



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA- UFRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E RECURSOS
AQUÁTICOS TROPICAIS

GILMARA MAURELINE TELES DA SILVA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES, METAIS PESADOS E
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NOS SEDIMENTOS
DE FUNDO DO LAGO ÁGUA PRETA (BELÉM- PARÁ).

BELÉM
2013



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA- UFRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E RECURSOS
AQUÁTICOS TROPICAIS

GILMARA MAURELINE TELES DA SILVA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES, METAIS PESADOS E
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NOS SEDIMENTOS
DE FUNDO DO LAGO ÁGUA PRETA (BELÉM- PARÁ).

Dissertação apresentada à
Universidade Federal Rural da
Amazônia, como parte das exigências
do Curso de Mestrado em Aquicultura
e Recursos Aquáticos Tropicais: área
de concentração Ecologia Aquática,
para obtenção do título de Mestre.
Orientador: Profa. Dra. Maria de
Lourdes Souza Santos.

BELÉM

2013



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA- UFRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E RECURSOS
AQUÁTICOS TROPICAIS

GILMARA MAURELINE TELES DA SILVA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NUTRIENTES, METAIS PESADOS E
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NOS SEDIMENTOS
DE FUNDO DO LAGO ÁGUA PRETA (BELÉM- PARÁ).

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Aquicultura e Recursos Aquáticos Tropicais: área de concentração Ecologia Aquática, para obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria de Lourdes Souza Santos - Orientadora
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA

Prof. Dr. Nuno Filipe Alves Correia de Melo – 1º Examinador
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA

Profa. Dra. Hebe Morganne Campos Ribeiro – 2º Examinador
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO PARÁ

Profa. Dra. Lucy Anne Cardoso Lobão Gutierrez – 3º Examinador
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO PARÁ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu esposo Eder Oliveira e ao meu filho Daniel Oliveira, meus dois amores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus por cuidar de mim em todas as coisas.

A Universidade Federal Rural da Amazônia e ao Curso de Pós-Graduação em Aqüicultura e Recursos Aquáticos Tropicais pela oportunidade de elaboração desta dissertação.

A Prof^a. Dr^a Maria de Lourdes Souza Santos pela dedicação e paciência ao me orientar.

Ao meu amigo Prof. Msc. Marcelo Augusto Moreno da Silva Alves, pelo auxílio, amizade e compreensão nas horas que eu precisei me ausentar.

Ao Prof^o Mário Lopes e esposa pelo apoio analítico concedido através do laboratório de solos da Universidade Federal Rural da Amazônia.

A minha mãe querida Suely Teles e minha vovó Maurícia Teles que sempre estiveram ao meu lado, por todo o amor, esforço e dedicação em minha criação.

Aos amigos Lucas e Karla Corrêa, pelo apoio e amizade em todas as horas.

Um agradecimento especial a Eder Oliveira, esposo amado, que em todos os momentos esteve junto comigo e pelo auxílio na dissertação.

EPIGRAFE

E sabemos que todas as coisas contribuem juntamente para o bem daqueles que amam a Deus, daqueles que são chamados segundo o seu propósito. (Romanos 8:28).

RESUMO

Em ecossistemas aquáticos os sedimentos de fundo representam o principal compartimento de acumulação, reprocessamento e transferências de metais pesados, nutrientes e compostos orgânicos, nesse sentido tem-se desenvolvido diversos estudos para mensurar os riscos que estes podem oferecer a biota aquática. Sendo assim o presente trabalho consistiu em avaliar as concentrações de metais pesados, nutrientes e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) nos sedimentos de fundo do lago Água Preta, localizado na Região metropolitana de Belém estado do Pará, mais precisamente na área do parque ambiental de Belém, este corpo d' água é responsável junto ao Lago Bolonha pelo abastecimento de água de toda a região metropolitana de Belém. As concentrações de metais pesados foram obtidas por espectrometria de emissão por plasma acoplado a espectrometria de massas (ICP-MS), já na análise de HPAS utilizou-se o método 8100 da EPA com extração por líquido-líquido e injeção (GC-FID) automatizada. Os metais que apresentaram maior concentração foram o cromo (245 mg.Kg^{-1}) e níquel (97 mg.Kg^{-1}), estes estiveram acima dos índices TEL e PEL, indicando uma frequência na ocorrência de efeitos adversos a biota aquática, assim como os valores de metais pesados os nutrientes também apresentaram altas concentrações, com máximos de $6018,67 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para o nitrogênio total e $1674,56 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para o fósforo total. Em suma o trabalho evidenciou o reflexo das pressões antrópicas, cujo o lago Água Preta vem sofrendo ao longo dos anos, mostrando que os sedimentos de fundo encontram-se impactados por metais pesados, altas cargas de matéria orgânica e nutrientes, o que potencializa o processo de eutrofização. Todo esse cenário aponta para a necessidade de intensificação da fiscalização no entorno dos mananciais, bem como o monitoramento da qualidade ambiental deste, buscando prolongar a vida útil do principal manancial de abastecimento da região.

Palavras-chave: lago água preta, sedimentos de fundo, nutrientes, metais pesados.

ABSTRACT

In aquatic ecosystems the bottom sediments represent the main compartment of accumulation, reprocessing and transfers of heavy metals, nutrients and organic compounds, in this sense has developed several studies to measure the risks that they may offer to aquatic biota. Therefore the present work was to evaluate the concentrations of heavy metals, nutrients and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in bottom sediments of Água Preta lake, located in Metropolitan Region of Belém do Pará state, more specifically in the area of environmental park in Belém. This waterbody is responsible to Bolonha Lake for water supply of the entire metropolitan area of Belém. The concentrations of heavy metals were obtained by emission spectrometry with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), now in HPAS analysis was used the EPA 8100 method with liquid-liquid extraction and injection (GC-FID) automated. The metals with the highest concentrations were chromium (245 mg.Kg⁻¹) and nickel (97 mg.Kg⁻¹), these indices were above the TEL and PEL, indicating a frequency in the occurrence of adverse effects on aquatic biota, thus as the values of heavy metals nutrients also showed high concentrations, with maximum 6018.67 mg.Kg⁻¹ for total nitrogen and 1674.56 mg.Kg⁻¹ for total phosphorus. In short, the work showed the reflection of anthropogenic pressures, whose the Água Preta lake has suffered over the years, showing that the bottom sediments are impacted by heavy metals, high loads of organic matter and nutrients, what potentiates the eutrophication process. This whole scenario points to the need of intensification of the surveillance in the vicinity of the springs, in addition to monitoring of its environmental quality, seeking to extend the life cycle of the main water supply of the region.

Keywords: água preta lake, bottom sediments, nutrients, heavy metals.

SUMÁRIO

ABSTRACT	8
I – INTRODUÇÃO.....	15
II – OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
III - REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 - Lagos	18
3.2 – Metais Pesados.....	19
3.2.1 Metais em Sedimentos de Fundo.....	21
3.2.2. Principais características dos metais pesados	22
3.3 Valores Guias da Qualidade do Sedimento (VGQS)	29
3.4 Nitrogênio.....	30
3.5 Fósforo.....	32
3.6. Enxofre.....	33
3.6 Matéria Orgânica nos sedimentos de lagos.....	35
3.7 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	36
3.8 Histórico dos mananciais de Belém.....	39
IV - MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Localização da área de estudo.....	42
4.2 Clima.....	44
4.3 Vegetação	44
4.4 Solos.....	45
4.5 Geologia e Geomorfologia.....	45
4.6 Amostragem	46
4.6.1 Pontos de coleta.....	46
4.6.2 Coleta de Sedimentos de fundo	47
4.7 Análises em laboratório	48
4.7.2 Análise de Metais Pesados	48
4.7.4 Análise de Carbono Orgânico Total e Matéria Orgânica nos Sedimentos	49
4.7.5 Análises de Nutrientes (Nitrogênio e Fósforo) e Enxofre.....	50
4.7.6 Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.	50
4.8. Análise estatística dos dados.....	50
V. Resultados	53
5.1 Nutrientes (Nitrogênio Orgânico e Inorgânico e Fósforo Total), Enxofre Total e Matéria Orgânica.....	53

5.3 Metais Pesados.....	55
5.4 Análise Estatística dos dados.....	60
5.4.1. Correlação linear	60
5.4.2 Análise de agrupamentos ou análise de Cluster.....	61
VI. Discussão.....	64
6.1 Nutrientes (Nitrogênio Orgânico e Inorgânico e Fósforo Total), Enxofre Total e Matéria Orgânica.....	64
VII. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	69
6.2. Metais Pesados.....	70
6.3. Análise Estatística dos dados.....	77
VII. CONCLUSÕES	79
VIII. RECOMENDAÇÕES	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

LISTA DE SIGLAS

%C – Teor de carbono orgânico

%M.O. – Teor de matéria orgânica

AAC – Agencia Ambiental do Canadá

APHA – American Public Health Association

ATP – Adenosina Trifosfato

ATSDR – Agency of Toxic Substances and Disease Registry

AWWA – American Water Works Association

BEDS – Banco de Dados de Efeitos Biológicos para Sedimentos

BTEX – Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xileno

C/N – razão carbono/nitrogênio

CCME – Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente

COHAB – Companhia de Habitação do Pará

COSANPA – Companhia De Saneamento Do Pará

COT – Carbono Orgânico Total

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPA – Environmental Protection Agency

ETA – Estação de Tratamento de Água

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

N.O – Nitrogênio Orgânico

NRC – National Reasearch Council

NT – Nitrogênio Total

PEL – Propable Effect Level

PRA – Planalto Rebaixado da Amazônia

RMB – Região Metropolitana de Belém

TEL – Threshold Effect Level

VGQS – Valores-Guias da Qualidade de Sedimentos

WPCF – Water Pollution Control Federation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais fluxos de enxofre entre atmosfera, hidrosfera e listosfera	33
Figura 2 – Estruturas moleculares dos 16 HPAs prioritários da EPA	36
Figura 3 – Localização da área de estudo	41
Figura 4 – Localização dos pontos de amostragem	44
Figura 5 – Draga de Ekman utilizada na coleta de sedimentos de fundo	46
Figura 6 – Concentrações de nitrogênio orgânico e inorgânico, fósforo total e enxofre total nos pontos amostrados	52
Figura 7 – Valores de cádmio na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos	54
Figura 8 – Valores de cobalto na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos	54
Figura 9 – Valores de cromo na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos	55
Figura 10 – Valores de cobre na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos	56
Figura 11 – Valores de níquel na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos	56
Figura 12 – Valores de chumbo na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos	57
Figura 13 – Valores de zinco na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos	58
Figura 14 – Dendograma das variáveis estudadas no lago Água Preta	61
Figura 15 – Dendograma dos pontos de amostragem no lago Água Preta	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coordenadas geográficas dos pontos de coleta	45
Tabela 2 – Número total de análises realizadas no lago Água Preta	45
Tabela 3 – Concentrações de nutrientes (nitrogênio total, nitrogênio orgânico, nitrogênio inorgânico e fósforo total), enxofre total, carbono orgânico e matéria orgânica	51
Tabela 4 – Resultados dos 16 HPA's analisados no lago Água Preta	53
Tabela 5 – Resultados de metais no lago Água Preta amostrados em mg.kg^{-1} em peso seco	53
Tabela 6 – Matriz de correlação linear entre as variáveis estudadas no lago Água Preta ($p < 0,05$)	58
Tabela 7 – Matriz de correlação linear entre as variáveis estudadas no lago Água Preta ($p < 0,1$)	59
Tabela 8 – Matriz da distância euclidiana entre as variáveis metais e nutrientes	60
Tabela 9 – Comparação de diversos estudos realizados pelo mundo para determinação de metais pesados em sedimentos lacustres em relação aos resultados da área de estudo em mg.kg^{-1} em peso seco.	68

I – INTRODUÇÃO

A água é um recurso vital para a humanidade. Tal recurso sustenta a melhor qualidade de vida e o desenvolvimento econômico e social das populações, podendo ser utilizada de múltiplas formas, são elas: navegação, irrigação, recreação, aqüicultura, abastecimento público, usos industriais, agrícolas, entre outros (TUNDISI, BRAGA & REBOUÇAS, 2006).

