

# Avaliação da Qualidade da Água e do Comportamento de Cu, Cr e Pb em Rio Urbano da Cidade de Ponta Grossa, Paraná, Brasil

## Assessment of the Water Quality and Behavior of Cu, Cr, and Pb in the Urban River of Ponta Grossa, Paraná, Brazil

Adolar Noernberg Júnior,<sup>a</sup> Bruna de Fátima Pereira Schmite,<sup>a</sup> Karine Andréa da Costa,<sup>a</sup> Carlos Alberto Ferreira dos Santos,<sup>a</sup> Alessandra Bitobrovec,<sup>a</sup> Sandra Stets,<sup>a</sup> Vanessa Egéa dos Anjos<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Química, CEP 84030-900, Ponta Grossa-PR, Brasil

E-mail: [veanjos@uepg.br](mailto:veanjos@uepg.br)  
[vanessaegéa.quim@gmail.com](mailto:vanessaegéa.quim@gmail.com)

Recebido: 16 de Novembro de 2023

Aceito: 5 de Abril de 2024

Publicado online: 17 de Abril de 2024

Water quality assessment in urban rivers is paramount for understanding environmental dynamics and potential risks to human health. This study aimed to investigate the water quality and behavior of trace metals in the Cará-Cará River, Ponta Grossa, Paraná, Brazil, over a ten-month period. Physicochemical parameters including pH, total alkalinity, dissolved chloride ions, total suspended solids, ammoniacal nitrogen, and total phosphorus were monitored alongside the determination of copper, chromium, and lead concentrations using atomic absorption spectroscopy. Four sampling sites (P1, P2, P3, P4) along the river were selected to assess the influences of urbanization, agricultural, and industrial activities on water quality. The mean concentrations of total Cu at P1, P2, P3, and P4 were  $3.2 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $2.6 \pm 1.3 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $4.0 \pm 3.2 \mu\text{g L}^{-1}$ , and  $3.1 \pm 1.7 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. Similarly, mean concentrations of total Cr were  $0.9 \pm 0.48 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $1.2 \pm 0.64 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $2.3 \pm 3.4 \mu\text{g L}^{-1}$ , and  $0.9 \pm 0.58 \mu\text{g L}^{-1}$  for P1, P2, P3, and P4, respectively. Additionally, mean concentrations of total Pb were  $4.5 \pm 2.4 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $3.63 \pm 2.6 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $3.37 \pm 1.96 \mu\text{g L}^{-1}$ , and  $3.19 \pm 1.83 \mu\text{g L}^{-1}$  for P1, P2, P3, and P4, respectively. Regarding metals, a decreasing trend was found as  $\text{Pb} \geq \text{Cu} > \text{Cr}$ . The metals are mainly associated with particulate matter in suspension or colloids, which indicates a tendency for shorter residence time in the water column and less bioavailable forms of metals. Overall, while the physicochemical parameters suggested good water quality, variations in metal concentrations indicated localized impacts from anthropogenic activities. These findings provide valuable insights into the dynamics of trace metals in urban river systems, informing targeted environmental management strategies for sustainable water resource protection.

**Keywords:** River water; water quality; metals; distribution coefficient;  $K_D$ .

## 1. Introdução

A água é um recurso natural escasso, finito e essencial na sobrevivência dos seres vivos.<sup>1,2</sup> Apresenta importância econômica, social, e ambiental devido às suas diversas utilidades para os seres humanos, tais como abastecimento público, agricultura, pesca, pecuária, indústria e atividades de lazer. Dessa forma, a sua preservação e disponibilidade tem papel essencial na manutenção de todas as formas de vida no planeta. E nesse contexto, a garantia da qualidade dos recursos hídricos e da vida na água faz parte da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas. A Agenda 2030 é um plano de ação visando a prosperidade, combate à pobreza, paz universal e conta com 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e com 169 metas. Os ODS são objetivos globais para o combate à pobreza, promoção do bem-estar e prosperidade, proteção do ambiente, além das ações para enfrentamento das mudanças climáticas.<sup>3</sup>

A intensificação dos processos de degradação dos recursos hídricos é conhecida mundialmente e está associada ao estilo de desenvolvimento das cidades com processos de urbanização e adensamento populacional, processos de extração de recursos naturais, evolução das atividades econômicas e atividades industriais. Os processos de contaminação de águas naturais vêm se tornando um problema de saúde pública.<sup>4-6</sup> Por exemplo, a presença de fármacos, hormônios naturais e sintéticos, espécies metálicas, produtos de higiene pessoal e microplásticos em rios vem sendo relatada em diversos trabalhos científicos.<sup>7-9</sup> Esses compostos são classificados como contaminantes de preocupação emergente, pois não são controlados por legislações e não fazem parte de processos de monitoramento ambiental. Uma parte desses contaminantes são considerados interferentes endócrinos que mimetizam a

ação de hormônios naturais, contribuindo para o processo de poluição ambiental.<sup>8</sup>

Consequentemente, é crucial avaliar a qualidade dos recursos hídricos para verificar sua adequação ao uso pretendido, sendo essencial identificar a presença de substâncias que possam comprometer sua utilização.<sup>10</sup> O Ministério da Saúde do Brasil, através da Portaria nº 518, estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.<sup>11</sup> A Resolução CONAMA nº357/2005 dispõe sobre diretrizes para enquadramento e classificação de corpos de água, assim como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes.<sup>12</sup>

Os estudos que visam avaliar a qualidade de águas utilizam a determinação de vários parâmetros químicos, físicos e biológicos e podem contribuir no estabelecimento de diagnóstico ambiental para propor ações para adequação da gestão, conservação ou recuperação do ambiente degradado. Existem alguns estudos que avaliaram a qualidade das águas de corpos aquáticos da cidade de Ponta Grossa, localizada no Estado do Paraná, Brasil. A Tabela 1 apresenta uma síntese dos estudos conduzidos sobre os recursos hídricos na região de Ponta Grossa, juntamente com os parâmetros que foram submetidos à avaliação. No entanto, destaca-se que poucos estudos foram realizados com relação à presença e comportamento de espécies metálicas.

As espécies metálicas são contaminantes de interesse, pois não podem ser degradadas e podem ter efeitos tóxicos significativos mesmo em baixas concentrações. Algumas espécies metálicas agem como interferentes endócrinos, podem ser bioacumulados ou biomagnificados. Em ambientes aquáticos, esses elementos podem aportar através de fontes pontuais e não pontuais de contaminação.<sup>17-19</sup> As fontes pontuais estão, geralmente, associadas ao descarte de efluentes a partir estações de tratamento de efluentes industriais, estações de tratamento de esgoto e fossas sépticas.<sup>20,21</sup> As fontes não pontuais ou difusas são aquelas onde as origens não são naturalmente identificáveis de fontes urbanas ou rurais. As emissões difusas ocorrem em grandes áreas e, devido aos processos de escoamento, chegam aos corpos de água de forma intermitente.<sup>18,21 e 22</sup>

O conhecimento das concentrações de espécies metálicas em águas naturais é importante, porém não é

possível estimar os possíveis efeitos tóxicos para a biota aquática. Para avaliar a biodisponibilidade biológica desses contaminantes é determinante conhecer a sua especiação química. A especiação química determina quais as formas e espécies de um mesmo elemento químico.<sup>23,24</sup>

Desta forma, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade das águas superficiais de rios da região de Ponta Grossa (Paraná-Brasil) através da avaliação de alguns parâmetros físico-químicos. Além disso, se propõe avaliar o comportamento de espécies metálicas Cu, Cr e Pb em concentração traço, através do estudo do fracionamento.

## 2. Experimental

### 2.1. Área de estudo e pontos de amostragem de água superficial

Amostras de água superficial foram coletadas no Rio Cará-Cará em diversos pontos de amostragem, desde a nascente até o encontro com o Rio Tibagi. O Rio Cará-Cará banha o município de Ponta-Grossa, localizado no Estado do Paraná, Brasil. O rio é um afluente do Rio Tibagi e, portanto, pertence a Bacia do Rio Tibagi.<sup>25-27</sup> A Figura 1 mostra o município de Ponta-Grossa e a localização dos pontos de coleta no Rio Cará-Cará, bem como os pontos de amostragem.

Dez amostras de água superficial foram coletadas para cada ponto de amostragem durante o período de junho de 2019 a março de 2020 utilizando técnica de mão limpa-mão suja.<sup>27</sup> Para cada ponto, foram coletados 2 L de amostra e as amostras foram armazenadas em frascos de polietileno de 1 L. Os frascos com a amostra foram armazenados em sacos plásticos limpos e mantidos refrigerados a 4 °C.

