão do Ferro	0,0003 ± 0,0004		
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
Zn	P1 Rio Ipanema	0,0009 ± 0,0016	0,18 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,0161 ± 0,0132	Zn total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,0194 ± 0,0039		
	P4 Rio Ipanema	0,0002 ± 0,0004		

¹ Valor Máximo Águas Doces Classes 1 e 2 – Resolução CONAMA 357 de 2005

² Valor Máximo Permitido (Consumo humano) - Resolução CONAMA 396/2008

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

4.2.2 Metais totais – tratamento MT-0,45

Dos metais totais (MT-0,45) que passaram pela filtração em membrana de acetato celulose de 0,45 µm, o Al apresentou valor superior à legislação no ponto 3 do rio Ipanema. O Fe apresentou valores superiores à legislação nos pontos 1, 2 e 3 do rio Ipanema e nos pontos 1 e 2 do ribeirão do Ferro. O Mn apresentou valores superiores à legislação no ponto 2 do ribeirão do Ferro e nos pontos 2 e 3 do rio Ipanema. Diferentemente das amostras MT, as amostras MT-0,45 apresentaram valores de Pb superiores à legislação nos pontos 1 e 2 do ribeirão do Ferro. Os elementos Co e Ni apresentaram valores abaixo do limite de detecção em todos os pontos. Os demais elementos analisados nas amostras MT-0,45 não apresentaram valores superiores à legislação (Tabela 11). A legislação não apresenta valores orientadores de metais totais para Al, Cu e Fe, portanto esses elementos foram comparados com os valores orientadores de metais dissolvidos.

Tabela 11 - Resultados dos teores de metais totais filtrados em membrana de 0,45 µm (MT-0,45)

EPT	Ponto	Concentração média em mg L ⁻¹ ± DP	Legislação	Referência
Al	P1 Ribeirão do Ferro	0,021 ± 0,002	0,1 mg L ⁻¹ Al dissolvido	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,078 ± 0,003		
	P1 Rio Ipanema	0,055 ± 0,003		
	P2 Rio Ipanema	0,067 ± 0,004		
	P3 Rio Ipanema	0,398 ± 0,006		
	P4 Rio Ipanema	0,064 ± 0,002		
Ba	P1 Ribeirão do Ferro	0,3414 ± 0,004	0,7 mg L ⁻¹ Ba total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,4527 ± 0,0013		
	P1 Rio Ipanema	0,0436 ± 0,0005		
	P2 Rio Ipanema	0,0474 ± 0,0003		
	P3 Rio Ipanema	0,0575 ± 0,0006		
	P4 Rio Ipanema	0,0381 ± 0,0001		
Cd	P1 Ribeirão do Ferro	0,0008 ± 0,001	0,001 mg L ⁻¹ Cd total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0001 ± 0,0006		
	P1 Rio Ipanema	0,0001 ± 0,0009		
	P2 Rio Ipanema	0,0007 ± 0,0005		
	P3 Rio Ipanema	0,0001 ± 0,0007		
	P4 Rio Ipanema	0,0005 ± 0,0007		
Co	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,05 mg L ⁻¹ Co total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Cr	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,05 mg L ⁻¹ Cr total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0003 ± 0,0003		
	P1 Rio Ipanema	0,001 ± 0,002		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	0,0007 ± 0,0003		

	P4 Rio Ipanema	0,0001 ± 0,0002		
Cu	P1 Ribeirão do Ferro	0,0058 ± 0,0002		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0005 ± 0,0002		
	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,009 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,0001 ± 0,0002	Cu dissolvido	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,001 ± 0,0003		
	P4 Rio Ipanema	0,0005 ± 0,0002		
Fe	P1 Ribeirão do Ferro	0,321 ± 0,002		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,429 ± 0,007		
	P1 Rio Ipanema	1,002 ± 0,004	0,3 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	1,002 ± 0,004	Fe dissolvido	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	1,288 ± 0,008		
	P4 Rio Ipanema	0,296 ± 0,001		
Mn	P1 Ribeirão do Ferro	0,0613 ± 0,0007		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,1926 ± 0,001		
	P1 Rio Ipanema	0,0266 ± 0,0004	0,1 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,149 ± 0,0015	Mn total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,1507 ± 0,0009		
	P4 Rio Ipanema	0,0534 ± 0,0003		
Mo	P1 Ribeirão do Ferro	0,0035 ± 0,0004		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0029 ± 0,0007		
	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,07 mg L ⁻¹	VMP ²
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Mo	CONAMA 396/2008
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	0,0015 ± 0,0005		
Ni	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,025 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Ni total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Pb	P1 Ribeirão do Ferro	0,0124 ± 0,0033		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,011 ± 0,0025		
	P1 Rio Ipanema	0,001 ± 0,0028	0,01 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,007 ± 0,0038	Pb total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,0042 ± 0,0022		
	P4 Rio Ipanema	0,0015 ± 0,0039		
Zn	P1 Ribeirão do Ferro	0,0194 ± 0,0042		
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,18 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Zn total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		

¹ Valor Máximo Águas Doces Classes 1 e 2 – Resolução CONAMA 357 de 2005

² Valor Máximo Permitido (Consumo humano) - Resolução CONAMA 396/2008

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

4.2.3 Metais dissolvidos – tratamento MD-8

Dos metais dissolvidos (MD-8) que passaram pela filtração em papel quantitativo de 8 µm, o Al apresentou valores superiores à legislação nos pontos 3 e 4 do rio Ipanema. O Fe

apresentou valores superiores à legislação nos pontos 1 e 2 do rio Ipanema. O Pb apresentou valores acima da legislação no ponto 1 do ribeirão do Ferro e no ponto 2 do rio Ipanema. Os elementos Co, Cr, Mo, Ni e Zn apresentaram valores abaixo do limite de detecção em todos os pontos. Os demais elementos analisados nas amostras MD-8 não apresentaram valores superiores à legislação para águas doces classes 1 e 2 (Tabela 12). A legislação apresenta valores orientadores de metais dissolvidos apenas para os elementos Al, Cu e Fe, portanto os elementos restantes foram comparados com os valores orientadores de metais totais.

