



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Avaliação de Espécies Químicas Potencialmente Tóxicas
na Área de Proteção Ambiental da Bacia do Rio
Descoberto, Brasília/DF - Brasil

TESE DE DOUTORADO

JOELMA FERREIRA PORTELA

ORIENTADOR: PROF. DR. JURANDIR RODRIGUES DE SOUZA

Brasília, fevereiro de 2020.

JOELMA FERREIRA PORTELA

**Avaliação de Espécies Químicas Potencialmente Tóxicas
na Área de Proteção Ambiental da Bacia do Rio
Descoberto, Brasília/DF - Brasil**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química do Instituto de Química da
Universidade de Brasília, Área de concentração
Química Analítica, como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

Brasília, fevereiro de 2020.

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Joelma Ferreira Portela**, matrícula nº **15/0103018**, intitulada “***Avaliação de Espécies Químicas Potencialmente Tóxicas na Área de Proteção Ambiental da Bacia do Rio Descoberto, Brasília/DF - Brasil***”, apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ da Universidade de Brasília (UnB) em 28 de fevereiro de 2020.

Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Alexandre Fonseca
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Frederico Luiz Felipe Soares
Membro Titular (UFPR)

Prof. Dr. Geraldo Resende Boaventura
Membro Titular (UnB)

Prof^a. Dra. Erina Vitório Rodrigues
Membro Suplente (UnB)

Em 28 de fevereiro de 2020.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família linda pelo incentivo e amor incondicional, especialmente aos meus eternos e amados avós: Antônia Gomes (in memoriam) e João Nazaro (in memoriam).

AGRADECIMENTO

Aos meus pais, Homédio e Antonia e aos meus irmãos Thiago e Juliana por todo amor, incentivo e compreensão. Amo nossa família!

Aos meus queridos amigos Jean Ceolin e Ângela Dantas, por estarem sempre presentes na minha vida.

Ao Juruna, pela troca de experiências e pela imensa parceria nos trabalhos de campo.

Aos amigos João Pedro, Myller, Dryade, Geraldo e Rafael Brasil por terem colaborado diretamente na realização desse trabalho.

Aos amigos Camila, Ariadna, Enoc, João Perez, Eduardo, Fabíula e Lilian pela motivação e amizade.

Ao Professor Jurandir por seu apoio, inspiração, paciência, orientação e conselhos. Ao Professor José Vicente Bernardi e Jérémie Garnier por todo ensinamento.

Aos Professores Geraldo Boaventura, Alexandre Fonseca, Frederico Soares e Erina Vitorino por aceitarem compor à banca examinadora e por serem profissionais inspiradores.

Ao Inmetro, pelo apoio a ciência, e especialmente aos queridos colegas de trabalho: Viner, Lombardi, Evandro, Marcos Antônio e a querida Raquel, mãe da Analu.

À Caesb, por autorizar a amostragem na área de estudo, em especial à equipe de fiscalização pelo apoio na realização das coletas.

Agradeço ao IQ-UnB e a CAPES.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi avaliar os níveis de espécies químicas potencialmente tóxicas (EQPT) na Área de Proteção Ambiental Bacia do Rio Descoberto (APARD). A amostragem de água e sedimentos foi realizada nos afluentes (ambiente lótico) e no reservatório (ambiente lêntico) da área de estudo no mês de maio de 2017, 2018 e 2019. Foram determinados os seguintes parâmetros da água: temperatura (T°C), oxigênio dissolvido (O.D), sólidos totais dissolvidos (STD), condutividade (C.E), turbidez (Tur), ânions (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , e HCO_3^-) e metais (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Sr, V e Zn). Para os sedimentos foram determinadas as concentrações dos seguintes metais: Cd, Co, Cr, Mn, Ni, P, Pb, V, Zn, Zr, Al, Fe, Mg, Si, Ti, Cu, Sr e Ca, além de materiais voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). O aumento das concentrações de Al, Ca, Mg e Sr na água do reservatório pode estar associado ao escoamento superficial da região agrícola da APARD. A Análise por Componentes Principais (ACP) agrupou as águas conforme o uso e a ocupação do solo da APARD. Na primeira componente a associação dos parâmetros C.E, STD, HCO_3^- , Ca, Mg, Mn e Sr, sugere a contribuição das atividades antropogênicas relacionadas a atividades agrícolas e indica que as águas da APARD sofrem contaminação por meio do escoamento superficial. Na segunda componente, as principais variáveis foram O.D, SO_4^{2-} e Al, que indicam o intemperismo na APARD. As quantidades de metais dos sedimentos possibilitaram a comparação entre os tipos de ambientes presentes na APARD (lêntico e lótico). Nesses ambientes somente as concentrações de Hg apresentaram diferença significativa ($p = 0,002$) entre afluentes ($0,03 \mu g g^{-1} \pm 0,02$) e reservatório ($0,08 \mu g g^{-1} \pm 0,04$). Assim, observou-se o acúmulo de mercúrio total (HgT) no ambiente lêntico, o Reservatório do Rio Descoberto, utilizado para abastecimento de água na região sul do Distrito Federal. Essa conclusão também é reforçada pela análise mineralógica dos sedimentos coletados na APARD que indicam que o mercúrio que está se acumulando no Reservatório não é proveniente de processos naturais da região. Com relação aos HPAs, suas quantidades nas amostras de sedimentos estão abaixo do limite de quantificação, $1 \mu g Kg^{-1}$, e abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação, CONAMA número 454 de 01 de novembro de 2012 para água doce nível II, que pode ser utilizada para consumo humano após tratamento convencional.

Palavras e expressões-chave: Elementos potencialmente tóxicos, APA do Rio Descoberto, reservatório, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

The objective of this work was to assess the levels of potentially toxic chemical species (PTCS) at the Environmental Protection Area of Descoberto River Basin (EPADR). The sampling of water and sediments was carried out at the tributaries (lotic environment, $n = 23$) and at the reservoir (lentic environment, $n = 9$) of the study area in May 2017, 2018 and 2019. The following water's physical-chemical parameters were measured: temperature (T ° C), dissolved oxygen (DO), total dissolved solids (TDS), conductivity (CE), turbidity (Tur), anions (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , and HCO_3^-) and metals (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Sr, V, and Zn). For the sediments, the concentrations of the following metals were determined: Cd, Co, Cr, Mn, Ni, P, Pb, V, Zn, Zr, Al, Fe, Mg, Si, Ti, Cu, Sr and Ca, in addition to volatile materials and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The increase in the concentrations of Al, Ca, Mg and Sr in the reservoir water could be associated with the runoff from the agricultural region of APARD. Principal Component Analysis (PCA) classified the waters according to APARD's use and land occupation. In the first component, the association of the parameters C.E, TDS, HCO_3^- , Ca, Mg, Mn and Sr, suggested the contribution of anthropogenic activities related to agricultural activities and indicated that APARD waters suffer from contamination through runoff. In the second component, the main variables were D.O, SO_4^{2-} and Al, which indicated weathering at APARD. The amount of metals in the sediments made it possible to compare the types of environments present at APARD (lentic and lotic). In these environments, only Hg concentrations showed a significant difference ($p = 0.002$) between tributaries ($0.037 \mu\text{g g}^{-1} \pm 0.019$) and reservoir ($0.080 \mu\text{g g}^{-1} \pm 0.041$). Thus, the accumulation of total mercury (HgT) was observed in the lentic environment, the Rio Descoberto Reservoir, used for water supply at the southern region of the Federal District. This conclusion is also reinforced by the mineralogical analysis of the sediments collected at the APA, which indicated that the mercury that is accumulating at the Reservoir does not come from natural processes in the region. Regarding the PAHs, their quantities in the sediment samples were below the limit of quantification, $1 \mu\text{g Kg}^{-1}$, and also below the maximum limit established by legislation, CONOMA number 454 of November 1st, 2012 for freshwater level II, which is proper for human consumption after conventional treatment.

Keywords and key expressions: Potentially toxic elements, EPA of Descoberto River, reservoir, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE ANEXOS.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1. Contaminantes tóxicos em ambientes aquáticos	5
3.2. Escoamento superficial (<i>efeito runoff</i>).....	8
3.2.1. <i>Contribuição do tráfego veicular na poluição difusa</i>	9
3.2.2. <i>Efeitos adversos do impacto na qualidade dos recursos hídricos receptores de drenagem urbana</i>	10
3.2.3. <i>Sistemas para controle da poluição difusa</i>	12
3.3. Área de estudo.....	13
3.3.1. <i>Localização</i>	14
3.3.2. <i>Clima</i>	15
3.3.3. <i>Geologia</i>	17
3.3.4. <i>Pedologia</i>	18
3.3.5. <i>Uso e ocupação do solo</i>	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1. Amostragem e preparo de amostra.....	21
4.2. Análise de água	23
4.2.1. <i>Determinação dos parâmetros físico-químicos e ânions</i>	23
4.2.2. <i>Determinação dos metais</i>	24
4.2.3. <i>Determinação de mercúrio por espectroscopia de absorção atômica com vapor frio (CVAAS)</i>	24

4.3.	Análise de sedimento	25
4.3.1.	<i>Determinação de Material Volátil (MV)</i>	25
4.3.2.	<i>Determinação de metais</i>	25
4.3.3.	<i>Determinação de mercúrio</i>	27
4.3.4.	<i>Determinação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)</i>	27
4.3.5.	<i>Mineralogia</i>	29
4.4.	Tratamento estatístico	29
4.4.1.	<i>Estatística Descritiva</i>	29
4.4.2.	<i>Análise de Componentes Principais e Análise de Cluster</i>	32
4.5.	Avaliação de risco e poluição por índices geoquímicos.....	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1.	Análise de água	32
5.1.1.	<i>Análise descritiva</i>	32
5.1.2.	<i>Diferença entre ambiente lótico e lêntico</i>	34
5.1.3.	<i>Análise das Componentes Principais</i>	37
5.2.	Análise do sedimento.....	42
5.2.1.	<i>Estatística descritiva</i>	42
5.2.2.	<i>Diferença entre ambiente lêntico e lótico e análise de cluster</i> .	45
5.2.3.	<i>Análise de Componentes Principais</i>	50
5.2.4.	<i>Avaliação de risco considerando as quantidades de metais tóxicos nos sedimentos e os valores de background</i>	58
5.2.5.	<i>Análise mineralógica por Difração de Raios - X</i>	61
5.2.6.	<i>Composição química</i>	64
5.2.7.	<i>Resultado de HPAs</i>	67
6.	CONCLUSÕES	69
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACP – Análise de componentes principais

AF – Afluentes

APA – Área de preservação ambiental

APARD – Área de preservação ambiental do Rio Descoberto

BG – *Background*

BHRD – Bacia Hidrográfica do Rio Descoberto

C.E – Condutividade elétrica

ccc – coeficiente de correlação cofenético

CVAAS – *Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy*

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DP – Desvio padrão

DRX – Difratometria de raios-x

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EPA – Agência de Proteção Ambiental

EPT – Espécies potencialmente tóxicas

ERL - *Effects range low*

ERM – *Effects range median*

Eseca-e – Estação ecológica de Águas Emendadas

FE – Fator de enriquecimento

HCT – Hidrocarbonetos Totais

HgT – mercúrio total

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

ICP/AES – *Inducted coupled plasma/ Atomic emission spectroscopy*

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Lageq – Laboratório de Geoquímica

LQ – Limite de quantificação

LQAA – Laboratório de Química Analítica Ambiental

MV – Material Volátil

NKT – Nitrogênio Total

O.D – Oxigênio dissolvido

PF – Perda ao fogo

RSV – Reservatório

SQG – *Sediment quality guidelines*

STD – Sólidos totais dissolvidos

TDAAS – *Thermodesorption Atomic Absorption Spectroscopy*

TP – Fósforo total

Tur – Turbidez

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

Figura 1 - Estruturas dos HPAs considerados prioritários.....	7
Figura 2 - Lagoa de sedimentação para escoamento rodoviário.....	12
Figura 3 - Precipitação média mensal na APA Bacia do Rio Descoberto.....	15
Figura 4 - Direção do vento referente à série histórica.....	16
Figura 5 - Série histórica de focos de queimadas por bioma e ano.....	16
Figura 6 - Mapa geológico da APA Bacia do Rio Descoberto.....	17
Figura 7 - Mapa de solos da APA Bacia do Rio Descoberto.....	18
Figura 8 - Classes de solos e as áreas mapeadas na APARD.....	19
Figura 9 - Mapa de uso e ocupação do solo da APA Bacia do Rio Descoberto.....	20
Figura 10 - Imagem da área de amostragem.....	21
Figura 11 - Fluxograma do procedimento do Material Volátil por perda ao fogo.....	25
Figura 12 - Fluxograma do procedimento de Fusão com metaborato de lítio (LiBO ₂).....	26
Figura 13 - Fluxograma do procedimento de decomposição ácida.....	26
Figura 14 - Gráfico de autovalores.....	38

Figura 15 - Projeção espacial da ordenação dos vetores das variáveis nas duas componentes principais.....	40
Figura 16 - Projeção espacial da ordenação dos vetores dos pontos de coleta nas duas componentes principais.....	40
Figura 17 - Comparação da concentração de HgT do ambiente lótico (AF) com o ambiente lêntico (RSV), U-test ($p = 0.002$).....	46
Figura 18 - Dendrograma das amostras de sedimento agrupadas quanto a concentração de HgT em ambiente lêntico e lótico, $ccc = 0,934$	48
Figura 19 - Gráfico de autovalores.....	51
Figura 20 - Projeção das variáveis no plano.....	53
Figura 21 - Projeção espacial da ordenação dos vetores dos pontos de coleta.....	53
Figura 22 - Correlação de Pb com MV na APARD: $y = 0,6763x + 2,2183$; $R^2 = 0,3143$; $R = 0,560612$; $p = 0,000846$; $n = 32$	55
Figura 23 - Correlação de Pb com MV no reservatório: $y = 0,3637x + 8,322$; $R^2 = 0,6741$; $R = 0,821061$; $p = 0,006667$; $n = 9$	55
Figura 24 - Correlação de Hg com MV no reservatório: $y = 146,01x + 8,8048$; $R^2 = 0,4853$; $R = 0,696635$; $p = 0,037057$; $n = 9$	55
Figura 25 - Correlação de Cd com Al no reservatório: Resumo estatístico: $y = 1,6213x + 4,1994$; $R^2 = 0,6662$; $R = 0,816227$; $p = 0,007282$; $n = 9$	56
Figura 26 - Correlação de Cr com Al no reservatório: $y = y = 0,1307x - 0,3154$; $R^2 = 0,5722$; $R = 0,756471$; $p = 0,018319$; $n = 9$	56

Figura 27 - Correlação de Fe com Al no reservatório: $y = 0,9702x + 6,1149$; $R^2 = 0,6721$; $R = 0,819788$; $p = 0,006825$; $n = 9$	56
Figura 28 - Correlação de Ti com Al no reservatório: $y = 16,643x - 2,4078$; $R^2 = 0,755$; $R = 0,868908$; $p = 0,002357$; $n = 9$	57
Figura 29 - Correlação de Pb com MV no AF: $y = 1,1645x - 9,5662$; $R^2 = 0,4299$; $R = 0,655629$; $p = 0,000683$; $n = 9$	57
Figura 30 - Difratoograma de raios - X da amostra de sedimento (P15).....	64
Figura 31 - Estrutura cristalina da dolamita	66

Tabela 1 - Principais impactos nos recursos hídricos receptores de drenagem urbana.....	11
Tabela 2 - Porcentagem de classes de uso e cobertura do solo da APARD.....	19
Tabela 3 - Pontos de coleta de água e sedimento e relação da rodovia que intercepta o corpo d'água.....	22
Tabela 4 - Parâmetros operacionais do ICP/AES.....	24
Tabela 5 - Parâmetros operacionais do espectrômetro absorção atômica.....	24
Tabela 6 - Figuras de mérito do método para análise dos HPAs.....	28
Tabela 7 - Estatística Descritiva das variáveis da água na APARD, n = 34.....	32
Tabela 8 - Tabela comparativa de parâmetros de qualidade da água.....	33
Tabela 9 - Resumo das variáveis analisadas em água em função da classificação do tipo de ambiente lótico (afluentes) e lêntico (reservatório).....	35
Tabela 10 - Autovalores porcentagem da variância e porcentagem cumulativa da variância para as três primeiras componentes principais dos dados.....	38
Tabela 11 - Cargas das componentes principais.....	39
Tabela 12 - Estatística dos elementos - traços ($\mu\text{g g}^{-1}$), maiores (%) e material volátil (%) da APARD n = 32.....	43
Tabela 13 - Comparação das quantidades médias dos elementos - traços ($\mu\text{g g}^{-1}$), maiores (%) e material volátil (%) da APARD com outros estudos.....	44
Tabela 14 - Resumo dos metais analisados em função da classificação do tipo de ambiente lótico (afluentes) e lêntico (reservatório).....	45

Tabela 15 - Concentração de mercúrio total em corpos hídricos de outras regiões do Brasil.....	47
Tabela 16 - Classificação dos pontos coletados na Área de Proteção Ambiental Bacia do Rio Descoberto, segundo agrupamento hierárquico baseado no valor da mediana do HgT.....	49
Tabela 17 - Autovalores, porcentagem da variância e porcentagem cumulativa da variância para as três primeiras componentes principais dos dados.....	51
Tabela 18 - Cargas das componentes principais indicando as porcentagens de explicação da variabilidade.....	52
Tabela 19 - Comparação entre as concentrações dos metais traços ($\mu\text{g g}^{-1}$) e maiores (%) nos sedimentos APARD com os valores de referências de sedimentos (ERL e ERM) e valores de background (BG) com outros estudos.....	59
Tabela 20 - Constituintes minerais nas amostras de sedimento.....	62
Tabela 21 - Percentuais dos componentes químicos maiores e menores em termos de seus óxidos nas amostras estudadas.....	65
Tabela 22 - Comparação da quantidade de HPAs em sedimento da APARD com outros trabalhos.....	67

Lista de Anexos

Anexo 1 - Resultados dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água.....	80
Anexo 2 - Resultados dos metais em água.....	81
Anexo 3 - Resultados dos metais em sedimento.....	83
Anexo 4 - Resultados dos metais em sedimento e Materiais Voláteis.....	85
Anexo 5 - Controle analítico.....	87
Anexo 6 - Difractogramas das amostras analisadas.....	88

1. INTRODUÇÃO

Em reservatórios, os sedimentos são de grande interesse em termos de contaminação, porque esses ambientes lóticos tendem a estar localizados próximos a áreas antropizadas sendo focos de diversos impactos (Moschini-Carlos et al. 2015). Nesses sistemas, há evidência de poluição na água e nos sedimentos devido ao mecanismo de transferência entre essas duas fases (Amrane; Bouhidel 2019). Os processos químicos, físicos e biológicos podem levar à liberação dos contaminantes presentes nos sedimentos para a coluna de água (Fernandes; Poleto 2018).

Nesse sentido, os sedimentos de superfície, que refletem o atual estado de contaminação, são considerados um meio ótimo para avaliar a qualidade ambiental de ambientes aquáticos (Barhoumi et al. 2019). Entre as substâncias que entram nesses ambientes, os metais são poluentes prioritários por causa de sua toxicidade e pelos danos que podem causar à saúde humana (Pang et al. 2018), além dos efeitos ecológicos significativos em toda a cadeia alimentar, devido a sua acumulação (Niu et al. 2015).

Os poluentes das bacias hidrográficas podem ser transferidos da terra para a água e se acumulam nos sedimentos. Uma poluição complexa e que tem fortes ligações com a eutrofização é a poluição difusa, que inclui a agricultura, a deposição de poluentes atmosféricos e o escoamento superficial, e por isso é objeto de pesquisa atual (Ouyang et al. 2019).

Uma característica marcante da poluição difusa é justamente a variabilidade dos contaminantes tóxicos, que contidos na drenagem urbana são lançados em corpos d'água, sendo que os seguintes fatores contribuem para esta diversidade: desgaste dos pavimentos, resíduos de construção civil, emissões veiculares, resíduos de combustível, óleos, graxas, desgaste de pneus, efluentes domésticos, etc. (Porto et al., 1995). Com isso, estudos que considerem as variáveis locais de cada região, são necessários, a fim de contribuir com a gestão do uso da terra e evitar a deterioração dos ecossistemas aquáticos (Hijosa-Valsero et al. 2016).

Uma atividade que contribui significativamente com a poluição difusa são os empreendimentos rodoviários, pois estes permitem a circulação de pessoas e mercadorias, buscando atender a satisfação dos anseios sociais, econômicos e culturais da sociedade regional beneficiada. Entretanto, ao atingir seus objetivos, o próprio empreendimento carrega consigo um conjunto de atividades antrópicas, na maioria das vezes sem uma ordenação sistemática para o uso e a ocupação do solo lindeiro à rodovia, causando impactos ambientais como o desmatamento e assoreamento (Gallardo, 2004).

Diversos estudos apontam que tráfego veicular gera emissão de partículas que alteram significativamente a qualidade do ar e, por sua vez, a poluição do ar está se tornando uma ameaça para a qualidade das águas urbanas. No entanto, para manter a qualidade das águas dos rios e reservatórios faz-se necessário o monitoramento de diversos contaminantes, como metais tóxicos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que podem ter a origem relacionada aos produtos químicos derivados do petróleo, carregados pela rede pluvial que escoam diretamente para o corpo hídrico.

Um estudo realizado na Espanha identificou Cd, Cr, Cu, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Zn e Zr como elementos que ocorrem em solos de beira de estrada devido às emissões do tráfego (Carrero et al. 2013), sendo que a poluição difusa gerada pelo tráfego veicular envolve várias fontes de metais como gases de escape (Pb), desgaste de pneus e freios (Cd, Cu e Zn) e derramamento de óleo (Cu e Cr), entre outras (Machado et al. 2017).

Em 2003 foi realizado um estudo geoquímico do sedimento de corrente na Bacia Hidrográfica do Rio Descoberto (BHRD), em que os elementos P, Mn, Ba, Ca, Mg e K demonstraram os efeitos da atividade antrópica nessa região (Carmo et al 2003), atividade que intensifica a poluição difusa na Área de Proteção Ambiental (APA) do Descoberto, onde está localizado o reservatório do Descoberto (Brasília, Brasil) construído para fornecer água potável para o Distrito Federal em 1979. Este estudo forneceu resultados importantes da condição geoquímica do manancial e recomendou para pesquisas futuras a análise dos elementos As, Cd, Se, Pb e um estudo da distribuição e comportamento de Hg.

O reservatório do Descoberto está localizado em uma área densamente urbanizada da bacia hidrográfica com constante ocorrência de poluição difusa por ação antropogênica, destacando-se a invasão das margens da APA por atividades agrícolas, crescimento das áreas urbanas e aumento do tráfego veicular. Essas atividades são fontes de diversas espécies químicas potencialmente tóxicas (EQPT) aos sistemas aquáticos. Com isso, essa pesquisa propôs avaliar a concentração dos metais Cd, Co, Cr, Mn, Ni, P, Pb, V, Zn, Zr, Al, Fe, Mg, Si, Ti, Hg, Cu, Sr e Ca em sedimentos e água dos afluentes e do reservatório do Descoberto e determinar a quantidade de HPAs nos sedimentos amostrados. A amostragem nos afluentes foi realizada a montante e a jusante das rodovias que interceptam esses corpos d'água localizados dentro da Área de Proteção Ambiental do Rio Descoberto (APARD).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi avaliar níveis de espécies químicas potencialmente tóxicas na Área de Proteção Ambiental Bacia do Rio Descoberto (APARD), considerando os tipos de sistemas aquáticos na área de estudo, lântico e lótico, para assim diferenciar os impactos relacionados às diversas fontes de poluição ligadas às atividades antrópicas.

Este estudo teve como objetivos específicos:

Analisar os parâmetros físico-químicos e determinar a concentração de metais tóxicos em amostras de água da área de estudo;

Determinar a concentração de metais tóxicos e de compostos orgânicos nos sedimentos da APARD;

Verificar a existência de correlação entre a composição da água e do sedimento com uso e ocupação do solo e a geologia local.

Avaliar a distribuição dos metais tóxicos considerando os diferentes ambientes: lótico (afluentes) e lântico (reservatório);

Avaliar as ameaças ambientais e o enriquecimento antropogênico dos metais com base nas Diretrizes para Avaliação da Qualidade de Sedimentos (Sediment Quality Guidelines – SQG) e no Fator de Enriquecimento (FE).

Disponibilizar um banco de dados de qualidade da água e do sedimento da APARD.

As atividades antropogênicas são responsáveis por diversos impactos em recursos hídricos, pois são fontes de contaminantes tóxicos, sendo tema de discussão de vários trabalhos acadêmicos. Nesse contexto, o aumento da população urbana tem uma relação direta com essa problemática, pois o crescimento demográfico contribui com o aumento de áreas impermeáveis e, conseqüentemente, com o aumento dos escoamentos superficiais, sendo este um tipo de poluição difusa. No entanto, para que ações mitigadoras e gestoras sejam eficientes no controle dessa poluição, faz-se necessário avaliar as diversas fontes de poluição das atividades antropogênicas. Para entendimento dos resultados obtidos nessa pesquisa, faz-se necessário considerar os fatores que tornam as fontes difusas difíceis de serem monitoradas (Campbell et al. 2004). Neste item serão abordados os contaminantes tóxicos em ambientes aquáticos e as fontes de poluição difusa que possivelmente ocorrem na APARD.

3.1 Contaminantes tóxicos em ambientes aquáticos

As atividades antropogênicas em bacias hidrográficas podem afetar o estado ecológico dos ambientes aquáticos e influenciam a qualidade dos solos, sedimentos e água. Os sistemas fluviais merecem a atenção contínua dos pesquisadores devido à relevância dos contaminantes em rios que são cruciais para a vida sustentável (Pavlovi et al. 2019). A análise de sedimentos de corrente e de fundo são relevantes para a avaliação da qualidade do ecossistema aquático, juntamente com a análise de amostras de água. Esta prática reflete o cenário de qualidade a longo prazo mas considera os insumos atuais da área de estudo (Sikakwe et al. 2019).

A presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos em ambientes aquáticos é uma grande preocupação, especialmente em áreas altamente antropizadas. Contaminantes que são de interesse em relação à poluição de sedimentos incluem elementos potencialmente tóxicos (EPTs) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs). As principais fontes antropogênicas de EPTs, que são os contaminantes inorgânicos, incluem: fertilizantes, pesticidas, tráfego de veículos, mineração,

resíduos industriais e esgoto. Os ETPs são persistentes no ambiente, bioacumuláveis e tóxicos, por isso representam diversas ameaças a saúde dos seres humanos.

Os HPAs são um grupo de compostos orgânicos lipofílicos, tóxicos e persistentes em termos de comportamento ambiental, por isso se associam aos sedimentos nos sistemas aquáticos. Se originam de atividades naturais e antropogênicas tais como vazamento de óleo e processos de combustão. Devido à sua natureza mutagênica e cancerígena, dezesseis HPAs (Figura 1) são considerados poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) que incluem naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, Benzo [a] antraceno, criseno, Benzo [b] fluoranteno, Benzo [k] fluoranteno, Benzo [a] pireno, Dibenzo [a, h] antraceno, Benzo [g, h, i] perileno e Indeno (1, 2, 3- C, D) pireno (Abbasi et al. 2019).

Os sedimentos servem como *habitat* para organismos aquáticos e como fonte de nutrientes. Com isso, observa-se que mesmo com a quantidade de contaminantes dissolvidos em sedimentos estando abaixo dos níveis conhecidos que causam efeito agudo, efeitos biológicos sub-letais podem estar ocorrendo nos organismos em respostas à exposição aos contaminantes tóxicos. Como exemplo, esse efeito foi observado em pós-larvas do camarão *Penaeus paulensis* quando expostos a sedimentos da Baía de Guanabara e Baía de Sepetiba, apontadas na literatura como áreas de elevada contaminação (Moraes et al. 1999).

Os sedimentos são adequados para avaliação do nível de contaminação ambiental, pois atuam como sumidouro de contaminantes no ambiente aquático, devido à presença de carbonatos, hidróxidos, silicatos, sulfetos, fosfatos e material orgânico em sua composição. Por isso, os sedimentos ainda podem se manter contaminados, promovendo processos de bioacumulação por muito tempo, mesmo que a água do sistema aquático atenda aos padrões de qualidade (Boteroa et al. 2014).

Reduzir os efeitos das pressões antropogênicas nos ecossistemas aquáticos é um dos principais desafios que a sociedade enfrenta. Portanto, compreender os processos pelos quais espécies químicas potencialmente tóxicas são retidas nos

solos e sedimentos, e as condições sob as quais elas podem ser liberadas é crucial, em especial, considerando a iminente mudança climática (Pavlovi et al. 2019).

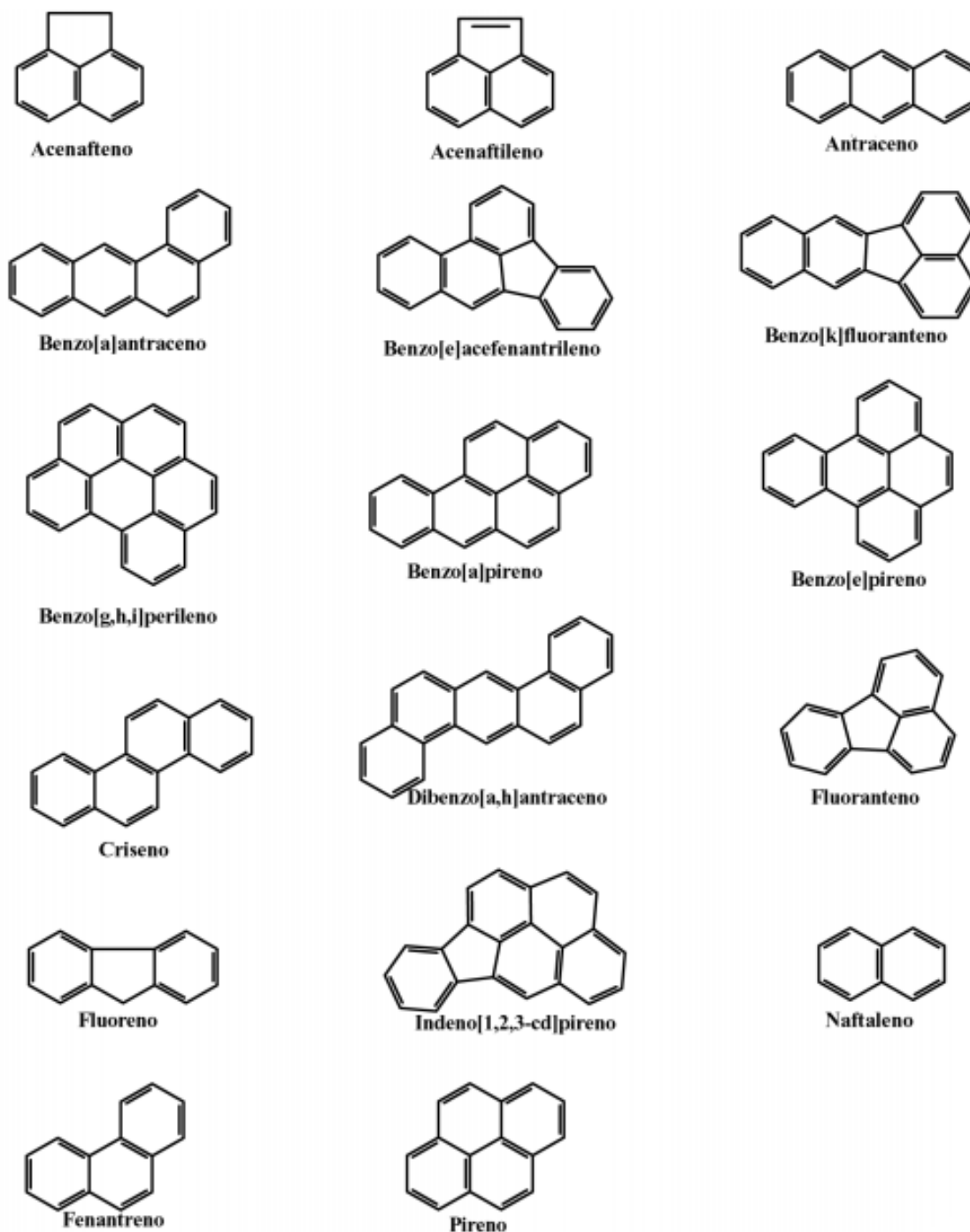


Figura 1. Estruturas dos HPAs considerados prioritários (Niosh, 1998).

3.2 Escoamento superficial (efeito runoff)

A poluição gerada pelo escoamento superficial em meio urbano é um assunto atual no meio acadêmico, apesar de já ser abordado há alguns anos em diversos países. Nos Estados Unidos, na década de 1960 a Agência de Proteção Ambiental (EPA) identificou que o escoamento de cheias urbanas representava fontes de poluição dos corpos hídricos, uma vez que estes transportam partículas poluentes dissolvidas numa mistura heterogênea que inclui compostos orgânicos e inorgânicos, óleos e metais tóxicos, etc (USEPA, 1990).

Com o intuito de caracterizar a qualidade das águas pluviais em meio urbano, estudos têm sido realizados em diversos países. Na Inglaterra, uma pesquisa foi realizada, em 2006, com o objetivo de identificar as principais fontes difusas de metais tóxicos em águas residuais urbanas, com intuito de direcionar tratamento adequado e controle na fonte poluidora. Todavia, é consenso no meio acadêmico que os poluentes na superfície urbana são muito complexos, uma vez que diversos fatores afetam a qualidade dessas águas, como o clima local, uso e ocupação das bacias, a densidade do tráfego e a qualidade da água da chuva (Rule et al. 2006), o que caracteriza uma emissão difusa de poluentes.

No entanto, a poluição difusa de origem pluvial tem relação direta com o ciclo hidrológico, pois essa se inicia com arraste dos poluentes atmosféricos pela chuva e conclui-se pelo escoamento superficial. Em 2012, um estudo realizado em Lisboa concluiu que as atividades urbanas e do tráfego contribuíram significativamente com os principais poluentes originados da poluição difusa. É relatado nesse trabalho que a carga de poluentes transportados na carga de lavagem (em inglês *first flush*) pode ser superior à das águas residuais em tempo seco, sendo necessária uma abordagem integrada dos sistemas de drenagem com a gestão das águas pluviais para o controle da poluição difusa (Ferreira; Matos 2012).

Neste contexto, os poluentes do escoamento das rodovias surgem de várias fontes, incluindo automóveis (por exemplo, componentes de combustível, freios e pneus), sinalização e infraestruturas de iluminação rodoviária, o que contribui para diminuição da biodiversidade. Dessa forma, para avaliar esse tipo poluição, faz-se necessário considerar a contribuição do tráfego veicular para que as decisões sobre

medidas de controle tenham suporte em levantamentos e análises coerentes com essa realidade, uma vez que a expansão urbana e consequente intensificação do tráfego rodoviário aumentaram os níveis de poluição tanto nas regiões metropolitanas como nas suas vias de acessos.

3.2.1 Contribuição do tráfego veicular na poluição difusa

A elevada frota veicular em tráfego verificada na área urbana consiste em um dos mais graves problemas ambientais com significativa contribuição para o aumento anual das emissões globais de poluentes atmosféricos. Além disso, com a dispersão desses contaminantes, eles ainda podem se depositar no solo e nas águas, sendo que de todos os possíveis poluentes provenientes do tráfego veicular, metais e HPAs são os mais perigosos. As fontes de metais proveniente do tráfego veicular são diversas, como: pneus e desgaste dos freios e pavimento, derramamento de óleo etc. Estudo realizado na Espanha identificou Cd, Cr, Cu, Hf, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Zn e Zr como elementos que ocorrem em solos de beira de estrada devido às emissões do tráfego, e que apesar da gasolina com chumbo ser proibida há mais de dez anos, o chumbo continua a ser um problema para o meio ambiente por apresentar elevadas concentrações. Além do chumbo, o antimônio está começando a acumular-se em estradas mais novas, como resultado da presença desse elemento em freios automotivos (Carrero et al. 2013).