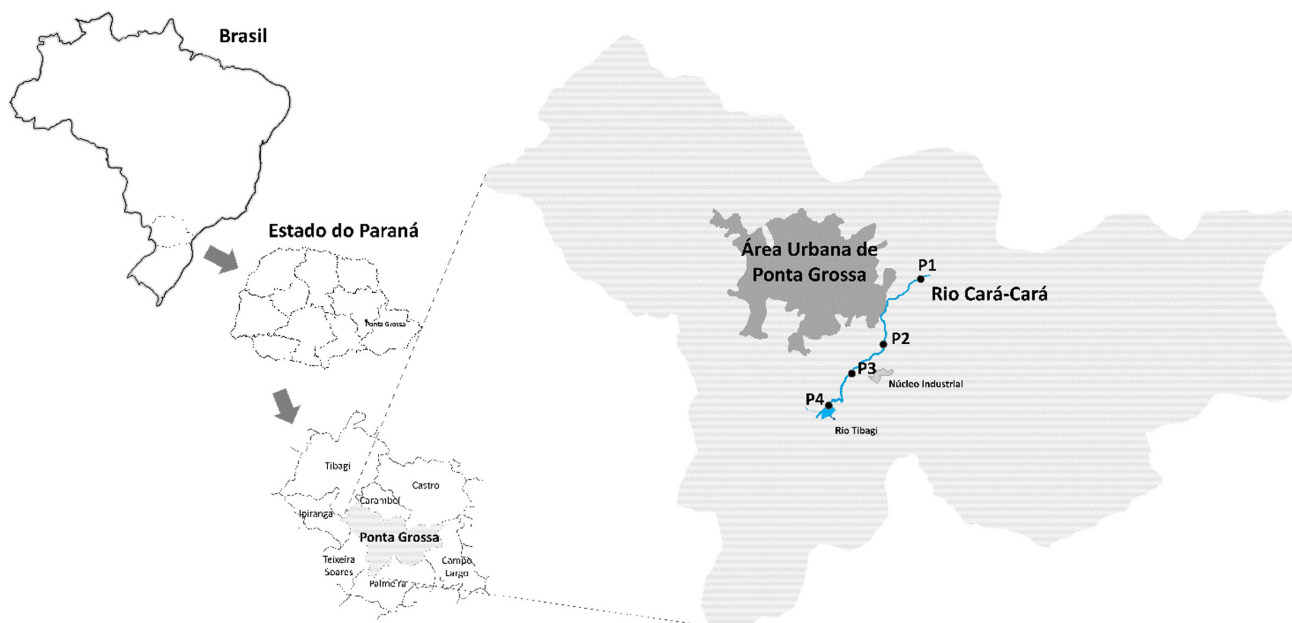
### 2.2. Análise das amostras de água

Medidas *in situ* dos parâmetros oxigênio dissolvido (OD), temperatura, turbidez (TURB) e condutividade (COND) foram realizadas com analisadores portáteis (LT Lutron DO-5519 e WQC 20A da TOA Eletronic).

Após a coleta, alíquotas das amostras foram filtradas com membranas de 0,45 µm de porosidade de nitrato de celulose (Sartorius), em laboratório, para separar a fração

**Tabela 1.** Síntese dos estudos realizados em rios localizados em Ponta Grossa, Paraná

Local do estudo	Parâmetros de qualidade avaliados	Citação
Rio Tibagi	Oxigênio dissolvido (OD), turbidez, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais, fósforo total, nitrogênio (total, amoniacal, nitrato, nitrito), íons cloreto e coliforme fecais	Zimmermann <i>et al.</i> <sup>13</sup>
Nascente do Rio Tibagi	Íons Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , dureza, ferro, pH, condutividade elétrica, nitrogênio amoniacal e íons nitrito.	Bortolozo <i>et al.</i> <sup>14</sup>
Rio Verde	OD, temperatura, condutividade turbidez, alcalinidade, íons cloreto dissolvido, sólidos suspensos totais, clorofila, DBO, fósforo total, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal	Costa <i>et al.</i> <sup>15</sup>
Lago de Olarias	OD, temperatura, condutividade, cor, turbidez, alcalinidade total, cloreto dissolvido, sólidos totais, fósforo total, nitrogênio (amoniacal, nitrato, nitrito), fosfato total, DQO e DBO	Costa <i>et al.</i> <sup>16</sup>



**Figura 1.** Localização da cidade de Ponta-Grossa e do Rio Cará-Cará no Estado do Paraná, Brasil. Os pontos de coleta de amostra de água superficial no Rio Cará-Cará estão representados como P1, P2, P3 e P4

dissolvida. Uma parte da amostra filtrada foi acidificada até pH 1,0 com ácido nítrico concentrado (Sigma-Aldrich) para realizar a determinação das concentrações dissolvidas de Pb, Cu e Cr (MTD) por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GF AAS). As amostras filtradas com e sem acidificação foram preservadas a 4 °C até as análises. Uma alíquota da amostra não filtrada também foi acidificada para a determinação dos teores totais recuperáveis de Pb, Cu e Cr por GF AAS.

As análises das amostras foram realizadas de acordo com os métodos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.<sup>28</sup> Os parâmetros físico-químicos avaliados foram pH, alcalinidade total (ALC), íons cloreto dissolvido (Cl), sólidos suspensos totais (SST), nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), fósforo total (P-PO<sub>3</sub><sup>4-</sup>). Para a realização destes ensaios foram empregados equipamentos como espectrofotômetro UV-VIS (Varian, Cary 50) e potenciômetro com eletrodo de vidro combinado (Methrom).

Com relação ao fracionamento das espécies metálicas, os teores totais recuperáveis (MTR) e dissolvido (MTD) dos íons metálicos Cu, Pb e Cr foram determinados por GF AAS usando curvas analíticas com padronização externa.<sup>17</sup> Os

teores associados ao material particulado (MPart) foram calculados pela diferença da concentração total recuperável e o total dissolvido. Os coeficientes de distribuição ( $K_D$ ) para as espécies metálicas foram calculados pela razão entre as concentrações de metal associado ao material particulado ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) e as concentrações de metal dissolvido ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ). As determinações de Cu, Cr e Pb por GF AAS foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica, modelo AA 240Z da Varian, equipado com corretor de sinal de fundo de Zeeman, atomizador de tubo de grafite (GTA 120), auto-amostrador PSD 120. Os parâmetros utilizados nas medidas por GF AAS estão apresentados na Tabela 2. Nas medidas foram utilizados argônio como gás inerte à 0,3 L min<sup>-1</sup> e tubo de grafite pirolítico sem plataforma de *L'vov*. As condições utilizadas nas medidas por GF AAS foram operadas sob condições ótimas. As medidas de absorbância e sinais de fundo (*background*) foram obtidas em triplicata. Ensaios de adição e recuperação foram realizados para todas as espécies metálicas, com valores de recuperação superiores a 90 ± 10%.

Reagentes de grau analítico e água ultrapura do tipo Milli-Q foram utilizados em todas as análises.

Após a coleta, os dados foram organizados para algumas análises estatísticas descritivas, incluindo o cálculo de

**Tabela 2.** Parâmetros utilizados na determinação de Cu, Cr e Pb por GF AAS

Condições / GF AAS		Cu	Cr	Pb
Lâmpada de Cátodo-Oco	I (mA)	4	7	10
	$\lambda$ (nm)	324,9	357,9	283,3
Temperatura de Pirólise (°C)		800	1.000	400
Temperatura de Atomização (°C)		2.300	2.600	2.100

médias, desvios padrão, mediana, valor máximo e mínimo. Em seguida, foi conduzida uma análise de variância (ANOVA), seguida por testes de comparações múltiplas utilizando o teste de Tukey.

### 3. Resultados e Discussão

O Rio Cará-Cará apresenta uma rede de drenagem densa, com área de 102,18 km<sup>2</sup>, e está localizado na parte central de Ponta Grossa. Abrange a porção leste e sudeste do perímetro urbano da cidade (cerca de 61,6 km<sup>2</sup> de área) e parte rural do município (cerca de 40,5 km<sup>2</sup> de área).<sup>25</sup> Na parte rural, existe o cultivo temporário e perene com predominância da cultura da soja, milho e trigo. Cerca de 10 km do centro de Ponta Grossa, localiza-se o Distrito ou Núcleo Industrial da cidade que se caracteriza atualmente pela expansão da área e com atividades agroindustriais, madeireira, metalúrgica, alimentícia, têxtil, cervejaria etc.<sup>25, 26</sup> A cidade de Ponta Grossa possui cerca de 371 mil habitantes e densidade demográfica de 174,41 habitantes por quilômetro quadrado. Dessa forma, neste trabalho, foram escolhidos quatro pontos de coleta no Rio Cará-Cará buscando avaliar a influência dos processos de urbanização, das atividades rurais e industriais nas características do corpo aquático. De acordo com o enquadramento realizado para os rios de Ponta Grossa em função da resolução CONAMA, a classe é 2 que pode ser destinada para abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, proteção de comunidades aquáticas, recreação, lazer, irrigação e aquicultura etc.<sup>12</sup> Os pontos de coleta estão apresentados na Figura 1 e foram denominados como P1-P4. O primeiro ponto de coleta (P1) escolhido está próximo da nascente e é a região com maior preservação de mata ciliar. Na região observam-se pequenas propriedades rurais. O segundo ponto de coleta no Rio Cará-Cará (P2) sofre influência da cidade de Ponta-Grossa, pois localiza-se após a cidade e o terceiro ponto (P3) é um ponto próximo a uma rodovia federal e do distrito industrial. O último ponto de coleta (P4) é o ponto de deságue no Rio Tibagi, localizado próximo ao aeroporto da cidade.