Tabela 12 - Resultados dos teores de metais dissolvidos filtrados em papel quantitativo de 8 μ m

EPT	Ponto	Concentração média em $\text{mg L}^{-1} \pm DP$	Legislação	Referência
Al	P1 Ribeirão do Ferro	$0,002 \pm 0,002$	0,1 mg L^{-1} Al dissolvido	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	$0,098 \pm 0,003$		
	P2 Rio Ipanema	$0,067 \pm 0,003$		
	P3 Rio Ipanema	$0,149 \pm 0,028$		
	P4 Rio Ipanema	$0,125 \pm 0,002$		
Ba	P1 Ribeirão do Ferro	$0,2924 \pm 0,0024$	0,7 mg L^{-1} Ba total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	$0,3882 \pm 0,0023$		
	P1 Rio Ipanema	$0,0375 \pm 0,0003$		
	P2 Rio Ipanema	$0,0424 \pm 0,0004$		
	P3 Rio Ipanema	$0,0394 \pm 0,0002$		
	P4 Rio Ipanema	$0,0284 \pm 0,0003$		
Cd	P1 Ribeirão do Ferro	$0,0007 \pm 0,0009$	0,001 mg L^{-1} Cd total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Co	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,05 mg L^{-1} Co total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Cr	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,05 mg L^{-1} Cr total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Cu	P1 Ribeirão do Ferro	$0,0055 \pm 0,0014$	0,009 mg L^{-1} Cu dissolvido	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	$0,0045 \pm 0,0023$		
	P1 Rio Ipanema	$0,003 \pm 0,0002$		
	P2 Rio Ipanema	$0,0035 \pm 0,0003$		
	P3 Rio Ipanema	$0,0038 \pm 0,0003$		
	P4 Rio Ipanema	$0,0035 \pm 0,0002$		

Fe	P1 Ribeirão do Ferro	0,024 ± 0,003	0,3 mg L ⁻¹ Fe dissolvido	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,022 ± 0,001		
	P1 Rio Ipanema	0,975 ± 0,015		
	P2 Rio Ipanema	0,396 ± 0,003		
	P3 Rio Ipanema	0,229 ± 0,003		
	P4 Rio Ipanema	0,202 ± 0,003		
Mn	P1 Ribeirão do Ferro	0,0021 ± 0,0007	0,1 mg L ⁻¹ Mn total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0018 ± 0,0002		
	P1 Rio Ipanema	0,0022 ± 0,0001		
	P2 Rio Ipanema	0,003 ± 0,0002		
	P3 Rio Ipanema	0,0024 ± 0,0001		
	P4 Rio Ipanema	0,0041 ± 0,0007		
Mo	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,07 mg L ⁻¹ Mo	VMP ² CONAMA 396/2008
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Ni	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,025 mg L ⁻¹ Ni total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Pb	P1 Ribeirão do Ferro	0,0186 ± 0,0024	0,01 mg L ⁻¹ Pb total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0075 ± 0,0045		
	P1 Rio Ipanema	0,006 ± 0,002		
	P2 Rio Ipanema	0,013 ± 0,0032		
	P3 Rio Ipanema	0,0086 ± 0,0027		
	P4 Rio Ipanema	0,0084 ± 0,0026		
Zn	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,18 mg L ⁻¹ Zn total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		

¹ Valor Máximo Águas Doces Classes 1 e 2 – Resolução CONAMA 357 de 2005

² Valor Máximo Permitido (Consumo humano) - Resolução CONAMA 396/2008

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

4.2.4 Metais dissolvidos – tratamento MD-0,45

Dos metais dissolvidos (MD-0,45) que passaram pela filtração em membrana de 0,45 µm, apenas o Fe apresentou valores superiores à legislação nos pontos 1 e 2 do rio Ipanema. Os elementos Co, Cr, Mo, Ni e Zn apresentaram valores abaixo do limite de detecção em todos os pontos. Os demais elementos analisados nas amostras MD-0,45 não apresentaram valores superiores à legislação para águas doces classes 1 e 2 (Tabela 13). A legislação apresenta

valores orientadores de metais dissolvidos apenas para os elementos Al, Cu e Fe, portanto os elementos restantes foram comparados com os valores orientadores de metais totais.

Tabela 13 - Resultados dos teores de metais dissolvidos em membrana de 0,45 µm

EPT	Ponto	Concentração média em mg L ⁻¹ ± DP	Legislação	Referência
Al	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,1 mg L ⁻¹ Al dissolvido	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	0,013 ± 0,001		
	P2 Rio Ipanema	0,028 ± 0,003		
	P3 Rio Ipanema	0,016 ± 0,002		
	P4 Rio Ipanema	0,015 ± 0,002		
Ba	P1 Ribeirão do Ferro	0,3041 ± 0,0024	0,7 mg L ⁻¹ Ba total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,3709 ± 0,0028		
	P1 Rio Ipanema	0,0383 ± 0,0003		
	P2 Rio Ipanema	0,0373 ± 0,0002		
	P3 Rio Ipanema	0,0434 ± 0,0002		
	P4 Rio Ipanema	0,0608 ± 0,0012		
Cd	P1 Ribeirão do Ferro	0,0008 ± 0,0014	0,001 mg L ⁻¹ Cd total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0002 ± 0,0013		
	P1 Rio Ipanema	0,0001 ± 0,0008		
	P2 Rio Ipanema	0,0002 ± 0,0012		
	P3 Rio Ipanema	0,0004 ± 0,0003		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Co	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,05 mg L ⁻¹ Co total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Cr	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD	0,05 mg L ⁻¹ Cr total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD		
	P2 Rio Ipanema	<LOD		
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Cu	P1 Ribeirão do Ferro	0,0014 ± 0,0001	0,009 mg L ⁻¹ Cu dissolvido	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0032 ± 0,0003		
	P1 Rio Ipanema	0,0024 ± 0,0002		
	P2 Rio Ipanema	0,0018 ± 0,0002		
	P3 Rio Ipanema	0,0022 ± 0,0002		
	P4 Rio Ipanema	0,0021 ± 0,0002		
Fe	P1 Ribeirão do Ferro	0,031 ± 0,002	0,3 mg L ⁻¹ Fe dissolvido	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,004 ± 0,002		
	P1 Rio Ipanema	0,806 ± 0,008		
	P2 Rio Ipanema	0,352 ± 0,003		
	P3 Rio Ipanema	0,160 ± 0,003		
	P4 Rio Ipanema	0,106 ± 0,002		
Mn	P1 Ribeirão do Ferro	0,0015 ± 0,0003	0,1 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0011 ± 0,0001		

	P1 Rio Ipanema	0,0018 ± 0,0002	Mn total	CONAMA 357/2005
	P2 Rio Ipanema	0,0013 ± 0,0001		
	P3 Rio Ipanema	0,0017 ± 0,0001		
	P4 Rio Ipanema	0,002 ± 0,0002		
Mo	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,07 mg L ⁻¹	VMP ²
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Mo	CONAMA 396/2008
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Ni	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,025 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Ni total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		
Pb	P1 Ribeirão do Ferro	0,006 ± 0,0028		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,0056 ± 0,0035		
	P1 Rio Ipanema	0,0016 ± 0,0022	0,01 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,0017 ± 0,003	Pb total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	0,0023 ± 0,0035		
	P4 Rio Ipanema	0,0042 ± 0,0037		
Zn	P1 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P2 Ribeirão do Ferro	<LOD		
	P1 Rio Ipanema	<LOD	0,18 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	<LOD	Zn total	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	<LOD		
	P4 Rio Ipanema	<LOD		

¹ Valor Máximo Águas Doces Classes 1 e 2 – Resolução CONAMA 357 de 2005

² Valor Máximo Permitido (Consumo humano) - Resolução CONAMA 396/2008

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

4.2.5 Comparação dos teores de EPTs entre os pontos amostrais

4.2.5.1 Análise de Variância - ANOVA

A partir dos resultados da ANOVA, foi possível constatar que os elementos Al, Ba, Fe e Mn apresentaram diferença significativa na concentração entre pelo menos dois pontos amostrais. Portanto, para estes elementos, foi realizado o Teste de Tukey. Os elementos Cr e Pb não apresentaram diferença significativa na concentração entre os pontos amostrais (APÊNCICE 1). Os elementos Cd, Cu, Mo, Ni e Zn não apresentaram variância, portanto não há diferença significativa na concentração desses elementos entre os pontos amostrais. O elemento Co não foi detectado, portanto não apresentou diferença significativa entre os pontos amostrais.