Partículas de poeira do escoamento superficial de águas pluviais são uma via importante de deposição de HPAs em córregos urbanos. Sendo que grande parte desses hidrocarbonetos têm diversas origens no tráfego veicular. Assim, a rede corrente do delta do rio Yangtze, que é uma das áreas mais desenvolvidas no leste da China, sofre contaminação intensa de HPAs decorrentes da poluição difusa urbana. Em 2009, um estudo foi realizado em Xincheng na China, para avaliar a distribuição de HPAs nas partículas de poeira de rua e o impacto dessas partículas no corpo hídrico receptor. Esta avaliação baseou-se nas medições dos 16 HPAs prioritários, conforme recomendação da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, (ZHAO et al. 2009). A amostragem neste trabalho considerou as possíveis

fontes de HPAs, sendo que coletas foram realizadas em ruas industriais, de tráfego intenso, mas também em áreas residenciais e comerciais. Dessa forma, os resultados da pesquisa sugeriram que o tamanho da partícula, uso da terra e as condições hidrológicas foram os fatores que mais influenciaram as cargas totais de HPAs nos corpos de água receptores (ZHAO et al. 2009).

As partículas em suspensão estão associadas aos diversos tipos de poluentes, muitos mutagênicos e cancerígenos. Por isso especial atenção é dada aos HPAs, e como a queima de combustíveis fósseis produz diferentes emissões de HPAs com diferentes assinaturas, é possível identificar as fontes de emissões desses compostos com base em suas impressões digitais. Com essa abordagem, um estudo foi realizado na Itália sendo que os veículos foram confirmados como a principal fonte de HPAs (Cecinato et al. 2014).

Ainda nesse contexto, um estudo publicado em 2016 quantificou a concentração de vários poluentes químicos em amostra de água e sedimento de cinquenta e três lagos pertencentes a três bacias hidrográficas (Douro, Ebro e Tejo) na Espanha, no entanto, a análise multivariada sugeriu que a concentração de HPAs em água pode estar relacionada com as atividades agrícolas e não com o tráfego rodoviário local. Estes trabalhos evidenciam a complexidade da poluição difusa e a necessidade de estudos que considere as variáveis locais de cada região a fim de contribuir com a gestão do uso da terra de modo necessário a evitar a deterioração dos ecossistemas aquáticos (Hijosa-Valsero et al. 2016).

3.2.2 Efeitos adversos do impacto na qualidade dos recursos hídricos receptores de drenagem urbana

Devido à complexidade dos poluentes provenientes da drenagem urbana, o ecossistema aquático receptor dessa carga sofre impacto de curto e longo prazo. O impacto de curto prazo é causado pelo aumento da concentração de alguns poluentes como substâncias tóxicas e bactérias, durante e após precipitações. O impacto de longo prazo é provocado pelo efeito cumulativo de poluentes, tais como metais tóxicos e HPAs. Impactos físicos devido à erosão e a deposição de resíduos sólidos também são observados em corpos d'água receptores de águas pluviais. Esses impactos

desequilibram o ecossistema, o que acarreta modificação da composição das populações animais e vegetais (Wanielista; Yousef., 1993; Usepa, 1995).

De um modo geral, os poluentes presentes no escoamento superficial urbano são nocivos ao ecossistema aquático e prejudicam o uso do corpo d'água receptor para abastecimento humano, irrigação e recreação, além de causar alterações da biota, devido à mudança dos habitats (Osborne; Herricks., 1989). No entanto, a dimensão do impacto depende de diversos fatores, tais como uso e ocupação da bacia e da capacidade assimilativa do corpo d'água antes do lançamento. A Tabela 1 apresenta de maneira global os principais impactos nos recursos hídricos receptores de drenagem urbana.

Tabela 1 – Principais Impactos nos recursos hídricos receptores de drenagem urbana (Muthukrishnan et al., 2004; Leeds; Watermeier., 1993).

Fonte	Poluente	Impactos
Escoamento Urbano	Nutrientes	Recreação e Abastecimento
	Sedimento	Aumento da turbidez
	Patogênicos	Risco a saúde humana
Emissões veiculares	Metais tóxicos e Hidrocarbonetos	Toxicidade da água e bioacumulação

Estudos realizados em lagoas de sedimentação (Figura 2), que são medidas de mitigação para proteger as águas receptoras da poluição das estradas, demonstram elevadas concentrações de Cr, Cu, Ni e Zn em sedimento e apontam que os metais tóxicos e os HPAs são os grupos de contaminantes mais frequentemente reportados que ocorrem em escoamento rodoviário, responsáveis por causar impacto na saúde dos peixes e nas matrizes desses ecossistemas tais como sedimentos, plantas e algas.

A poluição das estradas pode perturbar ou até mesmo destruir os habitats aquáticos fisicamente, sendo que os poluentes químicos têm efeitos letais nos organismos aquáticos, via processos fisiológicos e comportamentais. Contudo, ainda

há uma falta de compreensão abrangente de fatores que influenciam a biodiversidade aquática. Dessa forma, medições dos poluentes nos sedimentos dos recursos hídricos, correlacionando com amostra de água podem fornecer informações precisas para o nível geral de poluição, a fim de contribuir com avaliação da influência de fatores ambientais na biodiversidade aquática (Sun et al. 2018), e na implantação de sistema de controle desse tipo de poluição.

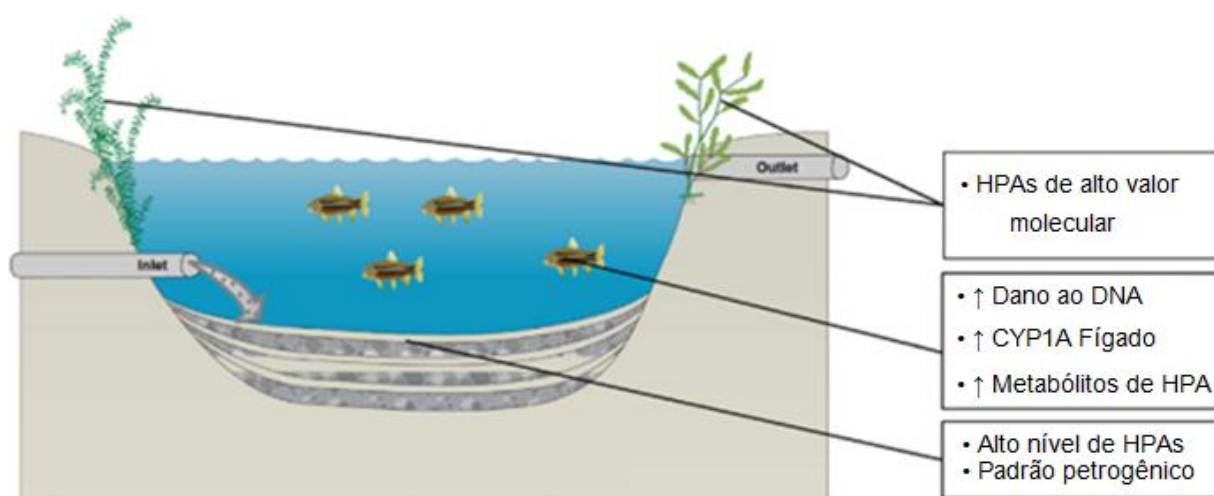


Figura 2 - Lagoa de sedimentação para escoamento rodoviário (Grung et al. 2016).

3.2.3 Sistemas para controle da poluição difusa

Soluções azul-verde como medidas de controle para gerenciamento de enchentes, tais como reservatórios secos, lagoa de sedimentação, técnicas de infiltração e sistema de lagos com vegetação têm demonstrado melhorar a qualidade da água (Oliveira, 2009). Nesse contexto, a necessidade de redução da poluição difusa influenciou a adoção de sistemas alternativos para tratamento do escoamento superficial, sendo a sedimentação e a infiltração os procedimentos mais utilizados para este fim. Dessa forma, para coletar, armazenar e infiltrar o escoamento superficial estruturas como valas de retenção, trincheiras de infiltração e infraestruturas verdes podem ser implementadas. Entretanto, um dos obstáculos à criação destes espaços de infiltração é o risco de contaminação das águas subterrâneas. Tornando-se assim importante saber o desempenho destes sistemas para melhoria da qualidade da água (Leroy et al. 2016).

Nesse sentido, faz-se necessário realizar o monitoramento da qualidade não somente das águas de drenagem urbana, mas também das águas evacuadas pelos sistemas de controle a fim de avaliar a eficiência da remoção de poluentes por meio destas técnicas. Com essa abordagem um estudo foi realizado sobre valas de infiltração vegetadas, comparando dois tipos de vegetação, sendo elas grama e macrófita, localizadas em uma área comercial com trânsito moderado, com intuito de fornecer dados sobre a qualidade da água antes e após a infiltração no solo. Foram analisados a medição dos sólidos totais em suspensão (SST), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), hidrocarbonetos totais (HCT), fósforo total (TP), nitrogênio total (NKT), 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os metais Cu, Zn, Pb, Cd, que foram selecionados devido à sua prevalência no escoamento de estradas, além de seu potencial nocivo.

O estudo aponta que a escolha da vegetação para o sistema pode favorecer sua eficácia, sendo que a cobertura de grama levou a resultados insatisfatórios devido à baixa retenção de partículas do solo, enquanto que as valas plantadas com macrófitas, com um sistema radicular mais profundo, apresentaram maior capacidade para reter partículas do solo, o que levou a redução das concentrações dos metais chumbo, zinco e cobre em até 45% e de 30% para os 16 HPAs. Dessa forma, o sistema radicular denso proporciona um melhor desempenho para mitigar poluições. Apesar disso, estudos adicionais devem ser realizados para avaliar o tempo de eficácia desse sistema (Leroy et al. 2016.).

Faz-se necessário, então, considerando as diversas variáveis que contribuem com a poluição difusa (meteorológicas, geológicas, uso e ocupação da bacia, tráfego veicular, etc.), estudos que caracterizem a qualidade das águas de áreas receptoras de poluição oriunda de atividades antropogênicas, sendo imprescindível o monitoramento dos parâmetros químicos relacionados a esse tipo de poluição, considerando para tal as características de cada região.

3.3 Área de estudo

A Bacia Hidrográfica do Rio Descoberto (BHRD) engloba o Rio Descoberto (RD) o Lago Descoberto e outros importantes córregos, que contribuem

significativamente para o abastecimento público do Distrito Federal. Nesse contexto, em 1974 foi inaugurada a Barragem do Rio Descoberto, cuja captação abastece as áreas urbanas de Taguatinga, Sítio do Gama, Novo Gama, Ceilândia, Samambaia, Gama, Núcleo Bandeirante (SMPW), Santa Maria, Recanto das Emas, Riacho Fundo (I e II), Candangolândia, Guará (I e II), Águas Claras, Colônia Agrícola Vicente Pires, além de fornecer água para o Sistema Santa Maria / Torto, incluindo as Regiões Administrativas de Brasília, Lago Sul e Cruzeiro. Todavia, a qualidade da água captada está cada vez mais comprometida, devido a crescente degradação ambiental na região. Apesar da legislação, o aumento do grau de degradação da bacia, associado ao crescimento urbano, contribuem com a crise hídrica e o desempenho operacional da Estação de Tratamento de Água do Rio Descoberto. Nessa bacia é notável o desmatamento de matas ciliares, fator que desencadeia a seca de nascentes e diminui a absorção das águas pluviais, como também é responsável pelo aumento da turbidez da água.

Estudo realizado em 2003 na BHDR apontou que os elementos P e Mn apresentavam concentrações significativas e relação com a ocupação urbana. Nesse trabalho, realizou-se um estudo geoquímico do sedimento de corrente da BHDR, sendo que os elementos P, Mn, Ba, Ca, Mg e K demonstraram os efeitos da atividade antrópica nessa região (Carmo et al. 2003). Dentre os efeitos dessas atividades pode-se destacar: o desmatamento nas áreas em torno do Lago; invasão das margens por atividades agrícolas; alteração do uso do solo, presença de processos erosivos; aumento da impermeabilização do solo; crescimento das áreas urbanas; carreamento de sedimentos e lixo para os rios e lago; assoreamento do lago e expansão da cidade de Águas Lindas de Goiás sobre a área da APA do Descoberto. Devido ao tema abordado nesta tese, a caracterização da área de estudo é apresentada a seguir de forma sucinta, sendo: clima, geologia, pedologia, mineralogia e uso e ocupação da APA Bacia do Rio Descoberto.

3.3.1 Localização

A área de estudo, A APA Bacia do Rio Descoberto, corresponde a 41.064,22 hectares entre 15.711°S e 48.152°W, localiza-se em sua maior parte no Distrito

Federal, nas regiões Administrativas de Brazlândia (RA IV), Ceilândia (RA IX) e de Taguatinga (RA III), e em menor parte está localizada no Estado de Goiás, compreendendo parte dos Municípios de Águas Lindas e Padre Bernardo. A malha viária dentro da APA Bacia do Rio Descoberto é bem extensa, tendo em vista a densidade populacional existente dentro da unidade. Podemos destacar as estradas sem pavimentação: DF 445 e DF 415. Além dessas, as estradas pavimentadas que ligam regiões importantes da APA e que auxiliam no escoamento da produção de hortifrutigranjeiros são: DF 450, DF 451 e DF 430. O acesso à APA Bacia do Rio Descoberto pelo estado de Goiás pode ser feito através da BR 070 ou pela DF 080 e o pelo Plano Piloto de Brasília pode ser realizado pela DF 001.

3.3.2 Clima

A área de estudo apresenta concentração pluviométrica no período do verão, sendo os meses mais chuvosos: novembro, dezembro e janeiro. O período seco ocorre nos meses de inverno, de junho a agosto. Segundo classificação de Köppen, na região de estudo são observados dois tipos climáticos: Tropical de savana e temperado chuvoso de inverno seco (Pinto; neves, 1985).

Os dados referentes ao clima na APARD apresentam informações de precipitação e direção do vento, e analisa a interação do clima e a ocorrência de queimadas na região da unidade de conservação. A precipitação média anual com base na série histórica para área de estudo é de 1482,38 mm. A Figura 3 mostra a precipitação média mensal na APARD (Ministério do Meio Ambiente 2014).

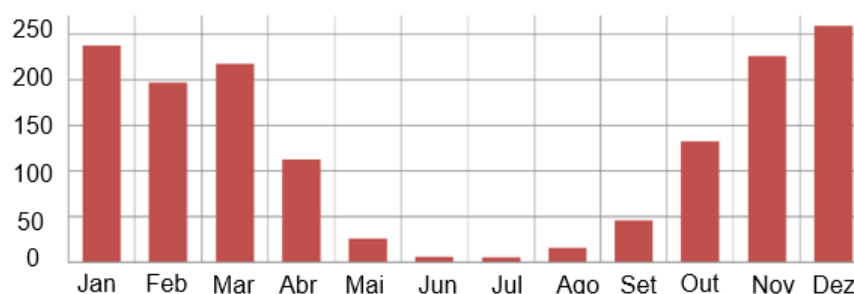


Figura 3 - Precipitação média mensal na APA Bacia do Rio Descoberto (Ministério do Meio Ambiente 2014).

A direção do vento atua na distribuição e deposição de partículas no solo, o que pode acarretar a concentração de poluentes em área distantes das fontes poluidoras. A Figura 4 mostra a direção do vento anual característica ao longo da série histórica disponível (01/01/1971 a 31/12/2012). Nota-se a prevalência dos ventos sem identificação de direção específica (calmos), seguido dos ventos sudestes, leste e nordeste (Ministério do Meio Ambiente 2014).

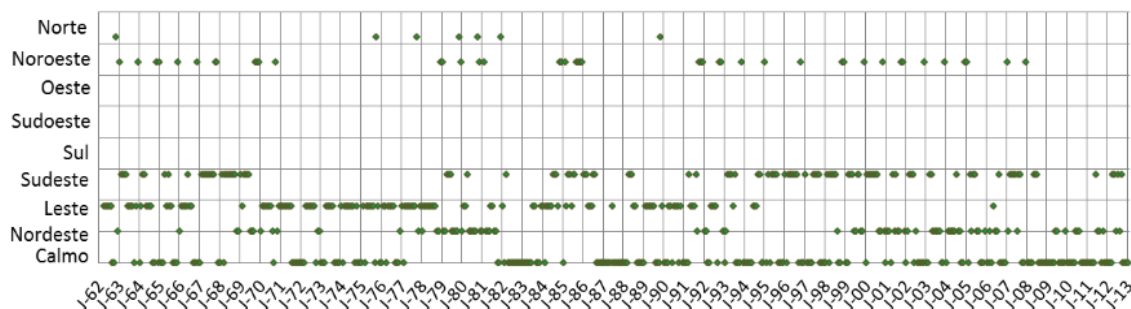


Figura 4 - Direção do vento referente à série histórica 1962 a 2013 (Ministério do Meio Ambiente 2014).

Os fenômenos de dispersão e remoção dos poluentes são comandados pelos aspectos locais do clima da região. As condições climáticas na APARD, com estação seca que abrange cerca de 3 meses, favorece as queimadas na região, registradas em sua maioria como causas desconhecidas ou criminosas. A Figura 5 mostra a série histórica (de 1998 a 2020) de focos por bioma e ano.

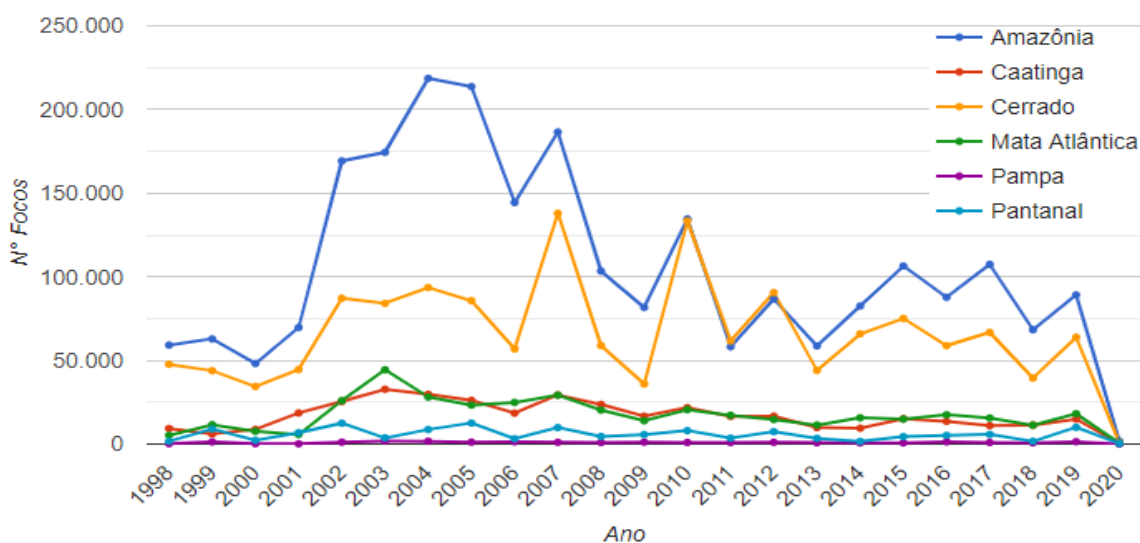


Figura 5 – Série histórica de focos de queimada por bioma e ano (INPE, 2020).

Dentre a inúmeras fontes de poluição, as queimadas, são uma das mais relevantes devido seu potencial de emissão de poluentes atmosféricos, tais como os HPAs, e é uma prática da atividade agropecuária que o corre com frequência o cerrado. A malha viária, que também é uma fonte difusa de contaminantes, é extensa dentro da APARD, sendo os eventos meteorológicos responsáveis pela dispersão de poluentes e a sua deposição no solo, uma vez que estão imersos na atmosfera (Moreira et al. 2008). Diversos fatores podem influenciar a dispersão dos poluentes na atmosfera, porém os mais significativos são a direção e a velocidade do vento.

3.3.3 Geologia

O Grupo Paranoá é a única unidade geológica que aflora na APARD, corresponde a uma sequência psamo-pelito-carbonatada, sendo encontrado os seguintes conjuntos geológicos (Figura 6): Unidade Ardósea (MNPpa); Unidade Metarrimito Arenoso (MNPpr3); Unidade Quartzito Médio (MNPpq3); e Unidade Metarrimito Argiloso (MNPpr4) (Ministério do Meio Ambiente 2014).

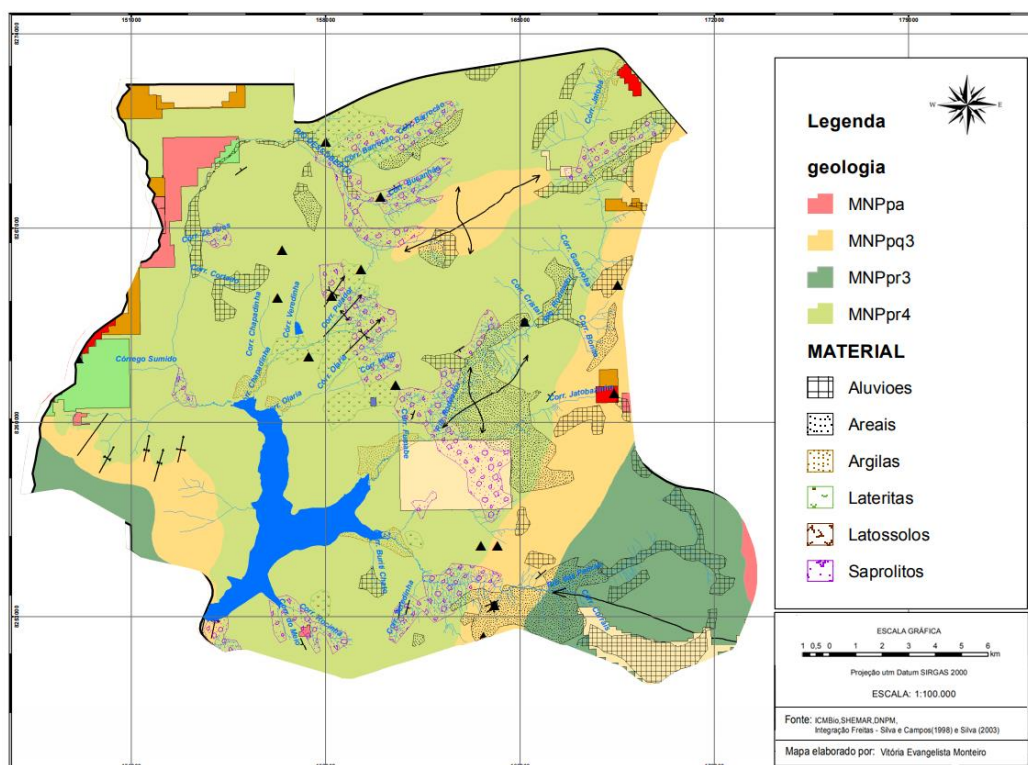


Figura 6 – Mapa geológico da APA Bacia do Rio Descoberto (Ministério do Meio Ambiente 2014).

A Bacia do Rio Descoberto drena até o reservatório, as rochas do Grupo Paranoá, suas coberturas de alterações de depósitos aluvionares, e compreende

rochas das unidades litoestratigráficas de quartzito (Q3) e metarritimito argiloso (R4) e seus produtos de alteração que constituem os latossolos e lateritas (Faria, 1997; Freitas-Silva; Campos; 1998).

3.3.4 Pedologia

Dos solos que ocorrem no Distrito Federal em 85,49% são: Latossolo Vermelho – Escuro, Latossolo Vermelho – Amarelo e Cambissolo (Embrapa, 1978). A APA Bacia do Rio Descoberto apresenta as seguintes classes de solo (Figura 7): latossolos, cambissolos, gleissolos, plintossolos, nitossolos e neossolos. A Figura 8 apresenta as classes de solos e as áreas mapeadas na APARD.

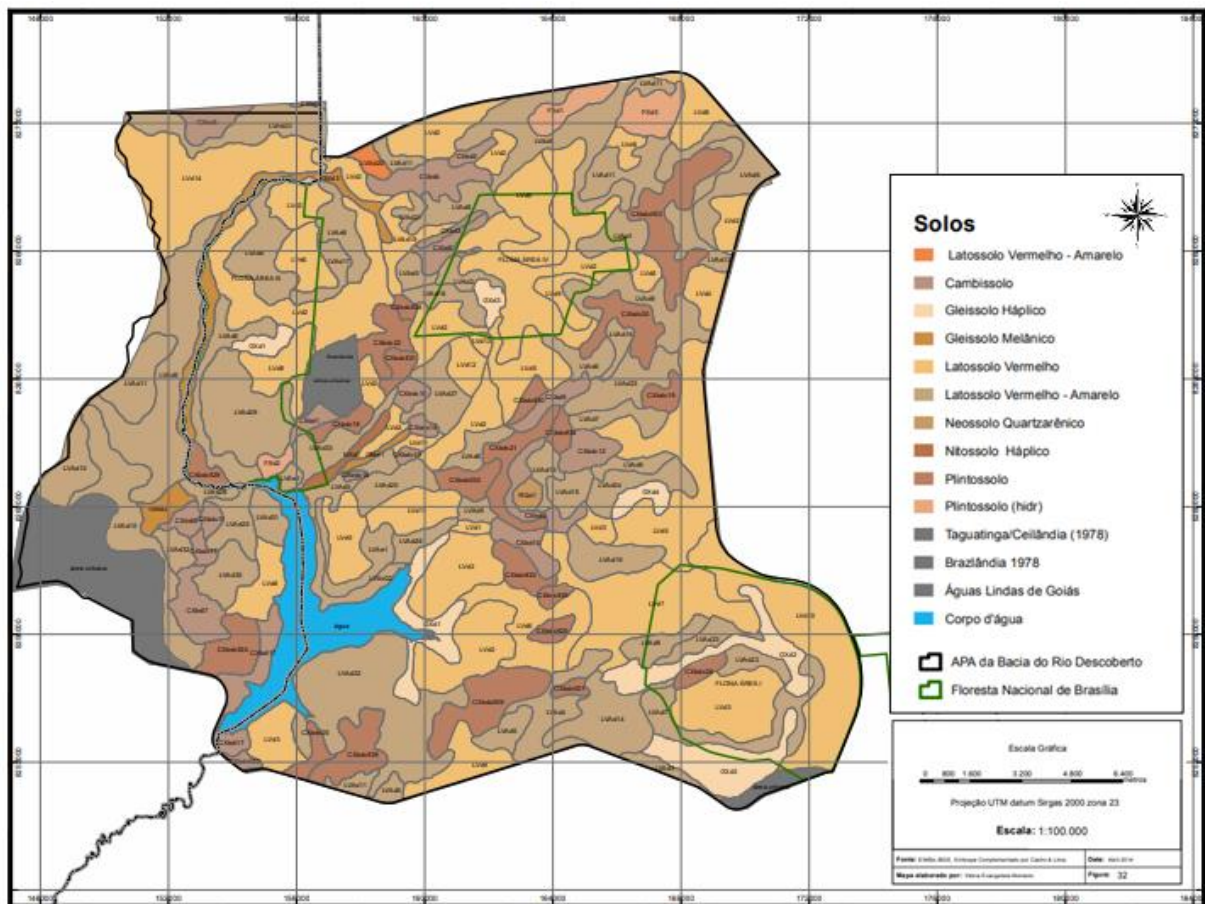


Figura 7 – Mapa de solos da APA Bacia do Rio Descoberto (Ministério do Meio Ambiente 2014).

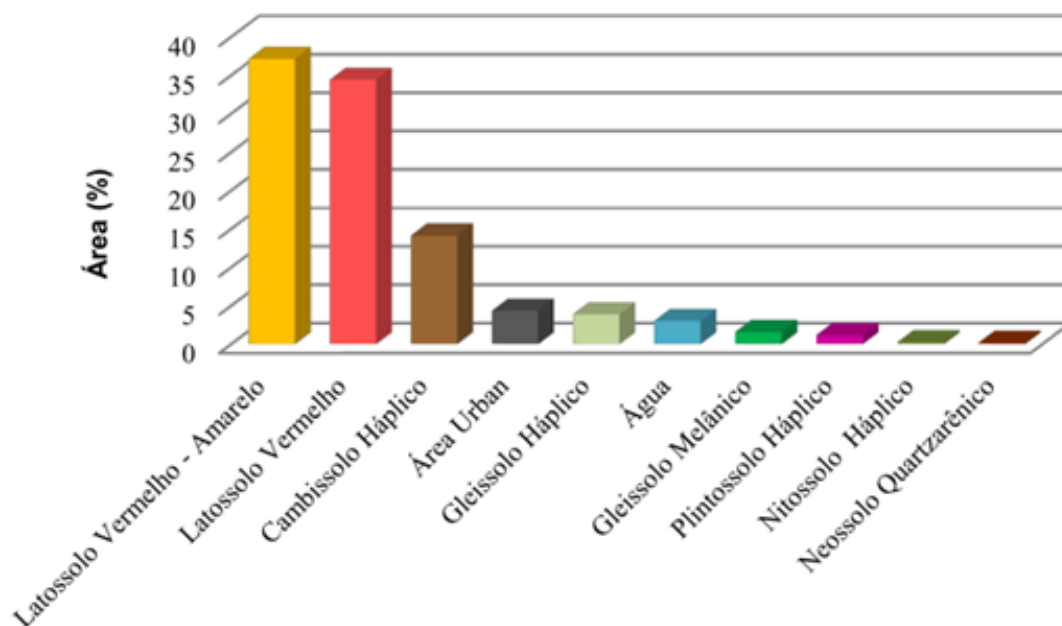


Figura 8 - Classes de solos e as áreas mapeadas na APARD (Ministério do Meio Ambiente 2014).

3.3.5 Uso e ocupação do solo

A APARD apresenta cerca de 20% da área representada por vegetação natural preservada (Figura 9). A Tabela 2 apresenta a porcentagem de Classes de uso e cobertura do solo da APARD.

Tabela 2 - Porcentagem de Classes de uso e cobertura do solo da APARD.

Classe	Área (ha)	Área (%)
Vegetação Natural	8.375,1	20,4
Rural	26.458,7	64,4
Urbana	1.633,0	4,0
Corpos da água	1.171,5	2,9
Outros Temas	3.505,6	8,5
Total	41.064, 22	100

A cobertura vegetal na Bacia é do tipo campo limpo de cerrado, cerrado, vegetação herbácea (ervas) de zonas úmidas, mata ciliar e reflorestamento (Carmo et al. 2005)

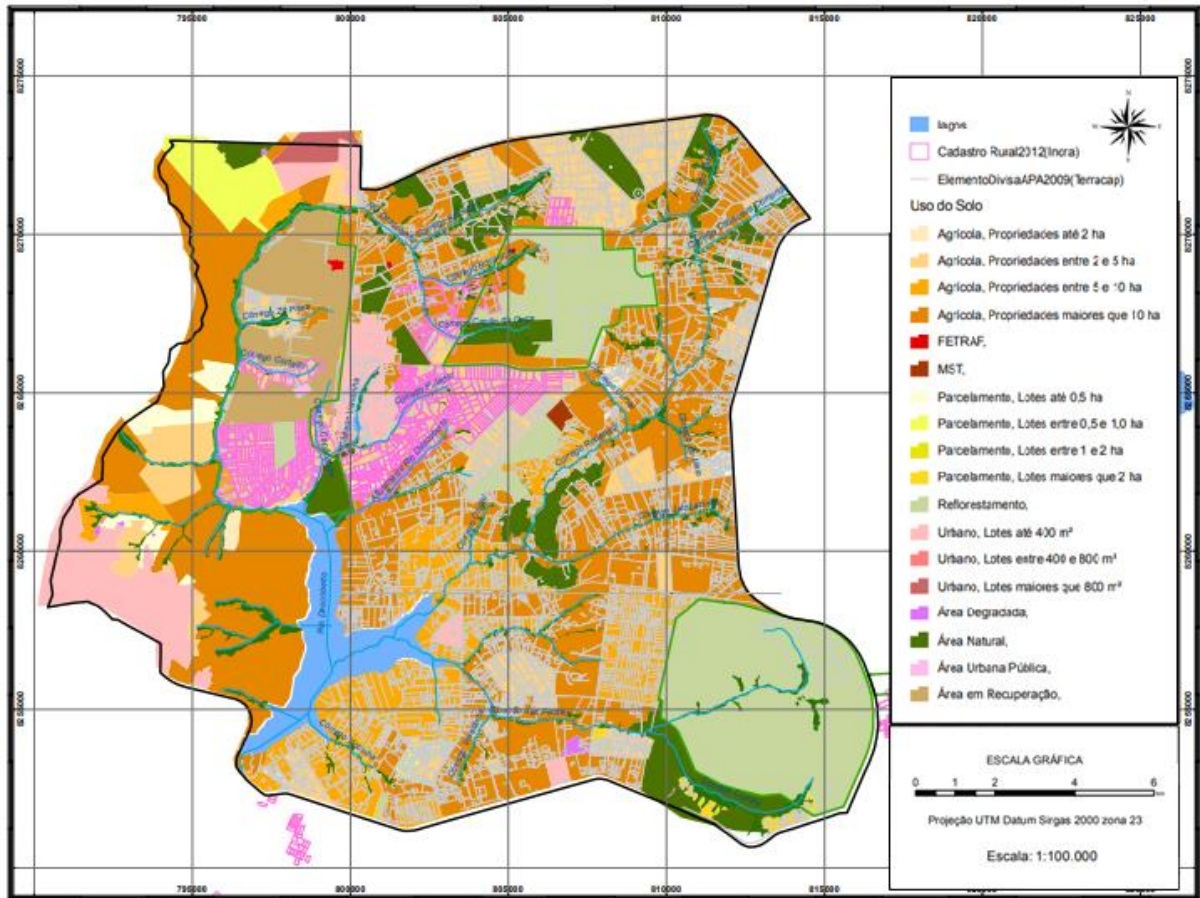


Figura 9– Mapa de uso e ocupação do solo da APA Baía do Rio Descoberto (Ministério do Meio Ambiente 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostragem e Preparo das amostras

A Figura 10 mostra os 34 pontos de coleta de água e sedimento na APARD, localizados no reservatório e nos afluentes interceptados por rodovias. Primeiramente foi realizado o levantamento de dados secundários da área de estudo como mapas de solos, geológicos, de uso e ocupação e principalmente o mapa rodoviário, a fim de identificar as vias de acesso e os corpos d'água interceptados por rodovias e por vias terrestres.