Miller Jr. (2007) destaca que 70% das águas retiradas de rios, lagos e aquíferos são utilizadas na irrigação, 20% ficam com as indústrias e 10% usa-se nas residências e cidades. O uso da água para abastecimento humano é considerado como o mais nobre e prioritário haja vista que, o desenvolvimento das atividades metabólicas do homem depende de uma oferta considerável de água. Desta forma uma das funções mais importantes de um corpo d'água é o abastecimento das populações próximas, sendo assim chamado de manancial (MAGOSSI & BONACELLA, 2003).

O Brasil detém 20% das águas do planeta, dos quais aproximadamente 70% estão na Amazônia (CASTRO, 2004), todo esse potencial vem sendo comprometido em quantidade e qualidade pelo processo desestruturado de industrialização e urbanização, bem como, adensamento demográfico e principalmente a periferização da metrópole amazônica – a cidade de Belém. Nesse contexto, a cidade de Belém é a mais industrializada e populosa da região amazônica com aproximadamente 1.392.031 habitantes (IBGE, 2011).

Na cidade de Belém, mais precisamente na área fisiográfica do Utinga, os lagos Bolonha e Água Preta constituem-se nos principais mananciais de abastecimento público de toda a região metropolitana, ambos foram criados inicialmente através do represamento dos rios Catu, Buiussuquara e Utinga e posteriormente foi represado o rio Água Preta e construído um canal para interligar os dois lagos, porém somente o volume de água dos lagos não supriu a demanda, necessitando de complementação através da captação das águas do rio Guamá, lançadas por meio de uma adutora no lago água Preta (RIBEIRO, 1992; PIRATOBA MORALES, 2002).

Atualmente as pressões das atividades industriais agregada ao processo desordenado de ocupação e uso do solo, comprometem a integridade dos mananciais de abastecimento de água na cidade de Belém, haja vista a vulnerabilidade do ambiente aquático às intervenções antrópicas. Ribeiro

(2004) chama a atenção para o comprometimento do abastecimento de água da cidade, devido ao assentamento indiscriminado, o desmatamento, a exploração de minérios de classe dois, assoreamento, erosão e lançamento de esgotos de residências estabelecidas às margens dos mananciais.

Dentre os diversos poluentes encontrados no ambiente aquático, os elementos traço, também conhecidos como metais pesados, merecem destaque, por não serem biodegradáveis, permanecendo longos períodos no meio aquático, principalmente nos sedimentos (COTTA; REZENDE & PIOVANI, 2006).

De acordo com Esteves (2011) existem elementos traço (metais pesados) essenciais aos seres vivos que desempenham papel importante no metabolismo dos organismos aquáticos, e elementos traço sem função biológica conhecida, os quais são tóxicos a grande parte dos organismos. Vale ressaltar que mesmo aqueles elementos considerados essenciais, em grandes concentrações apresentam alta toxicidade aos organismos.

Os sedimentos podem ser considerados como fonte para as quantificações de metais pesados presentes no meio aquático, pois estes adsorvem aos sedimentos e depositam-se no compartimento de fundo do sistema aquático, nesse contexto, os lagos são reservatórios potenciais de metais pesados devido às suas características deposicionais (ESTEVES, 2011).

O presente trabalho avaliou as concentrações de metais pesados, nutrientes e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) no manancial de abastecimento de água da Região Metropolitana de Belém – Lago Água Preta - fornecendo assim suporte a diversas ações do poder público no sentido de manutenção da integridade dos mananciais, bem como a adequação dos processos de uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica dos mesmos.

II – OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a concentração de nutrientes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA'S) e metais pesados nos sedimentos de fundo no lago Água Preta, manancial de abastecimento de água da Região Metropolitana de Belém.

2.2 Objetivos Específicos

- Quantificar os nutrientes (nitrogênio orgânico e inorgânico, nitrogênio total e fósforo total) presentes no sedimento;
- Determinar a matéria orgânica e as concentrações de enxofre no sedimento superficial do lago Água Preta;
- Relacionar os valores da razão C/N com as fontes de matéria orgânica para os sedimentos superficiais do lago Água Preta;
- Determinar as concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's), no sedimento;
- Avaliar a concentração dos metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) nos sedimentos superficiais.

III - REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 - Lagos

Os lagos podem ser formar através de um grande número de situações em que se desenvolva uma depressão topográfica sem conexão com o oceano ou ocorra barramento de uma ou mais drenagens da bacia hidrográfica (Ricomini et al., 2009). De acordo com Esteves (2011) os lagos são fenômenos de curta durabilidade na escala geológica surgindo e desaparecendo no decorrer do tempo devido ao acúmulo de matéria orgânica no sedimento e deposição de sedimentos transportados por afluentes.

Os lagos são formados a partir de uma variedade de processos naturais e de diversos mecanismos de formação variando para cada região, Tundisi, J. & Tundisi, T. (2008), classificaram os lagos (com base em lagos australianos), de acordo com o fenômeno que lhes deu origem, são eles: Lagos de origem tectônica, vulcânica, movimentos do terreno, glaciação, lagos de solução, de ação fluvial, por ação do vento, na costa, por acumulação orgânica, construído por organismos e provenientes de impactos de meteoritos.

Segundo Esteves (2011) os lagos brasileiros são formados, em sua maioria, pela atividade geológica da grande rede hidrográfica, podendo ser divididos em 5 grupos diferenciados, são eles: Lagos Amazônicos, lagos do Pantanal Mato Grossense, lagos e lagoas costeiras estendendo-se do Nordeste ao Rio Grande do Sul, lagos formados ao longo dos rios de médio e grande porte e lagos artificiais. Os lagos artificiais brasileiros, também denominados represas, reservatórios ou açudes, são formados pelo represamento de rios e podem ter diversos usos (consultivo ou não consultivo) destacando-se o armazenamento de água para abastecimento humano; como no caso do lago Água Preta que teve sua gênese no represamento do igarapé Água Preta e atualmente constitui-se em um dos mananciais de abastecimento da Região Metropolitana de Belém.

Os lagos artificiais possuem maior tempo de residência da água o que propicia condições favoráveis para a proliferação de macrófitas aquáticas, limitando o potencial de reaeração turbulenta, necessária para combater as perdas de oxigênio decorrentes da decomposição da matéria orgânica ali lançada e facilitando a deposição do material mineral aportado à represa (VON

SPERLING, 1999). Essa característica de ambiente deposicional faz dos lagos artificiais, reservatórios potenciais de elementos traço, encontrados principalmente nos sedimentos (ESTEVES, 2011).

Os sedimentos de lagos são comumente estudados por representarem os resultados da dinâmica lacustre, pois o destino de diversos elementos químicos nos lagos relaciona-se com a troca de elementos entre os sedimentos e a coluna d'água (PINHEIRO & SÍNGOLO, 2006).

3.2 – Metais Pesados

A presença de substâncias tóxicas nos ecossistemas terrestres e aquáticos tem sofrido grande acréscimo nos últimos anos. Este aumento deve-se a intensificação das atividades industriais, despejo de efluentes domésticos, atividades agrícolas, entre outras fontes destas substâncias para os ecossistemas. O somatório destas substâncias tóxicas dissolvidas na água, acumuladas nos sedimentos e na cadeia alimentar por meio do processo de bioacumulação, tem efeitos agudos e crônicos sobre os organismos e em último caso sobre a espécie humana (TUNDISI, J. & TUNDISI, T. 2008).

Dentre as principais substâncias que podem se consideradas tóxicas para os ecossistemas aquáticos podemos destacar os metais pesados. Os metais são alguns dos elementos mais abundantes na crosta terrestre sendo inseridos nos ecossistemas através dos processos intempéricos ou através de atividades antrópicas (NOVOTNY, 1995).

Geralmente o termo metal é usado indiscriminadamente tanto para elementos como para compostos. Algumas outras definições também são usadas para definir metais em estudos ambientais tais como: *metais traço* (metais encontrados em baixas concentrações em algumas fontes específicas como plantas, águas subterrâneas); *metais disponíveis* (metais encontrados na forma que será facilmente assimilável pela biota); *metal tóxico* (todos os metais são tóxicos, mas o grau de toxicidade varia muito de metal para metal, de organismo para organismo e da concentração no ambiente); *metal pesado* (metal de transição por terem propriedades de se ligarem às substâncias orgânicas e inorgânicas); *metal essencial* (faz parte do ciclo de vida de organismos).

Quando o metal pesado entra na cadeia trófica, pode acontecer o fenômeno do enriquecimento de sua concentração (biomagnificação), através das cadeias alimentares interligadas, resultado de uma sequência de etapas de bioacumulação que ocorrem ao longo da cadeia (BAIRD, 2004).

As principais fontes naturais de metais para o ambiente aquático são o intemperismo de rochas e a erosão de solos. Todavia, nos últimos anos, as fontes antrópicas tem assumido importante papel na contribuição destes elementos para o ecossistema. Dentre elas podemos destacar a atividade industrial através do lançamento de efluentes sólidos que são lançados diretamente na atmosfera e líquidos despejados em drenagens, atividades de mineração principalmente em regiões de garimpo, efluentes domésticos e atividades agrícolas onde as águas superficiais provenientes de área cultivadas carregam adubos químicos e defensivos agrícolas que contém metais como Cd, Hg, Pb, Cu, entre outros (ESTEVES, 2011).

Nem todos os elementos metálicos são tóxicos, alguns são considerados micronutrientes, pois participam de algum processo essencial para a biota, não podendo ser substituído por outro elemento com propriedades químicas semelhantes, dentre eles podemos destacar o Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn. Existem outros metais que são considerados benéficos para algumas plantas, porém não são considerados nutrientes entre eles temos o Se e o Co. Todavia alguns metais não possuem nenhuma função metabólica para os organismos e geralmente são considerados tóxicos tais como o Ag, Cd, Cr, Hg, Pb, entre outros (DECHEN & NACHTIGALL, 2007).