4.2.5.2 Teste de Tukey

Alumínio

A partir do teste de Tukey, ao nível de significância de 5%, foi possível constatar que o ponto 3 do rio Ipanema apresentou a maior concentração de Al em relação a todos os outros pontos estudados (APÊNDICE B). Este ponto apresenta concentração de Al de 1,05 mg L⁻¹, acima do valor máximo estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 para águas classes 1 e 2, que é de 0,1 mg L⁻¹. Os pontos 1, 2 e 4 do rio Ipanema também apresentaram valores superiores à legislação (Tabela 14).

Tabela 14 – Concentração de alumínio nos pontos amostrais

	Ponto	Concentração média em mg L ⁻¹ ± DP	Legislação	Referência
Al	P1 Ribeirão do Ferro	0,030 ± 0,0067		
	P2 Ribeirão do Ferro	0,1094 ± 0,0565		
	P1 Rio Ipanema	0,1101 ± 0,0102	0,1 mg L ⁻¹	VM ¹
	P2 Rio Ipanema	0,1183 ± 0,0155	Al dissolvido	CONAMA 357/2005
	P3 Rio Ipanema	1,0476 ± 0,3306		
	P4 Rio Ipanema	0,1478 ± 0,0199		

¹ Valor Máximo Águas Doces Classes 1 e 2 – Resolução CONAMA 357 de 2005

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Em águas com pH=7,0, valor próximo a neutralidade, as concentrações de alumínio variam de 0,001 a 0,05 mg L⁻¹. No entanto, essas concentrações aumentam para 0,5 a 1 mg L⁻¹ em águas mais ácidas ou ricas em matéria orgânica (CETESB, 2019). O pH no ponto 3 do rio Ipanema apresentou valores muito próximos a neutralidade (6,99 mg L⁻¹), no entanto apresentou valor de OD de 3,59 mg L⁻¹ O₂, podendo justificar as concentrações de alumínio pela decomposição da matéria orgânica.

Outro fator a ser considerado é que, neste ponto, a água foi coletada próxima às margens, onde ocorriam muitas plantas aquáticas e baixa fluidez de água. Assim, as concentrações de alumínio a montante podem ter se acumulado neste ponto, contribuindo para o teor encontrado.

Ainda, é importante considerar a composição do sedimento, que apresenta concentrações naturais de Al, já que é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre (CETESB, 2021). Como a água foi coletada próximo às margens e ao sedimento, pode ser que tenha havido uma ressuspensão do mesmo, disponibilizando o elemento para a coluna d'água. A erosão do solo nas margens também pode ser considerada como fonte natural deste elemento, já que os Latossolos Vermelhos, predominantes na Flona, apresentam altos teores de alumínio (Figura 30) (ICMBIO, 2017; FÁVERO; NUCCI; DE BIASI, 2003).

Desta forma, o teor de alumínio encontrado pode estar relacionado à decomposição matéria orgânica, à baixa fluidez de água, às características do sedimento e à erosão do solo nas margens. Apesar de estar acima do valor permitido na legislação, a concentração encontrada não indica fontes antrópicas de contaminação.

Bário

A partir do teste de Tukey, ao nível de significância de 5%, foi possível constatar que o ponto 2 do ribeirão do Ferro apresentou a maior concentração de Ba em relação a todos os outros pontos estudados. O ponto 1 do ribeirão do Ferro apresentou concentração mais elevada de Ba em relação a todos os pontos do rio Ipanema. O ponto 3 do rio Ipanema apresentou maior concentração de Ba em relação ao ponto 4 do rio Ipanema (APÊNDICE C). Os pontos que apresentaram as maiores concentrações de Ba foram os dois pontos do ribeirão do Ferro. Apesar disso, todos os valores de Ba estão abaixo do valor máximo estabelecido na resolução CONAMA 357/2005 para águas doces classes 1 e 2, que é de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 15).

Tabela 15 - Concentração de bário nos pontos amostrais

EPT	Ponto	Concentração média em $\text{mg L}^{-1} \pm DP$	Legislação	Referência
Ba	P1 Ribeirão do Ferro	$0,2934 \pm 0,0044$	0,7 mg L^{-1} Ba total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	$0,401 \pm 0,0087$		
	P1 Rio Ipanema	$0,0387 \pm 0,0012$		
	P2 Rio Ipanema	$0,0438 \pm 0,0014$		
	P3 Rio Ipanema	$0,0467 \pm 0,0023$		
	P4 Rio Ipanema	$0,0326 \pm 0,001$		

¹ Valor Máximo Águas Doces Classes 1 e 2 – Resolução CONAMA 357 de 2005

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

O bário pode ser encontrado em baixas concentrações em rochas ígneas e sedimentares (CETESB, 2021). Os teores de Ba nos pontos do rio Ipanema podem ser oriundos das rochas sedimentares, arenito e siltito, presentes em grande parte da Flona de Ipanema (Figura 26). Na porção Norte e Oeste do Morro Araçoiaba, onde nasce o ribeirão do Ferro, as rochas tem composição granítica, uma rocha do tipo magmática, podendo ser a fonte natural do elemento para o ribeirão do Ferro (Figura 26). O ponto 2 do ribeirão do Ferro, escolhido por estar localizado após à área utilizada pela Mineradora Holcim S.A. foi o que apresentou a maior concentração de bário. Mesmo em processo de descomissionamento, a atividade mineradora ocorrida anteriormente ainda pode ter influência na concentração deste elemento.

Ferro

A partir do teste de Tukey, ao nível de significância de 5%, foi possível constatar que o ponto 3 do rio Ipanema apresentou a maior concentração de Fe em relação a todos os outros pontos estudados. Os pontos 1 e 2 do rio Ipanema apresentaram maiores concentrações de Fe em relação aos dois pontos do ribeirão do Ferro e ao ponto 4 do rio Ipanema. O ponto 1 do rio Ipanema apresentou maior concentração de Fe em relação ao ponto 2 do rio Ipanema. O ponto 1 e 2 do ribeirão do Ferro não apresentaram diferença significativa nas concentrações de Fe (APÊNDICE D). Todos os pontos apresentaram concentrações de Fe acima do valor máximo estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 para águas doces classes 1 e 2, que é de 0,3 mg L⁻¹ (Tabela 16).