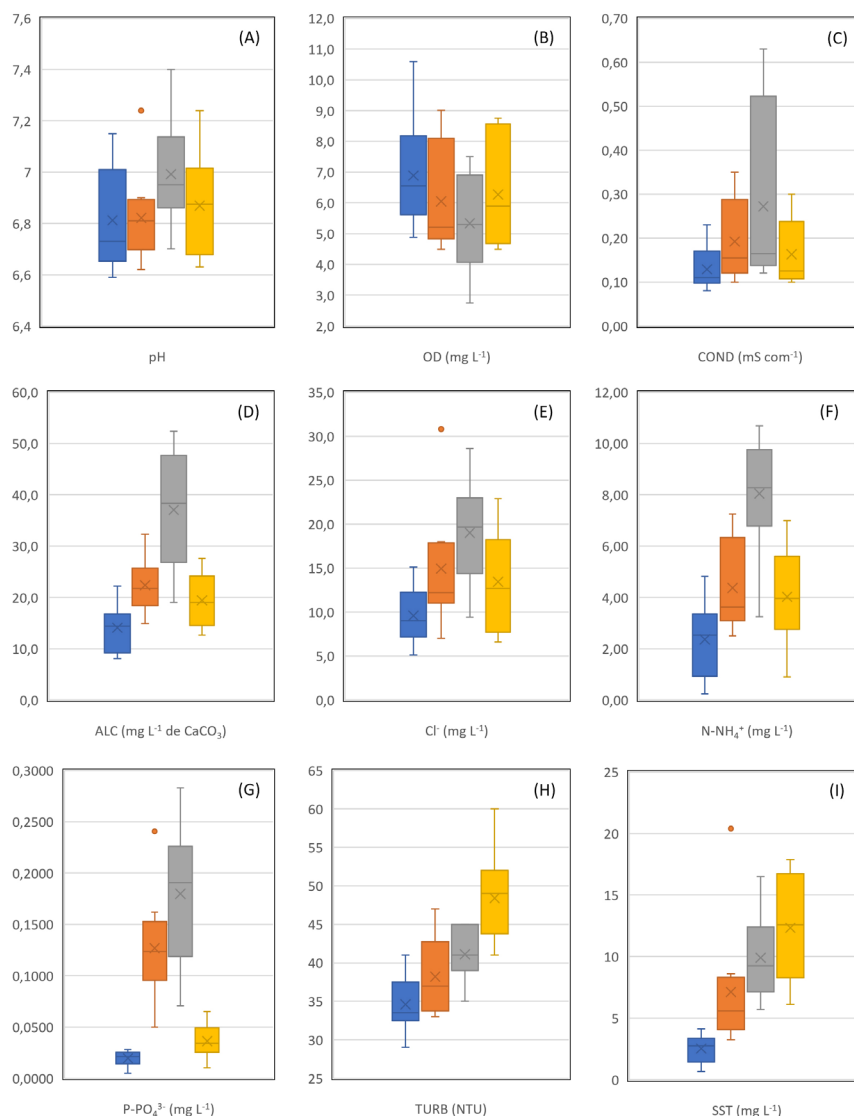
#### 3.1. Parâmetros físico-químicos das águas superficiais do Rio Cará-Cará

Os parâmetros físico-químicos determinados em amostras de água natural podem ser empregados como indicadores da qualidade da água para o seu uso. A escolha dos parâmetros a serem determinados dependem da proposta do estudo. Neste trabalho, os parâmetros escolhidos visaram avaliar a influência da urbanização e das atividades rurais e industriais na qualidade das águas do Rio Cará-Cará. Os dados obtidos das análises de alguns parâmetros físico-químicos estão apresentados na Figura 2 através do gráfico do tipo boxplot. Nos gráficos os dados são apresentados na forma de um quadrado que mostra a distribuição dos dados entre o 1º quartil e o 3º quartil. O centro do quadrado, se

observa uma linha que representa a mediana dos dados (2º quartil). A média dos dados é apresentada na forma de um “X” no quadrado que mostra a distribuição dos valores entre o 1º e 3º quartil. A dispersão dos dados é representada pela amplitude do gráfico, com valores mínimos e máximos. Os pontos fora da amplitude são valores discrepantes (*outliers*).

Conforme a Figura 2, os valores de pH variaram entre  $6,59 \pm 0,06$  e  $7,15 \pm 0,06$  para o P1, entre  $6,62 \pm 0,08$  e  $7,24 \pm 0,04$  para o P2, entre  $6,7 \pm 0,12$  e  $7,4 \pm 0,11$  para o P3 e entre  $6,63 \pm 0,03$  e  $7,24 \pm 0,05$  para o P4, respectivamente. Os valores de oxigênio dissolvido variaram para o P1, P2, P3 e P4 de  $4,98 \pm 0,08$  a  $10,59 \pm 0,09$  mg L<sup>-1</sup>;  $4,49 \pm 0,09$  a  $9,01 \pm 0,09$  mg L<sup>-1</sup>;  $2,75 \pm 0,09$  a  $7,50 \pm 0,09$  mg L<sup>-1</sup>; e  $4,49 \pm 0,09$  a  $8,75 \pm 0,09$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A condutividade elétrica determinada para o P1 variou entre 0,08 e 0,23 mS cm<sup>-1</sup>; para o P2 entre 0,10 e 0,35 mS cm<sup>-1</sup>; para o P3 entre 0,12 e 0,63 mS cm<sup>-1</sup>; e para o P4 variou entre 0,10 e 0,30 mS cm<sup>-1</sup>, respectivamente, durante o período de estudo. A alcalinidade determinada nas amostras para o P1, P2, P3 e P4 apresentaram valores na faixa de  $8,15 \pm 0,15$  a  $22,2 \pm 0,27$  mg L<sup>-1</sup>;  $14,9 \pm 0,15$  a  $32,3 \pm 0,12$  mg L<sup>-1</sup>;  $19,0 \pm 0,22$  a  $52,4 \pm 0,13$  mg L<sup>-1</sup>; e  $12,6 \pm 0,08$  a  $27,6 \pm 0,12$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os teores de íons cloreto variaram de  $5,10 \pm 0,01$  a  $15,1 \pm 0,19$  mg L<sup>-1</sup> para o P1;  $7,0 \pm 0,18$  a  $30,8 \pm 0,19$  mg L<sup>-1</sup> para o P2; de  $9,4 \pm 0,09$  a  $28,6 \pm 0,39$  mg L<sup>-1</sup> para o P3 e; de  $6,6 \pm 0,18$  a  $22,9 \pm 0,19$  mg L<sup>-1</sup> para o P4, respectivamente. Para o nitrogênio amoniacal, as concentrações determinadas em mg L<sup>-1</sup> apresentaram as seguintes faixas para o P1, P2, P3 e P4:  $0,24 \pm 0,01$  a  $4,81 \pm 0,02$ ;  $2,5 \pm 0,01$  a  $7,25 \pm 0,02$ ;  $3,24 \pm 0,01$  a  $10,69 \pm 0,09$ ; e  $0,90 \pm 0,07$  a  $6,99 \pm 0,01$ , respectivamente. As faixas de concentração de fósforo total em mg L<sup>-1</sup> ficaram entre  $0,005 \pm 0,0012$  e  $0,028 \pm 0,002$ ;  $0,050 \pm 0,0018$  e  $0,241 \pm 0,0018$ ;  $0,070 \pm 0,0024$  e  $0,283 \pm 0,0017$ ; e  $0,010 \pm 0,0006$  e  $0,0650 \pm 0,0006$  para os pontos de coleta P1, P2, P3 e P4, respectivamente. Para os valores de turbidez em NTU, os valores variaram entre 29 e 41 para o P1; entre 33 e 47 para o P2; entre 35 e 45 para o P3 e, entre 41 e 50 para o P4. As concentrações de sólidos suspensos totais para o P1 variaram de  $0,7 \pm 0,2$  a  $4 \pm 1,3$  mg L<sup>-1</sup>; para o P2 variaram de  $3,25 \pm 0,07$  a  $20 \pm 2,8$  mg L<sup>-1</sup>; para o P3 foram de  $5,7 \pm 0,3$  a  $16,5 \pm 0,71$  mg L<sup>-1</sup>; e para o P4 variaram de  $6,1 \pm 0,3$  a  $17,9 \pm 0,1$  mg L<sup>-1</sup>.