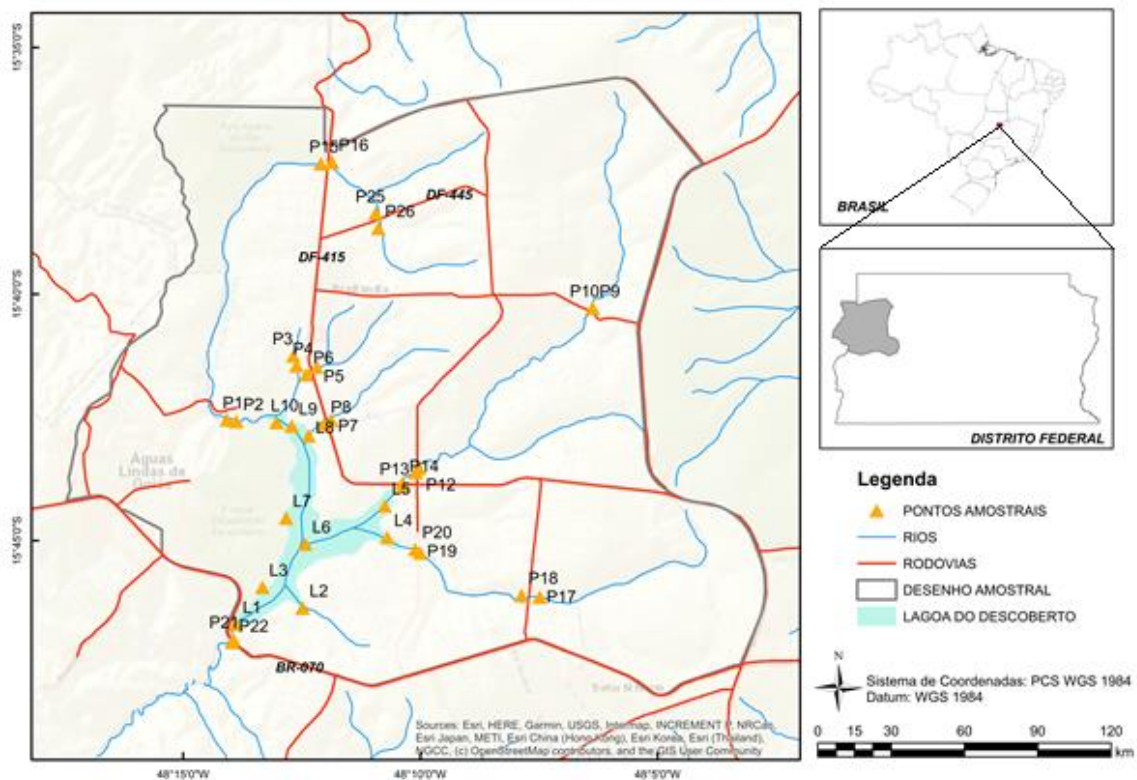


Figura 10. Imagem da área de amostragem.

Três campanhas de coleta foram realizadas: em maio de 2017 (nos afluentes), maio de 2018 (no reservatório) e em maio de 2019 (afluentes a montante das vias e no reservatório). Em maio acontece a transição do período seco para o período chuvoso. A amostragem de sedimento ocorreu nos rios Descoberto (P1, P2, P15, P16, P21, P22), Rodeador (P9, P10, P11, P12, P13, P14), Rio das Pedras (P17, P18, P19, P20), e nos córregos Caboquinho (P3, P4), Chapadinha (P5, P6), Olaria (P7, P8) e

Capão da Onça (P25, P26) e no reservatório (L1, L2, L3, L4, L5, L7, L8, L9, L10). A Tabela 3 mostra as coordenadas dos pontos de coleta de água e sedimento e as rodovias que interceptam os corpos d'água.

Tabela 3 - Pontos de coleta de água e sedimento e relação da rodovia que intercepta o corpo d'água.

ID	Direção	Via	Local	Coordenadas (UTM)	
				Longitude	Latitude
P1	Afj	Estrada	Rio Descoberto	796397	8261293
P2	Afm	Estrada	Rio Descoberto	796748	8261228
P3	Afm	Estrada	Córr. Caboquinho	798932	8263658
P4	Afj	Estrada	Córr. Caboquinho	799050	8263287
P5	Afm	BR080	Córr. Capadinha	799808	8263226
P6	Afj	BR080	Córr. Capadinha	799410	8262949
P7	Afm	BR080	Córr. Olaria	800321	8261226
P8	Afj	BR080	Córr. Olaria	800049	8261087
P9	Afj	DF430	RioRodeador	810230	8265290
P10	Afm	DF430	RioRodeador	810230	8265290
P11	Afj	DF445	Rio Rodeador	803484	8259234
P12	Afm	DF445	Rio Rodeador	803612	8259387
P13	Afj	BR251	Rio Rodeador	802998	8258730
P14	Afm	BR251	Rio Rodeador	802978	8258841
P15	Afj	BR080	Rio Descoberto	800064	8270835
P16	Afm	BR080	Rio Descoberto	800482	8270892
P17	Afm	DF450	Rio das Pedras	808089	8254504
P18	Afj	DF450	Rio das Pedras	807406	8254586
P19	Afm	DF180	Rio das Pedras	803612	8256217
P20	Afj	DF180	Rio das Pedras	803430	8256353
P21	Afm	BR070	Rio Descoberto	796533	8253076
P22	Afj	BR070	Rio Descoberto	796481	8252967
P25	Afj	DF415	Córr.Capão da Onça	802105	8268944
P26	Afm	DF415	Córr.Capão da Onça	802194	8268389
L1	RSV	---	Lago do Descoberto	796634	8253636
L2	RSV	---	Lago do Descoberto	799156	8254219
L3	RSV	---	Lago do Descoberto	797652	8255014
L4	RSV	---	Lago do Descoberto	802376	8256816
L5	RSV	---	Lago do Descoberto	802303	8257999
L6	RSV	---	Lago do Descoberto	799288	8256609
L7	RSV	---	Lago do Descoberto	798577	8257592
L8	RSV	---	Lago do Descoberto	799470	8260660
L9	RSV	---	Lago do Descoberto	798837	8261035
L10	RSV	---	Lago do Descoberto	798266	8261174

Afj: Afluente jusante; Afm: Afluente montante; RSV: Reservatório.

As amostras de sedimentos nos afluentes foram coletadas no leito do rio com uma pá de plástico. No reservatório, utilizou-se um amostrador tubular de gravidade do tipo kajak, com o qual foi coletado aproximadamente 1kg de sedimento em cada ponto. As amostras de sedimento foram acondicionadas em sacos de polietileno para determinação de metais e, para determinação de HPAs, as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro com tampa de teflon.

A água superficial nos afluentes e no reservatório foi coletada em frascos de polietileno de 1 litro previamente limpos e ambientados em campo com a água do ponto de amostragem. Os frascos para armazenar as amostras para análise de metais traços foram lavados também com solução ácida (HNO_3 – 10%) os quais ficaram em repouso na solução por pelo menos 24h, enxaguados com água do sistema de purificação Milli-Q. A profundidade de coleta foi aproximadamente 20 cm da superfície. Todas as amostras foram identificadas, armazenadas em caixas térmicas durante a coleta e transporte, e mantidas sob refrigeração (4°C) no Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) até o momento da análise.

4.2. Análise da água

4.2.1. Determinação dos parâmetros físico-químicos e ânions

Em campo, foram determinadas temperatura, pH, condutividade elétrica (C.E), turbidez (tur), oxigênio dissolvido (OD) e sólidos totais dissolvidos (STD) utilizando a sonda multiparâmetros HORIBA, modelo U-52G. Para determinação de alcalinidade o método utilizado foi titulométrico com H_2SO_4 0,001 mol L^{-1} padronizado e com indicador de fenolftaleína.

No Laboratório de Geoquímica (Lageq) da Universidade de Brasília, foram determinados os ânions: cloreto, nitrato e sulfato por cromatógrafo iônico com condutividade suprimida da marca Dionex, modelo ICS90, em uma coluna de troca iônica com superfície funcionalizada de alquil amônio quaternário, tendo solução $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ como eluente, fluxo de 1,2 mL/min, pressão de 1500 psi, volume de injeção igual a 25 μL . Para determinação de ânions em água, as amostras foram filtradas utilizando-se membranas de ésteres de celulose *milipore* de 0,45 μm .

Para todas as amostras aplicou-se metodologia analítica específica para análise de água seguindo os critérios e normas do Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, edição da American Public Health Association (APHA), da American Water Works Association (AWWA), e da Water Pollution Control Federation (WPCF) (APHA, AWWA, WEF 1995).

4.2.2. Determinação dos metais

A quantificação dos elementos Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Sr, V e Zn foi realizada por ICP/OES (5100, Agilent, Hainesport, NJ, USA). Os parâmetros operacionais do ICP/OES estão relacionados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros operacionais do ICP/AES.

Parâmetros operacionais do ICP/AES	
Fluxo nebulizador	0,70 (L min ⁻¹)
<i>Back pressure nebulizer</i>	307,9 (kPa)
Fluxo de argônio do plasma	11,98 (L min ⁻¹)
Pressão de argônio	527,9 (kPa)
Fluxo de gás auxiliar	1,00 (L min ⁻¹)
Potência RF	1199,6 (W)

4.2.3. Determinação de mercúrio por espectroscopia de absorção atômica com vapor frio (CVAAS)

Para a determinação de mercúrio em água foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com sistema gerador de vapor frio Mercury Monitor 3200 Thermo Separation Products. Os parâmetros operacionais do CVAAS estão relacionados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros operacionais do espectrômetro absorção atômica

Parâmetros operacionais	
Fluxo de N₂	0,4L min ⁻¹
Agente redutor	SnCl ₂ 10% em HCl 10%
Eletrólito	NaCl 1%
Fluxo de vapor frio da amostra	0,4 L min ⁻¹

4.3. Análise do Sedimento

O preparo da amostra foi realizado no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (Lageq/UnB). As amostras de sedimento foram secas à temperatura ambiente, desagregadas e peneiradas para obtenção de partículas menor que 63 µm. Esta fração foi utilizada para determinação de Material Volátil por perda ao fogo (em forno mufla a 500°C), análise mineralógica e determinação de metais. Para determinação de Hg foi utilizado o sedimento úmido homogeneizado. As amostras coletadas em maio de 2019, a jusante das vias terrestre e no reservatório (n= 22), foram encaminhadas para o Laboratório Tommasi Ambiental para a análise dos HPAs.

4.3.1. Determinação de Material Volátil (MV)

Foi submetida a esta análise a fração do sedimento < 63 µm, através da perda ao fogo. O procedimento é rotineiramente utilizado no Laboratório de Geoquímica da UnB como descrito na Figura 11.

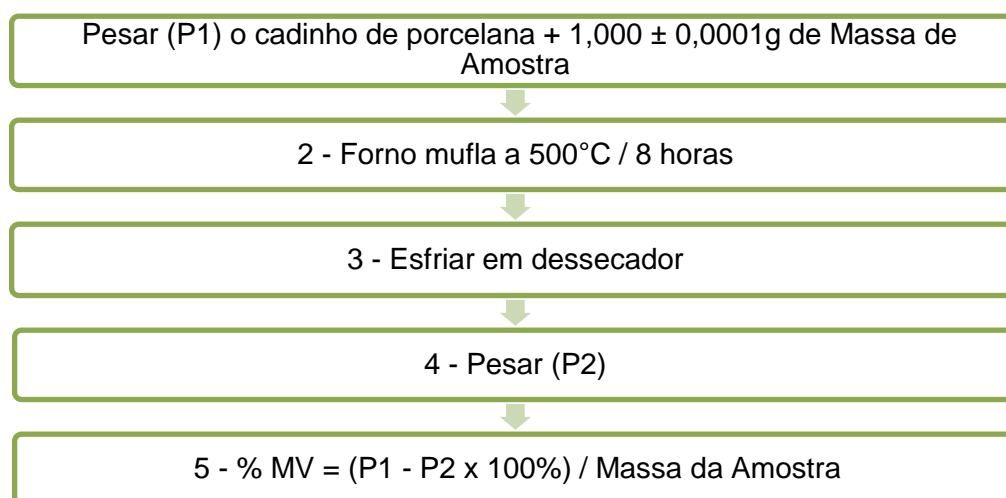


Figura 11 – Fluxograma do procedimento do Material Volátil por perda ao fogo.

4.3.2. Determinação de metais

Para determinação dos elementos maiores e elementos-traço (Cd, Co, Cr, Mn, Ni, P, Pb, V, Zn, Zr, Al, Fe, Mg, Si, Ti, Cu, Sr e Ca) foi utilizado respectivamente fusão

com metaborato de lítio (Figura 12) e decomposição ácida com HF/HNO₃/HClO₄/HCl (Figura 13).

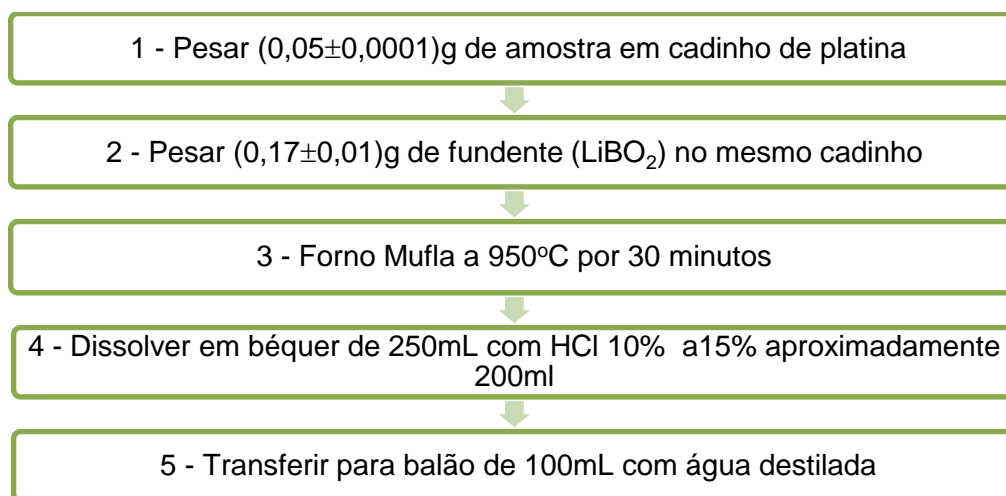


Figura 12 – Fluxograma do procedimento de Fusão com metaborato de lítio (LiBO₂).

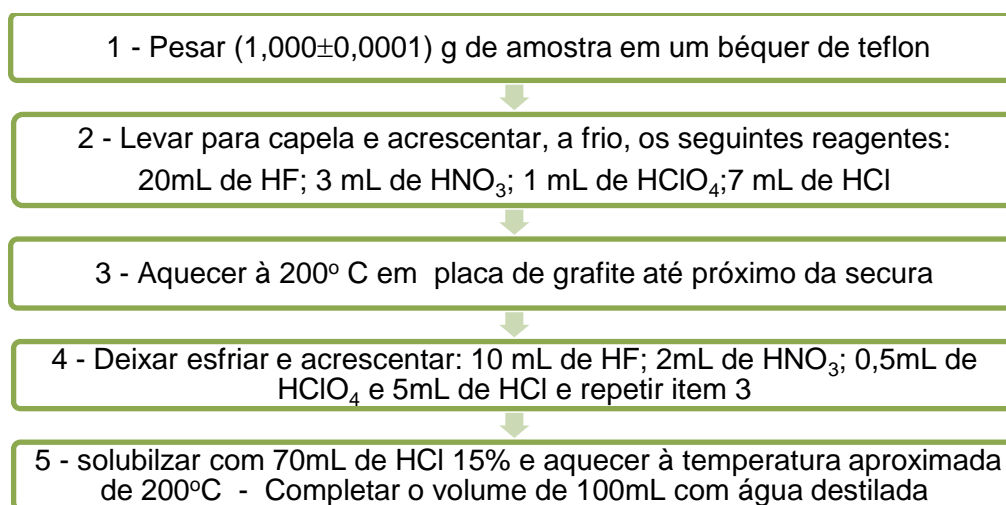


Figura 13 – Fluxograma do procedimento de decomposi o ácida.

A partir dos valores das concentra es dos elementos e de c culos estequiométricos, obteve-se a porcentagem dos óxidos SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, TiO₂ nos sedimentos. Os percentuais dos componentes químicos dos sedimentos foram obtidos considerando-se a soma dos principais óxidos e a porcentagem de perda ao fogo (PF), obtida pela perda do material volátil em mufla a 500 C.

A quantificação foi realizada por ICP/OES (5100, Agilent, Hainesport, NJ, USA), e a acurácia foi determinada por meio da análise de padrões validados (BHVO e NIST 1646a). Foram calculados os limites de quantificação (LQ) e o coeficiente de determinação (R^2) do método. Sendo o cálculo do $LQ = 10 \times S_{x/y} / b$; $S_{x/y}$ = desvio padrão do branco; b = coeficiente angular da curva de calibração.

4.3.3. Determinação de mercúrio

A determinação do mercúrio total (HgT) foi realizada no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Instituto de Química da UnB. As análises foram realizadas em triplicata, o coeficiente de variação entre as repetições foi de 0,5 a 21,0%, e foi utilizado como material de referência Hg (NIST 2709). O limite de quantificação foi de $0,0015 \mu\text{g g}^{-1}$ e recuperação de 120%.

A quantificação foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica em um Lumex Instruments RA915 + com correção de sinal por efeito Zeeman, no qual a decomposição da amostra ocorreu em uma primeira câmara aquecida a 740°C e a atomização do analito ocorreu em uma segunda câmara aquecida a 700°C . O ar ambiente foi o gás de arraste que passava pelas duas câmaras a uma taxa de fluxo de ar de $1,0 \pm 0,2 \text{ L min}^{-1}$. As amostras foram pesadas em uma balança de alta precisão e inseridas diretamente na câmara aquecida em um barco amostrador de quartzo.

4.3.4. Determinação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

A determinação dos HPAs foi realizada para as seguintes amostras: P1, P3, P5, P7, P9, P11, P14, P15, P17, P19, P21, P25, L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L19, conforme o método Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd. Edition. A Tabela 6 apresenta o limite de quantificação e a incerteza do método.

Tabela 6 - Figuras de mérito do método para análise dos HPAs.

Análise	LQ	Referência	Incerteza
Antraceno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	7,58 %
Benzo(a)antraceno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	10,36 %
Benzo(a)pireno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	16,17 %
Benzo(b)fluoranteno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	17,39 %
Benzo(g,h,i)perileno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	16,19 %
Criseno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	16,15%
Dibenzo(a,h)antraceno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	14,15 %
Fenantreno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	10,46 %
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	15,32 %
Naftaleno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	15,49 %
Acenafteno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	13,50%
Acenaftileno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	14,99%
Fluoranteno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	8,52%
Fluoreno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	6,92%
Pireno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	11,98%
Benzo (b) + (k) fluoranteno	< 1,00 µg/kg	POP-CR-001 Rev. 08	---

O POP-CR-001 Rev. 08 corresponde ao Procedimento Operacional Padrão realizado pelo Laboratório Tommasi Ambiental, certificado pelo Inmetro. Conforme referências citadas no procedimento segue descrição do método e extração e de análise: Extração - 10 g de amostra com 10 mL de acetonitrila, seguida pela partição líquido-líquido formada pela adição de 4 g de MgSO₄ anidro e 1 g de NaCl. Limpeza: Extração em fase sólida dispersiva (SPE dispersiva): 150 mg de MgSO₄ anidro e 25 mg de absorvente de amina secundária primária (PSA) são misturados com 1 mL de extrato de acetonitrila (Anastassiades et al. 2003).

O método de análise foi realizado conforme a Agência de Proteção Ambiental, EPA 8270D, por GC/MS - coluna capilar de sílica fundida e temperatura programada para separar os analitos. A identificação dos analitos foi realizada comparando os espectros de massa e tempos de retenção (TR) com espectros de massa e TRs de padrões conhecidos (EPA 2007).

4.3.5. Mineralogia

A composição mineralógica do sedimento foi determinada em pó de amostra por difração de raios X (XRD; difratômetro Rigaku®, Ultima IV) usando radiação Cu-K α Ni-filtrada e grafite monocromador. Os padrões de XRD foram registrados de 2° a 80° 2 θ com velocidade de varredura de 2°/min. Neste trabalho as amostras dos afluentes a jusante das rodovias e todas as amostras do reservatório foram submetidas à análise de difratometria de Raios-X (DRX).

4.4. Tratamento Estatístico

Os resultados analíticos foram organizados em matrizes e empregada a Estatística Descritiva, a fim de facilitar a interpretação dos dados, uma vez que esta descreve as características dos dados por meio de médias, desvios padrões, porcentagens, máximos e mínimos. Além dessa análise, foram aplicadas análises multivariadas, Análise de Componentes Principais (APC) e Análise de Agrupamento Hierárquico (cluster). Para os cálculos necessários, foram utilizados os softwares Statistica versão 10 e XLSTAT (Addinsoft, Boston, USA).

4.4.1. Estatística Descritiva

Para seleção da estatística descritiva realizou-se o teste de normalidade de *Kolmogorov-Smirnov*, através do programa STATISTICA 10.0, para todas as amostras. Os dados que apresentaram distribuição ordinária ($p < 0,05$) foram representados pela mediana e pelos valores extremos da distribuição dos dados, o mínimo e o máximo.

Com intuito de avaliar se há diferença estatisticamente significativa entre os diferentes: ambientes lótico (afluentes) e lêntico (reservatório), considerando os parâmetros determinados em água e sedimento, foi aplicado o teste T para as variáveis com distribuição normal e o teste Mann-Whitney (U) para as variáveis com distribuição não normal.

4.4.2. Análise de Componentes Principais e Análise de Cluster

A análise de componentes principais (ACP) é ferramenta estatística multivariada que é usada geralmente para determinar relações entre um grande número de variáveis correlacionadas. Uma das principais características da ACP é diminuir o número de variáveis de um determinado conjunto de dados perdendo o mínimo de informação, ou seja, preservando a sua variância total (Hair, 2009). Neste trabalho, A ACP foi aplicada com o cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de correlação. Os autovetores normalizados encontrados explicam a variabilidade dos dados, estes correspondem às componentes principais.

A matriz de pesos que é a medida relativa da importância de cada variável em relação às componentes principais e os respectivos sinais, ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornecerá a matriz de contagens (scores). Esses valores poderão ser dispostos num diagrama de dispersão e assim mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas (Bernardi et al. 2009).

Em geral, utilizam-se os componentes que conseguem sintetizar uma variância acumulada em torno de 70% da variância total dos dados. Pois a classificação dos valores das cargas fatoriais, correspondentes à composição absoluta dos CP, como relevante ($> 0,75$), médio ($> 0,50$ e $< 0,75$) e irrelevante ($< 0,50$) (Finkler et al. 2015).

A fim de comparar quantidade de HgT com os locais amostrados, fez-se uma análise de agrupamento hierárquico aglomerativo, por método do encadeamento completo (Complete Linkage), distanciamento euclidiano. O coeficiente de correlação cofenético foi calculado para avaliar o grau de deformação provocado pela construção dos dendrogramas. Para tanto, utilizou-se o software XLSTAT (Addinsoft, Boston, USA).

4.5. Avaliação de riscos e poluição por índices geoquímicos (FE e SQG)

A extensão da contaminação e a probabilidade de impacto ambiental devido à presença de metais foram avaliadas usando uma variedade de métodos. O fator de

enriquecimento (FE) é um índice que permite avaliar o enriquecimento de um elemento através da normalização por outro elemento considerado mais estável e imóvel no ambiente para fins de avaliar o enriquecimento antrópico de determinados elementos.

Nesse estudo, foram calculados os índices de fator de enriquecimento normalizado por Al e as diretrizes de qualidade de sedimentos baseadas em consenso (SQGs) que predizem se um efeito adverso pode ocorrer ou não no ambiente aquático (Macdonald et al. 2000; Sutherland 2000). O fator de enriquecimento dos metais tóxicos (FE_{Mt}) foi empregado para avaliar os níveis de contaminação antropogênica na APARD. A equação 1 foi aplicada para calcular a FE dos locais de amostragem da seguinte forma:

$$FE = (Mt/Al)_{amostra}/(Mt/Al)_{ref} \quad \text{Equação 1}$$

onde $(Mt/Al)_{amostra}$ e $(Al/Mt)_{ref}$ são a razão de concentração na amostra de sedimento e na amostra de referência (*background*), respectivamente. Quando os valores de FE estão abaixo de 2, estes não indicam contaminação antrópica, valores entre 2 e 5 representam uma contaminação moderada, e a poluição no ambiente é considerada significativa com valores entre 5 e 20, sendo que entre 20 e 40 é caracterizada como alta (Andrews and Sutherland 2004).

As diretrizes de qualidade de sedimentos (SQGs) foram elaboradas com o objetivo de estabelecer critérios para avaliação da qualidade dos sedimentos e do significado toxicológico das substâncias associadas aos mesmos para os organismos aquáticos. No que diz respeito à avaliação das ameaças ambientais resultantes dos metais tóxicos nos sedimentos, foram adotadas duas faixas de SQGs, a faixa referentes às concentrações abaixo das quais os efeitos adversos sobre a fauna de sedimentos serão raros (ERL) e a faixa que representam as concentrações acima das quais é provável que ocorram influências negativas ao organismos do sistema aquático (ERM) (Niu et al. 2015).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são fornecidas as tabelas e gráficos dos resultados obtidos com discussão dos parâmetros determinados para as amostras de água e sedimento.

5.1. ANÁLISE DE ÁGUA

5.1.1. Análise descritiva

Os resultados dos parâmetros físico-químicos, dos ânions e dos metais das amostras de água analisados nesse trabalho estão apresentados nos anexos 1 e 2. Na Tabela 7 observa-se a estatística descritiva das variáveis analisadas.

Tabela 7: Estatística Descritiva das variáveis da água na APARD, n = 34.

Variável	Média*	Mínimo	Máximo	STD	p
pH	6,82	6,07	8,14	0,54	p > ,10
C.E (µS cm ⁻¹)	30,0	3,00	162,00	30,00	p < ,01
O.D (mg L ⁻¹)	23,03	10,74	50,00	9,40	p > ,20
Tur (NTU)	20,55	6,05	69,90	12,75	p < ,05
T (°C)	20,15	17,47	24,37	2,05	p < ,15
STD (mg L ⁻¹)	19,5	2,00	105,00	19,45	p < ,01
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	6,93	3,08	45,18	7,65	p < ,05
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	1,20	0,61	9,37	1,56	p < ,01
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,47	0,00	5,67	1,18	p < ,01
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	0,56	0,00	1,13	0,27	p > ,20
Al (µg L ⁻¹)	48,50	10,00	426,00	79,42	p < ,05
Ca (µg L ⁻¹)	3188,50	473,00	33581,00	6015,63	p < ,01
Fe (µg L ⁻¹)	168,50	61,00	3714,00	640,44	p < ,01
Mg (µg L ⁻¹)	546,03	171,00	1533,00	317,27	p > ,20
Mn (µg L ⁻¹)	6,15	0,10	224,30	45,10	p < ,01
Ni (µg L ⁻¹)	1,00	0,00	2,00	0,47	p > ,20
Si (µg L ⁻¹)	5303,09	2690,00	9888,00	1176,23	p < ,10
Sr (µg L ⁻¹)	11,30	1,70	141,00	24,35	p < ,01
V (µg L ⁻¹)	0,80	0,40	1,30	0,25	p < ,20
Zn (µg L ⁻¹)	5,30	0,10	15,50	3,13	p > ,20
Hg (µg L ⁻¹)**	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

*Mediana para variáveis com distribuição não paramétrica, p < 0,05; STD = Desvio padrão; LD= Limite de detecção;

**A análise de Hg abaixo do limite de detecção do método empregado.

Também foi aplicado o teste de normalidade *Kolmogorov-Smirnov* para avaliar as variáveis com distribuição normal, ou seja, paramétrica ($p > 0,05$) e as variáveis com distribuição ordinária ou não paramétrica ($p < 0,05$). Os seguintes parâmetros analisados apresentaram distribuição paramétrica ($p > 0,05$): pH; O.D; T; SO_4^{2-} ; Mg; Ni; Si; V e Zn. Os demais apresentaram distribuição não paramétrica e estão destacados em vermelho na Tabela 7. Todavia, a estatística descritiva apenas resume os dados facilitando sua visualização, e não permite uma interpretação significativa, uma vez que esse agrupamento ocasiona perda de informações importantes para explicação da qualidade da água na área de estudo. No entanto, a partir desses dados é possível realizar comparações (Tabela 8) entre estudos realizados no Distrito Federal, incluindo a própria BHRD (2001) o Esecac-e (2013), e com os valores estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Tabela 8 - Tabela comparativa de parâmetros de qualidade da água.

Variáveis	APARD	BHRD	Esecac - AP	Conama
pH	6,82	6	6,07	6,0 - 9,0
C.E	30	31,4	7,24	--
OD	23,03	--	--	> 6
Tur	20,55	108,1	1,67	40
T	20,15	24,2	24,2	--
STD	19,5	14,6	3,74	500
HCO₃⁻	6,93	26,3	4,42	--
Cl⁻	1,2	32,2	0,44	250
NO₃⁻	0,47	1,6	0,05	10
SO₄²⁻	0,56	18,6	0,29	250
Al	48,5	110	1350	100
Ca	3188,5	1410	670	--
Fe	168,5	150	70	300
Mg	546,03	800	450	--
Mn	6,15	20	--	100
Ni	1	60	--	25
Si	5303,09	2580	5410	--
Sr	11,3	80	--	--
V	0,8	--	--	100
Zn	5,3	10	--	180

Nota: Todos os dados estão em mg/L com exceção de turbidez (NTU), C.E. ($\mu S\ cm^{-1}$), T ($^{\circ}C$) e pH; BHRD – Bacia Hidrográfica do Rio Descoberto (CARMO *et al.*, 2001); RCC1 – Resolução Conama 357, classe 1 para águas doces; Esecac AP – Área de Proteção Estação Ecológica Águas Emendadas (Portela, J.P., 2013).

Os valores médios analisados não ultrapassaram os estabelecidos pelo CONAMA e nem os determinados na mesma bacia em 2001. Comparando os valores da BHRD, nota-se que todas as médias para a coleta realizada em 2001 estão acima das médias da APARD, isso se deve à diferença na amostragem. O estudo de 2001, realizou coletas no Córrego Taguatinga, no Rio Melchior e em pontos no Rio Descoberto localizados após a foz do Rio Melchior. Esses pontos específicos foram responsáveis por elevar as variáveis estudadas por influência urbana da cidade de Taguatinga. Neste trabalho a amostragem teve como foco analisar os afluentes da Área de Proteção Ambiental do Descoberto, tendo como receptor final o Lago do Descoberto, dessa forma apenas dois pontos, interceptados pelo BR070 foram selecionados a jusante do Lago do Descoberto.

No entanto, quando os valores médios das APARD são comparados aos valores da Área de Proteção da Esec-a-e, nota-se, que com exceção do Al, todos os demais parâmetros estão com valores maiores. Isso evidencia a influência das atividades antropogênicas na APARD, uma vez que a Esec-a-e tem reconhecimento internacional por relevância na preservação hídrica. A Estação Ecológica é o sexto lugar do mundo e o primeiro da América Latina a receber o Escudo de Água e Patrimônio, concedido pelo Conselho Internacional de Monumentos e Sítios.

5.1.2. Diferença entre ambiente lótico e lêntico

Os resultados dos parâmetros físico-químicos, dos elementos potencialmente tóxicos (Ni e Zn) e das demais espécies químicas de interesse (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si, Sr e V) em água da APARD são apresentados na Tabela 9. A significância estatística ($p < 0,05$) evidenciando a classificação dos ambientes (lêntico e lótico), foi encontrada para OD, T °C, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Al, Ca, Mg e Sr (Tabela 9). Entretanto, nenhuma diferença significativa foi encontrada para pH, C.E, Tur, STD, HCO₃⁻, Fe, Mn, Ni, Si, V e Zn entre os tipos de ambiente.

Os valores de pH na APA não apresentaram diferença significativa ($p = 0,983$) entre os sistemas lênticos (6,81) e lóticos (6,83), estando dentro da média dos rios do DF (5,6 a 6,85) (Carmo et al. 2005). O pH é uma variável importante para avaliar o comportamento das espécies químicas potencialmente tóxicas, tais como o Hg, no ambiente aquático (Vieira et al. 2018), entretanto seus valores não apresentaram variação significativa entre os ambientes avaliados.

Tabela 9. Resumo das variáveis analisadas em água em função da classificação do tipo de ambiente lótico (afluentes) e lêntico (reservatório).

Variáveis	Lótico	Lêntico	p
	Média \pm sd	Média \pm sd	
N	24	10	
pH	6,82 \pm 0,54 ^a	6,81 \pm 0,51 ^a	0,97
C.E (μ S cm ⁻¹)	30,67 \pm 30,60 ^b	34,40 \pm 15,47 ^b	0,10
O.D (mg L ⁻¹)	26,40 \pm 8,52 ^a	14,92 \pm 5,45 ^a	0,00
Tur (NTU)	23,79 \pm 14,33 ^b	22,81 \pm 8,44 ^b	0,44
T (°C)	19,24 \pm 1,57 ^a	22,34 \pm 1,24 ^a	0,00
STD (mg L ⁻¹)	19,88 \pm 22,42 ^b	22,40 \pm 9,90 ^b	0,07
HCO₃⁻ (mg L ⁻¹)	8,98 \pm 8,56 ^b	8,27 \pm 5,17 ^b	0,99
Cl⁻ (mg L ⁻¹)	1,31 \pm 0,83 ^b	2,17 \pm 2,56 ^b	0,04
NO₃⁻ (mg L ⁻¹)	0,80 \pm 1,41 ^b	0,67 \pm 0,2 ^b	0,01
SO₄²⁻ (mg L ⁻¹)	0,46 \pm 0,22 ^a	0,83 \pm 0,18 ^a	0,00
Al (μ g L ⁻¹)	53,00 \pm 37,00 ^b	138,10 \pm 118,19 ^b	0,00
Ca (μ g L ⁻¹)	3955,50 \pm 6746,99 ^b	5206,90 \pm 3,889,28 ^b	0,01
Fe (μ g L ⁻¹)	363,54 \pm 757,46 ^b	188,80 \pm 117,10 ^b	0,84
Mg (μ g L ⁻¹)	447,79 \pm 245,42 ^a	781,80 \pm 357,31 ^a	0,00
Mn (μ g L ⁻¹)	30,25 \pm 52,49 ^b	9,92 \pm 9,65 ^b	0,67
Ni (μ g L ⁻¹)	1,03 \pm 0,47 ^a	0,91 \pm 0,45 ^a	0,52
Si (μ g L ⁻¹)	5067,33 \pm 699,88 ^a	5868,90 \pm 1821,31 ^a	0,07
Sr (μ g L ⁻¹)	14,28 \pm 28,15 ^b	16,75 \pm 12,02 ^b	0,02
V (μ g L ⁻¹)	0,76 \pm 0,24 ^a	0,86 \pm 0,28 ^a	0,38
Zn (μ g L ⁻¹)	5,27 \pm 2,65 ^a	5,36 \pm 4,23 ^a	0,94

sd: Desvio padrão; p < .05: estaticamente significativa; a: Teste T para variáveis paramétricas; b: Teste U para variáveis não paramétricas.

A média dos valores de oxigênio dissolvido nos afluentes foi de 26,35 mg L⁻¹, enquanto no reservatório foi de 15,16 mg L⁻¹. A solubilidade do oxigênio dissolvido é afetada principalmente pela temperatura da água, que apresentou maior valor no reservatório (22,30°C) que nos afluentes (19,22°C). Outros fatores ambientais que podem influenciar a quantidade de oxigênio dissolvido nos corpos d'água nos sistemas

lênticos são: nível de poluição orgânica, densidades de distribuição da fauna, plantas aquáticas e o padrão de precipitação (Dirisu et al. 2018).

O nitrato tem sido usado como indicador de eutrofização nos reservatórios e tem origem no uso de fertilizantes agrícolas e criação de animais. Os teores de nitrato no ambiente lótico ($0,80 \text{ mg L}^{-1}$) foram maiores que no ambiente lêntico ($0,63 \text{ mg L}^{-1}$), esse resultado pode ser explicado considerando que poluentes com altas concentrações de nitrato ao atingirem as águas dos rios têm seus teores diluídos (Carmo et al. 2005), o que explicaria a diminuição desse poluente no reservatório do Rio Descoberto.

Nesse trabalho os teores de cloreto apresentam valor médio de $1,31 \text{ mg L}^{-1}$ nos afluentes e $2,28 \text{ mg L}^{-1}$ no reservatório, o que pode indicar o lançamento de efluentes domésticos na APA do Descoberto, pois a presença de cloreto pode ser atribuída ao aporte de esgoto bruto em regiões tropicais (Sodré et al. 2005). Os dados obtidos mostraram aumento do teor de sulfato no reservatório ($0,81 \text{ mg L}^{-1}$) em relação aos afluentes ($0,46 \text{ mg L}^{-1}$). Esse resultado pode estar associado ao intemperismo e ao transporte de materiais para o leito do rio, mas também ao despejo de esgoto doméstico (Carmo et al. 2005).