Tabela 16 - Concentração de ferro nos pontos amostrais

EPT	Ponto	Concentração média em mg L ⁻¹ ± DP	Legislação	Referência
Fe	P1 Ribeirão do Ferro	0,3219 ± 0,0156	0,3 mg L ⁻¹ Fe dissolvido	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	0,3987 ± 0,0427		
	P1 Rio Ipanema	1,2444 ± 0,0902		
	P2 Rio Ipanema	0,9981 ± 0,0781		
	P3 Rio Ipanema	1,4595 ± 0,0368		
	P4 Rio Ipanema	0,3867 ± 0,0313		

¹ Valor Máximo Águas Doces Classes 1 e 2 – Resolução CONAMA 357 de 2005

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

A maior concentração de Fe observada no ponto 3 do rio Ipanema, assim como aconteceu com o alumínio, pode estar associado à decomposição da matéria orgânica, à baixa fluidez da água, às características do sedimento e à erosão do solo nas margens, visto que o Fe é um elemento abundante nos Latossolos Vermelhos.

Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nas estações chuvosas devido ao escoamento de solos e erosão das margens (CETESB, 2019). Na Flona de Ipanema, o mês com a menor precipitação é agosto (40 mm) e o mês com a maior precipitação é janeiro (263 mm). Em outubro, mês em que a coleta foi realizada, a precipitação média é de 119 mm (CLIMATE-DATA.ORG, 2022). A ocorrência de chuvas intensas nesse mês pode ser um fator que contribuiu com a erosão dos solos nas margens e com o aumento da concentração de Fe nos pontos amostrais.

Manganês

A partir do teste de Tukey, ao nível de significância de 5%, foi possível constatar que o ponto 2 do ribeirão do Ferro apresentou a maior concentração de Mn em relação a todos os outros pontos estudados. O ponto 2 do rio Ipanema apresentou maior concentração de Mn em

relação a todos os outros pontos do rio Ipanema e ao ponto 1 do ribeirão do Ferro. O ponto 3 do rio Ipanema apresentou maior concentração de Mn em relação ao ponto 1 do ribeirão do Ferro e aos pontos 1 e 4 do rio Ipanema. O ponto 1 do ribeirão do Ferro e o ponto 4 do rio Ipanema apresentaram maior concentração de Mn em relação ao ponto 1 do rio Ipanema (APÊNDICE E). O ponto 2 do ribeirão do Ferro e os pontos 2 e 3 do rio Ipanema, apresentaram concentrações de Mn acima do valor máximo estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 para águas doces classes 1 e 2, que é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 17).

Tabela 17 - Concentração de manganês nos pontos amostrais

EPT	Ponto	Concentração média em $\text{mg L}^{-1} \pm DP$	Legislação	Referência
Mn	P1 Ribeirão do Ferro	$0,0563 \pm 0,0007$	0,1 mg L^{-1} Mn total	VM ¹ CONAMA 357/2005
	P2 Ribeirão do Ferro	$0,1673 \pm 0,0036$		
	P1 Rio Ipanema	$0,0258 \pm 0,0007$		
	P2 Rio Ipanema	$0,1563 \pm 0,0031$		
	P3 Rio Ipanema	$0,1375 \pm 0,0081$		
	P4 Rio Ipanema	$0,0475 \pm 0,0008$		

¹ Valor Máximo Águas Doces Classes 1 e 2 – Resolução CONAMA 357 de 2005

Fonte: Elaborado pela autora (2021)

Apesar das concentrações de Mn estarem um pouco acima do estabelecido na legislação CONAMA 357/2005, os valores encontrados não indicam influência antrópica. Geralmente, em águas superficiais naturais, o Mn ocorre em concentrações próximas a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, variando suas concentrações conforme o pH e potencial redox da água (CETESB, 2021; CETESB, 2019).

4.2.6 Comparação dos teores de EPTs entre os tratamentos MT e MT-0,45

A partir dos resultados da ANOVA, foi possível inferir que os elementos Cr e Ni apresentaram diferença significativa na concentração entre os tratamentos MT e MT-0,45. Os elementos Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Mo, Pb e Zn não apresentaram diferença significativa na concentração entre os tratamentos (APÊNDICE F). O elemento Co não foi detectado nesses tratamentos, portanto não apresentou diferença significativa entre os tratamentos.

A ausência de diferença significativa entre a maioria dos elementos analisados pode ser explicada pela limpidez das amostras. Assim, o baixo teor de matéria orgânica influenciou os resultados, já que a presença de matéria orgânica libera metais no processo de digestão da amostra. Apenas os elementos Cr e Ni apresentaram diferença significativa entre os tratamentos MT e MT-0,45, com maiores concentrações no tratamento MT, que passou pela digestão com ácido nítrico concentrado. Esses dois elementos podem ter maior afinidade com a matéria orgânica, indicando a necessidade de digestão da amostra.

4.2.7 Comparação dos teores de EPTs entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45

A partir dos resultados da ANOVA, foi possível inferir que os elementos Al, Cu e Pb apresentaram diferença significativa na concentração entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45. Os elementos Ba, Cd e Fe não apresentaram diferença significativa na concentração entre os tratamentos (APÊNDICE G). Os elementos Co, Cr, Mo, Ni e Zn não foram detectados nesses tratamentos, portanto não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos.

Apenas os elementos Al, Cu e Pb apresentaram diferença significativa entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45, com maiores concentrações no tratamento MD-8, que passou pela filtração em papel quantitativo de 8 µm. A maior porosidade do tratamento MD-8 pode ter deixado passar, além dos metais dissolvidos, metais ligados ao material particulado, influenciando os resultados. Entretanto, no geral, não houveram diferenças significativas na concentração da maioria dos elementos analisados entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45.

4.2.8 Comparação dos teores de EPTs entre os tratamentos MT e MD-0,45

A partir dos resultados da ANOVA, foi possível inferir que os elementos Cr, Cu, Fe e Ni apresentaram diferença significativa na concentração entre os tratamentos MT e MD-0,45. Os elementos Al, Ba, Cd, Mo, Pb e Zn não apresentaram diferença significativa na concentração entre os tratamentos (APÊNDICE H). O elemento Co não foi detectado nesses tratamentos, portanto não apresentou diferença significativa entre os tratamentos.

Os elementos Cr, Fe e Ni apresentaram maiores concentrações no tratamento MT, como esperado, sendo que apenas o Cu apresentou maior concentração no tratamento MD-0,45, provavelmente devido a sua baixa afinidade com a matéria orgânica. No entanto, para a maioria dos elementos analisados, não houveram diferenças significativas entre metais totais e dissolvidos, e este resultado pode ser explicado pela limpidez das amostras e baixo teor de matéria orgânica e/ou pela afinidade dos elementos potencialmente tóxicos com a matéria orgânica presente, mesmo que em baixos teores.