Em ambientes lacustres, devido a transformações químicas, os metais podem se tornar mais nocivos, principalmente em lagos de elevada temperatura. Esta toxidez dos metais está relacionada a capacidade de interferir em processos enzimáticos e na pouca mobilidade destes elementos. Esta pouca mobilidade faz com que estes elementos se acumulem nos organismos provocando por vezes sua morte. Este processo de acumulação ocorre na cadeia trófica, permitindo a distribuição de metais pela biota aquática, podendo atingir populações humanas (ESTEVES, 2011).

O estudo dos sedimentos em lagos é uma ferramenta fundamental para se determinar o nível de contaminação deste tipo de ecossistema, pois muitas vezes os sedimentos revelam despejos de contaminantes que não

podem ser identificados na água, bem como permitem determinar despejos intermitentes e de fontes difusas (ESTEVEES, 2011).

Como exemplo pode-se citar o Lago Balaton na Hungria, o maior lago da Europa Central, alimentado pelo rio Sala, onde foram analisados sedimentos de fundo, material em suspensão, água e biota. Neste sistema aquático é observada a boa correlação nas concentrações de metais nos sedimentos de fundo e no material em suspensão, porém a concentração de metais no material em suspensão do rio que alimenta o lago é bem maior que o mesmo material dentro do lago, mostrando que existe uma retenção destes metais na estação de tratamento do rio. Ainda assim foram encontrados níveis consideráveis de metais em todas as frações analisadas mostrando que a problemática de metais pesados é global (NGUYEN, 2005).

3.2.1 Metais em Sedimentos de Fundo

Depois da revolução industrial houve um grande incremento no lançamento de metais em ecossistemas aquáticos, sem tratamento prévio adequado. No entanto, é importante considerar que tais metais têm diferentes comportamentos geoquímicos, que podem favorecer sua retenção ou sua liberação pela fase sólida dos sedimentos para as águas. Além disso, a variabilidade espacial e temporal no seu aporte e na composição dos sedimentos pode influenciar a distribuição dos metais (BORGES *et al.*, 2007).

A raiz do termo *sedís* vem do latim, que significa assento deposição. Assim, sedimento em uma tradução literal, seria aquilo que se depositou ou é passível de se depositar, no caso, o material sólido (GIANNINI & RICCOMINI, 2003).

Sedimentos são importantes veículos de transporte de metais no ciclo hidrológico, mostrando a qualidade atual do ecossistema. Análises destes metais nos sedimentos depositados são importantes para determinar anomalias geoquímicas, bem como fontes de contaminação (SALOMONS & FORSTNER, 1980). Estes sedimentos podem ser divididos em dois grupos: sedimentos finos com partículas menores que 0,002 mm (silte e argila) e sedimentos grosseiros com grão excedendo 0,05 mm (areias e cascalhos).

Para determinar a extensão da contaminação em sistemas aquáticos por meio da carga sedimentar é fundamental o estabelecimento dos níveis

naturais destas substâncias, para se medir o fator de enriquecimento dos metais nos sedimentos e assim determinar a influencia antrópica no ambiente, visto que grande parte dos metais dissolvidos transportados pelas águas é rapidamente absorvida pelo material particulado. Porém estes metais aderidos aos sedimentos de fundo não necessariamente permanecerão nestas condições, podendo ser liberados como resultado de alterações químicas no ambiente aquático, sendo então potencialmente vulneráveis já que uma vez imobilizados nos sedimentos podem ser novamente liberados para a coluna de água e ficar biodisponíveis para a biota (FORSTNER & WITTMANN, 1983).

3.2.2. Principais características dos metais pesados

3.2.2.1. Cadmio (Cd)

O cádmio ocorre no ambiente principalmente na forma Cd^{2+} , tendo como o vulcanismo a principal fonte natural, sendo o intemperismo de materiais naturais é menos significativa. Encontra-se no mesmo grupo da tabela periódica que o Hg e Zn, sendo muito similar ao último, atuando em muitos processos geoquímicos. Ocorre associado também ao Pb e Cu, sendo encontrado como subproduto na mineração destes metais. Na forma pura, é maleável, de coloração prateada, sendo que na forma de cloreto de cádmio e sulfato de cádmio, é solúvel em água (ATSDR, 2008 a).

Bastante utilizado como pigmento em plásticos coloridos (CdS), tintas amarelas, televisores, anticorrosivos de aços, estabilizador de plásticos PVC, baterias recarregáveis Ni-Cd de calculadoras (FIGUEIREDO, 2010; SANTOS et al. 2012).

A maior parte do Cd é produzido como subproduto da fusão do Zn e a combustão de carvão, incineração de lixo, efluentes de aterros sanitários, entre outras fontes. Como pode ser utilizado como eletrodo de baterias recarregáveis para calculadoras e outros aparelhos, grande parte deste metal volatiliza para ambiente quando as baterias gastas são incineradas como resíduo sólido (SANTOS et al. 2012).

As vias de exposição principais são os alimentos e o fumo. Como possui grande semelhança em termos de comportamento com o Zn, o Cd substitui facilmente este micronutriente nas enzimas, impedindo o seu funcionamento bioquímico normal, causando disfunções renais e doenças

respiratórias. Outros efeitos provocados pela intoxicação por Cd são o aumento da pressão sanguínea, distúrbios nas hemácias, irritações no estomago, enfisema pulmonar, danos no tecido do fígado, testículos e sistema imunológico (ATSDR, 2008 a).

3.2.2.2. Cobalto (Co)

O Co constitui apenas 0,001% da crosta terrestre, apresentando pequenos teores nas rochas e seus derivados intempéricos ou associados a outros elementos, em minerais como a cobaltita (CoAsS), eritrina ($\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e esmaltita CaAs_2 . Ocorre também na forma de sulfato (CoSO_4) e faz parte de moléculas importantes para o metabolismo de animais e do homem, como o complexo enzimático cobalamina (vitamina B_{12} e metabolitos relacionados).

Este metal é essencial para as algas azuis-verdes e microrganismos que fixam N_2 atmosférico. Plantas que dependem da fixação do N_2 , como leguminosas e que tem acesso a amônia, nitrato ou aminoácidos, não dependem de Co, mas quando estas plantas que dependem da fixação do N_2 atmosférico não tem acesso a estes compostos nitrogenados, o Co é essencial para o seu crescimento (DECHEN & NACHTIGALL, 2007).

Este metal é utilizado para formar ligas metálicas com outros elementos resistentes à corrosão com aplicação principalmente na indústria aeronáutica e bélica. Entra no ambiente através de fontes naturais e atividades humanas. Como ocorre naturalmente no solo, rocha, material particulado, plantas e animais, ele pode ser introduzido no ambiente aquático através da água e do ar, intemperismo de rochas contendo Co e lixiviação pela água da chuva, poeira trazida pelo vento, queimadas, etc. Através da atividade humana este metal pode ser inserido ao ambiente aquático pela mineração, atividades industriais, solos contaminados por tráfego aéreo e rodoviário (ATSDR, 2004 b).

3.2.2.3. Cromo (Cr)

O cromo é um elemento de origem natural que ocorre em rochas, solos, animais e plantas. O principal mineral de Cr é a cromita (Cr_2FeO_4). Este metal ocorre na natureza em três formas: o Cr (0), Cr (III) e Cr (VI). Pequenas

quantidades de Cr^{3+} são consideradas necessárias para a saúde humana (ATSDR, 2008 b).

O Cr é amplamente utilizado na indústria metalúrgica para a produção de aço inoxidável e no revestimento de outros metais, podendo ser utilizado na madeira tratada com dicromato de cobre, na curtição de couro com sulfato de cromo e utensílios domésticos inoxidáveis, indústria de cimento, pilhas, lixões, aterros industriais/sanitários e alguns fertilizantes contém Cr na sua composição (ATSDR, 2008; FIGUEIREDO, 2010).

Na água o Cr (III) pode ocorrer na forma do íon $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aquoso})}$, considerado de baixa toxicidade. Já o Cr (VI) está presente na forma dos íons $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aquoso})}$ e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aquoso})}$, consideradas formas químicas altamente tóxicas, sendo considerado cancerígeno, embora a redução a $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aquoso})}$, na presença da matéria orgânica, aconteça rapidamente.

Este metal apresenta grande potencial de bioacumulação ao longo da cadeia trófica, sendo que a contaminação da população se dá através da ingestão de alimentos contaminados, água contaminada e pelo ar. As concentrações Cr em áreas rurais é $< \text{ng.L}^{-1}$, 0-30 ng.L^{-1} em áreas urbanas e como resultado do tabagismo o interior de ambientes contaminados pode ter até 400 vezes mais Cr que em ambientes livres de cigarro (ATSDR, 2008).

3.2.2.4. Cobre (Cu)

O Cu ocorre naturalmente nas formas Cu^0 , C^+ e Cu^{2+} , como outros metais, o Cu é facilmente mobilizável pelas drenagens ácidas de minas na forma de sulfato. Os minérios de Cu, quando sujeitos aos processos intempéricos, podem dar origem a diversos compostos oxidados como óxidos, carbonatos, sulfatos e silicatos, porém ao sofrer mudança de ambiente oxidante para redutor, vai formar zonas de enriquecimento secundário com presença de calcosita (Cu_2S) e covelita (CuS) (FIGUEIREDO, 2010).

É um metal facilmente moldado, de coloração vermelha, utilizado em alguns países na fabricação de moedas, fiação elétrica e tubulações de água. Encontrado também em misturas de ligas metálicas como latão e bronze. O composto mais utilizado é o sulfato de cobre. Este metal é comumente utilizado na agricultura para o tratamento de doenças em plantas, conservante de madeira, couro e tecidos (ATSDR, 2004 a).

O Cu pode chegar ao ambiente através de lixiviação de materiais oriundos da mineração, fábricas que fazem uso de Cr e compostos do metal, podendo também chegar ao ambiente através da disposição de resíduos, águas residuárias domésticas, derivados de petróleo, material particulado proveniente de incinerações e queimadas florestais.

Nas plantas, de modo geral, o Cu parece estar ligado a plastocianina e alguma função proteica, ocorrendo também acúmulo em alguns órgãos reprodutivos da planta. É constituinte de certas enzimas, incluindo a oxidase do ácido ascórbico, citocromo-oxidase e a plastocianina que se encontram nos cloroplastos (DECHEN & NACHTIGALL, 2007).

Os efeitos associados ao metal são anemia, diminuição da produção de glóbulos brancos, diminuição das defesas imunológicas, desenvolvimento anormal dos ossos, degeneração cerebral e cardiovascular progressiva. A absorção excessiva do Cu pode resultar na deposição do metal em quase todos os tecidos, provocando desordem neurológica, danos ao fígado, rins, nervos e ossos, perda de glóbulos vermelhos e morte (ATSDR, 2004 a; FIGUEIREDO, 2010).

3.2.2.5. Níquel (Ni)

Elemento resistente à corrosão e oxidação, de cor branca, mais forte e duro que o Fe. É encontrado com concentração média de $0,16 \text{ g.kg}^{-1}$ na crosta terrestre, sendo componente comum em rochas ígneas. Nos solos pode ser encontrado com concentrações que variam de 1 a 200 mg.kg^{-1} , tendo como mineral principal a pentlandita $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$ (DECHEN & NACHTIGALL, 2007).