A Figura 2 mostra que os valores da maioria dos parâmetros de qualidade variaram entre os pontos de amostragem. Além da variação espacial, observa-se uma certa variação temporal, como é esperado para águas naturais próximas a cidades com intensa atividade antrópica. De modo em geral, nota-se na Figura 2 que o ponto de coleta próxima à nascente (P1) apresenta os menores valores dos parâmetros de qualidade, indicando que é o ambiente menos impactado, provavelmente devido a região apresentar mais preservação da mata ciliar, e um menor aporte de contaminantes urbanos da Ponta Grossa, esgoto doméstico, efluentes industriais etc. O pH do P1 variou entre 6,6 e 7,15 e está dentro do valor indicado que águas naturais que varia entre 6,0 e 9,0.<sup>12</sup> O



**Figura 2.** Resultados das análises de parâmetros físico-químicos da qualidade da água do Rio Cará-Cará durante os meses de junho de 2019 a março de 2020 para os pontos de coleta P1 (azul), P2 (alaranjado), P3 (cinza) e P4 (amarelo): (a) pH, (b) oxigênio dissolvido – OD, (c) condutividade – COND, (d) alcalinidade – ALC, (e) íons cloreto – Cl<sup>-</sup>, (f) nitrogênio amoniacal – (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), (g) fósforo total – (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), (h) turbidez – TURB, (i) sólidos suspensos totais – (SST). n = 10 amostras por ponto de coleta. Análises em triplicata

OD variou entre 5 e 11 mg L<sup>-1</sup>, sendo que valores acima de 5,0 mg L<sup>-1</sup> indicam condição adequada para a vida aquática.<sup>29</sup> Os valores de saturação de OD calculados ficaram entre 55% de saturação (agosto) e 108% (julho) e a média foi 82 ± 18%. Valores superiores de saturação foram observados em meses com menor temperatura, devido ao aumento da solubilidade de oxigênio. Os valores de saturação entre 80 e 125% são valores adequados para a maioria das espécies no ambiente aquático.<sup>30</sup> A condutividade variou entre 0,08 e 0,23 mS cm<sup>-1</sup>, com valor médio de 0,13 ± 0,05 mS cm<sup>-1</sup>, indicando um menor teor de íons dissolvidos nas águas, devido provavelmente uma menor contaminação das águas. Com relação a alcalinidade, a concentração de CaCO<sub>3</sub> variou entre 8,1 a 22,2 mg L<sup>-1</sup>, com uma concentração média de 14 ± 4,7 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>. Para íons cloreto dissolvidos, a faixa de concentração foi de 5,1 a

13,1 mg L<sup>-1</sup> e valor médio de 10 ± 3,3 mg L<sup>-1</sup>. Os valores são inferiores aos valores determinados em ambientes impactados. Por exemplo Sodré *et al.*<sup>17</sup> determinaram teores de alcalinidade para o Rio Iguaçu, que sofre impacto antropogênico da cidade de Curitiba (Paraná) de 64 a 140 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>. E a concentração de íons cloreto variou entre 3,79 e 38,40 mg L<sup>-1</sup>. Portanto, com os valores de OD, ALC e Cl<sup>-</sup> do Rio Cará-Cará, pode-se sugerir que o P1 não sofre tanto impacto de esgoto doméstico. Sobre a presença de nitrogênio amoniacal e fósforo total, que são nutrientes importantes para a atividade biológica, as concentrações variaram entre 0,24 (agosto) e 4,81 (fevereiro) mg L<sup>-1</sup> de N e entre 0,004 (julho) e 0,028 (fevereiro) mg L<sup>-1</sup> de P. De acordo com o CONAMA, para rios de classe 2, as concentrações máximas permitidas de N devem ser até 3,7 mg L<sup>-1</sup> de N e até 0,05 mg L<sup>-1</sup> para P.<sup>12</sup>

Portanto, concentração de fósforo total no P1 está adequado para rios de Classe 2. Entretanto, a concentração de nitrogênio amoniacal foi superior ao valor permitido para um único mês (fevereiro), indicando que ocorreu maior degradação de compostos orgânicos e inorgânicos nesse local, ou excreção da biota ou redução de nitrogênio gasoso da água por microrganismo. É importante relatar que no mês de fevereiro foram observados valores mais baixos de pH, OD, saturação de OD, etc. Os valores de SST variam entre 0,7 e 4,1 mg L<sup>-1</sup>, com valor médio de 3 ± 1,1 mg L<sup>-1</sup>. Para a turbidez, a variação encontrada foi de 29 a 41 NTU com valor médio de 35 ± 4 NTU, indicado menor turbidez desse ponto de coleta devido ao menor teor de sólidos suspensos totais.

Com relação ao P2, localizado após o centro da cidade de Ponta Grossa, é possível observar na Figura 2 que os parâmetros físico-químicos apresentam uma variação, sendo considerado uma piora na qualidade da água, devido aos valores superiores em relação ao ponto 1. Esses resultados sugerem que a urbanização pode ter contribuído para a piora na qualidade da água do Cará-Cará. Porém, pode-se notar que os valores foram inferiores ao P3. O pH do P2 foi similar ao P1 com valores variando de 6,6 e 7,24, sendo o maior valor indicado como um valor *outlier*. O OD apresentou valores médios acima de 5,0 mg L<sup>-1</sup>, porém alguns meses foram determinados valores entre 4,49 e 4,97 mg L<sup>-1</sup>, indicando insaturação de oxigênio. O valor médio de saturação foi 71 ± 18%, indicando valores apenas aceitáveis para a maioria das espécies no ambiente aquático.<sup>30</sup> A condutividade elétrica variou entre 0,10 e 0,35 mS cm<sup>-1</sup>, com média de 0,19 ± 0,09 mS cm<sup>-1</sup>, indicando uma maior quantidade de íon dissolvidos nas águas do P2 em relação ao P1, devido maior contaminação das águas. A alcalinidade variou entre 14,9 e 32,3 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>, com média 22 ± 5,1 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>, valor superior ao P1. A concentração de íons cloreto também foi um pouco superior ao P1, com valor médio de 15 ± 6,6 mg L<sup>-1</sup>. Apesar dos valores de ALC e Cl<sup>-</sup> do P2 serem um pouco superiores aos do P1, nota-se que continuam valores baixos e não indicam contaminações impactantes por esgoto doméstico. Para nitrogênio amoniacal, os valores do P2 foram superiores aos P1, os teores estão na faixa de 2,5 (dezembro) e 7,25 (agosto) mg L<sup>-1</sup> de N, com média de valor de 4 ± 1,7 mg L<sup>-1</sup> de N. Portanto, este valor é superior ao permitido para rios de classe 2 (3,7 mg L<sup>-1</sup>). O enriquecimento de um corpo aquático com nitrogênio e fósforo pode contribuir em um crescimento mais pronunciado de algas e contribuir para a eutrofização. Os valores de fósforo total determinados no P2 também são superiores ao P1 e superior ao limite para rio classe 2. As concentrações variaram de 0,005 (julho) até 0,24 (outubro) mg L<sup>-1</sup> de P. No entanto, em relação a distribuição dos valores, o valor máximo pode ser considerado um valor discrepante (*outlier*). Assim, nesse ponto de amostragem, o aporte de esgoto e o uso de insumos agrícolas podem ter contribuído para o aumento desses nutrientes nas águas do Rio Cará-Cará. A concentração média de SST no P2 foi 7 ± 5 mg L<sup>-1</sup>, e de turbidez foi 38 ± 4 NTU, respectivamente.