5. CONCLUSÃO

A partir das amostras analisadas, foi possível inferir que os pontos 2 e 3 do rio Ipanema apresentaram valores de oxigênio dissolvido inferiores ao padrão estabelecido pela legislação, podendo indicar águas com altos níveis de nutrientes e/ou em processo de decomposição de altos teores de matéria orgânica. A presença de macrófitas aquáticas nestes pontos pode ser um indicativo de tendência a eutrofização, além de explicar os valores encontrados, já que o sombreamento causado pelas mesmas na coluna d'água impede a passagem de luz, suprimindo

plantas submersas e algas que realizam a fotossíntese, diminuindo assim os valores de oxigênio dissolvido na água.

Dos metais totais que passaram pelo procedimento de digestão com ácido nítrico concentrado (MT), os elementos Al, Fe, Mn e Pb apresentaram valores superiores à legislação e dos metais totais que foram filtrados em membrana de 0,45 μm (MT-0,45) e analisados diretamente, dado às características da amostra, os elementos Al, Fe e Mn apresentaram valores superiores à legislação. Dos metais dissolvidos que passaram pela filtração em papel quantitativo 8 μm (MD-8), os elementos Al, Fe e Pb apresentaram valores acima da legislação e dos metais dissolvidos que passaram pela filtração em membrana de 0,45 μm (MD-0,45), apenas o Fe apresentou valores acima da legislação. Com relação aos metais dissolvidos, a Resolução CONAMA 357 de 2005 possui valores orientadores apenas para os elementos Al, Cu e Fe, evidenciando a carência de mais estudos com relação aos metais dissolvidos dado a sua importância para a biota e para a saúde humana, já que estão biodisponíveis no ambiente.

Com relação à distribuição espacial dos elementos, o ponto 3 do rio Ipanema apresentou maior concentração de Al e Fe com relação a outros pontos; e o ponto 2 do ribeirão do Ferro apresentou a maior concentração de Ba e Mn. Os elementos Al, Fe e Mn apresentaram valores acima da legislação, mas não indicam fontes antrópicas, sendo explicados pela decomposição da matéria orgânica, baixa fluidez de água, composição de rochas da área e do sedimento, erosão dos solos nas margens devido às chuvas e variações em alguns parâmetros físico-químicos como pH e potencial redox.

Os elementos que apresentaram diferenças significativas entre os teores de metais totais e metais dissolvidos, apresentaram maiores concentrações com relação aos metais totais, o que é explicado pela digestão da matéria orgânica e liberação de metais ligados a ela. No entanto, a maioria dos elementos não apresentou diferenças significativas nas concentrações de metais totais e dissolvidos, o que pode ser explicado pelo fato de que as amostras de água coletadas nos pontos estavam límpidas, indicando assim baixo teor de matéria orgânica e pouca influência dela com relação aos metais totais. Outro fator a ser considerado é a afinidade dos elementos com a matéria orgânica presente nas amostras, mesmo que em baixos teores.

Na Figura 39 é apresentado o resumo gráfico da análise de elementos potencialmente tóxicos em águas do rio Ipanema e ribeirão do Ferro.

Figura 39 - Resumo gráfico da análise de elementos potencialmente tóxicos em águas do rio Ipanema e ribeirão do Ferro



Fonte: Elaborado pela autora (2021)

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA (Brasil). Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2017: relatório pleno. Brasília: ANA, 2017, 177p.

AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA - AGEITEC. Argissolos Vermelho-Amarelos. 2011. Disponível em: [http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/territorio_mata_sul_pernambucana/arvore/CONT000gt7eon7k02wx7ha087apz2axe8nfr.html]. Acesso em 2021.

AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA - AGEITEC. Latossolos Vermelhos. Disponível em: [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000fzyjaywi02wx5ok0q43a0r9rz3uhk.html#]. Acesso em 2021.

ALBUQUERQUE, G.B.; RODRIGUES, R.R. A vegetação do Morro de Araçoiaba, Floresta Nacional de Ipanema, Iperó (SP). *Scientia Forestalis* n. 58, p. 145-159, 2000.

ALMEIDA, I.V. *et al.* Caracterização física e descrição morfológica de um Argissolo vermelho-amarelo no município de Areia, Paraíba. XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo: Natal – RN. 2015.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA, 2000. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, twenty ed., Washington.

BRASIL. Lei Nº 9.985/00, institui o Sistema Nacional de Unidade de Conservação da Natureza. 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Brasília, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021. Brasília, 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Brasília, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de julho de 2005. Brasília, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008. Brasília, 2008.

CENGIZ, M.F. *et al.* Evaluation of heavy metal risk potential in Bogacayi River water (Antalya, Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment* v. 189, p. 248-260, 2017.

CHEN, H. *et al.* Geographical variations of cadmium and arsenic concentrations and arsenic speciation in Chinese rice. *Environmental Pollution* v. 238, p. 482-490, 2018.

CHEN, P.; MIAH, M.R.; ASCHNER, M. Metals and neurodegeneration. *F1000Research* v. 5, 2016, 366p.

CLIMATE-DATA.ORG. Clima Iperó. Disponível em: [<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/sao-paulo/iperio-34789/#climate-graph>]. Acesso em 2022.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Apêndice E: Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. São Paulo, 2019. (Série Relatórios). Disponível em: [<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>]. Acesso em 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. FIT – Ficha de Informação Tecnológica. São Paulo, 2021. Disponível em: [<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas>]. Acesso em 2021.

COMPANHIA DE PESQUISAS DE RECURSOS MINERAIS - CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado de São Paulo. Dados, informações e produtos do Serviço Geológico do Brasil (SGB). 2006. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/geosgb/downloads.html>. Acesso em 2021.

DA SILVA JÚNIOR, J.B. *et al.* Combining geochemical and chemometric tools to assess the environmental impact of potentially toxic elements in surface sediment samples from an urban river. *Marine Pollution Bulletin* v. 155, 111146, 2020.

DEAVER, E.; RODGERS, J.H. Measuring bioavailable copper using anodic stripping voltammetry. *Environmental Toxicology and Chemistry* v. 15, n. 11, p. 1925-1930, 1996.

DEL LAMA, E.A. *et al.* Impacto do Intemperismo no Arenito de Revestimento do Teatro Municipal de São Paulo. *Revista do Instituto de Geociências – USP* v. 8, n. 1, p. 75-86, 2008.

DE MIGUEL, E. *et al.* Geochemical fingerprints and controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain). *Science of the Total Environment* v. 340, p. 137-148, 2005.

DUARTE, H.A. Ferro – Um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. *Química Nova* v. 42, n. 10, p. 1146-1153, 2019.

FÁVERO, O.A.; NUCCI, J.C.; DE BIASI, M. Mapeamento da vegetação e usos das terras da Floresta Nacional de Ipanema, Iperó/SP. GEOUSP Espaço e Tempo, São Paulo, n. 13, p. 47-57, 2003.

FRÉMION, F. *et al.* Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. *Science of the Total Environment* v. 562, p. 201-215, 2015.