Os elementos traço e maiores podem ser liberados para água a partir dos sedimentos devido às modificações dos parâmetros físico-químicos, principalmente o pH e a temperatura do corpo hídrico. Os seguintes elementos apresentaram valores médios maiores no reservatório que nos afluentes: Al apresentou $53,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nos afluentes e $138,10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no reservatório, Ca $3955,50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nos afluentes e $5206,90 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no reservatório, Mg $447,79 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nos afluentes e $781,80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no reservatório e Sr apresentou $14,28 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nos afluentes e $16,75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no reservatório. Isso significa que esses elementos estão influenciando na qualidade das águas do reservatório, tanto que a concentração do Al no reservatório ficou acima do limite da Resolução Conama 357, classe 1 para águas doces.

O aumento da concentração de Ca no reservatório pode estar associado a ocorrência natural dos minerais da região, a água em contato com esses materiais pode contribuir com incremento desses elementos na fase líquida, mas também tem origem de ações antrópicas, pois pode estar contido em fertilizantes e pesticidas

(Carmo, 2001). Nota-se, por exemplo, que os elementos Ca, Mg e Sr podem apresentar valores elevados no reservatório devido à lixiviação de produtos agrícolas, e com isso, isótopos de Sr vêm sendo utilizados na investigação dos efeitos da agricultura nas águas subterrâneas e superficiais (Bordalo et al. 2007).

Ca, Mg e Sr proveniente de produtos agrícolas são retidos eficientemente na superfície do solo e não penetram significativamente na parte inferior do perfil. Porém, o uso de isótopos de estrôncio no escoamento de águas superficiais como arquivo para assinaturas biodisponíveis em estudos de proveniência pré-históricos está sendo contestado por uma sugestão recente de que a calagem agrícola moderna de terras agrícolas exerce uma marca séria nas composições de isótopos de estrôncio dessas águas. Alguns autores inferem que hoje todos os lagos maiores, a maioria dos córregos e todos os rios de áreas afetadas pela calagem agrícola não refletem as assinaturas biodisponíveis que prevaleciam nos tempos pré-históricos (Frei et al. 2020). Diante desse cenário atual, inferimos que o aumento das concentrações no reservatório de Al, Ca, Mg e Sr pode estar associado ao escoamento das águas superficiais da região agrícola da APARD.

5.1.3. Análise das Componentes Principais

A ACP tem por finalidade obter um reduzido número de variáveis não correlacionadas que explique a estrutura de dados amostrados e a maior variância identificada nos mesmos para assim avaliar de maneira mais significativa o comportamento apresentado pelos parâmetros analisados. A ACP foi aplicada a uma matriz de dados que apresenta um conjunto completo, desta forma a análise foi realizada para todos os pontos e para as variáveis: pH; temperatura (T°C); oxigênio dissolvido (O.D); sólidos totais dissolvidos (STD); condutividade (C.E); turbidez (Tur); Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si, Sr, V, Ni e Zn em água da APARD a fim de avaliar a correlação conjunta dos parâmetros analisados a montante e a jusante das rodovias, determinando um agrupamento entre eles, de forma a facilitar a compreensão de suas origens.

A ACP explicou 85,54% da variância acumulada nas três primeiras componentes. A primeira componente contribuiu com 55,22% da variância explicada,

a segunda componente explicou 19,55 % da variância e a terceira componente 10,77% (Tabela 10). Todavia, como um dos critérios para escolha do número de fatores é incluir na análise as componentes que sintetizam a variância acumulada sem perda de informação significativa, dois autovalores representam cerca de 74,77% (Figura 14) da variância, o que permite resumir os dados em até duas componentes.

Tabela 10 - Autovalores (eigenvalue) porcentagem da variância e porcentagem cumulativa da variância para as três primeiras componentes principais dos dados.

Componentes principais	Autovalor	% Variância	% Cumulativa
CP1	6,07	55,22	55,22
CP2	2,15	19,55	74,77
CP3	1,18	10,77	85,54

Nota: CP = componente principal.

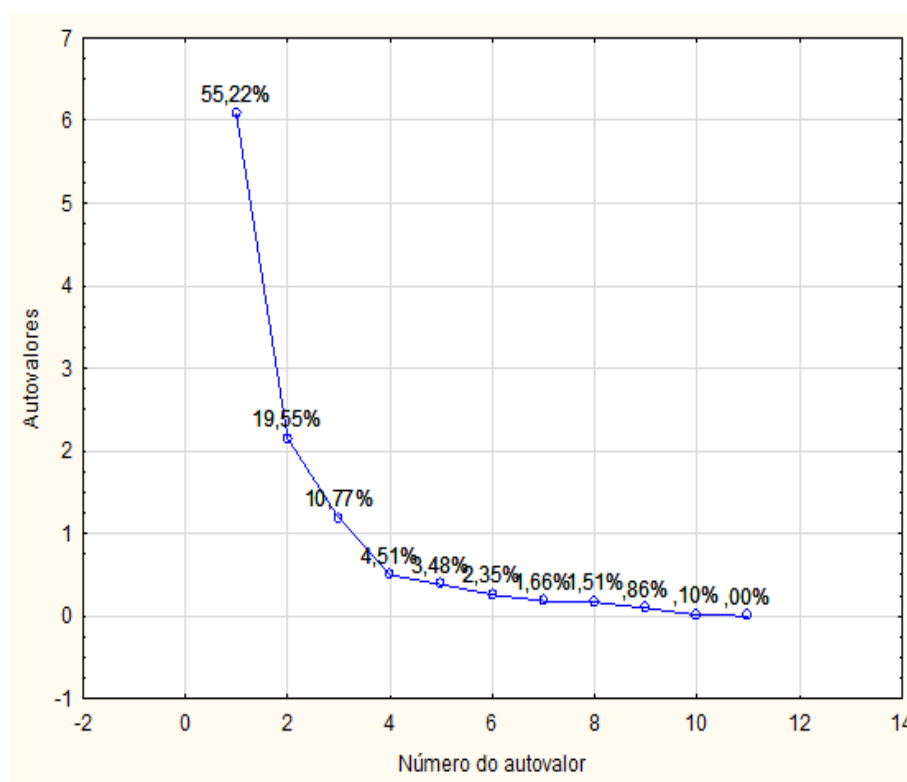


Figura 14 - Gráfico de autovalores.

O peso de cada variável sobre a componente principal correspondente é representado pelo valor na matriz de pesos, o que indica as variáveis que contribuem

adequadamente para a variação dos dados (Hair, 1998), podendo esta contribuição ser positiva ou negativa. Pela Análise de Componentes Principais é possível determinar as variáveis “ativas” e “suplementares”, assim inicialmente a técnica estatística foi aplicada com todas as variáveis julgando-as como ativas e após a interpretação das cargas das variáveis estabeleceu-se determinar como suplementares as variáveis com cargas inferiores a 0,7 (Bernardi et al. 2009).

A Tabela 11 e Figuras 15 e 16 ilustram os resultados da ACP aplicados às variáveis estudadas: pH, C.E., O.D, turbidez (Tur), temperatura (T), STD, HCO₃⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, SR, V e Zn. As variáveis pH, Turb, T, Cl⁻, NO₃⁻, Fe, Ni, Si e V foram consideradas suplementares por apresentaram variação pequena e carga inferior a 0,7.

Tabela 11 - Cargas das componentes principais

Variáveis	CP1	CP2	CP3
C.E	0,977054	-0,054680	-0,027371
O.D	0,378683	0,774407	0,158887
STD	0,977963	-0,051437	-0,031836
HCO₃⁻	0,896241	0,115927	0,115358
SO₄²⁻	0,294745	-0,815843	-0,194185
Al	0,007594	-0,732021	0,441858
Ca	0,976433	-0,005895	-0,000559
Mg	0,736833	-0,464816	-0,176889
Mn	0,835270	0,319470	0,122036
Sr	0,963243	0,025739	0,060950
Zn	0,087868	0,104833	-0,928181
*pH	0,353796	0,020107	-0,066565
*Turb	0,414836	0,182802	0,336909
*T	0,553344	-0,587534	0,005221
*Cl⁻	0,280866	-0,275012	-0,031356
*NO₃⁻	0,220837	-0,227879	-0,196137
*Fe	0,089710	0,292823	-0,008525
*Ni	0,346859	0,176976	-0,262765
*Si	0,208997	-0,306681	-0,314957
*V	0,107295	-0,441539	0,510550

Nota: Valores acima de 0,70 destacado em vermelho; *Variáveis suplementares.

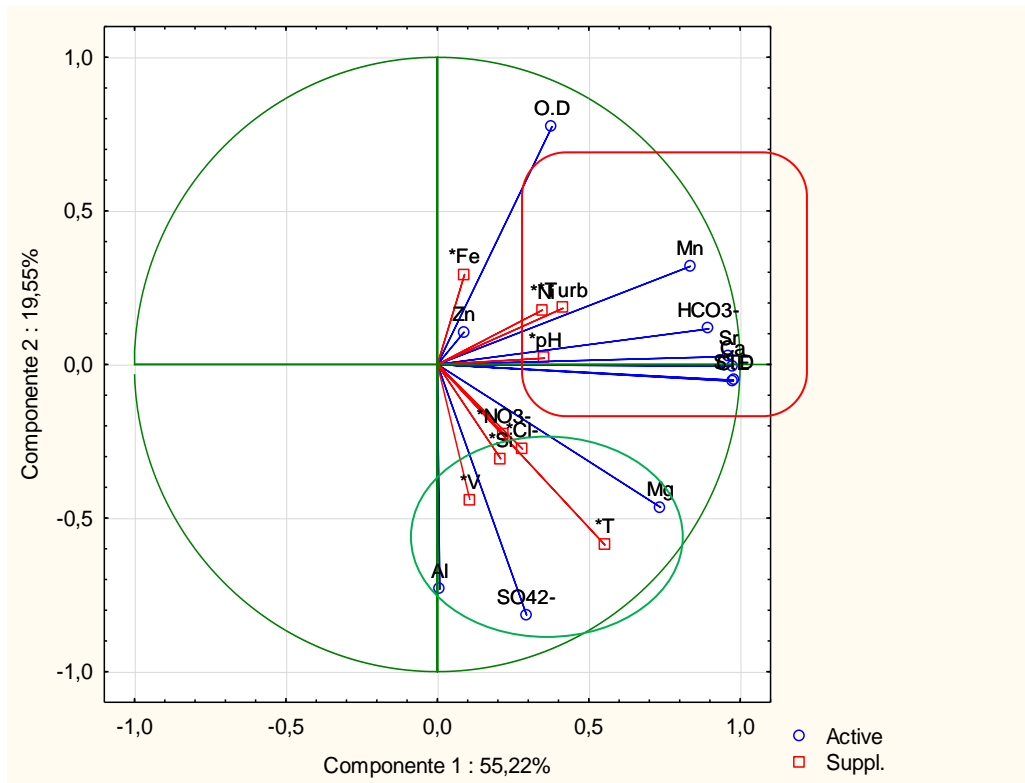


Figura 15 - Projeção espacial da ordenação dos vetores das variáveis nas duas componentes principais

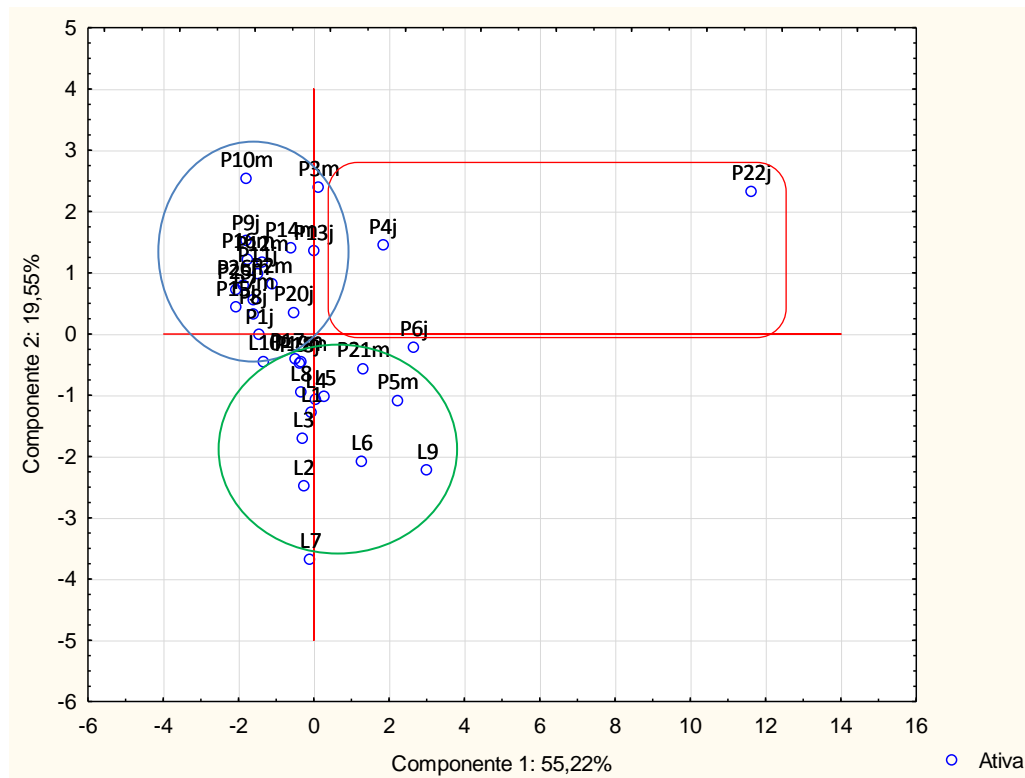


Figura 16 - Projeção espacial da ordenação dos vetores dos pontos de coleta nas duas componentes principais.

A projeção polar das cargas das variáveis associadas às duas primeiras componentes mostra a ordenação dos vetores das variáveis no espaço, destacando as variáveis ativas das suplementares. Observa-se a formação de dois grupos ordenados no primeiro e quarto quadrante, formado pelas componentes 1 e 2 (Figura 15). A projeção dos escores das duas componentes principais mostra a ordenação dos pontos de amostrados, indicando a possível formação de três grupos ordenados, sendo dois grupos para os afluentes indicando diferença das influências urbanas e a importância da Área de Proteção Ambiental e o terceiro grupo indicando o ambiente lântico (Figura 16).

A ordenação das variáveis nos dois vetores principais explica 74,77% da variabilidade dos dados. Os dois grupos discriminados indicam uma ordenação no primeiro quadrante, C.E, STD, HCO_3^- , Ca, Mg, Mn e Sr e O.D, e no quarto quadrante a ordenação refere-se à Mg, SO_4^{2-} e Al, sendo que, para estas duas últimas as cargas das variáveis foram menos negativas na CP 2. As variáveis mais importantes, ou seja, as de maior variabilidade segundo as cargas mais elevadas, na primeira componente foram C.E, STD, HCO_3^- , Ca, Mg, Mn e Sr.

A condutividade está relacionada com a presença de sais na água, indicando indiretamente uma medida da concentração de poluentes. A condutividade é proporcional ao aumento de sólidos dissolvidos na água, o que explica a presença da condutividade nessa componente. A associação desses parâmetros sugere a contribuição das atividades antropogênicas relacionadas a atividades agrícolas, indica que as águas da APARD sofrem contaminação por meio do escoamento superficial (Rocha; Pereira 2016).

Na segunda componente, as principais variáveis foram O.D, SO_4^{2-} e Al, que indicam o intemperismo na APARD. Na terceira componente, o Zn pode estar associado à influência do tráfego veicular. As demais variáveis foram determinadas como suplementares por apresentarem carga inferior 0,70 (Tabela 11). Analisando a projeção dos pontos de coleta nas duas principais componentes (Figura 16), a componente 1 separa dois grupos, o que sugere características distintas devido ao tipo de influência antrópica, destacando a influência da cidade de Brazlândia e das vias de tráfego, P4 está a jusante da estrada que intercepta o Córrego Caboquinha, P6 está a jusante da BR 080 que intercepta o Córrego Capadinha e P22 está jusante

da BR 070, no Rio Descoberto, único ponto localizado fora da APARD. Analisando o gráfico de escores concomitante ao gráfico de pesos, é possível observar a formação de três grupos (azul, vermelho e verde), onde o grupo azul não é influenciado significativamente por nenhuma das variáveis estudadas. O grupo vermelho é influenciado pelas variáveis: C.E, OD, STD, HCO_3^- , Ca, Mn, Sr e Zn. O grupo verde é influenciado pelas variáveis Mg, Al e SO_4^{2-} .

Dessa forma, verifica-se que os pontos 4 e 6 sofrem influência da cidade de Brazlândia e das rodovias interceptadas. O ponto 22 é um outlier, está localizado no Rio Descoberto, é interceptado pela BR070 e sofre influência do tráfego veicular, sendo que este contribui para elevação da concentração das variáveis C.E, STD, O.D, HCO_3^- , Ca, Mn e Sr. Esta discriminação indica que o reservatório é diferente quanto a sua composição, em relação ao tipo de ambientes aquático e entre os afluentes quanto ao uso e ocupação do solo. Os principais fatores que podem estar associados à discriminação destes dois tipos de ambientes aquáticos na formação dos grupos são: a dinâmica do ambiente lântico, influência do tráfego veicular e as atividades agrícolas na APARD.

5.2. ANÁLISE DO SEDIMENTO

5.2.1. Estatística descritiva

Os resultados dos elementos potencialmente tóxicos (Cu, Co, Cd, Ni, Zn, Pb, Cr), dos materiais voláteis e demais espécies química de interesse (Si, Al, Fe, Mn, Sr, Ca, Mg) dos sedimentos analisados nesse trabalho estão apresentados nos anexos 3 e 4. O controle de qualidade dos procedimentos laboratoriais realizado através da análise de materiais de referência é apresentado no Anexo 5. Na Tabela 12 observa-se a estatística descritiva das variáveis analisadas. Também foi aplicado o teste de normalidade *Kolmogorov-Smirnov* para avaliar as variáveis com distribuição normal, ou seja, paramétrica ($p > 0,05$) e as variáveis com distribuição ordinária ou não paramétrica ($p < 0,05$). Os seguintes parâmetros analisados apresentaram distribuição não paramétrica ($p < 0,05$): Hg, Cu, Sr, Ca e MV e estão destacados em vermelho na tabela 12, os demais apresentaram distribuição não paramétrica.

Tabela 12: Estatística dos elementos – traço ($\mu\text{g g}^{-1}$), maiores (%) e material volátil (%) da APARD n = 32

Variável	Média*	Mínimo	Máximo	STD	p
Hg	0,04	0,01	0,18	0,03	p < ,01
Cd	4,03	1,62	8,19	1,56	p > ,20
Co	11,45	5,61	19,47	3,03	p > ,20
Cr	85,67	53,31	142,18	20,46	p > ,20
Cu	27,81	16,94	70,92	9,80	p < ,05
Mn	103,93	28,80	419,29	84,79	p < ,15
Ni	17,98	10,46	28,25	4,17	p > ,20
P	439,08	253,64	757,47	126,74	p > ,20
Pb	29,29	15,66	77,67	13,41	p < ,15
Sr	19,34	8,89	85,11	15,75	p < ,01
V	134,95	66,82	344,60	50,70	p < ,15
Zn	131,37	77,15	232,49	35,69	p > ,20
Zr	209,53	100,37	285,54	43,33	p > ,20
Al	12,17	7,42	16,68	2,85	p > ,20
Ca	0,31	0,22	2,26	0,49	p < ,01
Fe	4,91	0,96	11,61	2,58	p > ,20
Mg	0,26	0,09	0,74	0,13	p > ,20
Si	19,75	11,65	25,09	3,25	p > ,20
Ti	0,78	0,56	1,11	0,15	p > ,20
MV	22,03	18,09	104,16	16,17	p < ,01

Como não existe padrões brasileiros para qualidade de sedimentos, e já que o único padrão legal para sedimentos estuarinos e marinhos é uma resolução para disposição de material dragado que não se aplica à proteção da vida aquática (Resolução CONAMA 454/2012), as concentrações médias de elementos tóxicos dos sedimentos foram comparadas com estudos regionais, porém, com amostragens distintas, e também com estudos realizados na Espanha, no distrito mercantil de Almadén no Reservatório de Castilseras e em Minas Gerais, na Bacia do Rio Paracatu (Tabela 13).

O distrito de mineração de Almadén (sul da Espanha Central) é conhecido como o distrito de mercúrio (Hg) mais importante do mundo e onde os traços minerais de Hg são amplamente dispersos (García-ordiales et al. 2016), e o Rio Paracatu sofre a influência da mineração artesanal de ouro aluvial (Santos et al. 2012). A comparação não foi realizada considerando os seguintes elementos Cd, Co, P, Pb, Zr e Si no Lago do Descoberto por não existir estudo anterior que contemplasse essas variáveis. As

concentrações dos elementos Cr, Cu, V e Zn em comparação com os outros estudos relatados indicam que os sedimentos do reservatório de APARD são caracterizados por ter os níveis mais altos desses metais. Para a comparação realizada apenas com trabalhos anteriores na área de estudo, observa-se o aumento das concentrações para as seguintes variáveis: Cr, Cu, Ni, V, Zn, Al, Fe, Mg, Ti e MV.

Assim, é possível que os sedimentos da APARD estejam carregados de elementos potencialmente tóxicos que estão acumulando na região, adicionalmente, qualquer alteração nas condições biogeoquímicas no reservatório, como eutrofização ou estratificação térmica, pode ter um efeito prejudicial no ecossistema natural pois os sedimentos podem se tornar fontes secundárias de metais para coluna de água.

Tabela 13: Comparação das quantidades médias dos elementos - traço ($\mu\text{g g}^{-1}$), maiores (%) e material volátil (%) da APARD com outros estudos.

Variável	APARD	BHRD	RD	RP	RC
Hg	0,04	0,1	0,05	0,19	11,78
Cd	4,03	---	---	---	---
Co	11,45	17	---	---	21,52
Cr	85,67	50	60,4	73,0	64,4
Cu	27,81	18	19,5	43	14,6
Mn	103,93	227	69,7	690	539,1
Ni	17,98	17	15,1	---	43,4
P	439,08	561	---	---	0,09
Pb	29,29	---	---	49	40,7
Sr	19,34	21	18,7	---	---
V	134,95	66	95,0	---	---
Zn	131,37	42	30,7	243	103,6
Zr	209,53	---	---	---	---
Al	12,17	5,1	7,0	6,4	14,2
Ca	0,31	0,2	0,5	0,4	0,23
Fe	4,91	2,8	3,3	6,1	4,3
Mg	0,26	0,2	0,2	0,35	0,42
Si	19,75	32	---	---	---
Ti	0,78	0,5	0,3	---	---
MV	22,03	5,4	16,4	---	---

APARD: Área de Proteção Ambiental Bacia do Rio Descoberto; BHRD: Bacia Hidrográfica do Rio Descoberto (Carmo, 2001); RD: Reservatório do Descoberto (Santos, 2003) ; RP: Rio Parcatu (Santos et al. 2012); RC: Reservatório Castilseras (García-ordiales et al. 2016).

5.2.2. Diferença entre ambiente lântico e lótico e análise de cluster

Os resultados dos elementos analisados (Si, Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, P, Pb, V, Zn, Zr, Hg, Cu e Sr) do material volátil na BHRD são apresentados na Tabela 14. Uma comparação foi realizada entre as concentrações determinadas nos diferentes tipos de ambientes: lótico (afluentes) e lântico (reservatório).

Tabela 14. Resumo dos metais analisados em função da classificação do tipo de ambiente lótico (afluentes) e lântico (reservatório).

Variáveis	Afluyente	Reservatório	p
	Média ± sd	Média ± sd	
N	23	9	
Cd mg L⁻¹	4,05 ± 1,66 ^a	3,99 ± 1,36 ^a	0,94
Co mg L⁻¹	11,69 ± 3,33 ^a	10,83 ± 2,09 ^a	0,48
Cr mg L⁻¹	86,28 ± 22,34 ^a	84,10 ± 15,66 ^a	0,79
Mn mg L⁻¹	88,43 ± 62,72 ^a	143,56 ± 120,77 ^a	0,10
Ni mg L⁻¹	17,32 ± 4,38 ^a	19,65 ± 3,19 ^a	0,16
P mg L⁻¹	454,50 ± 136,81 ^a	399,68 ± 91,32 ^a	0,23
Pb mg L⁻¹	27,64 ± 10,39 ^a	33,51 ± 19,28 ^a	0,27
V mg L⁻¹	139,13 ± 56,54 ^a	124,26 ± 31,43 ^a	0,46
Zn mg L⁻¹	137,94 ± 37,57 ^a	114,59 ± 24,78 ^a	0,10
Zr mg L⁻¹	213,98 ± 41,16 ^a	198,14 ± 49,13 ^a	0,36
Al %	12,75 ± 2,75 ^a	10,67 ± 2,71 ^a	0,79
Fe %	4,10 ± 2,72 ^a	4,70 ± 2,29 ^a	0,78
Mg %	0,25 ± 0,12 ^a	0,30 ± 0,1381 ^a	0,37
Si %	19,10 ± 3,35 ^a	21,40 ± 2,41 ^a	0,01
Ti %	0,78 ± 0,16 ^a	0,79 ± 0,14 ^a	0,97
Hg µg g⁻¹	0,037 ± 0,023^b	0,080 ± 0,041^b	0,002
Cu mg L⁻¹	27,06 ± 6,94 ^b	32,53 ± 14,63 ^b	0,28
Sr mg L⁻¹	19,61 ± 12,36 ^b	24,41 ± 23,26 ^b	0,31
Ca %	0,32 ± 0,48 ^b	0,50 ± 0,53 ^b	0,97
MV %	19,40 ± 18,46 ^b	20,51 ± 8,54 ^b	0,61

sd: Desvio padrão; p < .05: estaticamente significativa; a: Teste T para variáveis paramétricas; b: Teste U para variáveis não paramétricas.

Os metais Mn, Ni, Pb e Hg apresentaram valores maiores no ambiente lântico que no ambiente lótico. No entanto, há diferença estatisticamente significativa somente para Hg. O maior acúmulo de elementos tóxicos no reservatório pode estar associado a uma redução na velocidade do fluxo e à sedimentação de sólidos em suspensão, o que resulta em um aumento da capacidade de absorção desses elementos (Tytła; KostECKI 2019). As concentrações de Hg apresentaram-se mais elevadas no ambiente lântico que no ambiente lótico, e uma comparação entre os dois sistemas apresenta diferença significativa ($p = 0,002$) entre afluentes ($0,037 \mu\text{g g}^{-1} \pm 0,023$) e reservatório ($0,080 \mu\text{g g}^{-1} \pm 0,041$), evidenciando o acúmulo desse metal no ambiente lântico (Figura 17).

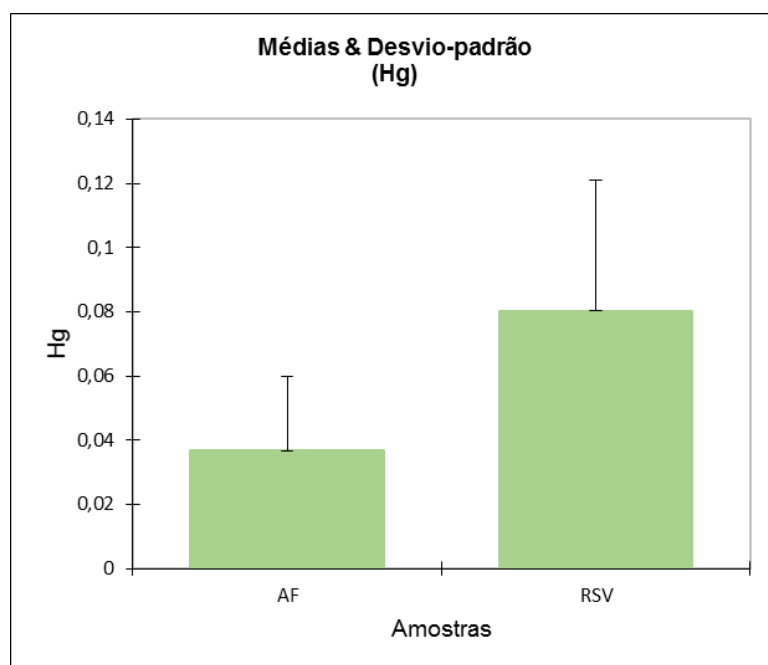


Figura 17. Comparação da concentração de HgT do ambiente lótico (AF) com o ambiente lântico (RSV), U-test ($p = 0.002$).

A análise direta de Hg total (HgT) nos sedimentos parece um indicador confiável de sua distribuição, uma vez que sedimentos representam o principal compartimento ambiental para a metilação de Hg inorgânico. No entanto, a mobilização do Hg ligado ao sedimento depende de condições ambientais (Vieira et al. 2018), sendo importante avaliar as correlações dos parâmetros físico-químicos da água com HgT, a fim de verificar possíveis processos de acumulação, transporte e transformação desse metal no ambiente aquático. Áreas que abrigam ecossistemas lóticos e lânticos são governadas por vários fatores, dentre eles as atividades

antropogênicas, processos hidrogeoquímicos e as condições climáticas locais, sendo estes fatores os principais influenciadores das condições da qualidade da água (Dirisu et al. 2018). Os fatores ambientais contribuem para acumulação ou evasão do mercúrio nos sistemas aquáticos (Gonzalez-Raymat et al. 2017).

A Tabela 15 mostra uma comparação realizada quanto a quantidade de HgT em sedimento de outras regiões do Brasil. Nota-se que a média do Reservatório do Descoberto corresponde as quantidades de HgT encontrada no Rio Madeira e no Rio Negro na região norte do país. Diversos estudos apontam ocorrer a metilação do mercúrio no sedimento, devido as características as desses sistemas aquáticos.

Tabela 15– Concentração de mercúrio total em corpos hídricos de outras regiões do Brasil.

Região	Rio	HgT ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Sistema aquático
GO	Rio Tocantins ¹	0,04 ± 0,01	Lêntico
RO	Rio Madeira ¹	0,08 ± 0,01	Lêntico
AM	Rio Negro ¹	0,08 ± 0,02	Lótico
RO	Reservatório Samuel ²	0,04 ± 0,07	Lêntico
DF	Reservatório do Descoberto	0,08 ± 0,04	Lêntico

1- (Gomes et al. 2019); 2- (Pestana et al. 2019).

Estudos alertam quanto ao potencial significativo de metilação do mercúrio quando um ambiente aquático passa de lótico (águas correntes) para lêntico (baixo fluxo de água). A metilação ocorre preferencialmente em ambientes aquáticos de sistema lêntico, com baixa concentração de oxigênio, pH ácido e disponibilidade de matéria orgânica (Gomes et al. 2019).

O comportamento do mercúrio elementar (Hg^0) nos sistemas aquáticos depende de suas propriedades químicas, mas também das propriedades do ambiente ao qual está inserido, isso porque as suas transformações químicas podem ser causadas por reações fotoquímicas, abióticas e bióticas, sendo os principais processos de transformação química do Hg nos sistemas aquáticos: oxidação de Hg^0 , redução de Hg^{2+} e metilação de Hg^{2+} (Zhu et al. 2018). Nesse contexto, um outro fator que pode contribuir com a diferença da concentração de HgT nesses ambientes é a forte interação entre este metal na forma inorgânica com a matéria orgânica e argilominerais presentes no sedimento do lago (Fernando et al. 2004), fator associado à dinâmica dos ambientes lênticos, que é o baixo fluxo de água.

Com isso, sugere-se que as características espaciais do Lago do Descoberto que incluem tanto sua posição relativa na bacia hidrográfica, a área de captação (menor que 64 hectares), somadas ao uso da terra que inclui as vias de tráfego e a agricultura e o despejo de esgoto doméstico, corroboram com a acumulação de Hg nos sedimentos de fundo em comparação aos sedimentos dos afluentes. Contudo, apesar de ocorrer a acumulação de HgT no ambiente lântico da APARD, a acidez da água não contribui para metilação do mercúrio. Estudos sobre o mecanismo dessa relação indicam que lagos mais ácidos apresentam maiores concentrações de MeHg, levando-o a uma maior disponibilidade na cadeia alimentar (Greenfield et al. 2001).

Com o intuito de averiguar se as informações de acumulação de Hg poderiam estar relacionadas ao tipo de ambiente aquático estudado, lântico ou lótico, fez-se uma análise de agrupamento hierárquico aglomerativo, por método de encadeamento completo (Complete Linkage). A Figura 18 mostra o comportamento do dendrograma com as quantidades de HgT determinadas quando se considera todos os locais amostrados na APARD.

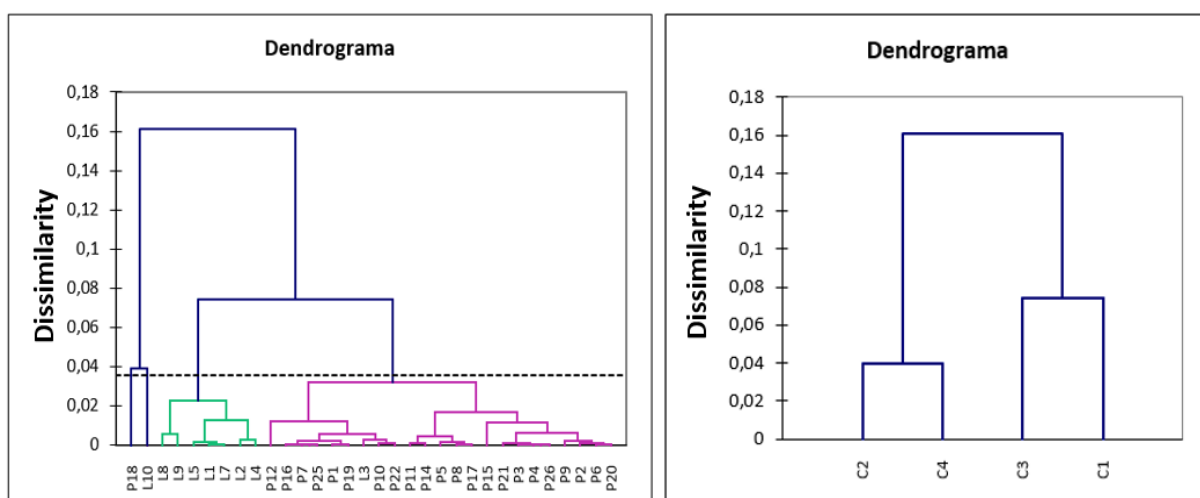


Figura 18. Dendrograma das amostras de sedimento agrupadas quanto a concentração de HgT em ambiente lântico e lótico, $ccc = 0,934$.

A representatividade das reais distâncias entre os dados originais não modelados através da representação gráfica do dendrograma é estabelecida pelo coeficiente de correlação cofenético (ccc) (Saracli et al. 2013). Quanto mais próximo o ccc for de 1,0 melhor será a representação. Assim, constatou-se que o agrupamento

obtido foi adequado, pois as quantidades de HgT foram agrupadas em quatro classes distintas, compostas conforme a Tabela 16.

Tabela 16. Classificação dos pontos coletados na Área de Proteção Ambiental Bacia do Rio Descoberto, segundo agrupamento hierárquico baseado no valor da mediana do HgT.