Na Figura 2, é notável que o P3 do Rio Cará-Cará apresenta as piores condições de qualidade de água em relação aos outros pontos avaliados. Esse ponto sofre influência da urbanização, das atividades agrícolas, e industriais. O pH do P3 foi o mais elevado de todos os pontos, com valor médio de 7,0 ± 0,21 e variação na faixa de 6,7 a 7,4. Os valores de oxigênio dissolvido foram os menores valores determinados, variando entre 2,8 e 7,5 mg L<sup>-1</sup>, sendo que valores inferiores a 5,0 mg L<sup>-1</sup> de OD podem impactar a vida aquática. No que diz respeito a saturação de OD, os valores variaram entre 36 e 93% de saturação. Valores inferiores a 60% de saturação indicam que se trata de um ambiente pobre em oxigênio dissolvido, possivelmente devido ao aumento de temperatura de água e menor dissolução do oxigênio, ou a atividade biológica no ambiente pode ter consumido o OD. A condutividade média foi 0,3 ± 0,2 mS cm<sup>-1</sup>, indicando uma grande variabilidade dos valores durante o estudo e um teor elevado de íons dissolvidos, que pode indicar processo de contaminação. A alcalinidade variou entre 19 e 52,4 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>, sendo que a média foi mais elevada que todos os outros pontos, com valor de 37 ± 5,11 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>. O mesmo comportamento foi observado para os íons cloreto, com média de 19 ± 5,7 mg L<sup>-1</sup>. Os valores determinados para nitrogênio amoniacal e fósforo total variam entre 3,24 e 10,69 mg L<sup>-1</sup> de N e entre 0,07 até 0,28 mg L<sup>-1</sup> de P. Portanto, valores acima do que é permitido para rios de classe 2. A concentração média de SST no P3 foi 10 ± 3,4 mg L<sup>-1</sup>, para uma variação de 5,7 a 16,5 mg L<sup>-1</sup>. A turbidez variou entre 35 e 45 NTU, sendo que a média foi 41 ± 4 NTU.

O P4 é o ponto de amostragem onde ocorre o deságue do Rio Cará-Cará no Rio Tibagi. O Rio Tibagi apresenta maior extensão e volume de água e devido a mistura, o que influencia na qualidade da água do rio, promovendo um processo de depuração. Na Figura 2, é possível notar que os parâmetros físico-químicos do P4 foram similares ao P1 ou P2. Portanto, acredita-se que existe uma melhora nos parâmetros físico-químicos devido a processos naturais físicos, químicos e biológicos nesse ponto de amostragem quando se compara com os parâmetros do P3, que sofre maior impacto devido as atividade antrópicas. O pH do P4 foi similar aos outros pontos com média de 6,9 ± 0,20. A concentração média de oxigênio dissolvido foi similar ao P2 com média 6 ± 1,7 mg L<sup>-1</sup>, valores superiores ao ideal que é 5,0 mg L<sup>-1</sup> de OD. A condutividade variou entre 0,10 e 0,30 mS cm<sup>-1</sup>, com média de 0,16 ± 0,08 mS cm<sup>-1</sup>, mostrando uma diminuição nos teores de íons dissolvidos em relação ao P3, decorrente do aumento da vazão do curso d'água e melhora na qualidade da água. A alcalinidade média e concentração de íons cloreto foi similar ao P2, com concentrações médias de 19 ± 5 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> e 13 ± 5,7 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>. A alcalinidade variou entre 12,6 e 27,6 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> e cloreto dissolvido variou de 6,6 a 22,9 mg L<sup>-1</sup>. Os valores determinados para nitrogênio amoniacal do P4 foram similares ao P2, e variaram entre 0,9 e 6,99 mg L<sup>-1</sup> de N. Para fósforo total, os valores

determinados no P4 estão mais próximos da região mais preservada que foi o P1. Para o P4 os valores variam de 0,01 a 0,065 mg L<sup>-1</sup> de P. A concentração média de SST no P4 foi similar ao P3 com valor médio de 12 ± 4,4 mg L<sup>-1</sup>. A turbidez medida foi superior a todos os outros pontos com média de 48 ± 6 NTU, indicando a presença de maior quantidade de sólidos em suspensão com capacidade de atenuação do feixe de luz ao atravessar a água.

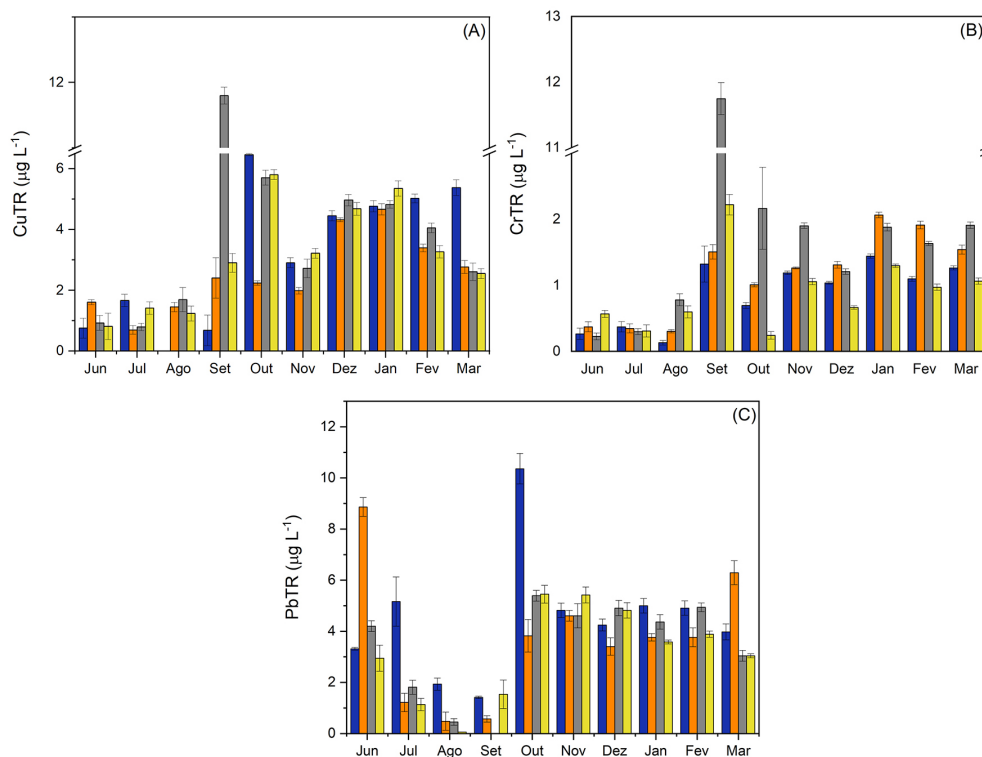
### 3.2. Concentrações de Cu, Cr e Pb total recuperável (MTR) nas amostras do Rio Cará-Cará

As concentrações de metal total recuperável (MTR) para os íons de cobre, cromo e chumbo com as estimativas de desvio padrão para as amostras do Rio Cará-Cará estão mostradas na Figura 3.

A Figura 3a mostra as concentrações de cobre total recuperável (CuTR) para os quatro pontos de amostragem e para os meses de coleta. As concentrações determinadas variaram entre <0,67 µg L<sup>-1</sup> (LOQ – limite de quantificação) no P1 (agosto) e 11,8 ± 0,13 µg L<sup>-1</sup> no P3 (setembro). As concentrações médias de CuTR para o P1, P2, P3 e P4 foram 3,2 ± 2 µg L<sup>-1</sup>; 2,6 ± 1,3 µg L<sup>-1</sup>; 4,0 ± 3,2 µg L<sup>-1</sup> e 3,1 ± 1,7 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Portanto, não existem muitas diferenças entre os pontos de amostragem, indicando que a influência da urbanização, atividade industrial ou rural no Rio Cará-Cará não ficou evidenciada em termos da espécie de cobre. Os teores determinados nesse trabalho

foram inferiores aos teores determinados por outros autores. Sodré *et al.*<sup>31</sup> determinaram valores de CuTR na faixa de 2,35 a 31,38 µg L<sup>-1</sup> para os rios Iraí, Iguacu, Belém e Barigui que sofrem influência da urbanização e industrialização. Na Figura 3a também é possível observar que, de modo geral, as concentrações de CuTR no Rio Cará-Cará aumentaram a partir do mês de setembro para a maioria dos pontos amostrais. Nesse mês de setembro, também foram observadas alterações nos parâmetros físico-químicos de qualidade, que podem ser decorrentes de aporte de efluente ou esgoto doméstico por pontos pontuais ou difusos.

As concentrações de CrTR para o Rio Cará-Cará estão mostrados na Figura 3b. As concentrações de CrTR variaram entre 0,13 ± 0,03 no P1 (agosto) e 11,7 ± 0,24 µg L<sup>-1</sup> no P3 (setembro). As concentrações médias de CrTR foram 0,9 ± 0,48 µg L<sup>-1</sup>; 1,2 ± 0,64 µg L<sup>-1</sup>; 2,3 ± 3,4 µg L<sup>-1</sup> e 0,9 ± 0,58 µg L<sup>-1</sup>, para P1, P2, P3 e P4 respectivamente. De modo geral, nota-se que os teores seguiram a ordem P3 > P2 > P1 > P4. Portanto, os pontos de amostragem (P2 e P3), que apresentam maior impacto pelas atividades antrópicas da região, foram os pontos com maior concentração de cromo. Os teores determinados no Rio Cará-Cará foram menores aos teores preconizados para rios de classe 2 do CONAMA, que é 50,0 µg L<sup>-1</sup>.<sup>12</sup> Importante destacar o trabalho de Voigt *et al.*<sup>32</sup> que quantificou CrTR em média 23 ± 1 µg L<sup>-1</sup> no Reservatório de Alagados, Ponta Grossa. Os valores obtidos neste estudo sugerem que o Rio Cará-Cará apresenta níveis mais baixos de contaminação por



**Figura 3.** (a) concentrações de cobre total recuperável – CuTR, (b) cromo total recuperável – CrTR e (c) chumbo total recuperável – PbTR, determinados para amostras do Rio Cará-Cará durante os meses de junho de 2019 a março de 2020 para os pontos de coleta P1 (azul), P2 (alaranjado), P3 (cinza) e P4 (amarelo). n = 10 amostras por ponto de coleta. Análises em triplicata

chromo. Essa comparação ressalta a importância relativa da qualidade da água entre diferentes corpos d'água.