Como é resistente a corrosão, este metal é amplamente utilizado na produção de ligas ferrosas e não ferrosas na indústria metalúrgica, material bélico, fabricação de moedas, produção de aço inoxidável, pilhas, etc.

O Ni pode chegar ao ambiente através da incineração de resíduos sólidos, fornos para fazer ligas metálicas, queima de derivados de petróleo e no derrame de óleo cru. Através da emissão de material particulado proveniente das fontes mencionadas anteriormente, o Ni se deposita no solo e é retirado através das águas pluviais para o ecossistema aquático. Pode também ser liberado diretamente para o ecossistema através de despejo de efluentes industriais e resíduos de aterros sanitários. Sendo que uma vez no

ecossistema aquático, este elemento fica ligado (adsorvido) a óxidos de Fe e Mn contidos nos sedimentos (ATSDR, 2005 a)

Na planta o Ni faz parte da metaloenzima uréase, a qual participa da decomposição da ureia para amônio e CO₂. Assim sendo, é um elemento importante para as plantas receberem adubação por uréia ou derivados, exercendo papel importante no metabolismo do nitrogênio. Na soja, por exemplo, o Ni pode aumentar a atividade da uréase foliar, impedindo o acúmulo tóxico da ureia (DECHEN & NACHTIGALL, 2007).

De acordo com Figueiredo (2010), compostos de Ni são associados a câncer respiratório, sobretudo em ambiente de refinaria ou em áreas contaminadas pelo metal. Porém, os principais efeitos a saúde são reações alérgicas, principalmente na pele, com aparecimento de ulcerações e dermatites. Em alguns casos, pessoas que trabalham diretamente com o metal desenvolvem asma, mas segundo a ATSDR (2005 a) isto é raro.

3.2.2.6. Chumbo (Pb)

O Pb é um metal com baixa temperatura de fusão, de coloração cinza-azulada, que ocorre naturalmente nas rochas da crosta terrestre na concentração que varia de 0,1 a 40 mg.kg⁻¹. Geralmente ocorre associado a outros elementos formando compostos de Pb. O mineral mais comum de Pb é a Galena (PbS), encontrada principalmente em veios pegmatíticos e rochas calcossilicáticas, sempre em associação com a esfalerita (ZnS) que é a principal fonte natural de Zn (DEER, HOWIE & ZUSSMAN, 2008). De acordo com Malavolta (1994), as fontes naturais produzem em torno de 19x10³ ton/ano, enquanto que as atividades antrópicas produzem em torno de 4x10⁶ ton/ano.

Embora a concentração de Pb esteja crescendo em alguns países, as aplicações que resultam de sua dispersão descontrolada vem diminuindo ao longo das duas últimas décadas em muitos países ocidentais, tendo como consequência sua diminuição considerável no ambiente (BAIRD, 2004).

O Pb foi amplamente utilizado durante o império romano na construção de dutos de água e recipientes para cozinhar. De fato, segundo estudos realizados em núcleos de amostra de gelo na Groenlândia, o Pb atingiu valores

máximos na atmosfera na época do império romano, valor não alcançado outra vez até o renascimento (BAIRD, 2004).

É utilizado na indústria da construção de materiais para telhado, isolamento acústico, fabricação de bateria de automóveis, tintas de impressão, embalagens, indústrias de vidro, cerâmica, além das indústrias de ferro e aço e na produção de munição para armas de fogo (ATSDR, 2007). Quando combinado com o estanho, forma uma liga de baixo ponto de ebulição usada em componentes eletrônicos e outras aplicações para fazer conexão entre metais sólidos (BAIRD, 2004).

Geralmente não é um problema ambiental até que se solubilize, originando sua forma iônica Pb^{2+} , que irá se incorporar a matéria orgânica e aos componentes inorgânicos dos sedimentos por adsorção. Devido sua intensa utilização, pode chegar ao ambiente através de descargas de efluentes industriais de baterias, eletrodeposição e metalurgia, além do uso inadequado de tintas, tubulações e acessórios a base de Pb (SANTOS et al. 2012).

Durante anos o Pb foi incorporado a gasolina através do composto Tetraetilchumbo ou chumbo tetraetila com o objetivo de aumentar sua octanagem. A queima destes combustíveis foi provavelmente a maior fonte deste metal potencialmente tóxico para a atmosfera e por consequência ao ecossistema aquático. Nos últimos anos, porém, com a presença de conversores catalíticos, este metal foi suprimido da gasolina, sendo que o Japão e o Brasil foram os pioneiros em retirar o Pb da gasolina automotiva (SANTOS et al. 2012).

Como não tem função metabólica, este metal é extremamente danoso ao organismo humano. A contaminação aguda por Pb pode provocar em seres humanos doenças graves até a morte. Sabe-se que a presença do metal no organismo pode afetar a produção de hemoglobina resultando em anemia, aumento da pressão sanguínea, danos aos rins e diminuição da fertilidade dos homens. A exposição ao longo prazo pode provocar a doença denominada saturnismo (ATSDR, 2007; SANTOS et al. 2012).

3.2.2.7. Zinco (Zn)

O Zn é encontrado naturalmente nas rochas da crosta terrestre, sobretudo nas rochas ígneas com teores que variam de 40 mg.kg^{-1} nos

granitos a 140 mg.kg^{-1} nos basaltos. Nas rochas sedimentares é encontrado em maior valor nos folhelhos. O principal mineral de Zn é a esfalerita (ZnS) que geralmente ocorre associado a galena (PbS). Nos solos, encontram-se na faixa 10 a 300 mg.kg^{-1} de Zn total (DECHEN & NACHTIGALL, 2007).

O Zn é usado no revestimento de ferro e aço, assim como outros metais para evitar a ferrugem e corrosão, em um processo chamado de galvanização. O Zn metálico é também utilizado para ser misturado a outros metais e originar ligas como o latão e o bronze. É usado para fabricação de moedas, pilhas secas, entre outros produtos. Quando combinado com o cloro, oxigênio e enxofre forma compostos como cloretos, óxidos e sulfatos. Estes compostos são amplamente usados na indústria para fabricação de tintas brancas, cerâmicas, produção de borracha, preservação da madeira e na fabricação e tingimento de tecidos. Os compostos de Zn ainda são usados na indústria de medicamentos tais como suplementos vitamínicos, bloqueadores solares, pomadas para assaduras, entre outros (ATSDR, 2005 b).

Sua disponibilidade nos solos é afetada pelo pH, sendo que em pH baixo aumenta a disponibilidade de Zn. Sendo absorvido pelas plantas na forma de Zn^{2+} . Possui pouca mobilidade nas plantas, encontrado sobretudo na raiz. É importante salientar que a principal função deste metal na planta é regulação e estabilização da estrutura proteica. Na sua ausência ou deficiência a planta sofre efeito drástico nas atividades enzimáticas (DECHEN & NACHTIGALL, 2007). Já para a saúde humana os efeitos conhecidos ocorrem principalmente pela sua ausência, visto que faz parte de mais de 150 enzimas como componente principal (FIGUEIREDO, 2010).

A presença do Zn no ambiente esta relacionada tanto a processos naturais por intemperismo de rochas primárias como por atividades humanas. Porém as atividades industriais como fabricação de ligas, processos de purificação de minérios de Zn, Pb e Cd, produção de aço, entre outros tem aumentado o nível deste metal no ambiente. A disposição de resíduos, despejo de efluentes da indústria química, descarga de efluentes domésticos, lixiviação de fertilizantes a base do metal, também contribuem para o aumento de Zn no ambiente, sobretudo nos ecossistemas aquáticos. No ar este metal esta presente principalmente na forma de finas partículas de poeira, que é carregada pela água da chuva para o solo e corpos de água lóticos e lenticos como lagos,

sendo que a maior parte do Zn em lagos está contida nos sedimentos de fundo (ATSDR, 2005 b).

3.3 Valores Guias da Qualidade do Sedimento (VGQS)

Em ecossistemas aquáticos o sedimento de fundo é o principal compartimento de acumulação, reprocessamento e transferências dos elementos traço que podem ser liberados pela atividade microbiana e variações nos fatores físico, químicos ou físico-químicos que afetam o meio, desta forma estes elementos tornam-se um risco para a biota aquática (MOREIRA & BOAVENTURA, 2003). Sendo assim, os sedimentos têm um importante papel no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais, compostos orgânicos e nutrientes, atuando como suporte para o ecossistema aquático (CCME,1995). Daí a importância de mensurar os riscos que a concentração de um determinado elemento estocado no sedimento pode oferecer a biota aquática, nesse contexto foram desenvolvidos diversos estudos para estabelecer guias que norteassem a qualidade dos sedimentos, os chamados Valores Guias da Qualidade dos Sedimentos - VGQS que têm sido largamente utilizados para avaliar o risco de contaminação de sedimentos, estes VGQS são ferramentas científicas desenvolvidas por várias agências federais, estaduais e províncias na América do norte para água doce e ecossistemas costeiros e marinhos, com o objetivo de sintetizar informações a respeito das relações entre a concentração de poluentes no sedimento e qualquer efeito adverso resultante da exposição a estes contaminantes (SILVERIO, 2003).

Existem vários VGQS originados de diferentes abordagens mecanicistas e empíricas, este trabalho utilizou os VGQS adotados pela Agência Ambiental do Canadá (AAC) que utiliza a abordagem empírica e foram gerados de acordo com o Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME,1995) partindo de informações químicas e biológicas, tais informações foram estudadas para estabelecer as relações entre a concentração de cada composto medido no sedimento e algum efeito adverso a biota, esses dados de co-ocorrência foram compilados no chamado Banco de Dados de Efeitos Biológicos para Sedimento (BEDS) para calcular-se dois valores de gerenciamento, o valor mais baixo refere-se ao nível de efeito limiar

(do inglês “Threshold Effect Level” ou TEL) e o valor superior (do inglês: Probable Effect Level ou PEL) (MACDONALD, INGERSOLL & BERGER, 2000). Estabeleceu-se dois valores limites para definir três faixas de concentração química, são elas: Os efeitos adversos raramente ocorrem (menos de 25% de efeitos adversos ocorrem abaixo do TEL), os efeitos adversos ocasionalmente ocorrem (corresponde ao intervalo entre TEL e PEL) e a faixa na qual os efeitos adversos frequentemente ocorrem (ou seja, mais de 50% de efeitos adversos ocorrem acima do PEL).

3.4 Nitrogênio

O nitrogênio desempenha papel na constituição das moléculas de proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas, enzimas e hormônios, constituindo-se como um dos elementos mais importantes no metabolismo dos seres vivos (BRAGA *et.al*, 2005). De acordo com Baird (2004) em águas naturais o nitrogênio pode ser encontrado na forma orgânica e inorgânica, diferenciando-se no grau de oxidação do átomo de nitrogênio. As formas mais reduzidas são a amônia (NH_3) e seu ácido conjugado, o íon amônio (NH_4^+), e a forma mais oxidada é o íon nitrato (NO_3^-), sendo que, em solução as formas mais importantes entre esses extremos são o íon nitrito (NO_2^-) e o nitrogênio molecular (N_2). As principais fontes naturais de nitrogênio para o meio aquático são a chuva, material orgânico e inorgânico de origem alóctone e a fixação de nitrogênio molecular dentro do próprio ambiente aquático (ESTEVES, 2011).