FUEYO, J. Espectroscopía atómica (iii): en el laboratorio. 2013. Disponível em: <<https://triplenlace.com/2013/01/03/espectroscopiaatomica-iii-en-el-laboratorio/>>. Acesso em 2022.

GALL, J.E.; BOYD, R.S.; RAJAKARUNA, N. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environmental Monitoring and Assessment* v. 18, 201, 2015.

GAMERMAN, D.; MIGON, H. S. Inferência estatística: uma abordagem integrada. Rio de Janeiro: Textos de Métodos Matemáticos do Instituto de Matemática, UFRJ, 1993.

GREEN, A.J.; PLANCHART, A. The neurological toxicity of heavy metals: a fish perspective. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology* v. 208, p. 12–19, 2018.

HARGUINTEGUY, C.A. *et al.* The macrophytes *Potamogeton pusillus* L. and *Myriophyllum aquaticum* (Vell.) Verdc. as potential bioindicators of a river contaminated by heavy metals. *Microchemical Journal* v. 124, p. 228-234, 2016.

HASSAN, M. *et al.* Status of heavy metals in water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. *American Journal of Environmental Sciences* v. 11, p. 427–439, 2015.

HOU, S. *et al.* Pollution characteristics, sources, and health risk assessment of human exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust across China between 2009 and 2018. *Environment International* v. 128, p. 430-437, 2019.

IBGE – EMBRAPA. Mapa de Solos do Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2001 – Escala 1:5.000.000. Disponível em: [http://www.dpi.inpe.br/Ambdata/mapa_solos.php]. Acesso em 2021.

INSTITUO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE - ICMBIO. Plano de Manejo da Floresta Nacional de Ipanema. Iperó/SP, 2017.

INSTITUO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE - ICMBIO. Floresta Nacional de Ipanema. Disponível em: [<https://www.icmbio.gov.br/flonaipanema/>]. Acesso em 2021.

JACUNDINO, J.S. *et al.* Interactions Between humin and potentially toxic metals: Prospect for its utilization as an environmental repair agent. *Journal of Environmental Chemical and Engineering* v. 3, p. 708-715, 2015.

JARDIM, W.F. Medição e interpretação de valores de potencial redox (EH) em matrizes ambientais. *Química Nova* v. 37, n.7, 1233-1235, 2014.

KARA, G.T. *et al.* Assessment of seasonal and spatial variations of physicochemical parameters and trace elements along a heavily polluted effluent-dominated stream. *Environmental Monitoring and Assessment* v. 189, p. 1-16, 2017.

KOMÍNKOVÁ, D.; NÁBĚLKOVÁ, J.; VITVAR, T. Effects of combined sewer overflows and storm water drains on metal bioavailability in small urban streams. *Journal of Soils and Sediments*, v. 16, p. 1569–1583, 2015.

KOSTEN, S. *et al.* Fate of methane in aquatic systems dominated by free-floating plants. *Water Research* v. 104, p. 200-207, 2016.

KOTZ, J.C. *Química Geral e Reações Químicas*. 9. ed., Cengage Learning v. 1, 2015.

LACERDA, L.D.; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. *Estudos Avançados* v. 22, n. 63, p. 173-190, 2008.

LOURIÑO-CABANA, B. *et al.* Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deûle river in Northern France. *Journal of Hazardous Materials* v. 186, p. 2129-2137, 2011.

MANUAL DA QUÍMICA. Conceito de pH. Disponível em: [<https://www.manualdaquimica.com/fisico-quimica/conceito-ph.hth>]. Acesso em 2021.

MENDES, B.; OLIVEIRA, J.F. *Qualidade de água para consumo humano*. LIDEL – Edições Técnicas, 2004.

MENDHAM, J. *et al.* *Análise Inorgânica Quantitativa*. 6. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2002, p. 167.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G. *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros; tradução Veronica Calado*. 2ª ed, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2009.

MUNK, L.A.; FAURE, G. Effects of pH fluctuations on potentially toxic metals in the water and sediment of the Dillon Reservoir, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry* v. 19, p. 1065-1074, 2004.

NACHMAN, K.E. *et al.* Opportunities and challenges for dietary arsenic intervention. *Environmental Health Perspectives* v. 126, 084503, 2018.

OLIVEIRA, B. Teste de Tukey para comparações múltiplas. Oper Data, 2019. Disponível em: [<https://operdata.com.br/blog/comparacoes-multiplas-teste-de-tukey/>]. Acesso em 2022.

QUINTAL, I.B. *et al.* Water quality assessment of Jose Antonio Alzate Dam, the Lerma River and its tributaries in the state of Mexico. *Journal of Environmental Protection* v.3, p. 878-888, 2012.

RIZZINI, C.T. A flora do cerrado, análise florística das savanas Centrais. In: SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo/Ed. Edgaard Blücher. 1963.

ROSS, J.L.S. Análise empírica da fragilidade dos ambientes naturais antropizados. *Revista do Departamento de Geografia* v. 8, p. 63-74, 1994.

SARAN, L.M. *et al.* Land use impact on potentially toxic metals concentration on surface water and resistant microorganisms in watersheds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 166, p. 366-374, 2018.

SINGH, U.K.; KUMAR, B. Pathways of heavy metals contamination and associated human health risk in Ajay River basin, India. *Chemosphere* v. 174, p. 183–199, 2017.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Principles of Instrumental Analysis*. 5. ed. Orlando: Harcourt Brace & Company, p. 796-829, 1998.

SMITH, V.H.; SCHINDLER, D.W. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology and Evolution* v. 24, p. 201-207, 2009.

SPIEGEL, H. Trace element accumulation in selected bio-indicators exposed to emissions along the industrial facilities of Danube Lowland. *Turkish Journal of Chemistry* v. 26, p. 815–823, 2002.

TAVARES, R. O clima local de Sorocaba (SP): tendências e análise comparativa cidade-campo. Dissertação (Mestrado em Climatologia e Meio Ambiente). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. 205p.

ZENG, S.Y.; DONG, X.; CHEN, J.N. Toxicity assessment of metals in sediment from the lower reaches of the Haihe River Basin in China. *International Journal of Sediment Research* v. 28, p. 172-181, 2013.

USEPA, 2016. *Surface Water Sampling*. U.S. Environmental Protection Agency.

USEPA, 1996. Method 1669 – Sampling ambient water for trace metals at EPA Water Quality Criteria Levels. U.S. Environmental Protection Agency.

USTAOĞLU, F.; ISLAM, M.S. Potential toxic elements in sediment of some rivers at Giresun, Northeast Turkey: A preliminary assessment for ecotoxicological status and health risk. *Ecological Indicators* v. 113, 106237, 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010. Actions is needed on chemicals of major public health concern. Preventing Disease Through Healthy Environments. World Health Organization, Geneva.

YSI. Manual do Utilizador: Documento 626973. 2014. Disponível em: [<https://www.y.si.com/File%20Library/Documents/Manuals/626973-YSI-ProDSS-User-Manual-RevB-Portuguese.pdf>]. Acesso em 2021.