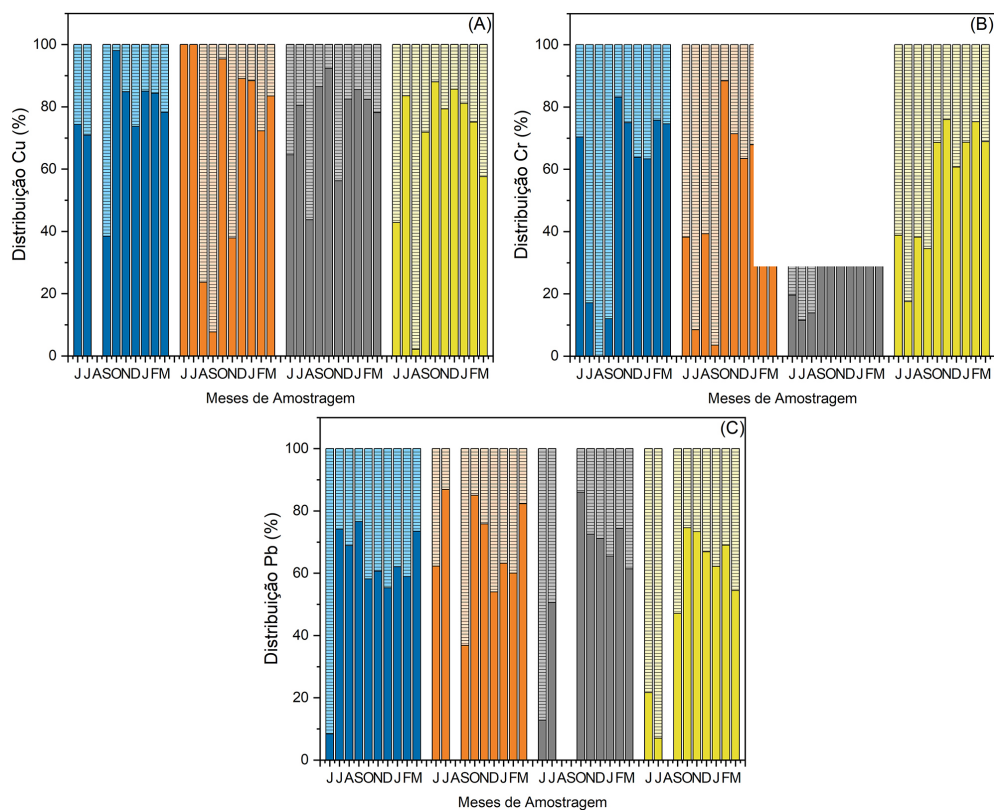
Na Figura 3c pode-se observar as concentrações de chumbo total recuperável (PbTR) para o Rio Cará-Cará determinadas para os meses de coleta. As concentrações de PbTR variaram entre  $< 0,67 \mu\text{g L}^{-1}$  (LOQ) no P3 (setembro) e  $10,4 \pm 0,59 \mu\text{g L}^{-1}$  no P1 (outubro). As concentrações médias de PbTR foram  $4,5 \pm 2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $3,63 \pm 2,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $3,37 \pm 1,96 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $3,19 \pm 1,83 \mu\text{g L}^{-1}$  para P1, P2, P3 e P4, respectivamente. O comportamento do PbTR foi similar ao CuTR em relação aos pontos de amostragem, ou seja, não existem muitas diferenças entre os pontos de amostragem. Os teores determinados no Rio Cará-Cará foram menores ou iguais aos teores preconizados para rios de classe 2 do CONAMA, que é  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .<sup>12</sup>

### 3.3. Compartamento e distribuição de Cu, Cr e Pb total recuperável (MTR) nas amostras do Rio Cará-Cará

Apesar das legislações ambientais utilizarem concentrações totais de espécies metálicas para estimar valores máximos permitidos em amostras ambientais para garantia de qualidade ou ausência de efeito tóxico, sabe-se que apenas uma fração do teor total da espécie metálica estará em formas biodisponíveis. O comportamento, transporte e biodisponibilidade de espécies metálicas em águas naturais podem ser governados pelas características

do sedimento e da coluna de água. A composição biológica e físico-química da coluna de água pode influenciar na especiação química de metais, devido aos processos de associação com as partículas em suspensão, coloides, complexantes orgânicos ou inorgânicos, biota aquática etc. Um parâmetro importante para avaliação da qualidade ambiental de água superficial é a partição ou fracionamento, que pode ser definida como a distribuição de uma espécie metálica entre o material particulado em suspensão e a fração dissolvida. Os principais processos que controlam a partição em águas naturais envolvem precipitação, sorção, troca iônica e complexação, e dependem das espécies metálicas, das características dos SST e da coluna de água. Assim, determinou-se a concentração dos íons de cobre, cromo e chumbo na fração dissolvida (MTD) e pela diferença com as concentrações totais (MTR) calculou-se a concentração de metal particulado (MPart). A Figura 4 mostra a distribuição dos metais estudados entre a fração dissolvida e partícula em termos de porcentagem em relação a concentração total.

A Figura 4a mostra a distribuição do cobre entre as frações particulada e dissolvida para os quatro pontos de amostragem e para os meses de coleta para o Rio Cará-Cará. Avaliando os resultados de forma geral, observa-se maiores porcentagens de cobre na fração particulada para todos os pontos amostrais. Os valores médios do CuPart foram 69%, 70%, 75% e 65% do teor total para os pontos P1, P2,



**Figura 4.** Distribuição de Cu (a), Cr (b) e Pb (c) entre as frações particulada (colunas cor sólida) e dissolvida (colunas com cor riscada) determinados para amostras do Rio Cará-Cará durante os meses de junho de 2019 a março de 2020 para os pontos de coleta P1 (azul), P2 (alaranjado), P3 (cinza) e P4 (amarelo). n = 10 amostras por ponto de coleta