Todas as formas de nitrogênio relacionam-se e interagem no seu ciclo biogeoquímico, o qual nos permite entender as transformações desse elemento e suas interações com o meio; é importante ressaltar a participação intensa dos microorganismos nesse ciclo. Tundisi, J. & Tundisi, T. (2008) descrevem os principais processos envolvidos no ciclo do nitrogênio na água; são eles:

- ❖ *Fixação do nitrogênio*: O N_2 gás e energia química são transformados em amônio;
- ❖ *Nitrificação*: Formas reduzidas, como amônio são transformadas em nitritos ou nitratos;
- ❖ *Desnitrificação*: O nitrato por redução é transformado em N_2 (gás);

- ❖ *Assimilação*: O nitrogênio inorgânico dissolvido (amônio, nitrato ou nitrito) é incorporado em compostos orgânicos;
- ❖ *Excreção*: Animais excretam nitrogênio sob forma de amônio, uréia ou ácido úrico.

O ciclo equilibrado do nitrogênio depende de um conjunto de fatores bióticos e abióticos determinados; portanto nem sempre o meio está apto a assimilar o excesso sintetizado artificialmente (BRAGA, 2005). Odum & Barrett (2007) chamam atenção para os efeitos adversos do excesso de nitrogênio, advindo de fontes antrópicas, onde somente a produção e utilização de fertilizantes, os cultivos de leguminosas e a queima de combustíveis fósseis depositam, em escala mundial, aproximadamente 140Tg/ano de nitrogênio novo no solo, na água e no ar. O mesmo autor expõe que o esgoto humano e excrementos de animais domésticos contribuem com aproximadamente a metade desse valor, essas entradas não sendo recicladas escapam para o solo e cursos d' água ou são misturadas a metais pesados e outras toxinas. A intensidade do aporte de nitrogênio no meio aquático e conseqüentemente o nível em que se encontra o processo de eutrofização, varia de acordo com o uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica (VON SPERLING, 2005).

O nível excessivo de nutrientes no corpo d'água, principalmente nitrogênio e fósforo resulta no processo denominado eutrofização. A eutrofização consiste no crescimento excessivo das plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, em níveis tais que sejam considerados como causadores de interferências com os usos desejáveis do corpo d' água. (VON SPERLING, 2005).

A eutrofização provoca impactos sobre o ecossistema e a qualidade das águas, pois há uma diminuição na diversidade biológica e alteração na composição das espécies de peixes presentes no meio, além das concentrações elevadas de compostos orgânicos dissolvidos provocarem sabor e odor desagradável e diminuição na transparência da água (BRAGA, et al. 2005). Desse modo, a utilização do corpo d'água como manancial de abastecimento fica prejudicada.

3.5 Fósforo

O fósforo desempenha papel vital para o funcionamento dos sistemas biológicos, participando das diversas atividades metabólicas dos seres vivos, ele constitui uma fração essencial da molécula de ATP e através dos fosfolipídeos participa da estruturação da membrana celular. O fósforo também é considerado um nutriente limitante para a produção primária nas águas continentais (ESTEVES, 2011).

Esteves (2011) ressalta que nos ambientes aquáticos toda forma de fósforo, quer seja iônica ou complexada, encontra-se sob a forma de fosfatos, o mesmo autor distingui o fosfato em cinco formas presentes em águas continentais; são elas: Fosfato particulado, fosfato orgânico dissolvido, ortofosfato, fosfato total dissolvido e fosfato total.

O ciclo biogeoquímico do fósforo é fundamentalmente sedimentar, seu principal reservatório é a litosfera, mais precisamente as rochas fosfatadas e alguns depósitos formados ao longo de milênios, como o fósforo não tem um componente gasoso, sua disponibilidade nos lagos vai depender das rochas acima mencionadas e do ciclo interno dos lagos, dos quais a decomposição e excreção dos organismos são partes importantes. O ciclo do fósforo é lento, passando da litosfera para a hidrosfera por meio de processos erosivos (BRAGA *et al.*, 2005; TUNDISI, J. & TUNDISI, T., 2008)

O fósforo também pode advir de fontes antropogênicas, principalmente nas formas inorgânicas, devido ao uso indiscriminado de fertilizantes químicos nos solos, como o diidrogenofosfato de cálcio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, altamente solúvel em água, ou pelas emissões de efluentes urbanos, que contêm polifosfatos dos produtos de limpeza e ortofosfato e fosfatos inorgânicos condensados dos esgotamentos sanitários não tratados que ao serem carregados pelos rios, permanecem em meio aquoso ou serão depositados nos sedimentos (ODUM & BARRET, 2007).

Com relação à distribuição do fósforo no sedimento Esteves (2011) destaca que em lagos com condições aeróbias, duas camadas distintas ocorrem no sedimento; a primeira corresponde à camada de oxidação e abaixo desta encontra-se a camada reduzida, em condições anaeróbias, sendo que a camada oxidada funciona como uma barreira que impede a liberação de fosfato para a coluna d'água, porém à medida que o hipólíminio se torna anaeróbio, essa

camada de oxidação se torna menos espessa, favorecendo as condições para a liberação do fosfato para coluna d'água. Dentre os diversos aspectos da disponibilidade do fósforo no sedimento, vale ressaltar o fato de que as raízes das macrófitas aquáticas localizam-se na zona reduzida do sedimento, absorvendo o fosfato que não está disponível para a coluna d'água, sendo assim o fosfato não atua como fator limitante a produção primária dessas plantas, e ao contrário acontece para o fitoplâncton (ESTEVES, 2011).

O excesso de fósforo e nitrogênio nas águas, oriundos de esgotos domésticos e industriais, da drenagem superficial e de fertilizantes agrícolas, é considerada a principal causa do processo de eutrofização artificial. Tal processo acarreta prejuízos a determinados usos do recurso hídrico, pois a proliferação de algas é acentuada em ambientes eutrofizados, o que pode prejudicar a utilização de mananciais de água potável (BRAGA *et al.*, 2005; TUNDISI, J. & TUNDISI, T., 2008).

3.6. Enxofre

O enxofre é um dos elementos essenciais para o crescimento e desenvolvimento de plantas e animais, ele faz parte da composição dos aminoácidos juntamente com o nitrogênio e o fósforo. A principal forma do enxofre disponível biologicamente é o sulfato, assim como o nitrato e o fosfato, ele é reduzido pelos autótrofos e incorporado às proteínas, sendo assim um componente essencial dos aminoácidos (ALVARES V. *et al.*, 2007; ODUM & BARRET, 2007). Segundo Esteves (2011) a atmosfera é um dos principais reservatórios de enxofre e origina-se na mesma através de três processos biogeoquímicos naturais, são eles: A respiração aeróbica por bactérias redutoras de sulfato; a atividade vulcânica e a formação do composto volátil dimetilsulfeto. Por outro lado, suas fontes para os ecossistemas aquáticos são principalmente o intemperismo de rochas, responsável por aproximadamente 50% do enxofre presentes em rios e lagos, as chuvas e a agricultura através da aplicação de adubos contendo enxofre.

O processo biológico envolvido no ciclo biogeoquímico do enxofre engloba uma série de microorganismos com participação em processos de redução, nos quais ocorre formação de gás sulfídrico e de outras formas reduzidas de enxofre, e oxidação resultando na formação de sulfato, a partir

principalmente da oxidação de gás sulfídrico (BRAGA *et al.*, 2005). Nos ecossistemas aquáticos o enxofre pode apresentar-se como íon sulfato (SO_4^{2-}), íon sulfito (SO_3^{2-}), íon sulfeto (S^{2-}), gás sulfídrico (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), enxofre molecular (S^0) associado a metais. Dentre todas essas formas o gás sulfídrico e o íon sulfato, são as mais frequentes, sendo que o íon sulfato assume maior importância na produtividade do ecossistema como a principal fonte de enxofre para os produtores primários, vale ressaltar que o íon sulfato predomina em condições aeróbias e o gás sulfídrico predomina em condições anaeróbias, também nessas condições e na presença de ferro, o enxofre precipita-se, formando sulfetos férricos e ferrosos, esse compostos promovem a conversão do fósforo de insolúvel para solúvel, tornando-o assim assimilável (BRAGA *et al.*, 2005; ESTEVES, 2011).

Atualmente tem-se aumentado a preocupação com a emissão de enxofre para a atmosfera, na forma do gás SO_2 , por meio das atividades humanas, principalmente a queima de combustíveis fósseis e biomassa, esse enxofre emitido para atmosfera é transformada em partículas de sulfato na atmosfera ou sofre outras transformações, formando ácido sulfúrico e aumentando a acidez da chuva (ROCHA, ROSA & CARDOSO, 2009). Em lagos a concentração de enxofre também tem aumentado, não somente em regiões industrializadas, mas também naquelas regiões distantes dos centros urbanos, apontando para a relevância do transporte de gases e material particulado na atmosfera e posterior precipitação com chuvas. A figura 1 mostra os principais fluxos de enxofre entre atmosfera, hidrosfera e listofera.

Segundo Odum & Barret (2008) as emissões pela queima de carvão e escapamento de automóveis são as principais fontes de produção de SO_2 e SO_4 ; e tanto os óxidos de enxofre como os óxidos nítricos interagem com vapor d'água para produzir gotículas diluídas dos ácidos sulfúrico e nítrico (H_2SO_4 e H_2NO_3) formando a chamada chuva ácida. O mesmo autor relata que o aumento da acidez em lagos de Adirondack (Estados Unidos) tornou-os incapazes de manter peixes em suas águas.

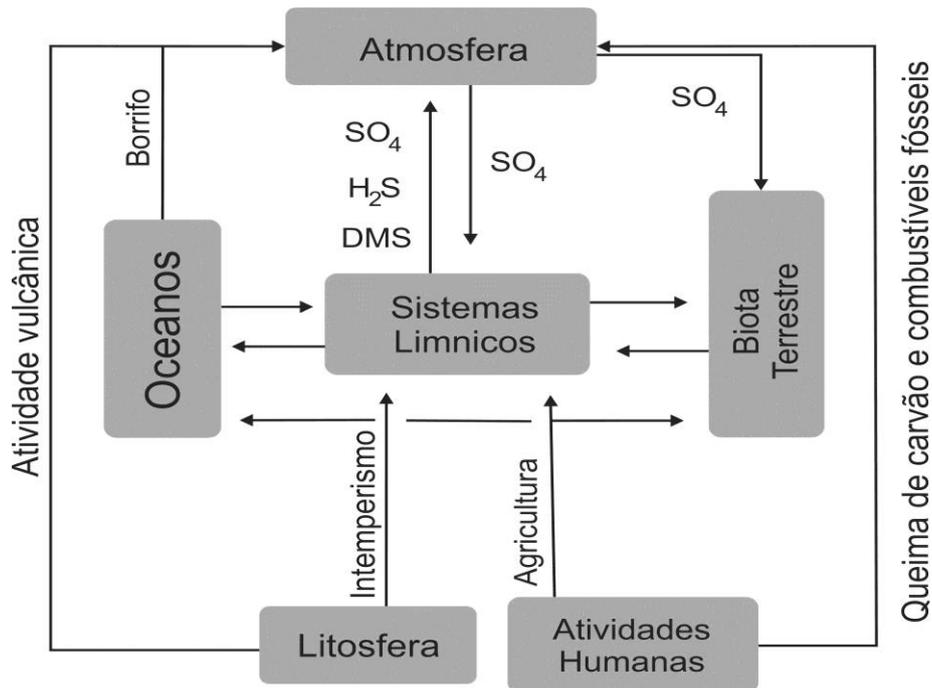


Figura 1 - Principais fluxos de enxofre entre atmosfera, hidrosfera e litosfera. Modificado de Esteves (2011)

3.6 Matéria Orgânica nos sedimentos de lagos

De acordo com Meyer (2003) a matéria orgânica é conhecida como um derivado de detritos de plantas e animais, tais como bactérias mortas, matéria fecal e plâncton, trata-se de uma composição de um complexo de lipídeos, carboidratos, proteínas e outros componentes bioquímicos produzidos pela variedade de organismos que vivem ao redor do lago. Por esta vasta composição de elementos a matéria orgânica encontrada nos sedimentos do fundo de lagos assume um papel de destaque nas pesquisas paleolimnológicas, podendo-se inclusive inferir a origem da matéria orgânica para o sedimento (MEYER, 2003).