Amostras	Ambiente Aquático	Via terrestre	Corpo hídrico	Classe
P1	Lótico	Estrada	RD ^j	1
P2	Lótico	Estrada	RD ^m	1
P3	Lótico	Estrada	CCb ^m	1
P4	Lótico	Estrada	CCb ^j	1
P5	Lótico	BR080	CCp ^m	1
P6	Lótico	BR080	CCp ^j	1
P7	Lótico	BR080	CO ^m	1
P8	Lótico	BR080	CO ^j	1
P9	Lótico	DF430	RR ^j	1
P10	Lótico	DF430	RR ^m	1
P11	Lótico	DF445	RR ^j	1
P12	Lótico	DF445	RR ^m	1
P14	Lótico	BR251	RR ^m	1
P15	Lótico	BR080	RD ^j	1
P16	Lótico	BR080	RD ^m	1
P17	Lótico	DF450	RP ^m	1
P19	Lótico	DF180	RP ^m	1
P20	Lótico	DF180	RP ^m	1
P21	Lótico	BR070	RD ^j	1
P22	Lótico	BR070	RD ^j	1
P25	Lótico	DF415	Cco ^j	1
P26	Lótico	DF415	Cco ^j	1
L3	Lêntico	RSV	RSV	1
P18	Lótico	DF450	RP ^j	2
L1	Lêntico	RSV	RSV	3
L2	Lêntico	RSV	RSV	3
L4	Lêntico	RSV	RSV	3
L5	Lêntico	RSV	RSV	3
L7	Lêntico	RSV	RSV	3
L8	Lêntico	RSV	RSV	3
L9	Lêntico	RSV	RSV	3
L10	Lêntico	RSV	RSV	4

RSV: Reservatório; j: jusante; m: montante; RD: Rio Descoberto; RR: Rio Rodeador; RP: Rio das Pedras; CCb: Córrego Caboquinha; CCp: Córrego Chapadinha; CO: Córrego Olaria; Cco: Capão da Onça.

A similaridade entre os diferentes ambientes aquáticos pode estar relacionada com as características de cada local e as quantidades de HgT nos sedimentos. Os objetos, em cada conglomerado, são semelhantes entre si, mas diferentes de objetos em outros conglomerados. Dessa forma, os objetos centrais para classe 1 é o P17 ($\text{HgT} = 0,032 \mu\text{g g}^{-1}$), para classe 2 é o P18 ($\text{HgT} = 0,136 \mu\text{g g}^{-1}$), para classe 3 e L4 ($\text{HgT}=0,076 \mu\text{g g}^{-1}$) e para classe 4 L10 ($\text{HgT}=0,176 \mu\text{g g}^{-1}$).

Com base na Figura 18 e na Tabela 16, identificou-se que o agrupamento formado pela quantidade de HgT corresponde ao tipo de ambiente aquático, lântico ou lótico. O grupo 1 (C1) é formado basicamente pela concentração de HgT no ambiente lótico, exceto pela presença do ponto L3. Verifica-se que esse grupo é composto por dois subgrupos, sendo que L3, P10 e P22 correspondem aos locais sem correlação aparente quanto a via terrestre ou ao corpo hídrico receptor da drenagem.

Nota-se que a classe 3 contém todas as coletas realizadas no ambiente lântico, a homogeneidade dentro do grupo expressa a condição de distribuição de HgT dentro do reservatório. As classes 2 e 4 correspondem aos pontos L10 e P18, referentes aos locais com maiores quantidades de HgT. Dessa forma, a análise de agrupamento dos 32 locais coletados, com base no valor da quantidade de HgT, revelou quatro classes distintas (Tabela 16). A similaridade entre os locais está claramente relacionada com o tipo de ambiente aquático, no entanto a dificuldade de correlacionar os subgrupos, particularmente referente ao ambiente lótico (C1) evidencia a complexidade em determinar as fontes de HgT, possivelmente devido a diversidade de atividades antropogênicas que ocorrem na APARD.

5.2.3. Análise de Componentes Principais

A Tabela 17 apresenta os resultados dos autovalores, das porcentagens da variância e da variância cumulativa quanto às concentrações de metais tóxicos e material volátil no sedimento na área de estudo para as três primeiras componentes principais dos dados e um gráfico das cargas de ACP é apresentado na Figura 19. A ACP resumiu todos os dados em três componentes principais, representando 82,17% da variância total. A primeira componente (CP1) obteve 50,30 % da variância, a segunda componente (CP2) 23,29% e a terceira componente (CP3) 8,56%. Como a

CP3 explica menos de 15% da variação os dados, estes podem ser resumidos em até duas componentes principais, CP1 e CP2 (García-ordiales et al. 2016).

Tabela 17 – Autovalores, porcentagem da variância e porcentagem cumulativa da variância para as três primeiras componentes principais dos dados.

Componentes principais	Autovalor	% Variância	% Cumulativa
CP1	5,03	50,31	50,31
CP2	7,36	23,29	73,60
CP3	8,22	8,56	82,17

Nota: CP = componente principal.

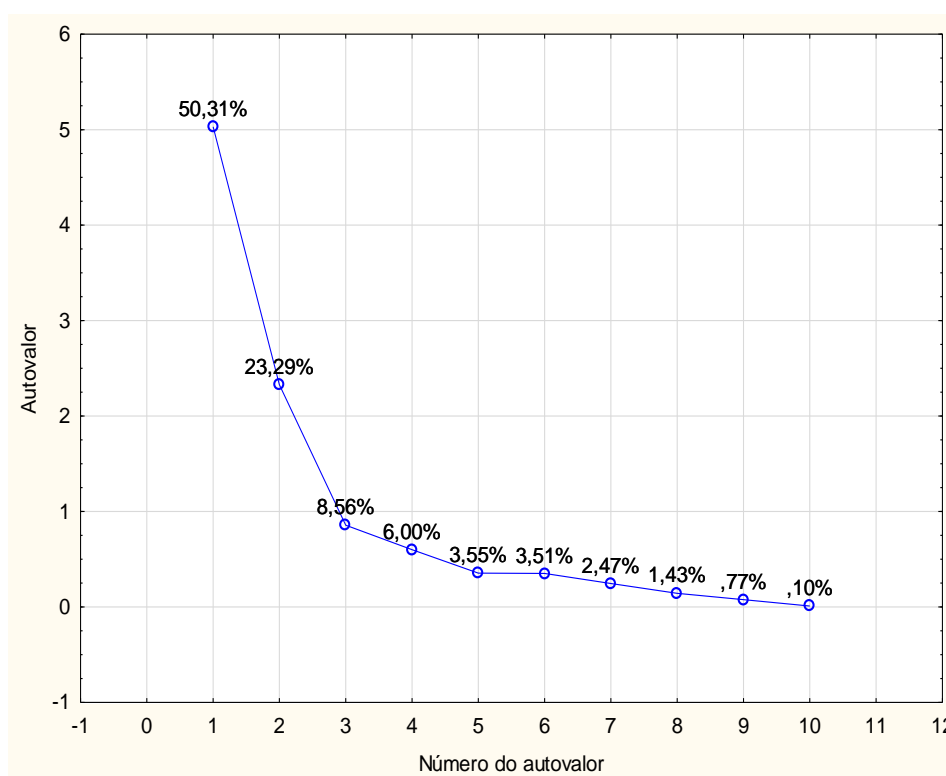


Figura 19 - Gráfico de autovalores.

A Tabela 18 apresenta os resultados das cargas das componentes principais indicando as porcentagens de explicação da variabilidade de metais tóxicos e material volátil nos sedimentos da área de estudo. A CP1 apresenta pesos elevados (> 0,7) para Cd, Cr, Mn, Ni, Ca, Fe e Ti e CP2 para Hg, Cu e Pb.

A análise de dados (ACP) foi aplicada para identificar a contribuição de cada afluente na entrada de metais no reservatório. De uma maneira geral as variáveis

mais fortemente associadas ao eixo 1 dos CPs podem ser de origem natural, tais como Mn, Fe, Ca e Ti, no entanto ainda nessa componente os metais Cd, Cr e Ni podem estar relacionados ao tráfego veicular, como sugerido pela observação do sobreposição dos quadrantes (II) das projeções espaciais dos vetores das variáveis e dos locais de coleta (Figuras 20 e 21) devido ao agrupamento dos pontos P4, P6, P15 e P22, todos a jusante das rodovias.

Tabela 18 - Cargas das componentes principais indicando as percentagens de explicação da variabilidade.

Variáveis	CP1	CP2	CP3
Hg (m.L ⁻¹)	-0,0060	-0,8890	0,0181
Cd (m.L ⁻¹)	-0,9368	0,1449	0,0370
Cr (m.L ⁻¹)	-0,8939	-0,0480	0,0079
Cu (m.L ⁻¹)	-0,3076	-0,8663	0,0428
Mn (m.L ⁻¹)	-0,7661	-0,0165	0,4292
Ni (m.L ⁻¹)	-0,7804	-0,1640	-0,3984
Pb (m.L ⁻¹)	0,1528	-0,8404	0,0196
Ca %	-0,8005	0,0231	0,4180
Fe %	-0,9294	0,1764	0,0200
Ti %	-0,7319	0,0117	-0,5781
*Co (m.L ⁻¹)	-0,5614	0,0676	-0,2186
*P (m.L ⁻¹)	-0,1903	-0,1534	0,1828
*Sr (m.L ⁻¹)	-0,5417	0,0133	0,4813
*V (m.L ⁻¹)	-0,4102	-0,0646	0,0107
*Zn (m.L ⁻¹)	-0,3882	-0,3371	0,0476
*Zr (m.L ⁻¹)	-0,3124	0,2547	-0,3109
*Al %	-0,2032	0,3679	-0,0778
*Mg %	-0,6233	0,0791	0,0274
*Si %	0,3829	-0,1844	-0,0016
*MV %	0,1775	-0,3193	-0,0376

Nota: Valores acima de 0,60 destacado em vermelho; *Variáveis suplementares.

A CP1 ainda apresentou pesos negativos com valores mais altos de Mn, Ca, Fe e Ti, podendo representar minerais compostos por oxi-hidróxidos de Fe-Mn por exemplo, devido à geologia local, uma vez que a média de pH da APARD está dentro da faixa de precipitação de Fe e Mn. Assim, os elementos do grupo vermelho na projeção das variáveis (Figura 20) podem estar associados com óxido/hidróxido de Fe e Mn.

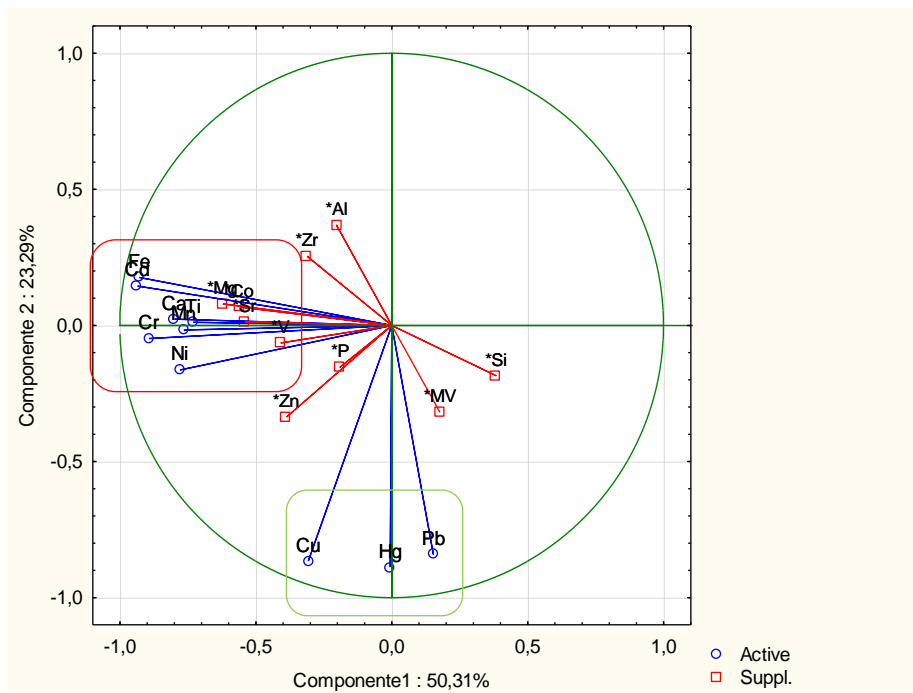


Figura 20. Projeção das variáveis no plano (PC1 X PC2).

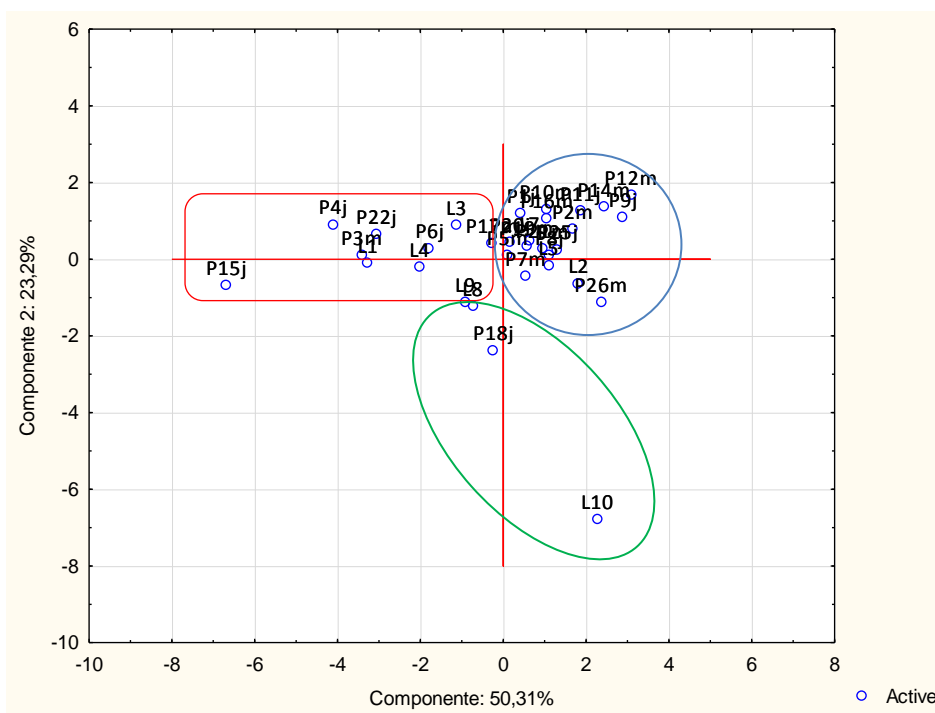


Figura 21 - Projeção espacial da ordenação dos vetores dos pontos de coleta nas duas componentes principais.

Nesse contexto, as variáveis associadas ao eixo 2 são totalmente de origem antrópica. Ressalta-se que para Hg, não são verificadas na região fontes naturais, sendo sua origem totalmente atribuída às atividades antropogênicas. Destaca-se os

pontos L10, P18, L9 e L8 como os principais locais que contribuem para contaminação da região por Hg. Sugere-se também que Cu e Pb tenham as mesmas fontes para a APARD.

Os coeficientes de correlação de Pearson (R) foram calculados para essas variáveis, sendo Al e MV as variáveis independentes, considerando os diferentes ambientes aquáticos (Figuras 22 a 29). Assumiu-se como correlações significativas aquelas cujos valores dos coeficientes forem $\geq 0,5000$ e $p < 0,05$. A escolha do alumínio foi devido sua capacidade de não sofrer alterações nas suas concentrações naturais mesmo com ação antrópica, e dos materiais voláteis devido à excelente capacidade complexante para poluentes metálicos, e por desempenhar o papel assentamento de tóxicos (Niu et al. 2015).

Essa análise associada a ACP colabora na interpretação da existência de correlação entre a composição do sedimento com uso e ocupação do solo e a geologia local, e na avaliação da distribuição dos metais tóxicos considerando os diferentes ambientes: lótico (afluentes) e lêntico (reservatório). Foi encontrada uma correlação positiva entre: Pb e MV na APARD, $R = 0,56$ (Figura 22); Pb e MV no reservatório, $R = 0,82$ (Figura 23); Hg e MV no reservatório, $R = 0,70$ (Figura 24); Cd e Al no reservatório, $R = 0,82$ (Figura 25); Cr e Al no reservatório, $R = 0,76$ (Figura 26); Fe e Al no reservatório, $R = 0,82$ (Figura 27); Ti e Al no reservatório, $R = 0,87$ (Figura 28) e entre Pb e MV no ambiente lótico, $R = 0,66$ (Figura 29).

Os elementos Pb e Hg estão correlacionados com MV no reservatório, essa correlação pode ser interpretada como um indício de que o mercúrio e o chumbo estejam ligados ou adsorvidos em moléculas ou partículas de matéria orgânica nos sedimentos nesse local, uma vez que a matéria orgânica possui excelente capacidade complexante a poluentes metálicos e desempenha o papel de assentamento de metais tóxicos (Niu et al. 2015).

Enquanto isso, essa mesma correlação não foi encontrada nos pontos de coleta dos afluentes para Hg, o que pode significar que esse elemento, nesses rios, não esteja majoritariamente ligado à matéria orgânica, mas sim à fração mineralógica, comportamento oposto para Pb, que apresentou correlação moderada no ambiente lótico, $R = 0,66$.

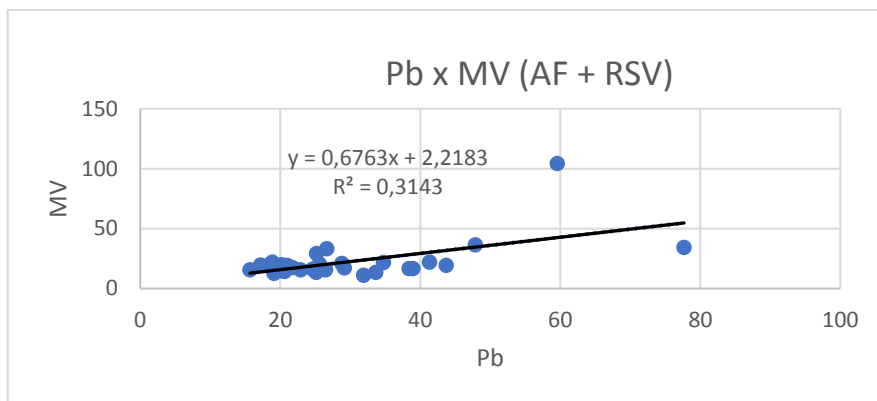


Figura 22 – Correlação de Pb com MV na APARD: $y = 0,6763x + 2,2183$; $R^2 = 0,3143$; $R = 0,560612$; $p = 0,000846$; $n = 32$.

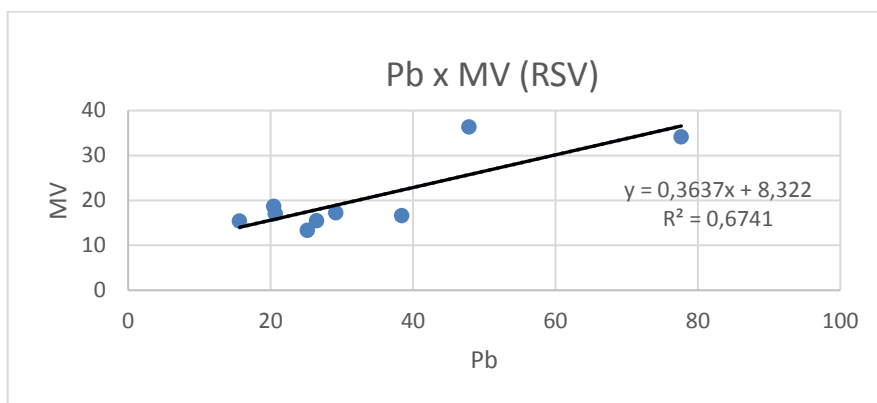


Figura 23 – Correlação de Pb com MV no reservatório: $y = 0,3637x + 8,322$; $R^2 = 0,6741$; $R = 0,821061$; $p = 0,006667$; $n = 9$.

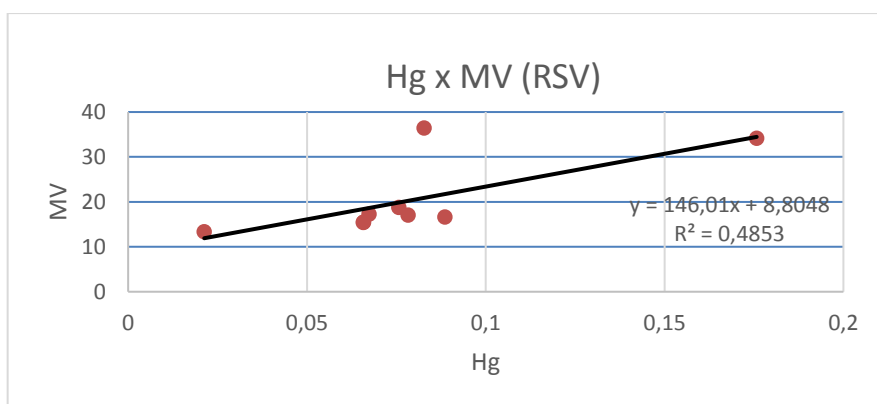


Figura 24 – Correlação de Hg com MV no reservatório: $y = 146,01x + 8,8048$; $R^2 = 0,4853$; $R = 0,696635$; $p = 0,037057$; $n = 9$.

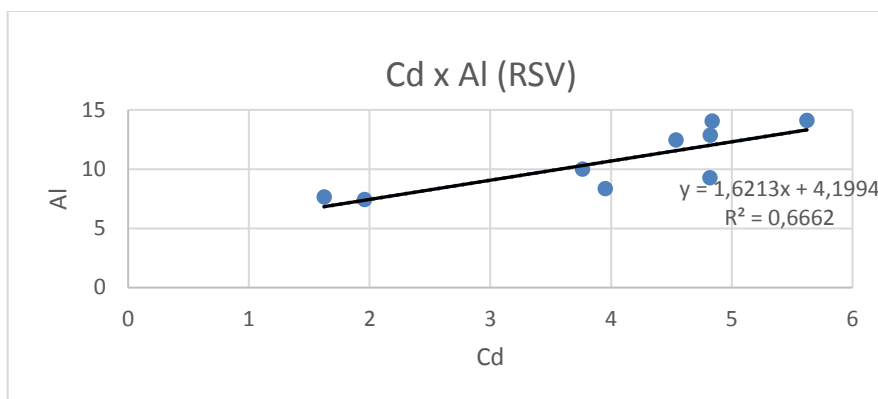


Figura 25 – Correlação de Cd com Al no reservatório: Resumo estatístico: $y = 1,6213x + 4,1994$; $R^2 = 0,6662$; $R = 0,816227$; $p = 0,007282$; $n = 9$.

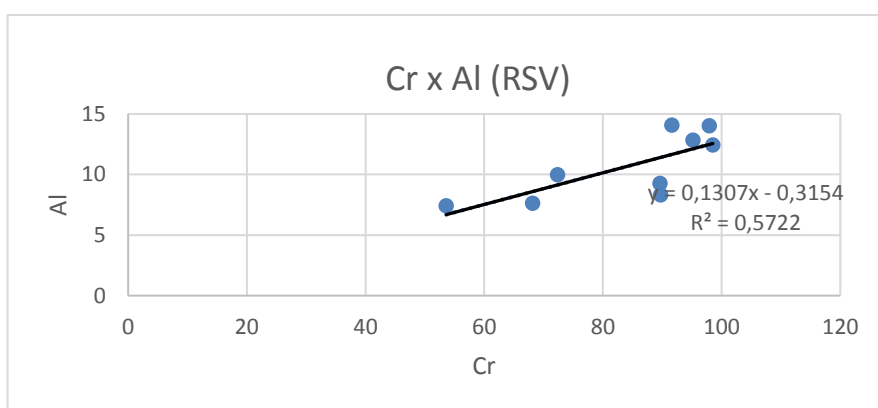


Figura 26 – Correlação de Cr com Al no reservatório: $y = y = 0,1307x - 0,3154$; $R^2 = 0,5722$; $R = 0,756471$; $p = 0,018319$; $n = 9$.

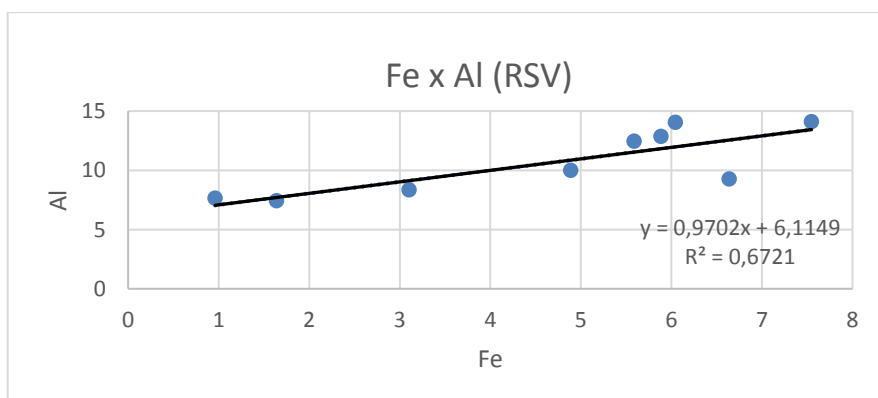


Figura 27 – Correlação de Fe com Al no reservatório: $y = 0,9702x + 6,1149$; $R^2 = 0,6721$; $R = 0,819788$; $p = 0,006825$; $n = 9$.

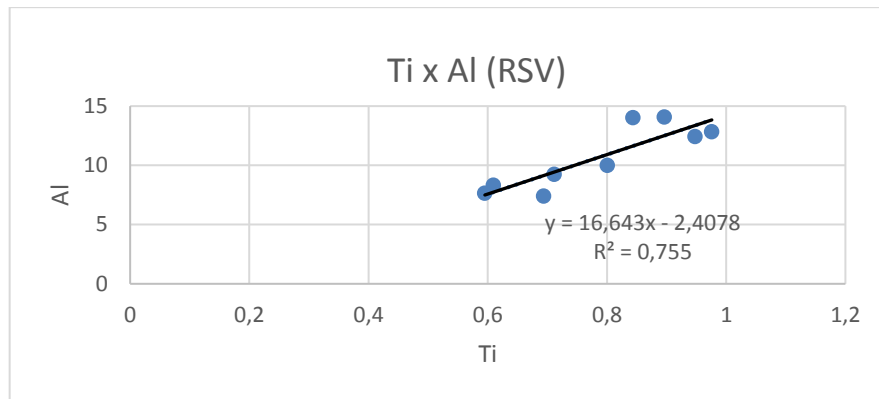


Figura 28 – Correlação de Ti com Al no reservatório: $y = 16,643x - 2,4078$; $R^2 = 0,755$; $R = 0,868908$; $p = 0,002357$; $n = 9$.

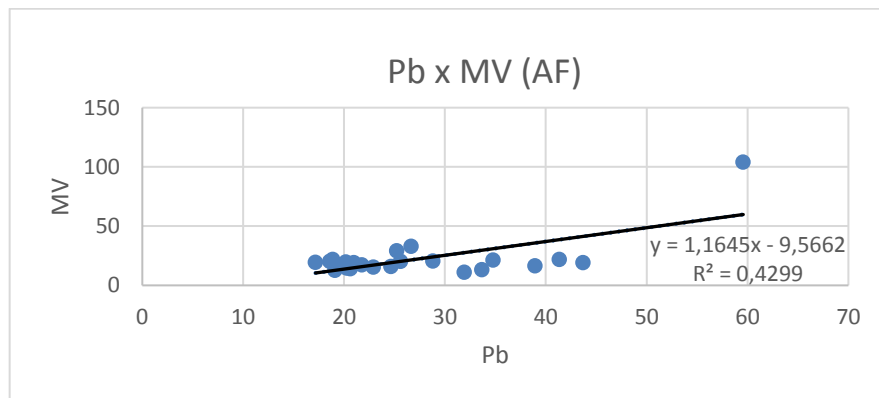


Figura 29– Correlação de Pb com MV no AF: $y = 1,1645x - 9,5662$; $R^2 = 0,4299$; $R = 0,655629$; $p = 0,000683$; $n = 9$.

A concentração dos elementos Cd, Cr, Fe e Ti no reservatório correlacionados com Al apresentam tendência a concentração natural nesse ambiente. Para a verificação do impacto causado pela presença desses metais potencialmente poluentes, foram considerados dois critérios interpretativos para avaliar a qualidade dos sedimentos com relação aos poluentes químicos: as diretrizes de qualidade de sedimentos (SQGs) e fator de enriquecimento (FE).

5.2.4. Avaliação de risco considerando as quantidades de metais tóxicos nos sedimentos e os valores de background

Na Tabela 19 é apresentada a estatística descritiva das concentrações de HgT e Al dos sedimentos da área de estudo, os valores de referências das diretrizes de qualidade de sedimentos (SQGs), os valores de background de outras regiões e da APARD. As diferentes características geológicas associadas às atividades antropogênicas na APARD dificultam estabelecimento de uma área de controle que possa fornecer valores de background para o cálculo do FE. Com isso, os valores de background (BG) para este trabalho, foram definidos como a média de quatro pontos de coleta (P9, P17, P25 e L7), localizados nas áreas com baixa atividade antrópica (Santos et al. 2012).

Os valores de referência foram comparados com outros estabelecidos para os EUA (Grosbois et al. 2001) e para Lago Paranoá (Moreira; Boaventura 2003). Os valores (BG) definidos para este trabalho estão de acordo com aqueles usados em estudos de diferentes regiões do mundo. De um modo geral, as concentrações dos metais potencialmente tóxicos flutuam em uma ampla gama, tanto pela diferença entre as concentrações máximas e mínimas, quanto pela comparação com os valores de background, o que mostra diferença das concentrações desses metais em termos de diferentes áreas no sedimento na APA do Descoberto.

As diretrizes de qualidade de sedimentos (SQGs) foram utilizadas para avaliar os potenciais riscos ecotoxicológicos associados à contaminação por Cd, Cr, Ni, Pb, Zn, Hg e Cu. Em termos de toxicidade, os valores de ERL representam a concentração abaixo da qual os efeitos adversos seriam raramente observados; valores entre ERL-ERM significam que ocasionalmente ocorreriam efeitos adversos; e os valores de ERM representam a concentração acima da qual os efeitos adversos ocorreriam frequentemente (Long et al. 1995).

Tabela 19. Comparação entre as concentrações dos elementos - traço ($\mu\text{g g}^{-1}$) e maiores (%) nos sedimentos APARD com os valores de referências de sedimentos (ERL e ERM) e valores de background (BG) com outros estudos.

Variáveis	Média	Min	Max	ERL	ERM	LP (BG)	USA (BG)	Crosta Terrestre	APARD (BG)
Cd	4,03	1,62	8,19	5,00	9,00	-	-	-	3,27
Co	11,45	5,61	19,47	-	-	-	17,00	24,00	11,28
Cr	85,67	53,31	142,18	80,00	145,00	81,00	51,00	126,00	78,60
Mn	103,93	28,80	419,29	-	-	-	600,00	-	52,02
Ni	17,98	10,46	28,25	30,00	50,00	16,81	25,00	56,00	14,84
P	439,08	253,64	757,47	-	-	1228,00	-	-	349,44
Pb	29,29	15,66	77,67	35,00	110,00	-	23,00	14,80	24,06
V	134,95	66,82	344,60	-	-	113,10	-	98,00	126,07
Zn	131,37	77,15	232,49	120,00	270,00	48,70	88,00	65,00	117,25
Zr	209,53	100,37	285,54	-	-	-	-	203,00	204,69
Al	12,17	7,42	16,68	-	-	-	5,50	-	11,41
Fe	4,91	0,96	11,61	-	-	-	2,80	-	3,41
Mg	0,26	0,09	0,74	-	-	-	-	-	0,18
Si	19,75	11,65	25,09	-	-	-	-	-	21,14
Ti	0,78	0,56	1,11	-	-	-	0,40	-	0,73
Hg	0,05	0,01	0,18	0,15	1,30	-	0,05	-	0,04
Cu	28,45	16,94	70,92	70,00	390,00	40,25	20,00	25,00	22,89
Sr	24,28	8,89	85,11	-	-	19,30	-	333,00	18,31
Ca	0,54	0,22	2,26	-	-	-	-	-	0,31

ERL: effects range low, ERM: effects range median (Macdonald et al. 2000); USA (Grosbois et al. 2001); LP: Lago Parnaó (Moreira; Boaventura 2003); Crosta terrestre (Wedepohl 1995).

Os resultados mostram que para Cd 18,75% das amostras estão dentro da faixa ERL e ERM ($5 < \text{Cd} < 9 \mu\text{g g}^{-1}$), e 81,25% estão abaixo do ERL ($\text{Cd} < 5 \mu\text{g g}^{-1}$). Pode-se observar que a maioria dos resultados avaliados quanto aos riscos ecotoxicológicos que apresentam valores entre ERL e ERM (P3, P4, P6, P15, P22 e L4) está localizada a jusante das vias terrestres, sendo que P15 ($8,20 \mu\text{g g}^{-1}$) e P22 ($7,29 \mu\text{g g}^{-1}$) apresentam os maiores valores e estão localizados próximo a BR 080 e BR 070 respectivamente.

Para Cr 56,25% das amostras estão dentro da faixa ERL e ERM ($80 < Cr < 145 \mu\text{g g}^{-1}$), e 43,75% estão abaixo do ERL ($Cr < 80 \mu\text{g g}^{-1}$). Os pontos P1, P3, P4, P6, P7, P10, P15, P17, P18, P20, P22, P25, L1, L3, L4, L5, L8 e L9 apresentarem valores acima do ERL. Observa-se que os pontos P4 ($120,73 \mu\text{g g}^{-1}$), P15 ($142,18 \mu\text{g g}^{-1}$) e P22 ($134,50 \mu\text{g g}^{-1}$) apresentam as concentrações mais elevadas na APARD, estão localizados a jusante das vias terrestres. Para Ni 100% das amostras estão dentro da faixa ERL e ERM ($30 < Ni < 50 \mu\text{g g}^{-1}$).

Para Pb 21,87% das amostras estão dentro da faixa ERL e ERM ($35 < Pb < 110 \mu\text{g g}^{-1}$), e 78,12% estão abaixo do ERL ($Pb < 35 \mu\text{g g}^{-1}$). Os pontos P7, P18, P26, L8, L9 e L10 apresentaram os valores acima de ERL, sendo que a maior concentração ocorre no ambiente lântico, ponto L10 ($77,70 \mu\text{g g}^{-1}$). Para Zn 59,37% das amostras estão dentro da faixa ERL e ERM ($120 < Zn < 270 \mu\text{g g}^{-1}$), e 40,62% estão abaixo do ERL ($Zn < 120 \mu\text{g g}^{-1}$). Este elemento foi o que apresentou maior porcentagem de amostras acima de ERL, sendo as maiores concentrações para os pontos P1 -P9, P11, P15, P17, P18, P20, P22, L5, L8 – L10, dos quais destaca-se os pontos P15 ($216,43 \mu\text{g g}^{-1}$), P17 ($203,41 \mu\text{g g}^{-1}$) e P18 ($232,49 \mu\text{g g}^{-1}$)

Os resultados mostram que para Hg 3,12% das amostras estão dentro da faixa ERL e ERM ($0,15 \mu\text{g g}^{-1} < Hg < 1,3 \mu\text{g g}^{-1}$), e 96,87% estão abaixo do ERL ($Hg < 0,15 \mu\text{g g}^{-1}$). Pode-se observar que a maioria dos resultados avaliados quanto aos riscos ecotoxicológicos apresenta valores inferior a ERL. Cu apresentou comportamento semelhante a Hg, para Cu 3,12% das amostras estão dentro da faixa ERL e ERM ($70 < Cu < 390 \mu\text{g g}^{-1}$), e 96,87% estão abaixo do ERL ($Cu < 70 \mu\text{g g}^{-1}$).

Assim, de acordo com os ambientes aquáticos estudados, a amostra L10 localizada dentro do reservatório, apresenta risco intermediário relativos a Hg ($0,18 \mu\text{g g}^{-1}$) e Cu ($70,92 \mu\text{g g}^{-1}$) pois, esses valores excedem o limite ERL. Analisando -se os resultados para cada ambiente aquático, pode se observar que nenhum dos metais avaliados quanto aos riscos ecotoxicológicos apresentaram valores superiores ao ERM. No entanto, para o ponto L10 localizado dentro do reservatório, que recebe toda a drenagem do Rio Descoberto, e para os pontos P15 e P22 localizados nos afluentes próximo a BR 080 e BR 070 respectivamente, nota-se incremento significativo dos teores dos elementos Hg, Pb, Cu para o ambiente lântico e Cd, Cr e Zn para o ambiente lótico. Destaca-se que P15 sofre intensa influência de áreas agrícolas,

enquanto P22 recebe escoamentos superficiais com cargas provenientes de tráfego veicular intenso.