CAPÍTULO 3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Floresta Nacional de Ipanema, Unidade de Conservação de Uso Sustentável administrada pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, tem como objetivos proteger, conservar e restaurar seus atributos naturais. O Plano de Manejo da Unidade indicou a necessidade de estudos específicos para aumentar o conhecimento e gerar informações mais detalhadas sobre as condições ambientais das sub-bacias do rio Ipanema e ribeirão do Ferro. Neste sentido, o presente estudo teve como proposta a análise de elementos potencialmente tóxicos e de parâmetros físico-químicos nestes ambientes aquáticos.

Os elementos potencialmente tóxicos constituem uma classe de elementos composta por metais, semimetais e um ametal. Alguns destes elementos são micronutrientes essenciais ao funcionamento do organismo e outros não possuem funções biológicas conhecidas. É importante conhecer e monitorar as concentrações desses elementos, visto que são contaminantes de grande preocupação para a qualidade da água, pois possuem toxicidade mesmo em níveis traço, não são degradados de forma química nem biológica e por este motivo persistem no ambiente, tendo potencial de acumular em organismos e aumentar suas concentrações ao longo da teia alimentar.

Conhecer o meio físico em que os rios estão situados é importante para compreender diversos fatores e processos que podem levar ao aumento das concentrações dos elementos para o ambiente aquático. A caracterização ambiental da Floresta de Ipanema permitiu constatar que, no rio Ipanema e no ribeirão do Ferro, os principais fatores que podem estar relacionados às concentrações de elementos potencialmente tóxicos são: característica geológica da região, que apresenta rochas compostas por granito, gnaisse, arenito e siltito; a declividade, evidenciando áreas susceptíveis à erosão do solo; o tipo predominante de solo - Latossolo Vermelho - que possui naturalmente altos teores de alguns elementos como ferro e alumínio, além de apresentarem processos de erosão; e a característica climática da região, que indica alta precipitação anual.

Compreender as influências e relações que os parâmetros físico-químicos e a matéria orgânica têm com os elementos potencialmente tóxicos permitiu relacionar as concentrações encontradas em alguns pontos com o pH, oxigênio dissolvido e potencial redox da água. A legislação brasileira das águas superficiais possibilitou a verificação dos valores encontrados com padrões de potabilidade e valores esperados para águas naturais. No entanto, faltam informações com relação aos metais dissolvidos na legislação e isto é preocupante, visto que

que estes estão biodisponíveis no ambiente, apresentando riscos para a biota e para a saúde humana.

Estudar as principais fontes, naturais e antrópicas, é importante para identificar áreas que necessitam de monitoramento e de estudos específicos. A Revisão Sistemática de Literatura permitiu constatar que as principais fontes antrópicas de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente aquático são a mineração, a agricultura, as indústrias, os efluentes domésticos e o tráfego; e as principais fontes naturais são o intemperismo de rochas, características geológicas, litológicas e pedológicas.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos indicaram que alguns pontos do rio Ipanema apresentaram valores de oxigênio dissolvido inferiores ao padrão estabelecido pela legislação, podendo indicar águas com altos níveis de nutrientes e/ou com alto teor de matéria orgânica. A presença de macrófitas aquáticas nestes pontos pode ser um indicativo de tendência a eutrofização, além de explicar os valores encontrados, já que o sombreamento causado pelas mesmas na coluna d'água impede a passagem de luz, suprimindo plantas submersas e algas que realizam a fotossíntese, diminuindo assim os valores de oxigênio dissolvido na água.

Os resultados da determinação dos teores de elementos potencialmente tóxicos por espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas e a realização de análises estatísticas, indicaram que um ponto do rio Ipanema apresentou a maior concentração de Al e Fe e um ponto do ribeirão do Ferro apresentou a maior concentração de Ba e Mn com relação a outros pontos estudados. Os elementos Al, Fe e Mn apresentaram valores acima da legislação, mas não indicam fontes antrópicas, já que as características da área de estudo e das condições dos pontos amostrais indicam que os fatores que podem estar associados aos valores encontrados são a decomposição da matéria orgânica, a baixa fluidez de água, a composição de rochas da área e a composição do sedimento, a erosão dos solos nas margens devido às chuvas e as variações em alguns parâmetros físico-químicos como pH e potencial redox.

Ao comparar os teores de metais totais com os teores de metais dissolvidos, foi possível constatar que os elementos que apresentaram diferenças significativas, tiveram as maiores concentrações com relação aos metais totais, visto que a digestão da matéria orgânica libera esses metais. No entanto, a maioria dos elementos não apresentou diferenças significativas nas concentrações de metais totais e metais dissolvidos e este resultado pode ser explicado pela limpidez das amostras de água indicando baixos teores de matéria orgânica e assim pouca influência da digestão na liberação de metais totais. Outro fator a ser considerado é a afinidade dos elementos com a matéria orgânica presente nas amostras, mesmo que em baixos teores.

Como as concentrações dos elementos indicam fontes naturais, é possível constatar que a Flona de Ipanema foi eficiente em manter conservada a qualidade da água, por meio da preservação da vegetação e do gerenciamento dos usos conflitantes da Unidade.

Este estudo permitiu o aumento do conhecimento e a geração de informações mais detalhadas sob as condições das sub-bacias do rio Ipanema e ribeirão do Ferro, conforme a necessidade exposta no Plano de Manejo da Unidade. No entanto, vale ressaltar a importância da realização de mais estudos que envolvam outros pontos amostrais, principalmente na porção norte da Flona, onde são desenvolvidas atividades agropastoris; estudos envolvendo outros compartimentos ambientais como lagos e sedimentos e estudos que compreendam as plantas e organismos aquáticos. A conservação da qualidade da água é primordial para a manutenção do funcionamento dos ecossistemas, da biodiversidade e da sobrevivência da população humana.

APÊNDICES

APÊNDICE A - RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA ENTRE OS PONTOS AMOSTRAIS

EPT	F	valor-p	F crítico	Conclusão da ANOVA
Al	36,9003	$7,02 \cdot 10^{-7}$	3,1059	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Al entre pelo menos dois pontos amostrais
Ba	4102,17	$5,85 \cdot 10^{-19}$	3,1059	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Ba entre pelo menos dois pontos amostrais
Cr	2,0457	0,1437	3,1059	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Cr entre os pontos amostrais
Fe	106,7883	$1,61 \cdot 10^{-9}$	3,1059	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Fe entre pelo menos dois pontos amostrais
Mn	1076,507	$1,77 \cdot 10^{-15}$	3,1059	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Mn entre pelo menos dois pontos amostrais
Pb	1,6916	0,2110	3,1059	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Pb entre os pontos amostrais