A matéria orgânica no sedimento pode ter origem natural ou antrópica, a exemplo desta temos como fonte natural a produção primária autóctone, já como fonte antropogênica, os despejos de efluentes domésticos e industriais são as principais fontes (BURONE et.al.,2003). Dentre os principais componentes da matéria orgânica, vale destacar o nitrogênio, fósforo, azoto e o carbono, sendo este o responsável por cerca de 50% de sua constituição, daí a importância de quantificar o Carbono Orgânico Total (COT) no sedimento para avaliar a abundância de matéria orgânica no mesmo (MEYER,2003), pois a matéria orgânica funciona nas camadas do sedimento como um registro

histórico dos ecossistemas aquáticos e terrestres adjacentes, além de fornecer informações da intensidade dos impactos aos quais estes ecossistemas estiveram ou estão submetidos.

A concentração, transporte, acúmulo e até a toxicidade dos poluentes é influenciada pela presença de matéria orgânica nos corpos d'água, esta tem grande afinidade pelos elementos tóxicos presentes no solo, devido principalmente a sua configuração e a existência de grupos fenílicos e carboxílicos, além disso, compostos orgânicos podem sofrer degradação fotoquímica e/ou ação microbiana, resultando na maioria das vezes em compostos com estabilidade e toxicidade similar ou até maior que aqueles de origem, elementos estes que potencialmente acabam atingindo os corpos d'água (SANTOS et al., 2012).

A relação do carbono orgânico total com o nitrogênio total é utilizada para estimar entradas terrígenas e aquáticas de matéria orgânica. As algas de lagos que originam a matéria orgânica aquática são ricas em proteínas e pobres em celulose, resultando em valores da razão COT/NT entre 4 e 10, por outro lado as plantas vasculares terrestres são pobres em proteínas e ricas em celulose, proporcionando valores da razão COT/NT de 20 para mais (MEYER, 2003).

3.7 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

De acordo com *National Research Council* (NRC, 2003) os hidrocarbonetos aromáticos são constituídos por um ou mais anéis benzênicos. O grupo dos monoaromáticos, ou seja com um único anel na estrutura, é formado pelo benzeno, etilbenzeno, tolueno e pelos xilenos (orto, meta e para xileno), também conhecidos como BTEX. Já os hidrocarbonetos com mais de um anel benzênico na estrutura, também chamados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) perfazem em torno de 7% do óleo cru. Estes compostos têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (PEREIRA NETTO et al., 2000).

Existem mais de 100 diferentes HPAs ocorrendo geralmente como misturas complexas (por exemplo, como parte de produtos de combustão, tais

como fuligem), não como compostos isolados. Dos mais de 100 HPAs existentes somente 16 são citados nos estudos envolvendo impactos ambientais e na saúde, pois são os mais conhecidos e seus efeitos mais observados. São eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, crizeno, benzo[b] fluoranteno, benzo[k] fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno [1,2,3] pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno.

A figura 2 abaixo mostra as estruturas moleculares dos 16 HPAs prioritários da EPA (Environmental Protection Agency).

Os HPAs são poluentes atmosféricos comuns e estão fortemente relacionados a degradação da saúde humana em algumas cidades. A concentração comum destes compostos no ar urbano exterior é de algumas nanogramas por metro cúbico, embora possa atingir dez vezes esta quantidade em ambientes fechados. Os HPAs se formam pela queima incompleta de materiais que contêm carbono e estão presentes como poluentes no ambiente aquático, principalmente marinho e estuarino, relacionados a derrames de óleos de navios-tanque e locais de perfuração de petróleo (BAIRD, 2002).

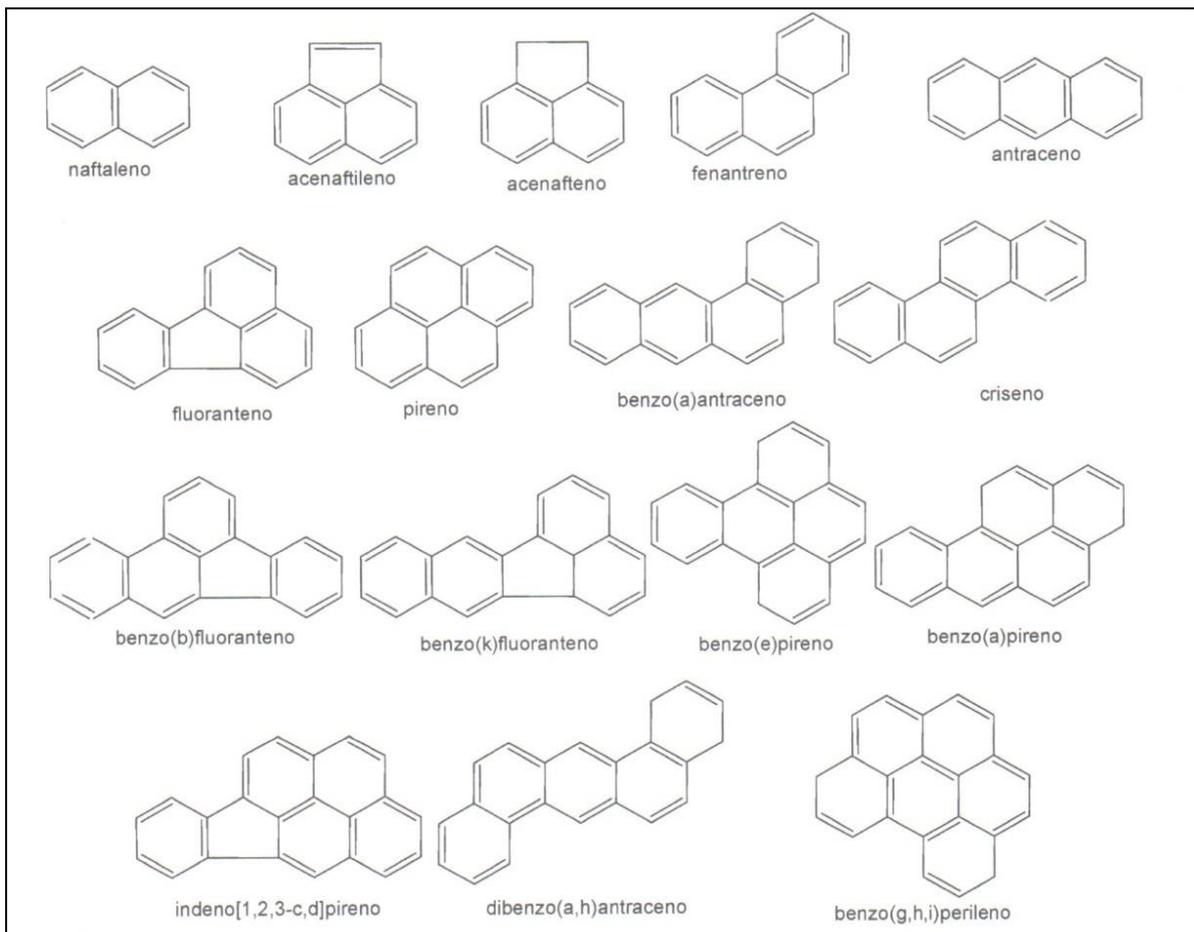


Figura 2: Estruturas moleculares dos 16 HPAs prioritários da EPA. Modificado de BÍCEGO *et al.*, (2008).

De um modo geral todo processo de queima gera HPAs, podendo ter inúmeras fontes, mas as principais estão relacionadas com exaustão de motores a combustão, queimadas, exaustão de plantas de incineração de rejeitos, fumaça de cigarro, etc., tornando a composição e a fonte desses poluentes complexa e com diversos níveis de concentração no ambiente (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000; BAIRD, 2004).

Segundo Bícego *et al.* (2008) os HPAs são menos voláteis que os BTEX e mais resistentes a degradação microbiológica, tendo portanto certa estabilidade no ambiente, sendo fortemente adsorvidos aos sedimentos, persistindo por anos no ecossistema aquático.

Fukuyama, Shigenaka & Hoff (2000) desenvolveram um trabalho estudando moluscos na área de impacto do derrame de óleo do petroleiro Exxon Valdes. O trabalho consistiu no transplante recíproco da espécie *Protothaca staminea* da área impactada para uma área sem a presença de óleo e a inserção de *Protothaca staminea* de uma área não impactada, para a

área de influencia do derrame. Os pesquisadores observaram o crescimento, a mortalidade e a análise química do tecido dos moluscos (HPAs e hidrocarbonetos alifáticos). Os resultados mostraram que os espécimes retirados da área contaminada tiveram um melhor crescimento e menor taxa de mortalidade em contrapartida aos espécimes que foram alocados na área contaminada que cresceram menos e tiveram alta taxa de mortalidade, isto atribuído ao resíduo de óleo no ecossistema estudado.

O estudo de Taroso, Frena & Madureira (2010), realizado em uma lagoa estuarina no estado de Santa Catarina, Brasil, também mostra que os níveis de HPAs nos sedimentos é preocupante, embora os índices obtidos pela fração alifática de hidrocarbonetos indiquem fonte biogênica, a presença de HPAs nas amostras analisadas, indica aporte antropogênico de produtos de petróleo neste ecossistema.

Em condições normais de exposição os HPAs podem entrar no corpo humano pelo contato com a pele através de solos contaminados, óleo de motor veicular, inalação de fumaça, água, ingestão de alimentos contaminados, etc. A taxa de entrada de HPAs no corpo humano pode ser influenciada por outros compostos presentes no ambiente. Os HPAs podem entrar em todos os tecidos do corpo que contenham gordura. Eles tendem a se armazenar principalmente nos rins, fígado e tecido adiposo. Quantidades menores podem ser encontradas no baço, glândulas supra-renais e ovários (*AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR, 1995*).