Em relação ao Fator de Enriquecimento aplicado para identificar a contribuição antropogênica (Sutherland, 2000), seus valores indicam que a maior parte das amostras analisadas neste trabalho apresentam grau mínimo de contaminação ou não apresentam contaminação ($FE < 2$). No entanto há amostras moderadamente poluídas com $2 < FE < 5$ para Hg (P18, L2, L5, L9); Cd (P22); Co (P21); Cr (P22); Mn (P3 - P5, P15, P17, P20, P21, L2, L4, L10); Ni (L2); P (P17, P18, P20, P26); Pb (P26, L10); Sr (P15, P18, P20, P22, L1); Ca (P3, P4, P10, P15, P17, P22, L1); Fe (P3, P15, P22, L3); Mg (P2, P3, P21, L1, L2) e significativamente poluídas com $5 < FE < 20$ para Hg (L10); Mn (P22, L1, L3) e Ca (P15).

Os valores de FE calculados para os metais que ficaram abaixo < 2 sugerem que os traços desses elementos nos sedimentos podem ser devidos à composição geológica do material ou à influência de processos climáticos naturais. Os pontos que apresentaram $FE > 2$ indicam a evidência de que uma importante proporção do metal provém de fontes antropogênicas, sugerindo contaminação ambiental por esses metais e indicando os locais da APARD com maior grau de contaminação. Como é o caso do ponto P18, que está localizado a jusante da DF 450, que é uma via de tráfego próximo a cidade de Taguatinga-DF, a segunda maior região administrativa de Brasília em termos de população, e que está moderadamente poluído por Hg, P e Sr. Para os pontos L10, P22, L1, L3 e P15 com $FE > 5$ os valores indicam poluição significativas por Hg, Mn e Ca.

A presença de Hg no Lago do Descoberto pode estar relacionada aos esgotos provenientes dos núcleos urbanos, mas também das vias de tráfego e da agricultura. A presença de Mn pode estar relacionada ao uso de fertilizantes e ao tráfego veicular, e o Ca, pode estar relacionado à agricultura, pois é muito utilizado para calagem do solo.

5.2.5. Análise mineralógica por Difração de Raios - X

A Tabela 20 mostra os constituintes minerais das amostras de sedimento da APARD para as amostras coletas no reservatório ($n = 9$) e nos afluentes a jusante das rodovias ($n = 12$). Não foram realizadas determinações quantitativas dos minerais

encontrados na amostra total, mas a comparação das intensidades de picos dos minerais com base em padrões construídos no Laboratório de Raios-X da Universidade de Brasília. Nota-se que em todas as amostras, o quartzo aparece como constituinte principal, seguido da caulinita, ilita e gibbsita, como constituintes menores, embora não ocorra em todas as amostras, aparecem rutilo, goetita, anatásio, saponita, calcita, dolomita e hematita.

Tabela 20 - Constituintes minerais nas amostras de sedimento.

Mineral	QZ	KLN	ILT	GBS	RT	GTH	ANT	SPN	CAL	DLM	HEM	
Reservatório	L1	M+	M	M	m	m	m	-	m	m	-	
	L2	M+	M	M	m	m	-	m	m	-	-	
	L3	M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
	L4	M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
	L5	M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
	L7	M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
	L8	M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
	L9	M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
	L10	M+	M	M	m	m	-	m	m	-	-	
	Afluentes	P1	M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-
P3		M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
P5		M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
P7		M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
P9		M+	M	M	m	m	-	m	m	-	-	
P11		M+	M	M	m	m	m	m	-	-	-	
P14		M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
P15		M+	M	M	m	m	m	m	m	m	-	m
P17		M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
P19		M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
P21		M+	M	M	m	m	m	m	m	-	-	
P25		M+	M	-	m	m	-	m	m	-	-	

Legenda: (QZ) = quartzo, (KLN) = caulinita, (ILT) = ilita, (GBS) = gibbsita, (RT) = rutilo, (GTH) = goethita, (ANT) = anatásio, (SNP) = saponita, (CAL) = calcita, (DLM) = dolomita, (HEM) = hematita, (M+) = constituinte maior predominante, (M) = maior, (m) = menor, (-) = ausente.

Os minerais primários que formam os sedimentos dos sistemas aquáticos da APARD são quartzo, ilita e caulinita. A presença desses minerais em todos os locais de amostragem reflete o ambiente de alta intemperismo típico do planalto central brasileiro. O quartzo é um mineral resistente à lixiviação e a ilita e a caulinita são originários de alterações primárias em minerais das rochas do Grupo Paranoá. Gibbsita, goethita e hematita são minerais residuais de solos intensamente intemperizados.

Estudos das composições mineralógicas e geoquímicas dos sedimentos de superfície permitem entender melhor a fonte e o destino dos materiais terrestres na

bacia, bem como os fatores que controlam a distribuição e a geoquímica dos sedimentos (Chen et al. 2015). As interfaces entre superfícies minerais e soluções aquosas são os locais onde acontecem a maioria das reações químicas que controlam a composição do ambiente natural, nesse contexto os argilominerais desempenham um papel importante na mobilidade dos elementos no ambiente superficial devido sua capacidade sortiva (Brown; Calas 2011).

A predominância de quartzo, caulinita, gibbsita e illita deve-se à formação geológica da região, indicando que a mineralogia dos sedimentos está em acordo com a geologia da região estudada. A análise de DRX dos sedimentos (Anexo 6) de superfície sugere uniformidade espacial dos sedimentos da superfície do lago (Figura 30), e sugere que a origem dos metais potencialmente tóxicos Cd, Cr, Ni, Pb, Zn, Hg e Cu da área de estudo está associada às atividades antropogênicas rurais e urbanas. Metais nos sedimentos tornam-se biodisponíveis e tóxicos de acordo com a concentração e especiação do elemento, além da influência do pH, potencial redox e disponibilidade de ligantes. Elementos com capacidade de biomagnificação, como mercúrio, podem ser prejudiciais aos organismos aquáticos (Santos et al. 2012).

A presença de mercúrio em áreas sem influência antropogênica direta, pode estar associada aos processos de erosão e lixiviação das partículas que contém mercúrio associado aos óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goetita), favorecidos pelos desmatamentos. Esses materiais têm sido apontados como fontes naturais de mercúrio para os ecossistemas aquáticos (Fernando et al. 2004).

O reservatório do Descoberto se estende sobre superfícies de crostas lateríticas, em condições de clima tropical, e vegetação de savana. No geral, predominam sedimentos tipicamente argilosos e ricos em detritos vegetais. Concreções carbonáticas (contendo goethita, gibbsita, quartzo e caulinita) ocorrem com frequência e podem constituir o substrato no ambiente lântico. Os substratos mais importantes na retenção de metais devem possuir elevada capacidade de troca catiônica, a caulinita ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$) que é um argilomineral encontrado com frequência nos solos tropicais, e compõe as amostras de sedimento do reservatório do Descoberto, possui conhecidamente menor capacidade de adsorção (Cruz et al. 2013), o que pode permitir a dissolução de íons de metais na coluna d'água.

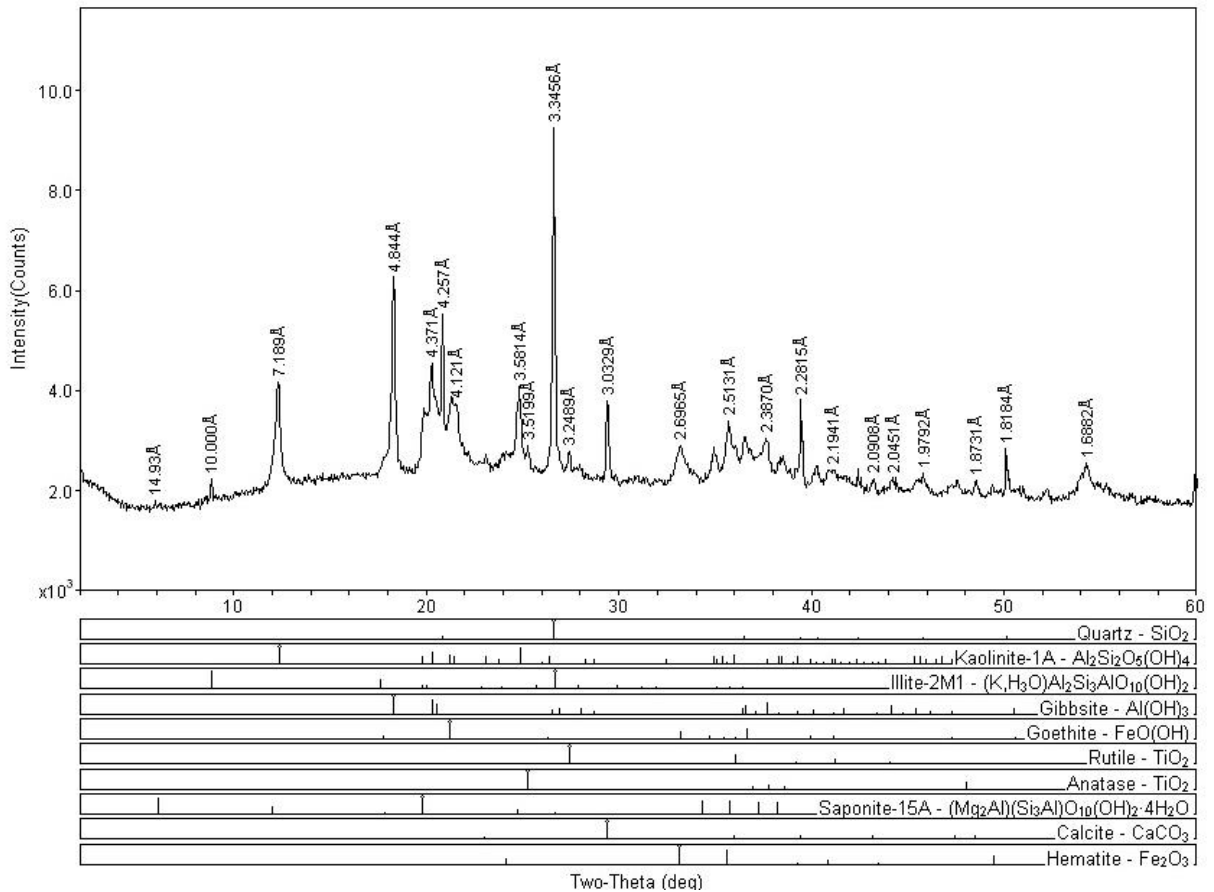


Figura 30 - Difratoograma de raios - X da amostra de sedimento (P15).

Com isso, os aluminossilicatos naturais da região podem atuar como um suporte para elementos potencialmente tóxicos (Roulet et al. 2000), contribuindo para sua acumulação no ambiente lêntico da APARD, o que demonstra que a atividade agrícola e o desmatamento são fatores que também contribuem para este acúmulo nos sedimentos do Lago do Descoberto, especialmente do Hg.

5.2.6. Composição química

Na Tabela 21 é apresentado os resultados da análise química quantitativa para os sedimentos coletados dentro do reservatório e nos afluentes ($n = 32$). Os elevados percentuais de SiO_2 , variando de 28,69% (P4) a 53,68% (L7) sugerem fração areia dominante, rica em quartzo. Os percentuais de Al_2O_3 se estendem de 14,01% (L2) a 31,51% (P12).

Tabela 21 - Percentuais (%) dos componentes químicos maiores e menores em termos de seus óxidos nas amostras estudadas.

ID	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	TiO₂	P.F.	Total
P1	49,70	21,07	6,23	0,52	0,35	1,46	17,23	96,55
P2	45,78	23,49	5,00	0,42	0,51	1,19	14,09	90,49
P3	37,54	25,97	12,39	1,16	1,23	1,69	20,27	100,25
P4	28,69	30,57	13,92	2,01	0,49	1,85	19,50	97,05
P5	40,11	27,03	7,40	0,39	0,50	1,26	13,37	90,05
P6	24,91	28,10	10,32	0,43	0,38	1,76	33,15	99,07
P7	40,04	27,52	5,67	0,34	0,34	1,37	19,30	94,59
P8	44,56	27,29	5,39	0,38	0,36	1,42	16,62	96,02
P9	34,88	28,40	3,13	0,39	0,20	1,00	19,82	87,80
P10	33,74	24,51	4,52	1,12	0,33	1,31	21,87	87,41
P11	40,87	29,52	5,67	0,35	0,37	1,06	17,44	95,27
P12	37,79	31,51	4,10	0,31	0,28	0,93	14,69	89,62
P14	43,70	29,93	5,10	0,34	0,32	1,04	19,39	99,82
P15	31,01	28,53	16,59	3,16	0,54	1,73	20,75	102,32
P16	47,30	17,01	6,94	0,69	0,24	1,19	15,54	88,91
P17	41,32	27,79	7,46	1,11	0,42	1,26	20,32	99,69
P18	44,58	19,18	7,07	0,74	0,41	1,32	21,97	95,27
P19	53,53	18,43	3,79	0,44	0,40	1,53	12,68	90,80
P20	51,48	17,61	7,23	0,68	0,43	1,27	16,17	94,87
P21	40,38	18,02	5,94	0,71	0,56	0,98	29,17	95,76
P22	48,06	15,69	14,81	1,37	0,45	1,08	11,10	92,56
P25	42,61	17,87	3,16	0,38	0,20	1,27	21,58	87,07
P26	37,22	19,09	2,25	0,40	0,18	1,08	47,80	108,01
L1	39,08	26,53	8,64	2,67	0,96	1,41	15,47	94,77
L2	51,89	14,01	2,34	0,40	0,45	1,16	17,07	87,33
L3	43,53	17,50	9,49	0,54	0,36	1,19	13,36	85,97
L4	39,84	26,62	10,79	0,43	0,58	1,50	18,74	98,50
L5	46,69	15,74	4,44	0,40	0,30	1,02	17,26	85,86
L7	53,68	18,89	6,99	0,45	0,47	1,34	15,42	97,24
L8	45,47	24,27	8,42	0,69	0,51	1,63	36,42	117,41
L9	42,21	23,51	7,99	0,39	0,62	1,58	16,65	92,95
L10	49,60	14,45	1,37	0,39	0,15	0,99	34,20	101,15

Nota: P.F = Perda ao fogo.

O conteúdo de Fe₂O₃ varia de 1,37% (L10) a 16,59% (P15), como os difratogramas registram minerais específicos de Fe (hematita e goethita) como constituintes menores nos sedimentos de toda APARD, sugere-se que este elemento também pode estar incorporado à estrutura cristalina de outros minerais ou aderido ao sedimento como oxi-hidróxido de Fe amorfo (Lima et al. 2005).

Os conteúdos de TiO_2 se estendem de 0,93% a 1,85%, e sua ocorrência corresponde aos minerais rutilo e anatásio detectados pela difratometria de raios – X. Baixos percentuais foram detectados para MgO de 0,15% (L10) a 1,23 % (P3) e para CaO de 0,31% (P12) a 3,16% (P15), que podem corresponder aos minerais calcita e dolomita (Figura 31), os quais podem ser resultantes da cimentação por carbonatos (Eloi et al. 2013).

No entanto, quando considerada a geologia da unidade hidrográfica em estudo, que é basicamente constituída de argila-minerais e oxido-hidróxido de ferro provenientes dos metarritmito arenoso, ardósia e quartzito médio, os quais são pobres nestes elementos, podemos associar a alta correlação destes elementos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) às atividades antrópicas como agricultura e urbanização.

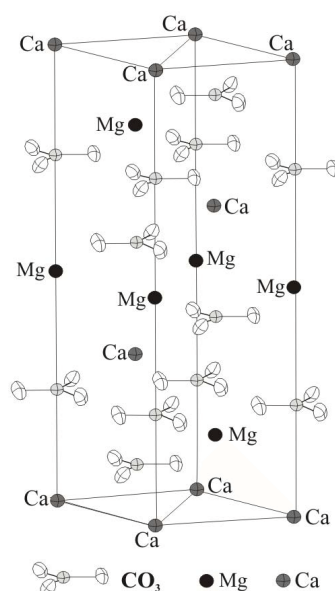


Figura 31 – Estrutura cristalina da dolomita (Klein and Mizusaki 2007).

De maneira geral, as concentrações dos principais óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2) e PF obtidas em porcentagem foram semelhantes em todos os pontos (Tabela 21). Esta breve abordagem sobre a composição química dos sedimentos coletados na APARD ratifica os minerais constituintes com base nos difratogramas analisados.

5.2.7. Resultado de HPAs

A concentração dos 16 HPAs prioritários nos sedimentos de superfície de toda a APARD ficaram a abaixo do limite de quantificação ($< 1 \mu\text{g Kg}^{-1}$) do método analítico. Na Tabela 22 são apresentados os resultados obtidos nesse trabalho comparados a outros realizadas em diversas regiões.

Tabela 22 – Comparação da quantidade ($\mu\text{g Kg}^{-1}$) de HPAs em sedimentos da APARD com outros trabalhos em diversas regiões do mundo.

HPAs	RX S1	RX S2	RX S3	RSM	LP	APARD	CN 454
Nap	28	147	19	9,16	48,52	< LQ	34,6
Acy	7	9	2	1,74	39,15	< LQ	5,87
Ace	2	36	3	3,31	Nq	< LQ	6,71
FI	12	83	8	5,62	9,36	< LQ	21,2
Phe	74	576	28	26,85	14,98	< LQ	41,9
An	16	78	6	1,69	5,75	< LQ	46,9
Flu	126	525	81	36,10	14,10	< LQ	111
Pyr	102	454	108	33,03	9,73	< LQ	53
BaA	92	318	62	0,38	5,86	< LQ	31,7
Chr	125	457	122	31,56	10,94	< LQ	51,1
BbF	153	585	156	41,77	< LQ	< LQ	---
BkF	53	234	38	10,34	9,28	< LQ	---
BaP	600	113	358	7,21	4,11	< LQ	31,9
Inp	1	76	7	9,52	< LQ	< LQ	---
DBA	1	222	2	7,21	< LQ	< LQ	6,22
BgP	30	245	30	14,92	< LQ	< LQ	---
Total	934	4402	767	233,20	172,08	< LQ	1000*

RX: Rio Xincheng – S1: Montante de Xincheng, S2: Dentro da cidade de Xincheng, S3: Jusante de Xincheng (ZHAO et al. 2009); RSM: Rio Someşu Mic River (Barhouni et al. 2019); LP: Lago Paranoá (Lima et al. 2009); RCN 454: Resolução CONAMA nº 454, de 01 de novembro de 2012, para material a ser dragado para água doce. Naftaleno (Nap); Acenaftileno (Acy); acenafteno (Ace); Fluoreno (FI); fenantreno (Phe); antraceno (An); fluoranteno (Flu); pireno (Pyr); benzo [a] antraceno (BaA); criseno (Chr); benzo [b] fluoranteno (BbF); benzo [k] fluoranteno (BkF); benzo [a] pireno (BaP); indeno [1,2,3-cd] pireno (Inp); dibenzo [a, h] antraceno (DBA); benzo [ghi] perileno (BgP). *: O somatório dos HPAs inclui os compostos: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3 cd)pireno.

As concentrações de HPAs nos sedimentos das diferentes regiões do rio Xincheng variaram bastante, concentrações totais elevadas significativas de HPAs

foram encontradas para as amostras coletadas dentro da cidade (RX S2), isso se deve ao fato das maiores distâncias entre a rua e o corpo d'água receptor de drenagem urbana não ultrapassarem 150 metros. As partículas de poeira das ruas é a principal fonte de poluição do HPAs estima-se que 36% da entrada de HPA no meio aquático deve ao escoamento urbano e neste trabalho foi a maior fonte isolada.

O estudo no Rio Someșu Mic realizou amostragem dos sedimentos em locais considerando a morfologia do rio e a localização de diferentes atividades humanas, como: indústrias, atividades urbanas e agricultura. As concentrações mais altas de HPAs estão relacionadas a três locais caracterizados por áreas urbanas densamente povoadas e afetados pelas emissões de tráfego, consumo de combustível e descarga de esgoto doméstico.

Os resultados para o Lago Paranoá, um lago artificial construído pelo represamento de águas do rio Paranoá em 1959, corresponde a área com baixas atividades industriais, mas que recebem aporte de esgotos domésticos e escoamento superficial da cidade de Brasília. Para a APARD, com relação aos HPAs, suas quantidades nas amostras de sedimentos estão abaixo do limite de quantificação, $1\mu\text{g Kg}^{-1}$, e abaixo das quantidades exigidas pela legislação, CONOMA número 454 de 01 de novembro de 2012 para água doce nível II, que pode ser utilizada para consumo humano após tratamento convencional.

6- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho apresenta informações iniciais sobre o processo de alteração de espécies químicas potencialmente tóxicas em uma área de interesse ecológico e econômico, mas também fornece abordagem estatística combinada a variáveis que pode ser usada para avaliar a qualidade dos sedimentos em ambientes semelhantes.

Este estudo possibilitou analisar a mobilidade do mercúrio na Área de Proteção Ambiental Bacia do Rio Descoberto, considerando as características físico-químicas do sistema aquático. Uma investigação realizada em 32 pontos de amostragem diferentes a montante e a jusante de rodovias e no reservatório da APA do Descoberto nos permitiu identificar uma forte influência da urbanização sobre alguns parâmetros de qualidade da água, e o acúmulo da concentração de Hg no sedimento do reservatório para abastecimento público.

Os parâmetros físico-químicos, como pH levemente ácido, sugerem que as águas nos locais estudados não extraem facilmente mercúrio nos sedimentos, o que o torna indisponível para a metilação, bioacumulação e biomagnificação. Destaca-se que os valores encontrados para os parâmetros NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , indicam alteração do corpo hídrico pelo lançamento de esgotos sanitários e fertilizantes. Os níveis de Al, Ca, Mg e Sr na água podem estar associados ao escoamento das águas superficiais da região agrícola da APARD.

Em sedimento, constatou-se aumento das quantidades de Cr, Cu, Ni, V, Zn, Al, Fe, Mg, Ti e MV em relação a estudos anteriores realizados na área de estudo, e que para Hg há diferença estatisticamente significantes para os diferentes sistemas aquáticos da APARD, lântico e lótico. Ressalta-se que, conforme as características geológicas da área de estudo, não há contribuições da geologia local para mercúrio. Este resultado indica que fontes difusas são a principal forma de poluição na área de estudo.

Diante disso, prevemos que o impacto humano por meio de atividades agrícolas e urbanização apresentam alguns desafios futuros para a qualidade dos corpos d'água na APA do Descoberto. Contudo, esses resultados representam informações valiosas para o estabelecimento de políticas e práticas adequadas relacionadas ao

gerenciamento de reservatórios para abastecimento público, mas também para verificar a eficácia da redução das emissões de mercúrio (Hg) antropogênico.

Além disso, para determinar a potencial mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos elementos examinados, são necessários estudos mais extensos, incluindo a análise de suas formas químicas de ocorrência, bem como a variabilidade temporal nas características dos sedimentos.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbasi, Sajjad, Behnam Keshavarzi, Farid Moore, Najmeh Shojaei, Armin Sorooshian, Naghmeh Soltani, and Delshab Hossein. 2019. "Geochemistry and Environmental Effects of Potentially Toxic Elements , Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Microplastics in Coastal Sediments of the Persian Gulf." *Environmental Earth Sciences* 78 (492): 1–15. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8420-z>.
- Amrane, C., and K. E. Bouhidel. 2019. "Analysis and Speciation of Heavy Metals in the Water, Sediments, and Drinking Water Plant Sludge of a Deep and Sulfate-Rich Algerian Reservoir." *Environmental Monitoring and Assessment* 191 (2). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7222-9>.
- Anastassiades, Michelangelo, Steven J Lehotay, Frank J Schenck, and U S Food. 2003. "Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and 'Dispersive Solid-Phase Extraction' for the Determination of Pesticide Residues in Produce." *Journal of AOAC International* 86 (2): 412–31. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>.
- Andrews, Stephanie, and Ross A Sutherland. 2004. "Cu , Pb and Zn Contamination in Nuuanu Watershed , Oahu , Hawaii." *Science of the Total Environment* 324 (October 2003): 173–82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.10.032>.
- APHA, AWWA, and WEF. 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19. Ed. Washington.*
- Barhoumi, Badreddine, Mihail Simion Beldean-galea, Abdulla M Al-rawabdeh, Carmen Roba, Ildiko Melinda, B Ramona, Massoud Kahlaoui, Marc Tedetti, and Mohamed Ridha. 2019. "Occurrence , Distribution and Ecological Risk of Trace Metals and Organic Pollutants in Surface Sediments from a Southeastern European River (Some ş u Mic River , Romania)." *Science of the Total Environment* 660: 660–76. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.428>.
- Bernardi, J.V.E., L.D. Dórea, J.G. Lacerda, P.M.B. Landim, J.P.O. Gomes, R. Almeida, A.G. Manzatto, and W.R. Bastos. 2009. "Aplicação Da Análise Das Componentes Principais Na Ordenação Dos Parâmetros Físico-Químicos No Alto Rio Madeira

- e Afluentes, Amazônia Ocidental.” *Geochimica Brasiliensis* 23 (1): 79–90.
- Bordalo, Adriana Oliveira, Candido Augusto Moura Veloso Moura, and Thomas Scheller. 2007. “Determinação da composição isotópica de estrôncio em águas naturais: exemplos de sua aplicação em águas subsuperficiais da zona costeira na região bragantina-pa.” *Química Nova* 30 (4): 821–27.
- Boteroa, Wander Gustavo, Shenia de Oliveira Souza, Oseas Silva Santos, Luciana Camargo de Oliveira, and Cristine Bastos Amarante. 2014. “Influência Das Substâncias Húmicas de Sedimentos Na Biodisponibilidade de Metais Para o Sistema Aquático.” *Química Nova* 37 (6): 943–49.
- Brown, Gordon E, and Georges Calas. 2011. “Environmental Mineralogy – Understanding Element Behavior in Ecosystems.” *Comptes Rendus - Geoscience* 343 (2–3): 90–112. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2010.12.005>.
- Carmo, Mariléia, Geraldo Boaventura, Universidade Federal, and Edivan Oliveira. 2005. “Geoquímica Das Águas Da Bacia Hidrográfica Do Rio Descoberto, Brasília/DF - Brasil.” *Química Nova* 28 (4): 565–74.
- Carmo, Mariléia Silva, Geraldo Resende Boaventura, and Rômulo Simões Angélica. 2003. “Estudo Geoquímico de Sedimentos de Corrente Da Bacia Hidrográfica Do Rio Descoberto (BHRD), Brasília/DF.” *Geochimica Brasiliensis* 17 (2): 106–20. <http://geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/viewFile/203/pdf>.
- Carrero, Jose Antonio, Iker Arrizabalaga, Julen Bustamante, Naiara Goienaga, Gorka Arana, and Juan Manuel Madariaga. 2013. “Diagnosing the Traffic Impact on Roadside Soils through a Multianalytical Data Analysis of the Concentration Profiles of Traffic-Related Elements.” *Science of the Total Environment* 458–460: 427–34. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.047>.
- Cecinato, Angelo, Ettore Guerriero, Catia Balducci, and Valeria Muto. 2014. “Use of the PAH Fingerprints for Identifying Pollution Sources.” *Urban Climate* 10: 630–43. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2014.04.004>.
- Chen, Liu-Mei, Zhangdong Jin, Dejun Wan, and Fei Zhang. 2015. “Spatial Uniformity

in the Mineralogical and Geochemical Compositions of Surface Sediments in Lake Qinghai and Their Controlling Factors.” *Limnology* 16: 113–25. <https://doi.org/10.1007/s10201-015-0448-5>.

Cruz, Maria Alexandra Santivanez, Leila Thaise Santana de Oliveira Santos, Lilian Graicy Lima Morais Lima, and Taise Bomfim de Jesus. 2013. “Caracterização Granulométrica e Mineralógica Dos Sedimentos Como Suporte Para Análise de Contaminação Ambiental Em Nascentes Do Rio Subaé, Feira de Santana (BA).” *Geochimica Brasiliensis* 27 (1): 49–62. <https://doi.org/10.5327/z0102-9800201300010005>.

Dirisu, Abdul-Rahman, John Ovie Olomukoro, and Tunde Ohiokhioya Thadeus Imoobe. 2018. “Limnochemical Characterization of Lotic and Lentic Ecosystems in Agbede Wetlands.” *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 18 (3): 585–95. <https://doi.org/10.4194/1303-2712-v18>.

Eloi, José Campos Guimarães, Marcel Auguste Dardenne, Flavio Henrique, Freitas Silva, and Marco Antônio Caçador Martins-ferreira. 2013. “Geologia Do Grupo Paranoá Na Porção Externa Da Faixa Brasília.” *Brazilian Journal of Geology* 43 (3): 461–76. <https://doi.org/10.5327/Z2317-48892013000300004>.

EPA. 2007. “Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).” *Method 8270D*.

Fernandes, Felipe, and Cristiano Poletto. 2018. “Geochemistry in Sediment Core for Zinc and Nickel Metals and Comparison between Indexes of Environmental References.” *Journal of Environmental Engineering* 145 (3): 04018146. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0001495](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001495).

Fernando, Artur, Silva Mascarenhas, Silva Brabo, Alexandre Pessoa, Kleber De Freitas Fayal, Iracina Maura De Jesus, and Elisabeth C De Oliveira Santos. 2004. “Avaliação Da Concentração de Mercúrio Em Sedimentos e Material Particulado No Rio Acre , Estado Do Acre , Brasil .” *Acta Amazonica* 34 (1): 61–68.

Ferreira, Filipa, and José S. Matos. 2012. “Qualidade de Águas Pluviais Na Zona Baixa de Alcântara, Em Lisboa.” *Recursos Hídricos* 33 (2): 59–72. <https://doi.org/10.5894/rh33n2-5>.

- Finkler, Nicolás Reinaldo, Denise Peresin, Jardel Cocconi, Taison Anderson Bortolin, Adivandro Rech, and Vania Elisabete Schneider. 2015. "Qualidade Da Água Superficial Por Meio de Análise Do Componente Principal." *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* 10 (September 2012): 782–92. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>.
- Frei, R, K M Frei, and S Jessen. 2020. "Shallow Retardation of the Strontium Isotope Signal of Agricultural Liming - Implications for Isoscapes Used in Provenance Studies." *Science of the Total Environment* 706: 135710. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135710>.
- García-ordiales, Efrén, José María Esbrí, Stefano Covelli, Miguel Angel López-berdonces, Pablo L Higuera, and Jorge Loredo. 2016. "Heavy Metal Contamination in Sediments of an Artificial Reservoir Impacted by Long-Term Mining Activity in the Almadén Mercury District (Spain)." *Environmental Science and Pollution Research* 23: 6024–6038. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4770-6>.
- Gomes, Vinicius M., Ademir dos Santos, Luiz F. Zara, Dayana D. Ramos, Juliane C. Forti, Diovany D. Ramos, and Felipe A. Santos. 2019. "Study on Mercury Methylation in the Amazonian Rivers in Flooded Areas for Hydroelectric Use." *Water Air Soil Pollut*, 211–30.
- Gonzalez-Raymat, Hansell, Guangliang Liu, Carolina Liriano, Yanbin Li, Yongguang Yin, Jianbo Shi, Guibin Jiang, and Yong Cai. 2017. "Elemental Mercury: Its Unique Properties Affect Its Behavior and Fate in the Environment *." *Environmental Pollution* 229: 69–86. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.101>.
- Greenfield, B. K., T. R. Hrabik, C. J. Harvey, and S. R. Carpenter. 2001. "Predicting Mercury Levels in Yellow Perch: Use of Water Chemistry, Trophic Ecology, and Spatial Traits." *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 58 (7): 1419–29. <https://doi.org/10.1139/f01-088>.
- Grosbois, Cecile A, Arthur J Horowitz, James J Smith, and Kent A Elrick. 2001. "The Effect of Mining and Related Activities on the Sediment – Trace Element

- Geochemistry of Lake Coeur d ' Alene , Idaho , USA . Part III . Downstream Effects: The Spokane River Basin.” *Hydrological Processes* 875 (September 2000): 855–75. <https://doi.org/10.1002/hyp.192>.
- Grung, Merete, Karina Petersen, Eirik Fjeld, Ian Allan, Jan H Christensen, Linus M V Malmqvist, Sondre Meland, and Sissel Ranneklev. 2016. “PAH Related Effects on Fish in Sedimentation Ponds for Road Runoff and Potential Transfer of PAHs from Sediment to Biota.” *Science of the Total Environment*, no. 0349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.191>.
- Hijosa-Valsero, María, Eloy Bécares, Camino Fernández-Aláez, Margarita Fernández-Aláez, Rebeca Mayo, and Juan José Jiménez. 2016. “Chemical Pollution in Inland Shallow Lakes in the Mediterranean Region (NW Spain): PAHs, Insecticides and Herbicides in Water and Sediments.” *Science of the Total Environment* 544: 797–810. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.160>.
- Klein, Carla, and Ana Maria Pimentel Mizusaki. 2007. “Cimentação Carbonática Em Reservatórios Siliciclásticos - O Papel Da Dolomita -.” *Revista Pesquisa Em Geociências* 34 (1): 91–108.
- Leroy, Marie-charlotte, Florence Portet-Koltalo, Marc Legras, Franck Lederf, Vincent Moncond'huy, Isabelle Polaert, and Stéphane Marcotte. 2016. “Performance of Vegetated Swales for Improving Road Runoff Quality in a Moderate Traffic Urban Area.” *Science of The Total Environment* 566–567: 113–21. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.027>.
- Lima, E.A.R., W.N. Lima, G.W. Siqueira, and N.V.M. Siqueira. 2005. “Influência Da Mineralogia Na Composição Química de Metais Pesados Nos Sedimentos Pelíticos Superficiais Da Plataforma Continental Do Amazonas.” *Geochimica Brasiliensis* 19 (2): 103–17.
- Long, Edward R, Donald D Macdonal, Sherri L Smith, and Fred D Calder. 1995. “Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments.” *Environmental Management* 19 (1): 81–97.
- Macdonald, D D, C G Ingersoll, and T A Berger. 2000. “Development and Evaluation

- of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems.” *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 31: 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>.
- Machado, Karina Scurupa, Paulo A I Ferreira, Juliane Rizzi, Rubens Figueira, and Sandro Froehner. 2017. “Spatial and Temporal Variation of Heavy Metals Contamination in Recent Sediments from Barigui River Basin , South Brazil.” *Environment Pollution and Climate Change* 1 (1): 1–9. <https://doi.org/10.4172/2573-458X.1000108>.
- Ministério do Meio Ambiente. 2014. “Plano de Manejo Da APA Bacia Do Rio Descoberto.”
- Moraes, Rosane B C, Wolfgang C Pfeiffer, Jean R Guimarães, Alexandre Luiz N, and Alexandre N Campos. 1999. “Efeito de Sedimentos Contaminados Sobre a Excreção de Nitrogênio Do Camarão *Penaeus Paulensis*.” *Brazilian Archives of Biology and Technology* 42 (4): 1–7. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89131999000400012>.
- Moreira, Davidson Martins, Tiziano Tirabassi, and Marcelo Romero De Moraes. 2008. “Meteorologia e Poluição Atmosférica.” *Ambiente & Sociedade* 6 (1): 1–13. <http://www.scielo.br/pdf/asoc/v11n1/01.pdf>.
- Moreira, Ricardo, and Geraldo Boaventura. 2003. “Referência Geoquímica Regional Para a Interpretação Das Concentrações de Elementos Químicos Nos Sedimentos Da Bacia Do Lago Paranoá - Df.” *Química Nova* 26 (6): 812–20.
- Moschini-Carlos, Viviane, Sheila Cardoso-Silva, Paulo Alves de Lima Ferreira, Marcelo Pompêo, and Rubens César Lopes Figueira. 2015. “Temporal and Spatial Accumulation of Heavy Metals in the Sediments at Paiva Castro Reservoir (São Paulo, Brazil).” *Environmental Earth Sciences* 75 (1). <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4828-2>.
- Niu, Yong, Wei Jiao, Hui Yu, Yuan Niu, Yong Pang, and Xiangyang Xu. 2015. “Spatial Evaluation of Heavy Metals Concentrations in the Surface Sediment of Taihu Lake.” *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12: 15028–39. <https://doi.org/10.3390/ijerph121214966>.