APÊNDICE B - TESTE DE TUKEY PARA O ALUMÍNIO

	P1 Ferro	P2 Ferro	P1 Ipanema	P2 Ipanema	P3 Ipanema	P4 Ipanema
P1 Ferro		0,9332	0,9288	0,9013	1,12.10 ⁻⁶	0,7412
P2 Ferro	1,304		1	1	2,82.10 ⁻⁶	0,997
P1 Ipanema	1,326	0,02201		1	2,86.10 ⁻⁶	0,9975
P2 Ipanema	1,447	0,1431	0,1211		3,13.10 ⁻⁶	0,9991
P3 Ipanema	15,98	14,68	14,66	14,54		4,55.10 ⁻⁶
P4 Ipanema	1,942	0,6383	0,6163	0,4952	14,04	

Os valores numéricos acima da diagonal indicam o valor-p do teste

O destaque indica que há diferença significativa na concentração de alumínio entre os pontos (valor-p < 0,05)

APÊNDICE C - TESTE DE TUKEY PARA O BÁRIO

	P1 Ferro	P2 Ferro	P1 Ipanema	P2 Ipanema	P3 Ipanema	P4 Ipanema
P1 Ferro		6,53.10 ⁻¹²	2,83.10 ⁻¹⁴	2,83.10 ⁻¹⁴	2,83.10 ⁻¹⁴	2,83.10 ⁻¹⁴
P2 Ferro	42,57		2,81.10 ⁻¹⁴	2,81.10 ⁻¹⁴	2,81.10 ⁻¹⁴	2,81.10 ⁻¹⁴
P1 Ipanema	100,8	143,4		0,7014	0,1178	0,5549
P2 Ipanema	98,77	141,3	2,045		0,7315	0,07102
P3 Ipanema	96,8	139,4	4	2		0,006873
P4 Ipanema	103,2	145,8	2	4	6	

Os valores numéricos acima da diagonal indicam o valor-p do teste

O destaque indica que há diferença significativa na concentração de bário entre os pontos (valor-p < 0,05)

APÊNDICE D - TESTE DE TUKEY PARA O FERRO

	P1 Ferro	P2 Ferro	P1 Ipanema	P2 Ipanema	P3 Ipanema	P4 Ipanema
P1 Ferro		0,8832	$2,58.10^{-7}$	$7,71.10^{-6}$	$9,83.10^{-9}$	0,938
P2 Ferro	1,517		$6,83.10^{-7}$	$2,71.10^{-5}$	$1,96.10^{-8}$	1,00
P1 Ipanema	18,23	16,71		$4,35.10^{-2}$	$9,29.10^{-3}$	$5,84.10^{-7}$
P2 Ipanema	13,36	11,84	4,868		$5,58.10^{-5}$	$2,21.10^{-5}$
P3 Ipanema	24,39	22,88	6,164	11,03		$1,75.10^{-8}$
P4 Ipanema	1,28	0,2371	16,95	12,08	23,11	

Os valores numéricos acima da diagonal indicam o valor-p do teste

O destaque indica que há diferença significativa na concentração de ferro entre os pontos (valor-p < 0,05)

APÊNDICE E - TESTE DE TUKEY PARA O MANGANÊS

	P1 Ferro	P2 Ferro	P1 Ipanema	P2 Ipanema	P3 Ipanema	P4 Ipanema
P1 Ferro		6,60.10 ⁻¹³	9,54.10 ⁻⁷	1,53.10 ⁻¹²	7,02.10 ⁻¹²	5,41.10 ⁻²
P2 Ferro	58,85		6,14.10 ⁻¹⁴	1,31.10 ⁻²	7,30.10 ⁻⁷	3,21.10 ⁻¹³
P1 Ipanema	16,21	75,06		1,34.10 ⁻¹³	7,00.10 ⁻¹³	3,57.10 ⁻⁵
P2 Ipanema	52,97	5,876	69,19		7,32.10 ⁻⁵	7,88.10 ⁻¹³
P3 Ipanema	42,24	16,61	58,45	10,74		3,34.10 ⁻¹²
P4 Ipanema	4,683	63,53	11,53	57,65	46,92	

Os valores numéricos acima da diagonal indicam o valor-p do teste

O destaque indica que há diferença significativa na concentração de manganês entre os pontos (valor-p < 0,05)

APÊNDICE F – RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA ENTRE OS
TRATAMENTOS MT E MT-0,45

EPT	F	valor-p	F crítico	Conclusão da ANOVA
Al	0,7618	0,4032	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Al entre os tratamentos MT e MT-0,45
Ba	0,0428	0,8402	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Ba entre os tratamentos MT e MT-0,45
Cd	4,0466	0,0719	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Cd entre os tratamentos MT e MT-0,45
Cr	5,3969	0,0425	4,9646	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Cr entre os tratamentos MT e MT-0,45
Cu	1,8977	0,1984	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Cu entre os tratamentos MT e MT-0,45
Fe	0,0866	0,7746	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Fe entre os tratamentos MT e MT-0,45
Mo	2,0808	0,1797	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Mo entre os tratamentos MT e MT-0,45
Ni	7,8571	0,0187	4,9646	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Ni entre os tratamentos MT e MT-0,45
Pb	2,6021	0,1378	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Pb entre os tratamentos MT e MT-0,45
Zn	0,2921	0,6	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Zn entre os tratamentos MT e MT-0,45

**APÊNDICE G - RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA ENTRE OS
TRATAMENTOS MD-8 E MD-0,45**

EPT	F	valor-p	F crítico	Conclusão da ANOVA
Al	5,6509	0,0388	4,9646	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Al entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45
Ba	0,0024	0,9619	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Ba entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45
Cd	1,0204	0,3362	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Cd entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45
Cu	16,2213	0,0024	4,9646	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Cu entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45
Fe	0,1158	0,7407	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Fe entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45
Pb	10,7502	0,0083	4,9646	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Pb entre os tratamentos MD-8 e MD-0,45

APÊNDICE H - RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA ENTRE OS
TRATAMENTOS MT E MD-0,45

EPT	F	valor-p	F crítico	Conclusão da ANOVA
Al	2,4696	0,1471	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Al entre os tratamentos MT e MD-0,45
Ba	6,66.10 ⁻⁶	0,9979	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Ba entre os tratamentos MT e MD-0,45
Cd	2,1929	0,1695	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Cd entre os tratamentos MT e MD-0,45
Cr	31,22	0,0002	4,9646	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Cr entre os tratamentos MT e MD-0,45
Cu	68,6525	8,65.10 ⁻⁶	4,9646	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Cu entre os tratamentos MT e MD-0,45
Fe	5,5388	0,0404	4,9646	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Fe entre os tratamentos MT e MD-0,45
Mo	1,2552	0,2887	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Mo entre os tratamentos MT e MD-0,45
Ni	7,8571	0,0187	4,9646	F > F crítico e valor-p < 0,05: rejeita-se H ₀ Há diferença na concentração de Ni entre os tratamentos MT e MD-0,45
Pb	0,5027	0,4945	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Pb entre os tratamentos MT e MD-0,45
Zn	2,4674	0,1473	4,9646	F < F crítico e valor-p > 0,05: não se rejeita H ₀ Não há diferença na concentração de Zn entre os tratamentos MT e MD-0,45