De acordo com Baird (2004) as moléculas de HPAs não são agentes carcinogênicos, elas devem sofrer transformações no organismo através de várias reações metabólicas antes de formarem as substâncias carcinogênicas. A primeira transformação dos HPAs no organismo é a formação de um anel epóxido, a partir de uma dupla ligação. O epóxido específico de interesse clínico, por ser carcinogênico, é o benzo[a]pireno, mas o benzo[a]antraceno também possui características carcinogênicas.

3.8 Histórico dos mananciais de Belém

No período colonial eram encontradas várias dificuldades para obtenção de água, tanto em quantidade, como em qualidade. Cruz (1944) relata nesse período, a existência de um igarapé no sítio Tapanã denominado

Domingos, tal igarapé era de águas cristalinas utilizadas por capitães, generais, bispos, capitalistas e altos funcionários públicos, posteriormente essas águas foram tidas como as de melhor qualidade da época. O mesmo autor menciona que em 1801 os governantes portugueses mandaram construir para usos dos moradores e áreas adjacentes, na Travessa Piedade, um chafariz enterrado de duas bicas de Pedra, há também relatos da construção de outros dez poços públicos. Nesse mesmo período temos a transformação de um alagadiço na rua Paul D' Água em manancial da cidade, localizado onde hoje encontra-se a avenida José Malcher. Nesse contexto surge a figura dos chamados "aguadeiros" que transportavam as águas do manancial em barris e vendiam de porta em porta para a população que não possuíam criados para ir buscar água no alagadiço. O chamado Jardim das Especiarias também foi construído no mesmo período, tratava-se de um poço para irrigação das plantas e para uso da população (Ribeiro, 2004).

A ação dos aguadeiros no manancial Paul d'água motivou reclamações ao governo, principalmente devido o intenso fluxo de carros pipa necessários à venda de água, com isso no ano de 1865, o presidente Dr. José Vieira Couto de Magalhães, ordenou a desapropriação de terrenos do Paul d'água, anunciando mais tarde que o serviço de comércio de água ficaria sobre a responsabilidade do tesouro público provincial.

Em 1869 sob a presidência de José Bento da Cunha Figueiredo, foi firmado um contrato com o coronel João Augusto Corrêa para a canalização da água; no contrato constava o local do qual seria retirada a água potável, esta seria extraída do Ribeiro Ananindeua ou de Marituba. Porém o coronel Augusto Corrêa, não levou adiante as obras, e a população continuou utilizando os poços públicos e dos aguadeiros (RIBEIRO, 2004)

No início de setembro de 1871 foram aprovados os estatutos que cediam à Companhia das Águas do Grão-Pará os serviços de canalização da água, a partir de então estudos e levantamentos realizados por engenheiros contratados pelo presidente Dr. Gama Malcher, no ano de 1880, escolheram o Utinga como melhor manancial para abastecer a cidade, pois tal manancial disponibilizava cerca de nove milhões de litros de água no inverno e perto de quatro milhões no verão. Contudo o crescente aumento populacional, passou a exigir medidas dos próximos governos, de aumento da captação de água no

Utinga, iniciando-se então, no governo Augusto Montenegro a construção de uma represa de toda a bacia do Utinga e de muros ao longo da vala que conduz as águas das três nascentes, para melhor aproveitá-las, evidenciando o contato com as águas do igapó, tais obras foram concluídas em 1902 (CRUZ,1944).

Posteriormente em 1930, no governo de Magalhães Barata foram realizados estudos mais detalhados no Utinga culminando na execução de outras obras de engenharia, foi elaborado um plano geral de captação das nascentes dos igarapés Boiussuquára, Catú e Água Preta, com desapropriação somente de um dos terrenos no qual estavam inseridas as nascentes do igarapé Catú, apesar da necessidade de desapropriação dos terrenos de todas as nascentes dos igarapés, por tratar-se de mananciais de abastecimento público (CRUZ,1944).

Em 1931 foi realizada a construção do canal Yuna, (cujo nome significa Água Preta) interligando as nascentes do igarapé Água Preta à bacia do Buiussuquara (CRUZ,1944).

Outra relevante medida desse governo foi a construção da primeira estação de tratamento de água, para tratamento químico e mecânico da água, essa estação localizou-se no antigo largo de São Braz.

Após a 2ª Guerra mundial, houve a retomada do crescimento populacional e o crescimento vertical da cidade exigia novas obras para resolver o abastecimento de água para as áreas mais afastadas do centro da cidade, este fato levou a instalação de uma bomba de recalque para captar as águas do rio Guamá como complemento as águas do Utinga (RIBEIRO, 2004).

Nas décadas seguintes vários projetos foram concebidos, com incentivo do governo federal, para melhoria do abastecimento de água para a população até o ano 2000, nesse contexto surge, em 1971, a conhecida COSANPA - Companhia de Saneamento do Pará (DIAS,1991).

Atualmente a COSANPA presta serviço a Belém, Val-de-Cães, Ananindeua e parte do Mosqueiro. A água superficial fornecida é oriunda do sistema de captação do Utinga, com captação de água do rio Guamá e bombeamento para os lagos Bolonha e Água Preta, seguindo em direção às estações de tratamento de água do Bolonha, São Braz e bairro do Marco; posteriormente a água tratada é enviada para os reservatórios e elevatórios

dos nove setores de distribuição de água da Zona Central de Belém (DIAS,1991). Vale ressaltar que apesar dos avanços infra-estruturais, no sistema Utinga, e a criação de uma Área de Proteção Ambiental dos mananciais, existe a preocupação com o processo de degradação que os mesmos vem sofrendo ao longo dos anos. O relatório Ambiental de Belém no ano de 1997 (COHAB, 1997) já chamava a atenção para os riscos de eutrofização, em decorrência do despejo de efluentes domésticos das habitações do entorno e resíduos diversos das residências estabelecidas em suas margens; além da proximidade com o aterro sanitário do Aurá que recebe o lixo coletado de Belém, Ananindeua e Marituba .Tal relatório conclui que estes fatores contribuem significativamente para elevar os riscos de contaminação e degradação das águas dos reservatórios.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Localização da área de estudo

A cidade de Belém localiza-se no vértice do estuário guajarinense que faz parte de um maior, o Golfão Marajoara, localizado na foz do rio Amazonas (PARÁ, 1995). O estuário guajarinense é um ambiente fluvial com influências marinhas, forma-se na confluência dos rios Pará, Acará e Guamá, este limitando a área sul, dando origem à Baía de Guajará que a norte confunde-se com a Baía de Marajó (SODRÉ, 2007).

A Região Metropolitana de Belém é formada pelos municípios de Belém, Ananindeua, Marituba, Santa Bárbara e Benevides. A área total da RMB corresponde a 1819 Km² (SODRÉ, 2007). Os mananciais de abastecimento de água da Região Metropolitana de Belém localizam-se no Parque Ambiental do Utinga, mais precisamente no quadrante 48°11'00" GWR e 1°21'32" e 1°24'54" latitude sul (Figura 3), tal região está inserida dentro Unidade de Conservação categorizada como Área de Proteção Ambiental de Belém (APA-Belém), instituída pelo Decreto Estadual nº1.551, de 03 de maio de 1993, com o objetivo de proteger os principais mananciais de abastecimento da RMB, os lagos Bolonha e Água Preta (PARÁ, 1995). O Parque Ambiental do Utinga possui uma área de 1.380 hectares, e é considerado o maior da Amazônia e está entre os três maiores do Brasil (PARÁ,1995).

Os lagos Bolonha e Água Preta podem ser alcançados pela Rua Utinga e seu prolongamento através das estradas Moça Bonita e Águas Lindas, que são seus principais acessos. A Rua Utinga se inicia na Avenida Almirante Barroso, em frente ao colégio Lauro Sodré; seu prolongamento passa próximo à Estação de Tratamento de Água (ETA), seguindo para leste, até o lago Água Preta (SODRÉ, 2007).

O lago água Preta possui uma área total de 7.199.500 m² (SODRÉ, 2007), sua maior parte localiza-se em terras do Utinga pertencentes à COSANPA (6.331.850 m²), e em terras da EMBRAPA, o restante (867.650 m²) em áreas pertencentes a terceiros. A bacia hidrográfica do lago Água Preta é delimitada ao norte pela BR 316 e ao sul com a barragem do lago (COSANPA/CENSA, 1983). É importante ressaltar que o Lago água Preta é limitado a leste pelo depósito de lixo da Região Metropolitana de Belém, a uma distância de aproximadamente 1.400 metros (BAHIA, 2003).



Figura 3. Localização da área de estudo. Fonte: Imagem do Satélite Landsat 5, padrão RGB. 2002.

4.2 Clima

A cidade de Belém, de acordo com a classificação de Köppen, está na categoria Af, caracterizada pela alta temperatura (sempre acima de 18°) e distinção entre dois períodos, um mais chuvoso (conhecido na região como inverno) e o outro menos chuvoso (conhecido na região como verão); o clima da região é do tipo equatorial úmido, com precipitações pluviométricas freqüentes, variando entre 1500 a 3000 mm/ano (RIBEIRO 1992).

De acordo com Sodré (2007) a precipitação na região equatorial é o elemento meteorológico que mais define o clima, já que a temperatura e a pressão atmosférica, não possuem variações marcantes para mostrar mudanças sazonais. Ribeiro (1992) destaca dois períodos distintos, a estação chuvosa, que ocorre de dezembro a junho, e a estação seca que ocorre de julho a novembro. Vale ressaltar que apesar da distinção dos períodos, não existe uma distribuição homogênea das chuvas durante o ano (SODRÉ, 2007).

A umidade relativa tem grande influência do fator térmico e mostra uma variação média interanual oscilando entre 82% e 93%. Segundo Imbiriba Júnior & Costa (2003) a velocidade e direção do vento é outro importante aspecto na determinação das condições climáticas locais, apresentando as seguintes freqüências anuais: nordeste (29%), norte (10%) e leste (9%). As freqüências das demais direções são insignificantes. A velocidade média fica entre 2,6 e 2,9 m.s⁻¹ e a calmaria é de 45% nos 12 meses.

4.3 Vegetação

De acordo com Melo; Paiva & Silva (2006) a mata do Utinga é uma floresta tropical úmida perenifolia, de terra firme, com alguns pontos sujeitos à inundação. Possui variação na freqüência de determinadas espécies em ocorrência devido a processos de inundação de áreas florestais provocadas pelos barramentos dos cursos de água do Bolonha e Água Preta e pelos desmatamentos causados pelas atividades agrícolas e ocupação urbana. Estas condições são determinantes da principal divisão fito-tipológica da área do Utinga: floresta densa de terra firme, floresta de áreas inundadas ou sujeitas à inundação, floresta secundária (área já desmatada em recuperação), cultivos agrícolas, campos de gramíneas e área urbana (SODRÉ, 2007).