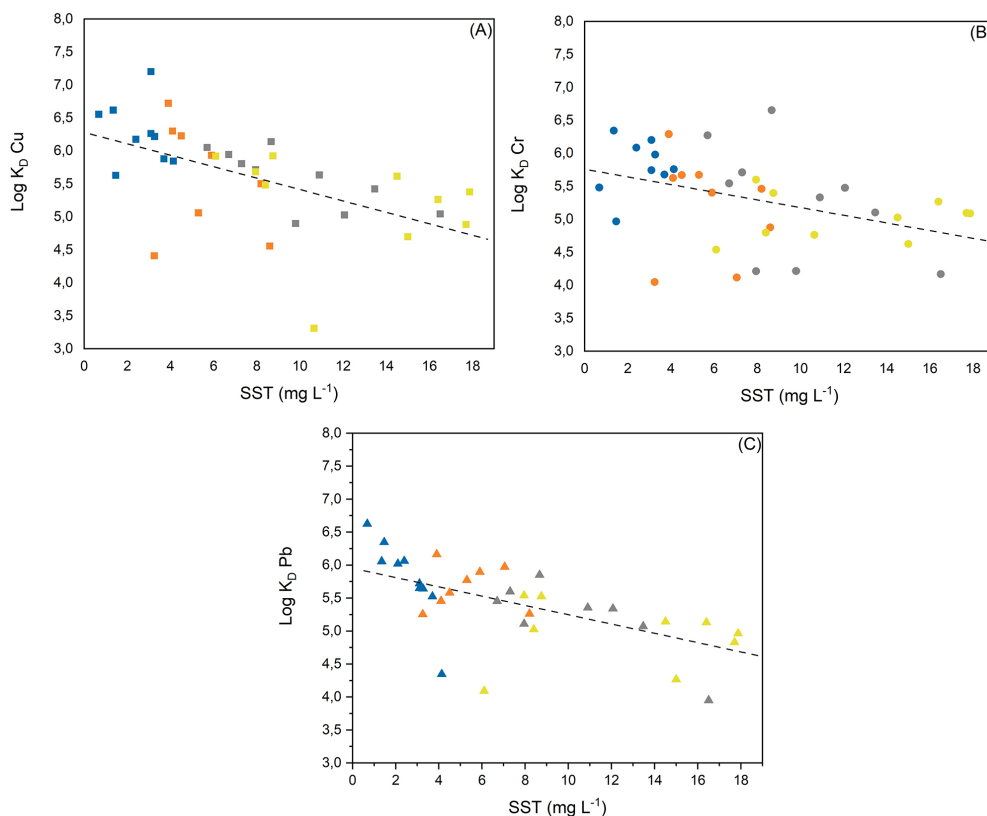


P3 e P4, respectivamente. A maior associação ao material particulado pode favorecer o processo de sedimentação, retirando assim a espécie metálica da coluna da água, a fração que pode ser mais biodisponível. Além disso, pode-se observar que em algumas coletas, o cobre encontrou-se majoritariamente na fração dissolvida, como no mês de agosto para o P2, P3 e P4. Portanto, alterações no corpo aquático podem influenciar na distribuição do elemento. Para o cromo, a distribuição está apresentada na Figura 4b e percebe-se que, para a maioria dos meses estudados, o elemento está associado ao material particulado. Porém, comparando com os dados de cobre, o cromo apresenta menores porcentagens na fração particulada. Logo, de modo geral, sugere-se que o cobre apresenta maior interação com o material particulado em suspensão. Para P1, P2, P3 e P4 os valores médios da fração particulada foram 54%, 51%, 59% e 55% do teor total, respectivamente. Na Figura 4b, também se nota que nos meses de junho, julho, agosto, o cromo apresentou valores mais elevados para a fração dissolvida. Portanto, para esses meses de coleta, o cromo esteve como espécies ou formas presentes na coluna da água e, portanto, essa espécie poderá ter um comportamento mais dinâmico. Com relação ao chumbo (Figura 4c), as porcentagens médias para a fração particulada foram 60%, 61%, 49% e 48% do teor total para os pontos P1, P2, P3 e P4, respectivamente. Assim, pode-se sugerir que em termos de comportamento médio, os pontos P1 e P2 apresentam maior associação com

o material particulado em suspensão e, assim, o chumbo poderá ser mais facilmente removido da coluna de água diminuindo a chance de o mesmo ser encontrado em formas biodisponíveis.

A presença de espécies metálicas na fração dissolvida pode apresentar um maior risco para o ambiente, uma vez que a espécie metálica pode estar na forma livre ou associado com ligantes cineticamente reversíveis e, portanto, em formas mais biodisponíveis. O fracionamento das espécies metálicas no corpo aquático pode ser avaliado também em termos do coeficiente de partição ( $K_D$ ). A Figura 5 mostra a variação logarítmica do  $K_D$  dos metais Cu, Cr e Pb em função da concentração de sólidos suspensos totais (SST) para o Rio Cará-Cará.

Na Figura 5 se observa que os valores de  $\text{Log } K_D$  para o Cu variaram na faixa de 3,3 (P4) e 7,2 (P1), para Cr variaram entre 4,05 (P2) e 6,65 (P3) e, para Pb variaram entre 3,95 (P3) e 6,6 (P1). Nas Figuras 5a, 5b e 5c o mesmo comportamento do coeficiente de partição pode ser observado. Os valores de  $\text{Log } K_D$  diminuíram em função do aumento da concentração de sólidos suspensos. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de concentração de partículas – ECP, que relata a presença de interação de espécies metálicas com partículas coloidais presentes na fração dissolvida.<sup>33</sup> Os coloides são partículas sólidas que passam pela membrana de filtração de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade e são contabilizados como fração dissolvida.



**Figura 5.** Coeficientes de partição ( $K_D$ ) do Cu (a), Cr (b) e Pb (c) em função dos teores de sólidos suspensos totais (SST) do Rio Cará-Cará durante os meses de junho de 2019 a março de 2020 para os pontos de coleta P1 (azul), P2 (alaranjado), P3 (cinza) e P4 (amarelo).  $n = 10$  amostras por ponto de coleta

Os coloides apresentam tamanho de partícula menor, e, portanto, maior área superficial e podem estar recobertos por material orgânico que aumenta a interação com as espécies metálicas.

Foram realizadas análises de variância (ANOVA) e teste Tukey visando comparar a variabilidade entre grupos (neste caso, os diferentes pontos de coleta) com a variabilidade dentro dos grupos (a variação nos níveis de metais dentro de cada ponto de coleta). Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Resultados da ANOVA e Teste de Tukey para os dados de Log  $K_D$  obtidos

	<b>Cromo</b>	<b>Cobre</b>	<b>Chumbo</b>
<b>ANOVA</b>			
F-valor	2,713	4,174	4,798
p-valor	0,0607	0,013*	0,0072*
<b>Teste de Tukey</b>			
<b>Comparação</b>	<b>p-valor</b>	<b>p-valor</b>	<b>p-valor</b>
P2 - P1	0,1852	0,1669	0,8131
P3 - P1	0,4937	0,1159	0,1133
P4 - P1	0,0466*	0,0074*	0,0070*
P3 - P2	0,9175	0,9999	0,4878
P4 - P2	0,9261	0,6326	0,0694
P4 - P3	0,6298	0,6298	0,7218

\*Existe diferenças estatísticas entre os pontos de coleta (p-valor < 0,05)

Os resultados da ANOVA para os valores de Log  $K_D$  indicam uma variação estatisticamente significativa nos níveis médios de Cu e Pb entre os pontos de coleta (p-valor < 0,05). O valor de p associado à ANOVA para Cr foi ligeiramente superior ao limiar (0,0607) porém, o baixo valor obtido no teste F (2,713) para Cr sugere uma possível variação nos níveis médios deste metal entre os pontos de coleta, embora o p-valor seja acima do limite de significância convencional.

Posteriormente, o teste de Tukey foi realizado para avaliar as diferenças específicas entre os pares de pontos de coleta. As comparações revelaram diferenças significativas na comparação entre os pontos P4 e P1 mostrando os valores mais baixos, 0,0466; 0,0074 e 0,0070, para Cr, Cu e Pb respectivamente. Essa diferença substancial entre os dois pontos pode ser atribuída às diferentes fontes de contaminação e às atividades industriais e urbanas presentes na área do ponto P4 especificamente quando comparada ao ponto P1 que é próximo à nascente do rio.

Os resultados obtidos para o Rio Cará-Cará evidenciam que é um ambiente complexo, dinâmico e que as atividades antrópicas da cidade de Ponta-Grossa podem influenciar em parâmetros de qualidade e no comportamento das espécies metálicas. Estudos de monitoramento devem ser sempre realizados, pois é um afluente do Rio Tibagi, rio de importância para a região.

## 4. Conclusões

O estudo da distribuição das espécies metálicas (cobre, cromo e chumbo) entre a fração dissolvida e particulada foi relevante para estimar o comportamento dessas espécies no Rio Cará-Cará (Ponta Grossa-PR), especialmente frente ao tempo de residência na coluna de água, sedimentação, processo de transporte e possível biodisponibilidade. De modo em geral, de acordo com os dados de fracionamento, os metais se encontram majoritariamente associados ao material particulado em suspensão e, portanto, com maior possibilidade de serem removidos da coluna de água por sedimentação, diminuindo a sua biodisponibilidade. Além disso, as espécies metálicas quando presentes na fração dissolvida apresentam associação ao material coloidal. Portanto, estima-se que o Cu, Cr e Pb encontram-se em formas pouco disponíveis devido ao processo de remoção da coluna de água. Com relação a análise de parâmetros físico-químicos nos quatro pontos de coleta no Rio Cará-Cará, foi observada, de modo em geral, uma boa qualidade das águas para o período avaliado. Essa conclusão está baseada na comparação dos valores obtidos com os valores indicados em outros ambientes aquáticos e na resolução CONAMA que estipula limites para alguns parâmetros utilizados no enquadramento de rios em classes e seu uso. Porém, uma variação espacial foi notada, pois os melhores índices de qualidade foram observados no ponto de coleta próximo à nascente. Nos outros dois pontos de amostragem foi observada uma piora nos parâmetros devido a influência da área mais populosa da cidade de Ponta Grossa, de atividades rurais e industriais. Após esses pontos nota-se uma melhora nos parâmetros devido ao aporte no Rio Tibagi que age depurando as águas. Esses resultados são inéditos para esse rio e região de estudo, especialmente com relação ao comportamento das espécies metálicas. Sugere-se a realização de novos estudos visando aumentar o tempo de estudo e determinar a labilidade das espécies metálicas nesse ambiente para ampliar o conhecimento do comportamento dos metais, especialmente com relação a toxicidade desses elementos.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, bem como do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Além disso, contou com o suporte da Universidade Estadual de Ponta Grossa e do Complexo de Laboratórios Multiusuários (CLABMU). Os autores também agradecem a Profa. Dra. Elizabeth Scheffer pela disponibilização das sondas portáteis para análise *in situ* de alguns parâmetros físico-químicos. ANJ, BFPS, CAFS e AB agradecem a CAPES pelas bolsas de estudo.