- Ouyang, Wei, Xin Hao, Li Wang, Yixue Xu, Mats Tysklind, Xiang Gao, and Chunye Lin. 2019. "Watershed Diffuse Pollution Dynamics and Response to Land Development Assessment with Riverine Sediments." *Science of the Total Environment* 659: 283–92. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.367>.
- Pang, Yue, Yuan Tian, Ming Liu, Huijie Liao, Dejiang Fan, and Xueshi Sun. 2018. "Source Identification, Geochemical Normalization and Influence Factors of Heavy Metals in Yangtze River Estuary Sediment." *Environmental Pollution* 241: 938–49. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.050>.
- Pavlovi, Pavle, Milica Markovi, Olga Kostic, Sanja Sakan, Đ Dragana, Veljko Perovi, Dragana Pavlovi, et al. 2019. "Evaluation of Potentially Toxic Element Contamination in the Riparian Zone of the River Sava." *Catena* 174 (October 2018): 399–412. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.11.034>.
- Pestana, Inacio A, Wanderley R Bastos, Marcelo G Almeida, Marilia H Mussy, and Cristina Mm. 2019. "Methylmercury in Environmental Compartments of a Hydroelectric Reservoir in the Western Amazon , Brazil." *Chemosphere* 215: 758–65. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.106>.
- Rocha, César Henrique Barra Rocha, and Amanda Maia Pereira. 2016. "Análise Multivariada Para Seleção de Parâmetros de Monitoramento Em Manancial de Juiz de Fora , Minas Gerais." *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* 11 (1): 176–87. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>.
- Roulet, M., M. Lucotte, R. Canuel, N. Farella, M. Courcelles, J. R.D. Guimarães, D. Mergler, and M. Amorim. 2000. "Increase in Mercury Contamination Recorded in Lacustrine Sediments Following Deforestation in the Central Amazon." *Chemical Geology* 165 (3–4): 243–66. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00172-2).
- Rule, K. L., S. D W Comber, D. Ross, A. Thornton, C. K. Makropoulos, and R. Rautiu. 2006. "Diffuse Sources of Heavy Metals Entering an Urban Wastewater Catchment." *Chemosphere* 63 (1): 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.052>.
- Santos, A.D. (2003). Estudo da distribuição de metais em sedimentos do Lago Descoberto-DF. Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade de

Brasilia.

- Santos, Daniel, Mulholland Geraldo, Resende Boaventura, and Daniel Ferreira Arau. 2012. "Geological and Anthropogenic Influences on Sediment Metal Composition in the Upper Paracatu River Basin , Brazil." *Environ Earth Sci* 67: 1307–17. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1574-6>.
- Saracli, Sinan, Nurhan Dogan, and Ismet Dogan. 2013. "Comparison of Hierarchical Cluster Analysis Methods by Cophenetic Correlation." *Journal of Inequalities and Applications* 1 (January): 1–8. <https://doi.org/10.1186/1029-242X-2013-203>.
- Sikakwe, G U. 2019. "Evaluation of Stream Sediment Contamination by Potentially Toxic Elements around Mining and Farming Areas (SE Nigeria)." *Journal of Mining and Environment* 10 (4): 833–51. <https://doi.org/10.22044/jme.2019.8180.1690>.
- Sodré, Fernando Fabríz, Vanessa Egéa Anjos, Ellen Christine Prestes, and Marco Tadeu Grassi. 2005. "Identification of Copper Sources in Urban Surface Waters Using the Principal Component Analysis Based on Aquatic Parameters." *Journal of Environmental Monitoring* 7 (July): 581–85. <https://doi.org/10.1039/b416064a>.
- Sun, Zhenhua, John E Brittain, Ekaterina Sokolova, Helene Thygesen, Svein Jakob, Sebastien Rauch, and Sondre Meland. 2018. "Aquatic Biodiversity in Sedimentation Ponds Receiving Road Runoff – What Are the Key Drivers?" *Science of the Total Environment* 610–611: 1527–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.080>.
- Sutherland, R A. 2000. "Bed Sediment-Associated Trace Metals in an Urban Stream , Oahu , Hawaii." *Environmental Geology* 39 (January 1999): 611–27.
- Tytła, Malwina, and Maciej Kostecki. 2019. "Ecological Risk Assessment of Metals and Metalloid in Bottom Sediments of Water Reservoir Located in the Key Anthropogenic ' Hot Spot ' Area (Poland)." *Environmental Earth Sciences* 0 (0): 0. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8146-y>.
- Vieira, Miguel, José V.E Bernardi, José Dórea, Bruno Rocha, Rômulo Ribeiro, and Luis F Zara. 2018. "Distribution and Availability of Mercury and Methylmercury in

Different Waters from Rio Madeira Basin, Amazon.” *Environmental Pollution* 235: 771–79.

Wedepohl, K Hans. 1995. “The Composition of the Continental Crust.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7): 1217–32.

ZHAO, Hongtao, Chengqing YIN, Meixue CHEN, Weidong WANG, Jefferies Chris, and Baoqing SHAN. 2009. “Size Distribution and Diffuse Pollution Impacts of PAHs in Street Dust in Urban Streams in the Yangtze River Delta.” *Journal of Environmental Sciences* 21 (2): 162–67. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62245-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62245-7).

Zhu, Senlin, Zhonglong Zhang, and Dusan Zagar. 2018. “Mercury Transport and Fate Models in Aquatic Systems: A Review and Synthesis.” *Science of the Total Environment* 639: 538–49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.397>.

Anexo 1- Resultados dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água.

ID	Direção	Via	pH	C.E	O.D	Turbidez	Temperatura	STD	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1	Jusante	Estrada	6,26	17,00	11,38	26,30	18,79	11,00	5,13	<LD	0,73	0,17	<LD	0,44
2	Montante	Estrada	6,50	16,00	24,23	24,00	18,86	10,00	9,24	<LD	0,73	0,28	<LD	0,41
3	Montante	Estrada	6,38	31,00	32,68	49,30	20,46	20,00	8,21	<LD	0,94	0,45	<LD	<LD
4	Jusante	Estrada	6,68	58,00	30,27	6,05	19,70	38,00	11,81	<LD	0,99	0,27	<LD	0,37
5	Montante	BR080	6,66	76,00	19,53	12,60	19,46	49,00	15,40	<LD	3,57	5,67	<LD	0,85
6	Jusante	BR080	6,68	75,00	31,02	14,10	19,53	49,00	17,46	<LD	3,55	4,92	<LD	0,82
7	Montante	BR080	6,07	12,00	24,76	35,40	19,24	8,00	4,11	<LD	1,01	0,48	<LD	0,41
8	Jusante	BR080	6,58	13,00	20,58	31,50	19,17	8,00	5,13	<LD	1	0,52	<LD	0,38
9	Jusante	DF430	6,63	5,00	33,32	13,30	17,49	4,00	3,08	<LD	0,82	0,24	<LD	0,39
10	Montante	DF430	7,13	10,00	36,09	18,60	18,02	7,00	3,59	<LD	0,82	0,27	<LD	<LD
11	Jusante	DF445	6,53	12,00	26,02	14,70	18,50	8,00	3,08	<LD	1,08	0,53	<LD	0,34
12	Montante	DF445	6,78	12,00	30,06	14,10	18,23	8,00	3,08	<LD	1,15	0,27	<LD	0,37
13	Jusante	BR251	6,51	31,00	27,55	20,40	19,53	20,00	9,24	<LD	1,21	0,67	<LD	0,32
14	Montante	BR251	7,18	21,00	41,23	15,20	18,06	14,00	8,73	<LD	2,15	0,41	<LD	0,44
15	Jusante	BR080	6,75	6,00	13,80	20,50	18,41	3,00	4,62	<LD	0,67	0,18	<LD	0,34
16	Montante	BR080	6,73	7,00	24,66	20,60	17,49	5,00	6,16	<LD	0,68	0,19	<LD	0,37
17	Montante	DF450	7,41	32,00	21,84	18,00	18,75	20,00	8,21	<LD	1,22	0,28	<LD	0,54
18	Jusante	DF450	7,21	31,00	23,25	16,60	18,81	20,00	8,73	<LD	1,2	0,49	<LD	0,55
19	Montante	DF180	6,70	33,00	16,27	20,00	19,34	21,00	7,70	<LD	1,56	1,18	<LD	0,7
20	Jusante	DF180	6,42	30,00	25,89	21,40	19,34	19,00	6,16	<LD	1,45	0,8	<LD	0,58
21	Montante	BR070	7,78	37,00	26,79	29,40	22,84	24,00	10,78	<LD	1,18	0,33	<LD	0,92
22	Jusante	BR070	7,91	162,00	50,00	69,90	24,37	105,00	45,18	<LD	2,57	<LD	<LD	0,54
25	Jusante	DF415	8,14	3,00	20,89	46,60	19,86	2,00	4,62	<LD	0,64	0,32	<LD	0,44
26	Montante	DF415	6,16	6,00	21,69	12,30	17,47	4,00	6,16	<LD	0,61	0,23	<LD	0,41

Unidade de medida: STD (mg/L), C.E. (µS/cm), turbidez (NTU), temperatura (°C). Todos os ânions estão em mg/L. *LD- Limite de Detecção.

Anexo 2- Resultados dos metais em água (mg L⁻¹).

ID	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Sr	V	Zn
P1	0,035	0,005	2,414	0,189	0,336	0,006	0,001	5,640	0,005	0,001	0,005
P2	0,041	0,005	2,281	0,206	0,310	0,006	0,001	5,372	0,005	0,001	0,006
P3	0,018	0,013	2,510	3,714	0,593	0,094	0,002	5,833	0,004	0,001	0,006
P4	0,010	0,015	8,574	1,354	0,731	0,099	0,001	5,646	0,010	0,001	0,008
P5	0,094	0,023	7,379	0,201	0,756	0,038	0,001	4,800	0,028	0,001	0,004
P6	0,090	0,023	7,817	0,239	0,801	0,039	0,001	4,903	0,029	0,001	0,011
P7	0,077	0,005	0,801	0,144	0,302	0,007	0,001	4,775	0,003	0,001	0,004
P8	0,094	0,005	0,839	0,162	0,288	0,007	0,001	4,560	0,003	0,001	0,005
P9	0,027	0,003	0,541	0,082	0,206	0,003	0,001	4,589	0,002	0,001	0,006
P10	0,015	0,003	0,522	0,070	0,208	0,003	0,001	4,609	0,002	0,000	0,005
P11	0,035	0,007	0,953	0,144	0,401	0,006	0,002	5,223	0,004	0,001	0,007
P12	0,040	0,007	1,007	0,175	0,414	0,006	0,002	5,601	0,004	0,001	0,009
P13	0,013	0,013	3,263	0,439	0,512	0,050	0,001	3,963	0,012	0,001	0,006
P14	0,045	0,008	2,515	0,133	0,440	0,000	0,001	2,690	0,009	0,001	0,000
P15	0,047	0,004	0,633	0,151	0,191	0,006	0,001	5,562	0,002	0,001	0,006
P16	0,026	0,003	0,545	0,081	0,175	0,005	0,001	5,358	0,002	0,001	0,009
P17	0,114	0,004	3,333	0,100	0,476	0,000	0,000	4,872	0,013	0,001	0,000
P18	0,143	0,005	3,411	0,106	0,481	0,002	0,001	4,856	0,014	0,001	0,002
P19	0,050	0,005	3,162	0,212	0,493	0,006	0,002	5,277	0,013	0,001	0,009
P20	0,039	0,005	2,761	0,226	0,449	0,006	0,001	5,192	0,011	0,001	0,005
P21	0,118	0,017	5,106	0,173	0,677	0,103	0,002	5,115	0,023	0,001	0,003
P22	0,035	0,057	33,581	0,216	1,164	0,224	0,002	5,526	0,141	0,001	0,005
P25	0,028	0,004	0,511	0,094	0,172	0,005	0,000	5,714	0,002	0,001	0,004
P26	0,038	0,004	0,473	0,114	0,171	0,005	0,001	5,940	0,002	0,001	0,004
L1	0,084	0,003	3,693	0,115	0,557	0,001	0,001	4,671	0,012	0,001	0,016

Anexo 2- Resultados dos metais em água, continuação da tabela (mg L⁻¹).

ID	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Sr	V	Zn
L2	0,246	0,007	3,359	0,179	0,626	0,008	0	4,849	0,011	0,001	0,004
L3	0,095	0,004	3,724	0,069	0,57	0,002	0,001	4,764	0,012	0,001	0,003
L4	0,182	0,005	3,878	0,19	0,598	0,006	0,002	4,716	0,014	0,001	0,004
L5	0,087	0,008	3,215	0,16	0,972	0,026	0,001	6,725	0,013	0,001	0,008
L6	0,072	0,008	8,042	0,061	1,19	0,002	0,001	9,888	0,026	0,001	0,004
L7	0,426	0,008	4,097	0,442	0,806	0,026	0,001	5,352	0,014	0,001	0,002
L8	0,068	0,008	4,291	0,164	0,64	0,005	0,001	4,819	0,014	0,001	0,004
L9	0,044	0,025	15,417	0,335	1,533	0,018	0,002	8,169	0,048	0,001	0,008
L10	0,077	0,005	2,353	0,173	0,326	0,008	0,001	4,736	0,005	0,001	0,002

Anexo 3 - Resultados dos metais em sedimento (mg L⁻¹).

ID	Hg	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	Sr
P1	0,025	3,660	12,824	89,944	21,470	73,200	15,274	330,814	20,260	20,260
P2	0,037	3,169	9,450	67,198	24,531	54,806	14,006	278,215	20,626	17,401
P3	0,041	6,359	14,597	98,022	38,559	224,594	24,579	581,370	18,595	13,953
P4	0,041	6,959	12,205	120,727	29,630	171,371	19,799	356,604	17,176	18,529
P5	0,034	4,088	13,157	79,401	27,062	118,987	20,325	447,330	33,655	18,137
P6	0,037	5,324	14,017	97,330	29,819	105,004	22,428	320,052	26,647	19,200
P7	0,027	3,470	14,327	85,303	30,418	50,668	19,830	565,748	43,699	19,980
P8	0,033	2,977	11,260	75,313	23,335	41,700	17,663	387,544	38,948	18,309
P9	0,035	2,673	5,611	57,994	20,595	36,929	10,459	326,282	20,183	17,040
P10	0,024	2,909	8,162	84,875	20,067	42,613	14,034	362,074	18,882	12,768
P11	0,030	3,445	8,938	64,676	18,262	44,067	14,818	453,027	21,766	23,132
P12	0,015	2,581	6,721	53,307	16,943	28,800	10,707	377,009	20,290	15,588
P14	0,031	2,788	8,611	60,239	17,151	57,381	11,646	400,412	20,980	17,909
P15	0,047	8,189	17,423	142,183	45,672	225,476	28,250	492,420	28,799	62,270
P16	0,027	3,705	10,574	75,906	22,472	42,614	14,524	418,218	22,914	22,104
P17	0,032	4,386	10,618	87,759	30,009	120,189	16,064	655,186	25,623	51,881
P18	0,136	4,118	10,576	96,309	35,164	75,513	18,723	757,468	41,356	37,653
P19	0,025	2,354	14,939	78,920	31,126	40,181	22,864	253,644	19,094	21,015
P20	0,036	3,933	12,653	86,933	28,291	99,918	16,728	640,781	24,665	35,944
P21	0,040	3,519	19,473	77,441	28,680	115,434	16,060	520,893	25,214	25,452
P22	0,023	7,289	12,024	134,466	29,448	199,010	17,361	465,555	31,919	34,037
P25	0,027	2,973	12,666	94,088	23,877	29,629	16,575	382,231	34,766	19,612
P26	0,041	2,176	7,978	76,117	25,177	35,779	15,748	680,733	59,574	14,988
L1	0,066	4,840	12,655	97,959	27,869	419,289	20,526	517,499	26,479	85,109

Anexo 3 - Resultados dos metais em sedimento, continuação da tabela (mg L⁻¹).

ID	Hg	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	Sr
L2	0,078	1,96	10,297	53,618	31,709	85,03	20,916	265,807	20,693	11,86
L3	0,021	4,819	10,142	89,627	24,043	241,726	21,723	318,675	25,158	14,296
L4	0,076	5,623	11,724	91,631	30,961	179,96	24,951	414,285	20,443	19,487
L5	0,067	3,953	9,775	89,74	24,759	59,132	17,013	508,555	29,192	22,382
L7	0,066	3,764	14,018	72,385	25,635	68,318	17,069	358,42	15,662	16,311
L8	0,083	4,823	8,593	95,212	27,746	55,935	19,015	425,973	47,869	17,518
L9	0,089	4,54	12,636	98,518	29,119	104,388	21,398	477,092	38,43	23,798
L10	0,176	1,624	7,608	68,186	70,922	78,245	14,219	310,785	77,675	8,89

Anexo 4 - Resultados dos metais em sedimento (mg L⁻¹) e Materiais Voláteis (%).

ID	V	Zn	Zr	Al	Ca	Fe	Mg	Si	Ti	MV
P1	142,625	126,948	257,700	11,149	0,372	4,356	0,209	23,229	0,875	17,230
P2	103,330	155,447	171,433	12,432	0,300	3,498	0,307	21,400	0,714	14,093
P3	135,803	126,653	237,850	13,745	0,829	8,669	0,741	17,549	1,013	20,267
P4	188,602	143,702	250,567	16,180	1,438	9,737	0,298	13,412	1,111	19,504
P5	111,501	143,832	208,320	14,304	0,277	5,176	0,299	18,750	0,753	13,368
P6	156,316	130,405	253,334	14,872	0,307	7,220	0,231	11,645	1,058	33,151
P7	130,707	144,705	248,463	14,563	0,242	3,969	0,206	18,718	0,823	19,301
P8	110,358	133,272	224,703	14,446	0,272	3,773	0,216	20,828	0,851	16,620
P9	91,956	140,519	177,037	15,029	0,278	2,186	0,122	16,302	0,598	19,815
P10	131,017	104,943	252,687	12,973	0,798	3,159	0,202	15,771	0,788	21,874
P11	98,884	122,403	100,369	15,623	0,250	3,964	0,220	19,104	0,634	17,440
P12	78,351	93,862	234,286	16,679	0,222	2,866	0,168	17,664	0,558	14,694
P14	92,000	78,819	220,453	15,839	0,240	3,564	0,196	20,428	0,626	19,393
P15	219,321	216,435	214,127	15,100	2,260	11,607	0,326	14,496	1,036	20,748
P16	123,476	110,792	220,701	9,001	0,494	4,851	0,146	22,111	0,713	15,542
P17	124,848	203,411	257,349	14,707	0,791	5,218	0,253	19,316	0,758	20,320
P18	136,895	232,493	249,616	10,149	0,528	4,943	0,248	20,836	0,793	21,972
P19	95,156	103,346	242,356	9,756	0,318	2,651	0,240	25,023	0,915	12,676
P20	122,119	156,001	173,346	9,321	0,489	5,053	0,261	24,062	0,761	16,169
P21	117,259	119,270	188,324	9,537	0,508	4,153	0,336	18,877	0,588	29,173
P22	192,157	156,833	208,106	8,306	0,983	10,356	0,273	22,463	0,647	11,099
P25	152,731	119,257	191,988	9,458	0,269	2,208	0,123	19,919	0,760	21,583
P26	344,597	109,167	138,419	10,102	0,283	1,571	0,111	17,400	0,645	104,163
L1	149,859	114,870	197,615	14,042	1,909	6,044	0,580	18,266	0,844	15,474

Anexo 4 – Resultados dos metais em sedimento (mg L⁻¹) e Materiais Voláteis (%), continuação da tabela.

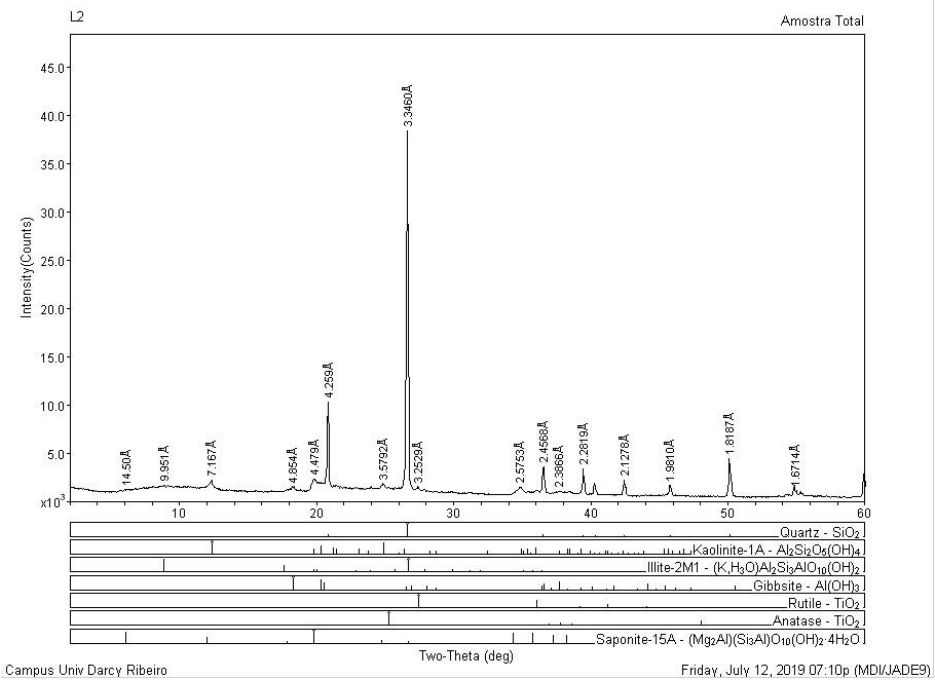
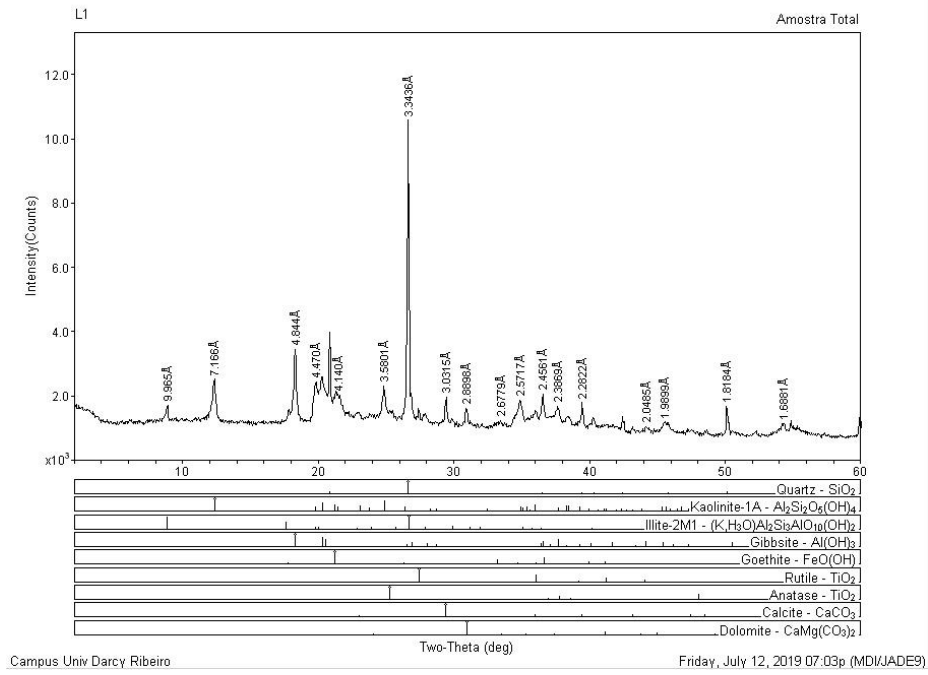
ID	V	Zn	Zr	Al	Ca	Fe	Mg	Si	Ti	MV
L2	66,818	100,586	139,938	7,416	0,283	1,64	0,274	24,256	0,694	17,072
L3	124,19	77,147	171,071	9,262	0,386	6,64	0,219	20,345	0,712	13,361
L4	158,242	111,619	216,18	14,088	0,308	7,548	0,35	18,623	0,897	18,741
L5	131,886	123,259	285,539	8,332	0,286	3,104	0,184	21,826	0,61	17,264
L7	116,949	82,293	192,017	9,999	0,322	4,889	0,283	25,092	0,8	15,424
L8	152,81	144,495	224,684	12,845	0,495	5,886	0,307	21,256	0,976	36,422
L9	135,126	129,979	231,418	12,442	0,276	5,589	0,376	19,732	0,948	16,646
L10	82,433	147,058	124,833	7,646	0,276	0,96	0,088	23,186	0,595	34,2

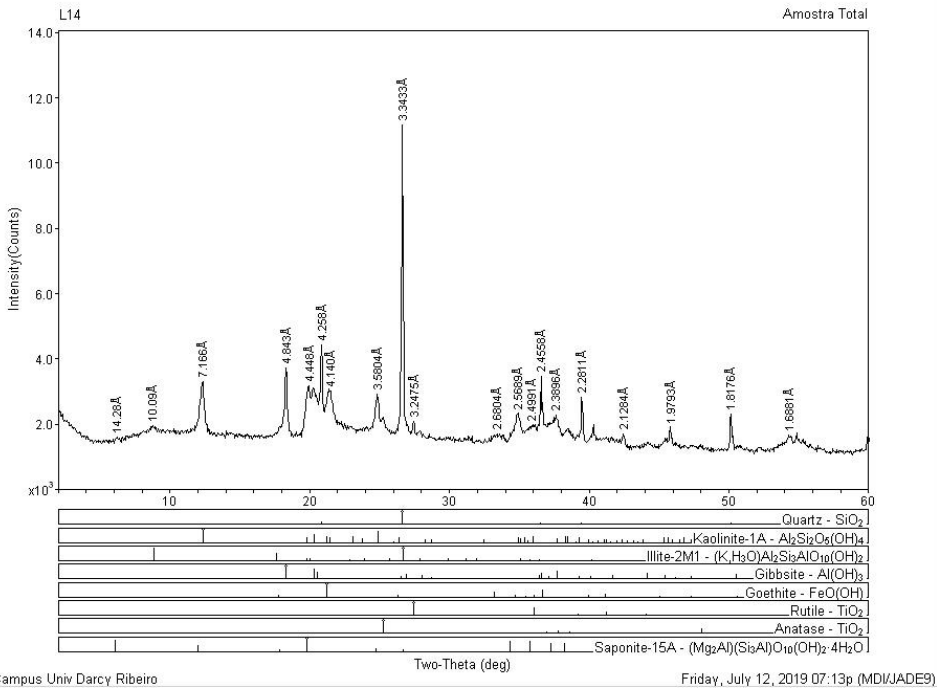
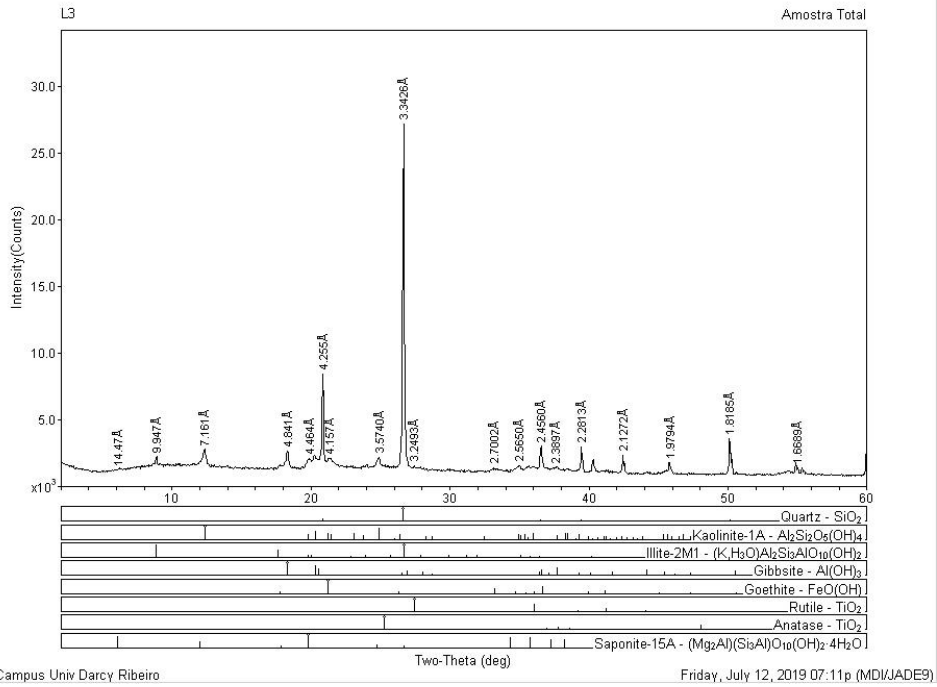
Anexo 5 - Resultado do controle analítico, limites de quantificação (LQ) e o coeficiente de determinação (R^2) do método.

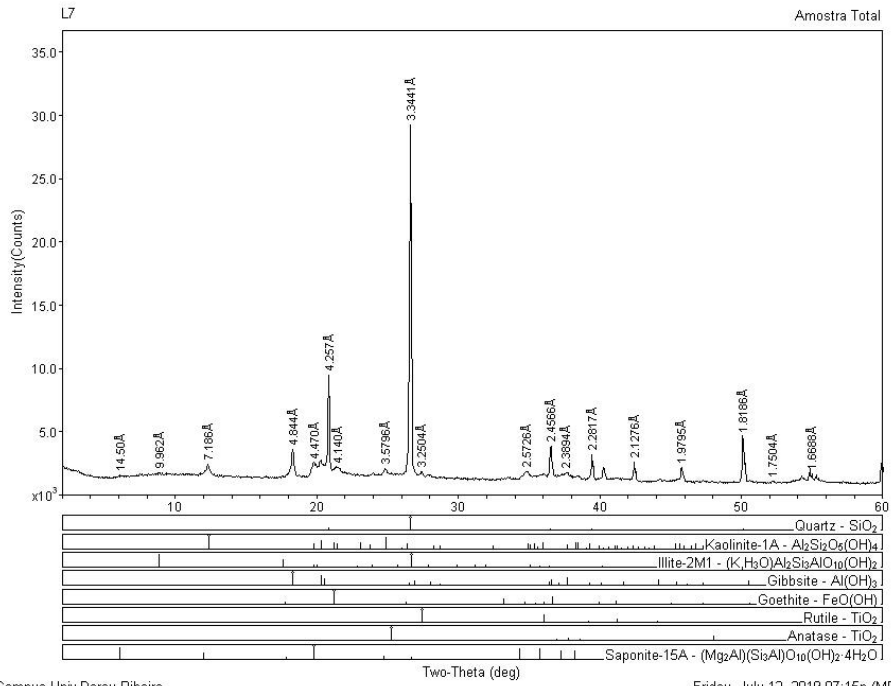
Traço ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Linha (nm)	NIST 1646 ^a		NIST BHVO-2		LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R^2
		Valor Certificado	Valor obtido	Valor Certificado	Valor obtido		
Cd	214,438	0,15±0,01	0,21	n.d	---	0,002	0,993
Co	238,892	n.d	---	45 ± 3	44,20	0,003	0,995
Cr	205,552	40,9 ± 1,9	41,54	280 ± 19	268,09	0,003	0,991
Cu	324,754	10,01 ± 0,34	10,72	127 ± 7	132,04	0,008	0,993
Mn	257,610	234,5 ± 2,8	233,73	1290 ± 40	1260,45	0,028	0,992
Ni	221,647	n.d	---	119 ± 7	114,02	0,013	0,997
P	177,945	n.d	---	n.d	---	0,020	0,999
Pb	168,215	11,7 ± 1,2	12,78	n.d	---	0,002	0,998
Sr	407,771	n.d	---	389 ± 23	357,50	0,001	0,991
V	309,311	44,84 ± 0,76	41,20	317 ± 11	316,20	0,001	0,991
Zn	213,857	48,9 ± 1,6	48,4	103 ± 4	106,86	0,002	0,995
Zr	343,823	n.d	---	172 ± 11	162,50	0,003	0,992
Maiores (%)							
Al	396,152	2,21 ± 0,05	2,26	7,16 ± 0,08	7,08	0,02	0,993
Ca	315,887	0,52 ± 0,02	0,52	8,17 ± 0,12	7,55	0,02	0,991
Fe	259,940	2,01 ± 0,04	1,95	8,63 ± 0,14	7,12	0,001	0,998
Mg	279,553	0,39 ± 0,01	0,41	4,36 ± 0,07	4,51	0,02	0,993
Si	212,412	40,0 ± 0,16	41,1	23,3 ± 0,3	23,2	0,004	0,995
Ti	334,941	0,46 ± 0,02	0,45	1,63 ± 0,02	1,51	0,04	0,990

n.d: Valores não foram estabelecidos no certificado.

Anexo 6 – Difractogramas das amostras analisadas.

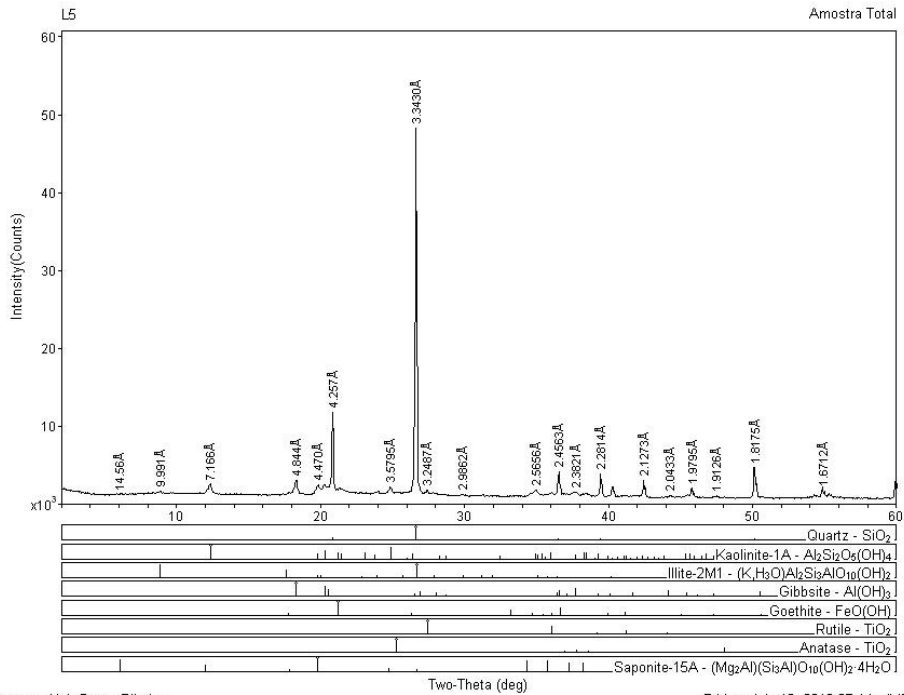






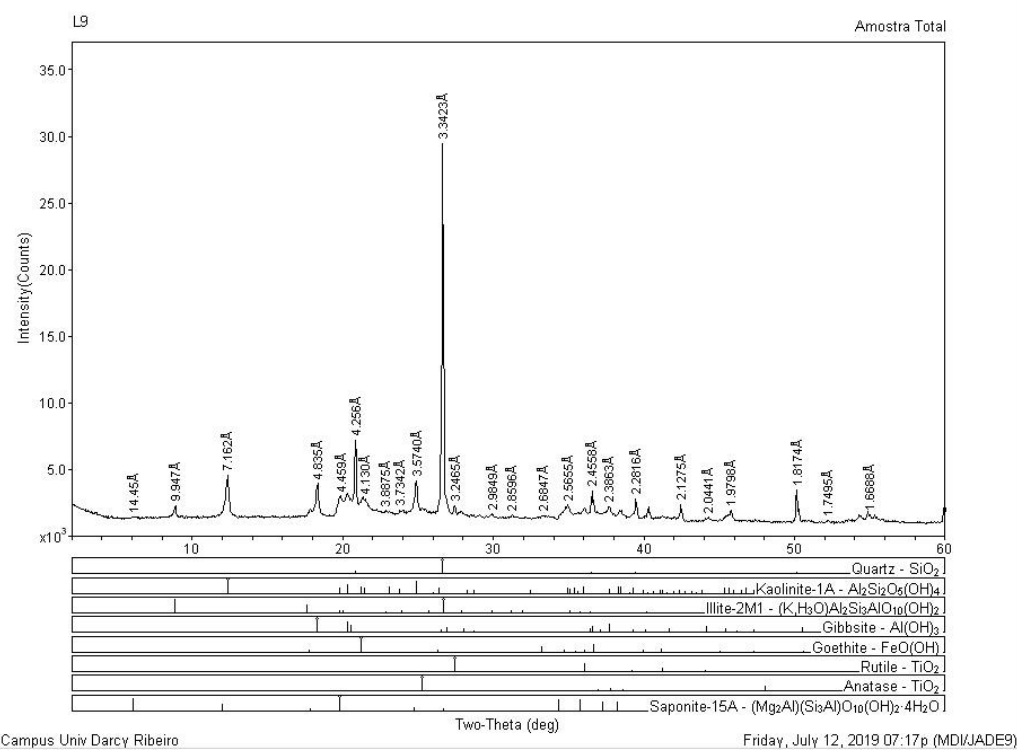
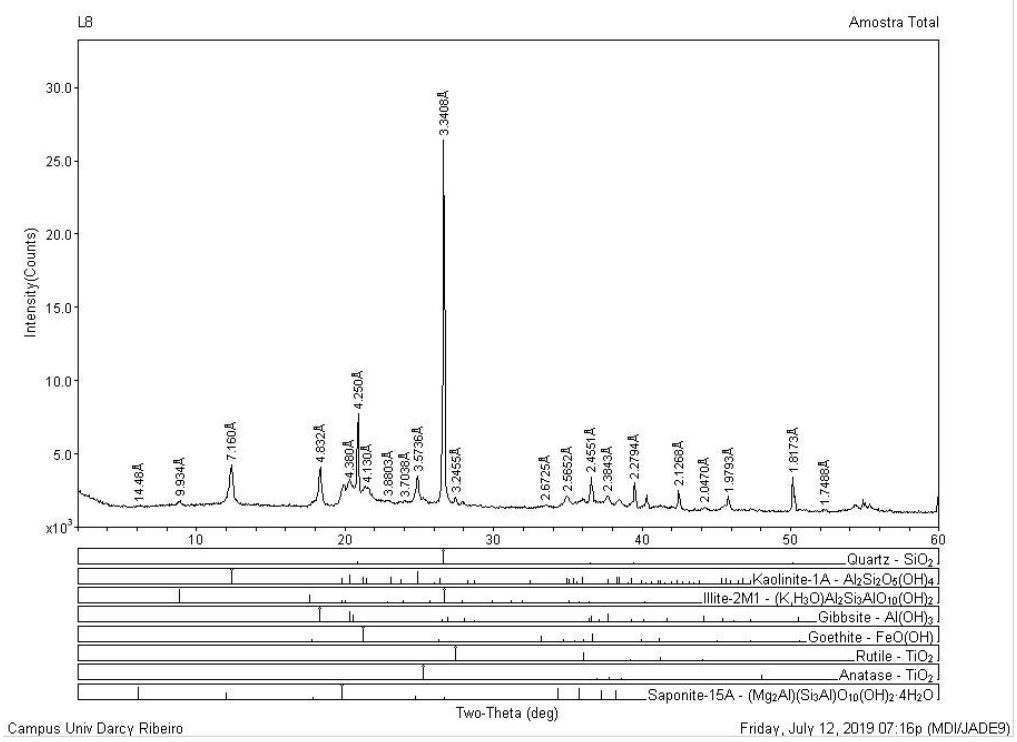
Campus Univ Darcy Ribeiro

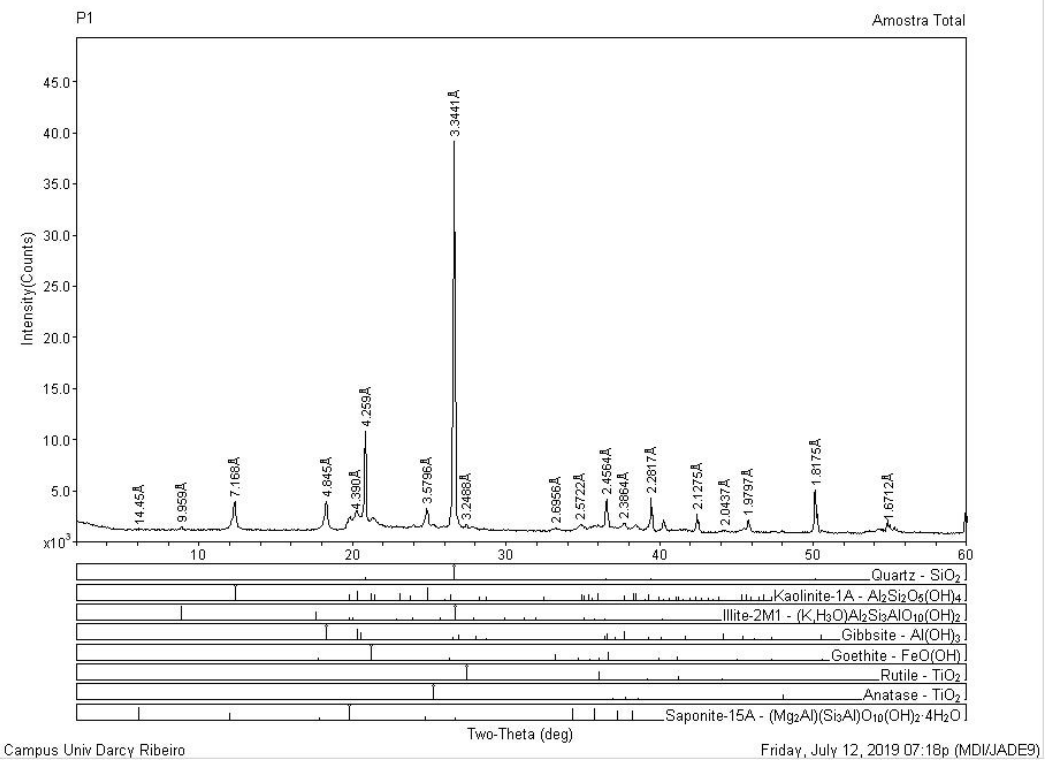
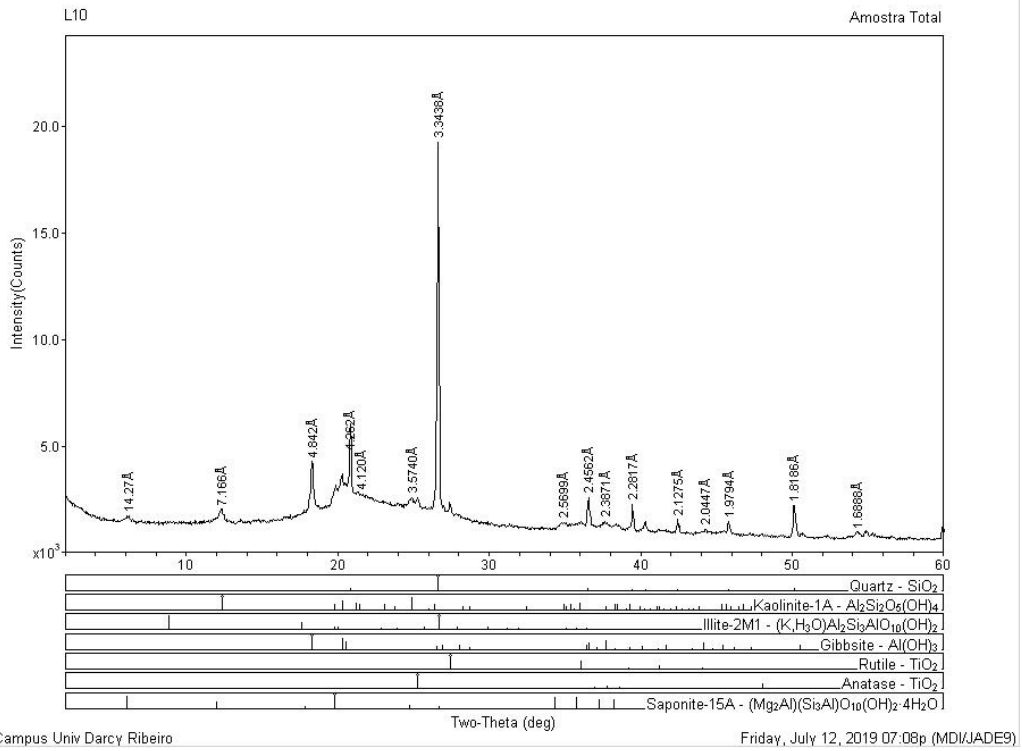
Friday, July 12, 2019 07:15p (MDI/JADE9)

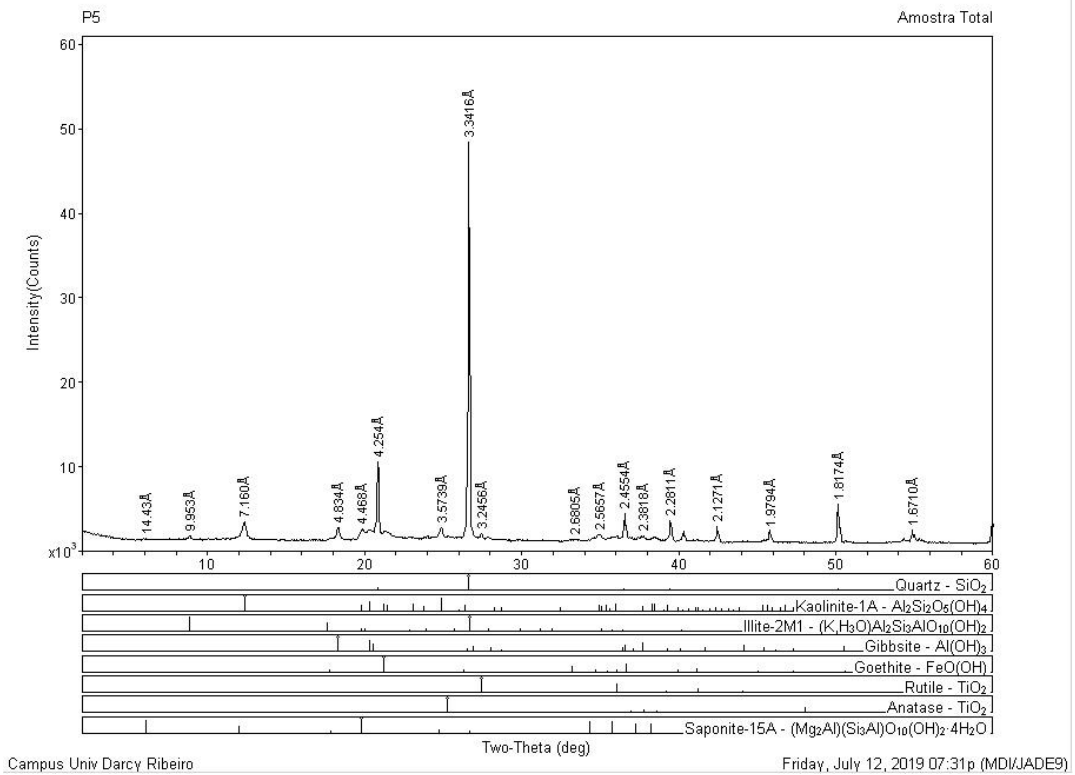
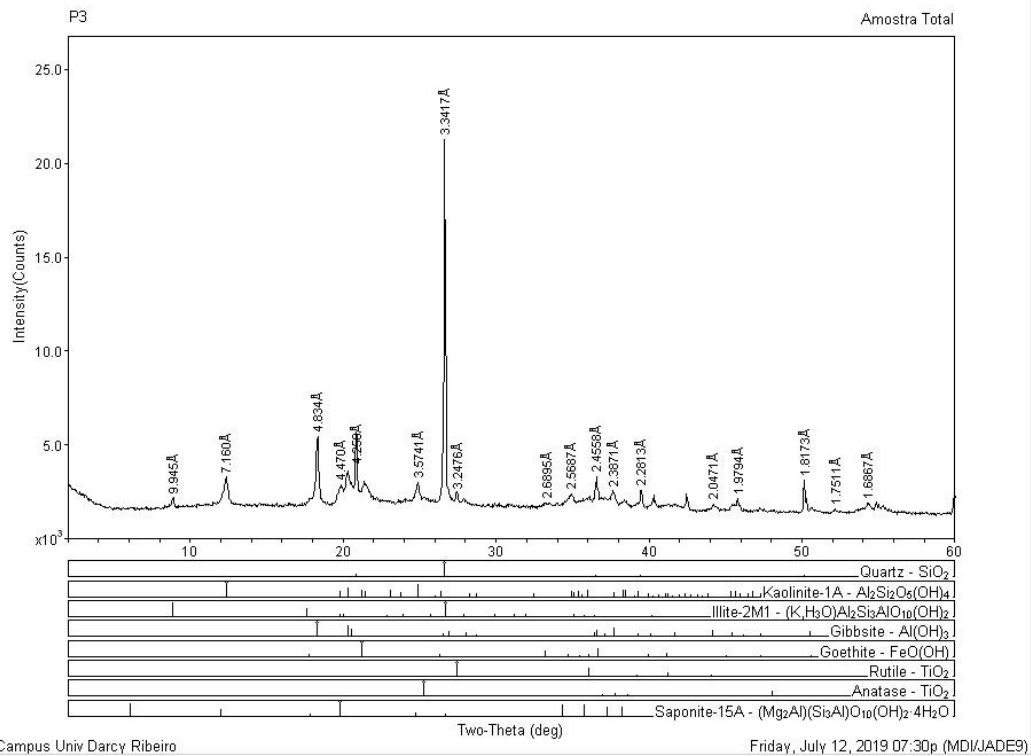


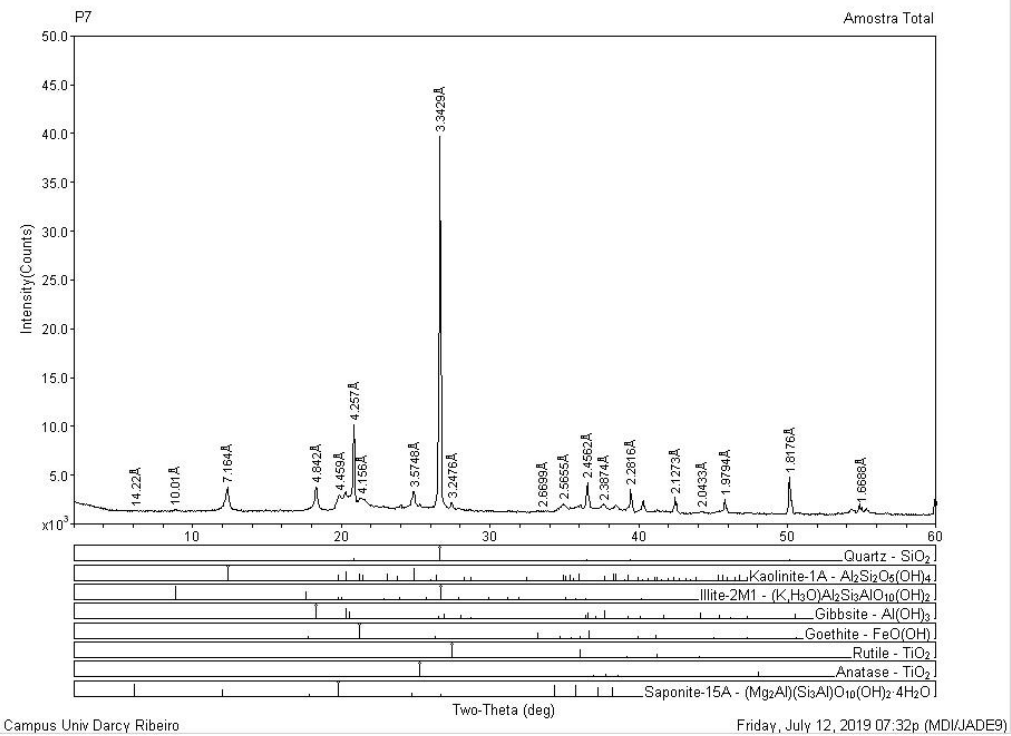
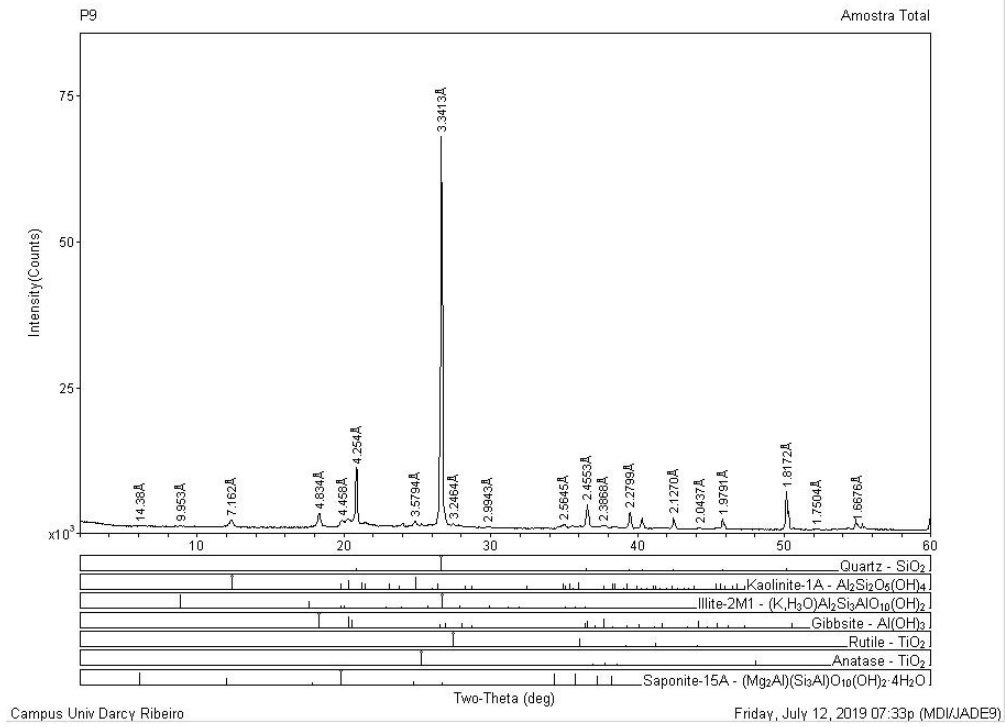
Campus Univ Darcy Ribeiro

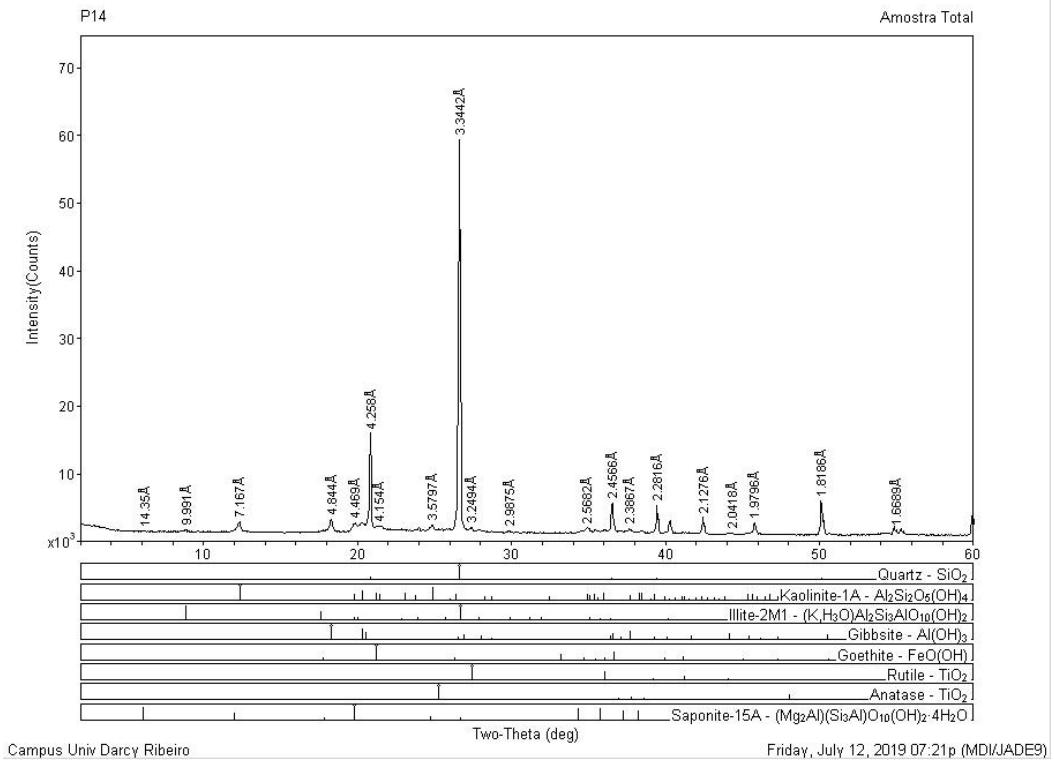
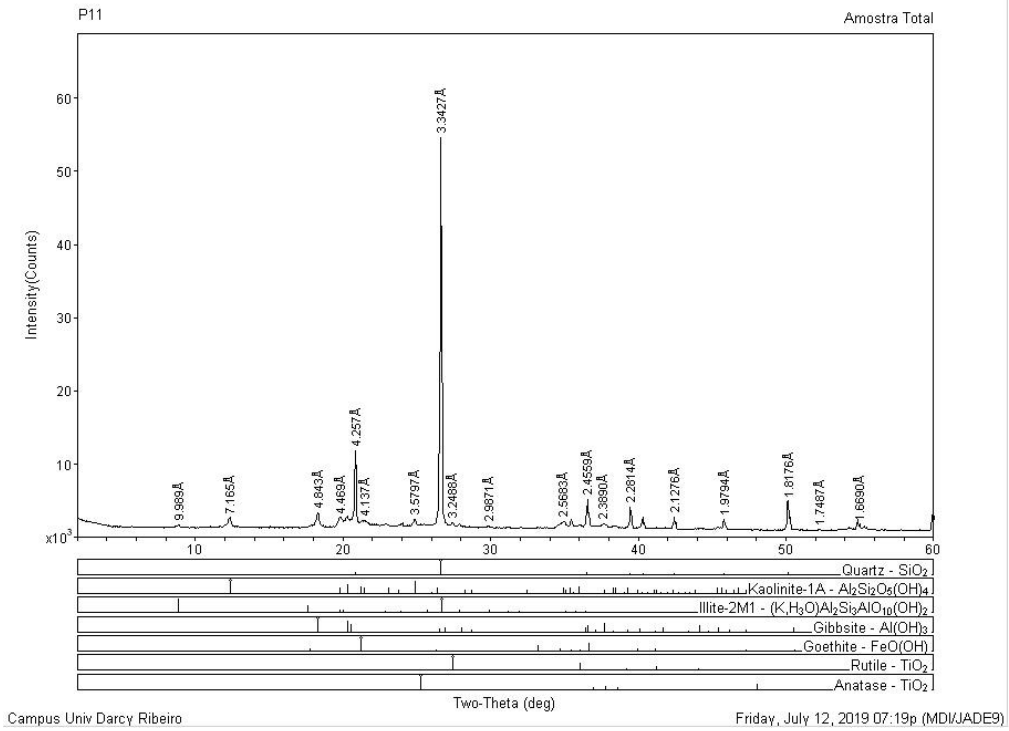
Friday, July 12, 2019 07:14p (MDI/JADE9)

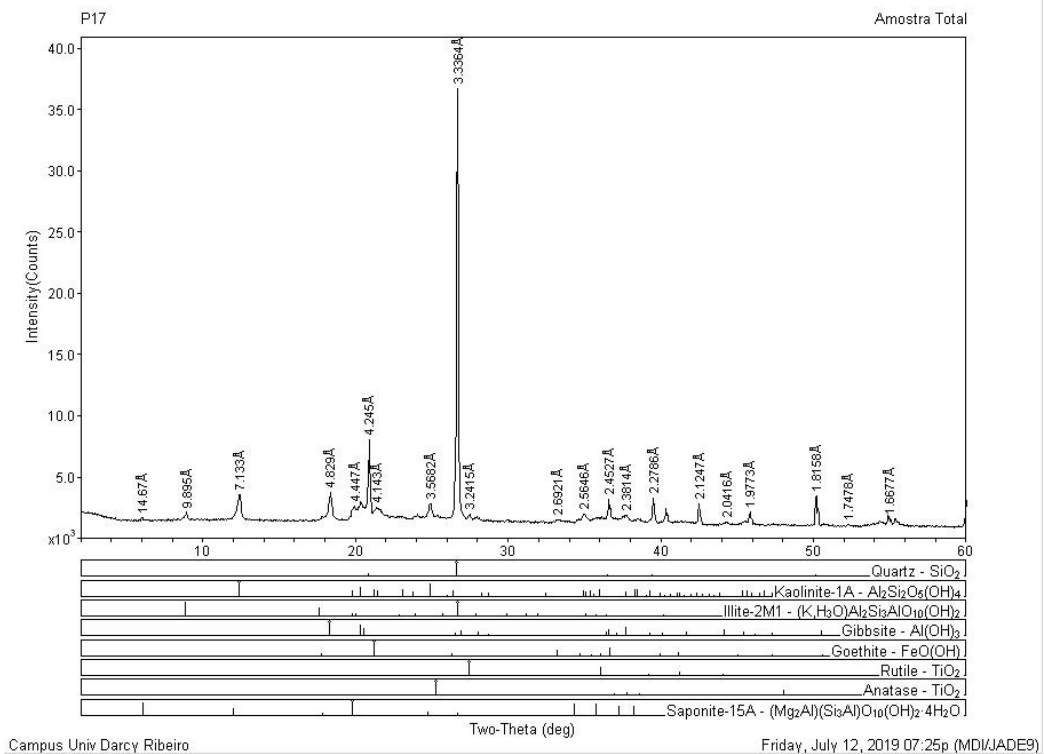
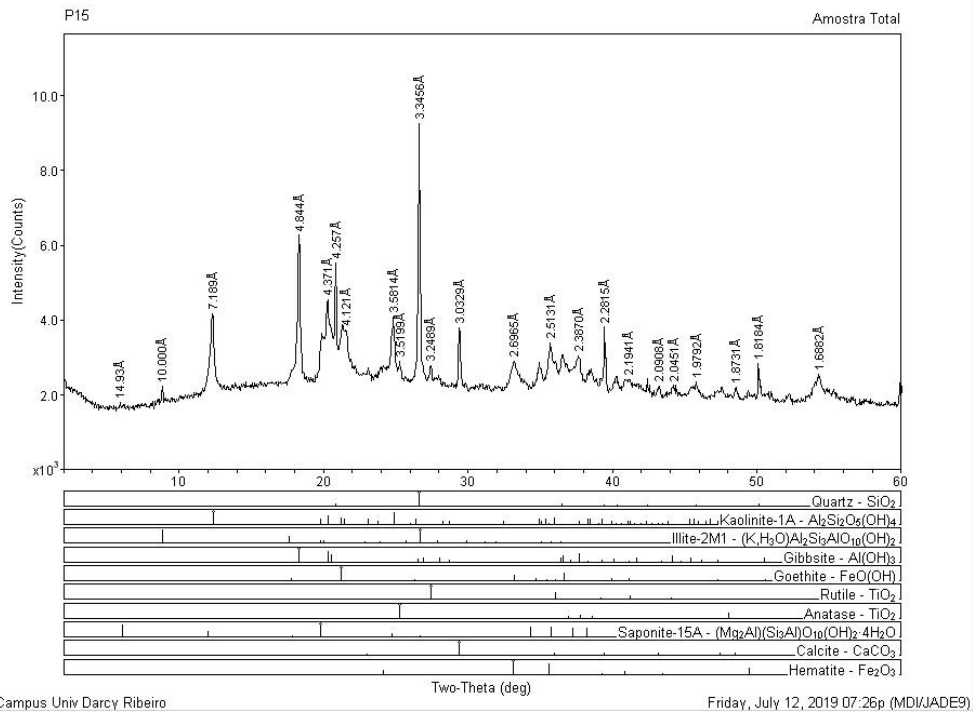


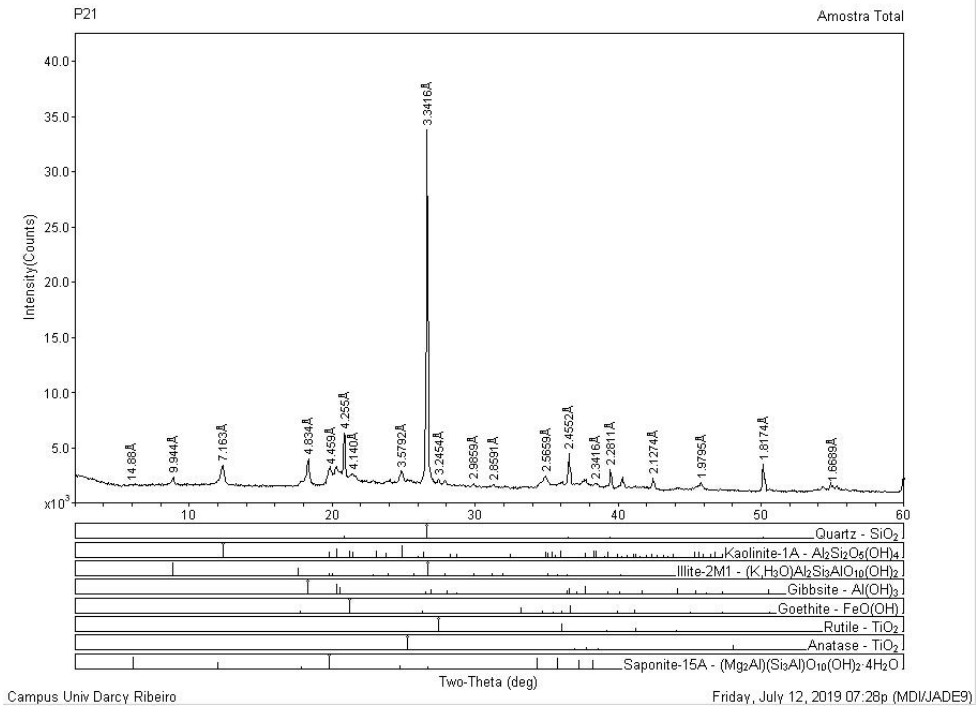
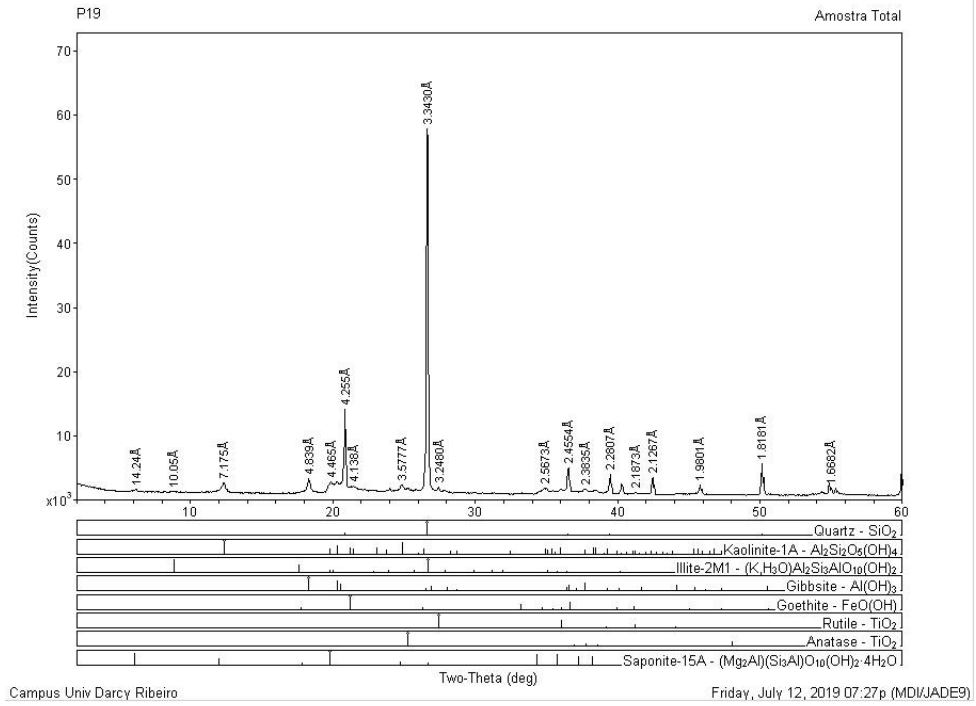






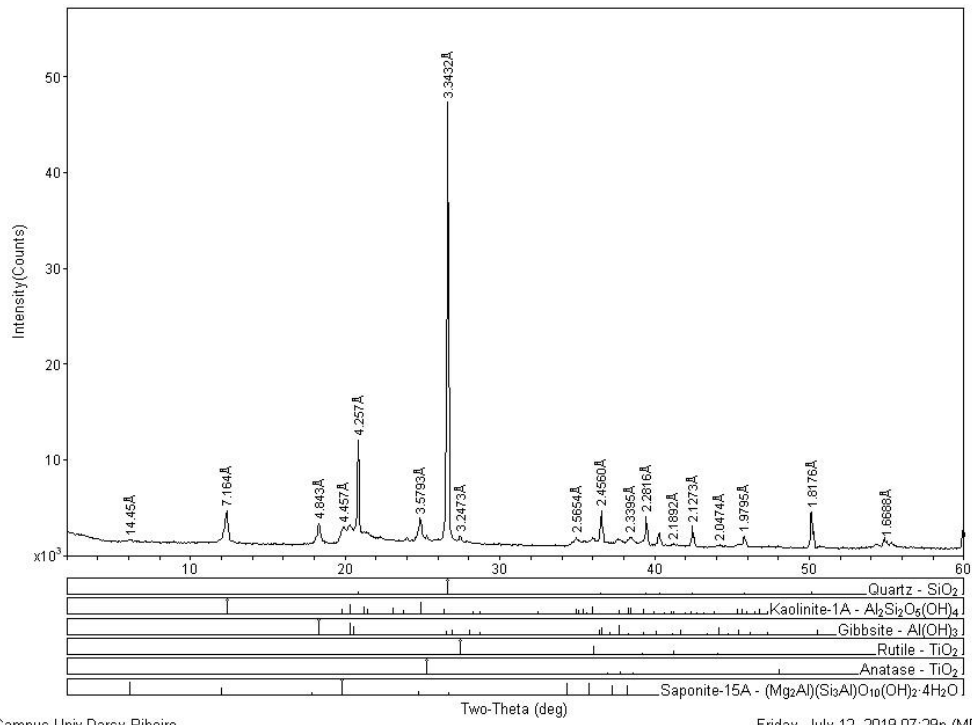






P25

Amostra Total



Campus Univ Darcy Ribeiro

Friday, July 12, 2019 07:29p (MDI/JADE9)