## Contribuições do Autor

Todos os autores contribuíram na conceituação do trabalho e análise de resultados. A coleta de amostras e análises foram realizadas por Adolar Noernberg Júnior, Alessandra Bitobrovec, Carlos Alberto Ferreira dos Santos, Karine Andréa Costa e Bruna de Fátima Pereira Schmite. Adolar Noernberg Júnior e Sandra Stets prepararam a redação original do rascunho original. Vanessa Egéa dos Anjos foi responsável pela aquisição de financiamento, redação, revisão e edição do manuscrito. Todos autores aprovam a submissão do manuscrito.

## Referências Bibliográficas

- Ighalo, J. O.; Adeniyi, A. G.; A comprehensive review of water quality monitoring and assessment in Nigeria. *Chemosphere* **2020**, *260*, 127569. [Crossref] [PubMed].
- Uddin, Md. G.; Nash, S.; Olbert, A. I.; A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality. *Ecological Indicators* **2021**, *122*, 107218. [Crossref].
- Soares, F. P.; Melo, M. M.; Camargo, L. M.; Agenda 2030, ODS e educação hídrica: revisão sistemática da literatura e análise bibliométrica. *Geography Department University of Sao Paulo* **2023**, *43*, e193690. [Crossref].
- Fawell, J.; Nieuwenhuijsen, M. J.; Contaminants in drinking water: environmental pollution and health. *British Medical Bulletin* **2003**, *68*, 199. [Crossref] [PubMed].
- Zamora-Ledezma, C.; Negrete-Bolagay, D.; Figueroa, F.; Zamora-Ledezma, E.; Ni, M.; Alexis, F.; Guerrero, V. H.; Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation* **2021**, *22*, 101504. [Crossref].
- Hama Aziz, K. H.; Mustafa, F. S.; Omer, K. M.; Hama, S.; Hamarawf, R. F.; Rahman, K. O.; Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC Advances* **2023**, *13*, 17595. [Crossref] [PubMed].
- Nunes, C. N.; Pauluk, L. E.; Dos Anjos, V. E.; Lopes, M. C.; Quináia, S. P.; New approach to the determination of contaminants of emerging concern in natural water: study of alprazolam employing adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2015**, *407*. [Crossref] [PubMed].
- Kasonga, T. K.; Coetzee, M. A. A.; Kamika, I.; Ngole-Jeme, V. M.; Benteke Momba, M. N.; Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. *Journal of Environmental Management* **2021**, *277*, 111485. [Crossref] [PubMed].
- Nunes, C. N.; dos Anjos, V. E.; Quináia, S. P.; Are there pharmaceutical compounds in sediments or in water? Determination of the distribution coefficient of benzodiazepine drugs in aquatic environment. *Environmental Pollution* **2019**, *251*. [Crossref] [PubMed].
- Agência Nacional de Águas; Qualidade da água. **2021**. [Link].
- Brasil. Ministério da Saúde. Legislação De Saúde, S. E.; *Portaria MS n.º 518/2004* 2004.
- Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente; Resolução CONAMA nº357. **2005**. [Link].
- Zimmermann, C. M.; Guimarães, O. M.; Peralta-Zamora, P. G.; Avaliação da qualidade do corpo hídrico do rio Tibagi na região de Ponta Grossa utilizando análise de componentes principais (PCA). *Química Nova* **2008**, *31*, 1727. [Crossref].
- Bortolozzo, F. R.; Froehner, S.; Parron, L. M.; *Diagnóstico ambiental de uma nascente na cabeceira de drenagem do rio tibagi, município de ponta grossa: analise preliminar* 2013 [Link].
- Costa, K. A.; Scheffer, E. W. O.; Weinert, P. L.; Silveira, E. L.; Evaluation of the water quality of the Verde River, Ponta Grossa, PR: a study on the conditions of aquatic life maintenance and the eutrophication process. *Ecletica Química* **2018**, *43*, 51. [Crossref].
- Costa, K. A.; Col, A. D.; Ventura, A. C. T.; Gumy, M. N.; Weinert, P. L.; Scheffer, E. W. de O.; Influência das atividades antrópicas sobre a qualidade da água em lagos urbanos: um estudo de caso / influence of anthropogenic activities on water quality in urban lakes: a case study. *Brazilian Journal of Development* **2021**, *7*, 19889. [Link]
- Sodré, F. F.; Dos Anjos, V. E.; Prestes, E. C.; Grassi, M. T.; Identification of copper sources in urban surface waters using the principal component analysis based on aquatic parameters. *Journal of Environmental Monitoring* **2005**, *7*. [Crossref] [PubMed].
- Prestes, E. C.; Dos Anjos, V. E.; Sodré, F. F.; Grassi, M. T.; Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*. [Crossref].
- Machado, C. S.; Alves, R. I. S.; Fregonesi, B. M.; Tonani, K. A. A.; Martinis, B. S.; Sierra, J.; Nadal, M.; Domingo, J. L.; Segura-Muñoz, S.; Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. *Procedia Engineering* **2016**, *162*, 230. [Crossref].
- Chiappetta, J. M. M.; Machado, W.; Santos, J. M.; Lessa, J. A.; Trace metal bioavailability in sediments from a reference site, Ribeira Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **2016**, *106*, 395. [Crossref] [PubMed].
- Hou, W.; Sun, S.; Wang, M.; Li, X.; Zhang, N.; Xin, X.; Sun, L.; Li, W.; Jia, R.; Assessing water quality of five typical reservoirs in lower reaches of Yellow River, China: Using a water quality index method. *Ecological Indicators* **2016**, *61*, 309. [Crossref].
- Saleem, M.; Iqbal, J.; Shah, M. H.; Dissolved Concentrations, Sources, and Risk Evaluation of Selected Metals in Surface Water from Mangla Lake, Pakistan. *The Scientific World Journal* **2014**, *2014*, 948396. [Crossref] [PubMed].
- Dos Anjos, V. E.; Abate, G.; Grassi, M. T.; Comparison of the speciation of trace metals in freshwater employing voltammetry, Diffusive Gradients in thin films (DGT) and a chemical equilibrium model. *Química Nova* **2010**, *33*. [Crossref].
- dos Anjos, V. E.; Abate, G.; Grassi, M. T.; Determination of labile species of As(V), Ba, Cd, Co, Cr(III), Cu, Mn, Ni, Pb, Sr,

- V(V), and Zn in natural waters using diffusive gradients in thin-film (DGT) devices modified with montmorillonite. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2017**, 409, 1963. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)].
25. Miara, M. A.; Oka-Fiori, C.; Análise por múltiplos critérios para a definição de níveis de fragilidade potencial-um estudo de caso: bacia hidrográfica do rio Cará-cará, Ponta Grossa/PR. *RAEGA-O Espaço Geográfico em Análise* **2007**, 13. [[Crossref](#)].
26. Carolina, L.; Diniz, C.; Avaliação do impacto do chorume produzido pelo aterro sanitário da cidade de ponta grossa na qualidade das águas da bacia do rio cará-cará, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.
27. U.S. EPA - United States Environmental Protection Agency; *Method 1669: Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels* 1996.
28. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation. Lipps, WC, Braun-Howland EB, Baxter TE, eds. *Standard Methods for the Examination of Water and WasteWater*. 24th ed. Washington DC: APHA Press, 2023.
29. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL; *Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem*, 2019. [[Link](#)]
30. Siste, C. E.; Girão, E. G.; Duncan, B. L.; Manual para formação e capacitação de grupos comunitários em metodologias participativas de monitoramento da qualidade da água-módulo III: avaliação físico-química. **2011**.
31. Sodré, F. F.; Schnitzler, D. C.; Scheffer, E. W. O.; Grassi, M. T.; Evaluating Copper Behavior in Urban Surface Waters Under Anthropogenic Influence. A Case Study from the Iguazu River, Brazil. *Aquatic Geochemistry* **2012**, 18, 389. [[Crossref](#)].
32. Voigt, C. L.; da Silva, C. P.; Doria, H. B.; Randi, M. A. F.; de Oliveira Ribeiro, C. A.; de Campos, S. X.; Bioconcentration and bioaccumulation of metal in freshwater Neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, 22, 8242. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)].
33. dos Anjos, V. E.; da C. Machado, E.; Grassi, M. T.; Biogeochemical Behavior of Arsenic Species at Paranaguá Estuarine Complex, Southern Brazil. *Aquatic Geochemistry* **2012**, 18, 407 [[Crossref](#)].