4.4 Solos

Devido à variabilidade climática e litológica na Amazônia existem vários tipos de solos. O levantamento pedológico nesta região mostra latossolos amarelos, de textura variada e concrecionário laterítico; latossolos amarelos de textura média e com areias quartzosas, distróficos; solos hidromórficos gleizados de textura variada e podzol hidromórfico (PIRATOBA MORALES, 2002)

Os solos concrecionários lateríticos são originados a partir de sedimentos argilo-arenosos do Grupo Barreiras e apresentam em muitos locais abundantes concreções ferruginosas, já os solos hidromórficos gleizados são formados a partir de sedimentos recentes e contém elevado teor argila e silte. Os solos tipo podzólicos hidromórficos originam-se de sedimentos areno-argilosos do Grupo Barreiras e de sedimentos Pós-Barreiras, principalmente em regiões alagadas (PIRATOBA MORALES, 2002)

Os solos dessa área de trabalho são constituídos por latossolos, solos concrecionários lateríticos e solos hidromórficos, este nas margens dos lagos e na planície do rio Guamá (PIRATOBA MORALES, 2002).

4.5 Geologia e Geomorfologia

A geologia da área de estudo é composta por uma cobertura sedimentar terciária, pertencente ao Grupo Barreiras, com sedimentos inconsolidados a pouco consolidados.

De acordo com Piratoba Morales (2002), a área é composta de sedimentos argilosos a siltosos de coloração variegada, com mudanças para areia média creme, apresentando intercalações concrecionárias, níveis de areia fina vermelha e siltes variegados. Sotoposta a esta seqüência, encontram-se intercalações de siltes argilosos amarelados, argila siltosa cinza escura com matéria orgânica e níveis arenosos grossos com seixos creme. Em profundidades maiores a intercalações de níveis arenosos e siltosos.

Quanto aos aspectos geomorfológicos, a área está inserida no contexto da região Metropolitana de Belém, marcada pela Planície Amazônica com suas áreas alagas e pelo Planalto Rebaixado da Amazônia (PRA), com sua extensa superfície aplainada com relevo dissecado e levemente ondulado. Os sistemas de colinas do PRA funcionam como divisor entre as drenagens da bacia do Rio

Guamá e as bacias do furo do Maguari e das Marinhas (PIRATOBA MORALES, 2002).

4.6 Amostragem

4.6.1 Pontos de coleta

Foram estabelecidos 03 pontos de coleta de sedimento de fundo no lago Água Preta (Figura 4), com base nos estudos de Carvalho (2001) que evidenciou através da razão isotópica do chumbo e quantificação do teor de metais pesados, as áreas mais suscetíveis a contribuição antrópica, que correspondem as duas ramificações do lago, uma localizada próximo ao bairro da Guanabara e ao canal de ligação entre os lagos Bolonha e Água Preta, e a outra ramificação próxima ao bairro de Águas Lindas e ao aterro sanitário do Aurá. Carvalho (2001) constatou também em seus estudos uma terceira área, considerada menos suscetível a contribuição antrópica das áreas urbanizadas, que corresponde à área próximo a chegada da adutora do rio Guamá. No total foram realizadas 45 análises no lago Água Preta, conforme especificado na tabela 01. As coletas foram feitas no dia 05 de dezembro de 2011 no final do período seco.



Figura 4. Localização dos pontos de amostragem. Fonte: Google Earth (2011)

Tabela 01: Coordenadas geográficas dos pontos de coleta.

Pontos	Latitude	Longitude
P1	01° 24' 41,58" S	48° 24' 13,06" W
P2	01° 25' 42,89" S	48° 24' 21,70" W
P3	01° 24' 42,20" S	48° 25' 13,37" W

Tabela 02: Número total de análises que foram realizadas no Lago Água Preta.

Análises	Quantidade
Fósforo Total – PT	3
Nitrogênio Total – NT	3
Nitrogênio orgânico – NO	3
Nitrogênio inorgânico – NI	3
Enxofre Total – ST	3
Matéria orgânica	3
Carbono Orgânico Total – COT	3
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos HPA's	3
Metais Pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn)	21
Total	45

4.6.2 Coleta de Sedimentos de fundo

Devido à grande variabilidade textural dos sedimentos nos sítios de amostragem, foi utilizada uma draga de Ekman (Figura 5). Essa draga é de manejo simples, possui boa penetração e sua abertura, desde que efetuada com cuidado, não causa perturbação na estrutura sedimentar.



Figura 5. Draga de Ekman utilizada na coleta de sedimento de fundo.
Fonte: O autor, 2011.

4.7 Análises em laboratório

4.7.1 Preparação das amostras para análise de metais

As amostras de sedimentos foram peneiradas em malha de 200 mesh e posteriormente secas em estufa de secagem a 80°C, após a secagem as amostras foram enviadas para o Laboratório Comercial da ACME Ltda (Canadá), para quantificação de metais pesados.

4.7.2 Análise de Metais Pesados

As análises da concentração total de metais pesados foi executada pelo Laboratório Comercial da ACME Ltda (Canadá), o qual procedeu os ensaios analíticos. O procedimento padrão de análise das amostras inclui, a colocação das amostras em recipientes de teflon, 250 mg da fração argila e adicionada a mistura de 2 ml de HNO₃ (65%), 0,3 ml de H₂O₂ (30%), 2 ml de HF (48%) a cada amostra. Após a adição das soluções ácidas os recipientes foram acondicionados no digestor de micro-ondas DGT 100 Plus da Provecto Analítica. Posteriormente as amostras foram submetidas a seguinte programação: 1º passo 6 minutos a 400 W; 2º passo 2 minutos a 790 W. As amostras são abertas e esfriadas para posterior adição de 0,5 mL HNO₃ (65%);

0,3 mL de H₂O₂ (30%); 300 mg de NH₄Cl e 300 mg de H₃BO₃. As amostras foram novamente fechadas e submetidas à seguinte programação: 1º passo - 3 minutos a 400 W; 2º passo - 1 minuto a 790 W e 3º passo - 5 minutos a 400 W.

O procedimento padrão de controle de qualidade da ACME Ltda para análises químicas inclui a análise de amostra em duplicata e de padrão de referência DST6 (*in-house standart*).

4.7.4 Análise de Carbono Orgânico Total e Matéria Orgânica nos Sedimentos

Foi determinada utilizando a volumetria de oxi-redução, método Walkley-Black (GUIMARÃES et al., 1970; WALKLEY-BLACK, 1934). Onde foram transferidos 0,5 g de cada amostra seca para erlenmeyers de 250 mL, adicionados 10 mL de solução de dicromato de potássio 1N e, rapidamente, 10 mL de ácido sulfúrico.

As amostras foram esfriadas durante 30 minutos e posteriormente adicionado 3 ml de ácido fosfórico P.A., 50 mL de água destilada, 10 gotas do indicador difenilamina a 1% e as amostras foram agitadas com máximo cuidado.

Posteriormente, procedeu-se a titulação das amostras com solução de sulfato ferroso 1N, até obter coloração verde, anotando-se o volume da bureta (La).

O mesmo procedimento foi realizado para prova em branco não colocando contudo a amostra no erlenmeyr (Lb).

Foi determinado também o fator de correção da concentração da solução sulfato ferroso (f_{FeSO_4}). E então calculado o teor de carbono orgânico para cada amostra da seguinte forma:

$$\%C = (Lb-La) \times (f_{\text{FeSO}_4}) \times 0,3 / 0,385$$

O teor de matéria orgânica foi calculado a partir do valor de carbono orgânico (%C), utilizando a expressão:

$$\%MO = \%C \times 1,72$$

4.7.5 Análises de Nutrientes (Nitrogênio e Fósforo) e Enxofre.

Após a coleta, as amostras foram enviadas para laboratório ASL Análises ambientais, com certificação IMETRO, no qual ocorreu os ensaios para a quantificação de nitrogênio orgânico, nitrogênio total e fósforo total, conforme a metodologia Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water", 21a. edição da American Public Health Association (APHA), da American Water Works Association (AWWA) e da Water Pollution Control Federation (WPCF).

As análises de Enxofre total (ST) foram realizadas pelo laboratório Comercial ACME Ltda, com os mesmo procedimentos adotados para análise de metais pesados.

4.7.6 Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

As amostras foram enviadas para laboratório ASL Análises ambientais, com certificação IMETRO, e analisadas de acordo com método 8100 da EPA com extração por líquido-líquido e injeção (GC-FID) automatizada.

4.8. Análise estatística dos dados

4.8.1. Correlação linear

Segundo Larson & Farber (2010) uma correlação é uma relação entre duas variáveis, cujos dados podem ser representados por pares ordenados (x,y) , onde x é a variável independente e y é a variável dependente. Para calcular-se a força de uma correlação linear entre duas variáveis calcula-se o coeficiente de correlação (r) que é a medida da força e direção de uma relação linear entre duas variáveis, o valor de r é calculado pela seguinte fórmula:

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x) - (\sum y)}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \sqrt{\sum y^2 - (\sum y)^2}}$$

Onde n é o numero de pares de dados (LARSON & FARBER, 2010).

Atualmente são utilizadas diversas ferramentas tecnológicas para calcular os valores de (r) para inúmeras correlações, elaborando assim uma matriz de correlação. No presente trabalho foi elaborada a matriz de correlação

linear, entre os metais e os nutrientes, a partir do software *Estatística*, considerando dois valores de probabilidade, ou valor de p , para estabelecer a significância dos valores de r da correlação linear, os valores adotados de p foram: $p < 0,05$ e $p < 0,1$, ou seja, a primeira faixa de p adota o mínimo de 95% de significância e a segunda faixa adota o mínimo de 90% de significância.

4.9. Análise de agrupamentos ou análise de Cluster

A análise de agrupamentos, comumente conhecida como análise de Cluster, consiste por definição em tomar m observações, das quais cada uma está associada com n variáveis numéricas contínuas e segrega as observações em grupos (GOTELLI & ELLISON, 2011). Em linhas gerais a análise de agrupamentos envolve categorização, ou seja, a divisão de um grande grupo de observações em grupos menores para que os objetos dentro de cada grupo sejam relativamente similares e os objetos em diferentes grupos sejam relativamente dissimilares. O objetivo da análise de Cluster é tratar a heterogeneidade em cada grupo de dados, porém por vezes a meta é procurar agrupamentos que ocorram naturalmente (LANTTIN, CARROL & GREEN, 2011).

Existem vários métodos para agrupar dados, no entanto neste trabalho foi utilizado o método aglomerativo hierárquico que consiste em agrupar os dados com base na proximidade mútua ou similaridade, para tal usa-se como entrada alguma medida de proximidade. Existem várias opções diferentes quando se trata de calcular uma medida derivada de proximidade ou similaridade, nesse estudo utilizou-se a medida de distância euclidiana, que é definida pela seguinte equação:

$$d_{ij} = \left\{ \sum_k x_{ik} - x_{jk} \right\}^{1/2}$$

Onde d_{ij} é a distância euclidiana entre os objetos i e j (LANTTIN, CARROL & GREEN, 2011).

Os resultados dos métodos de agrupamento aglomerativo são expostos através de um diagrama do tipo árvore chamado de dendograma, este consiste na representação gráfica que exhibe a hierarquia das soluções de

agrupamentos aninhados de n agrupamentos a um agrupamento (LANTTIN, CARROL & GREEN, 2011). O presente trabalho utilizou o software *Estatística*, para a obtenção das distâncias euclidianas e geração dos dendogramas.

V. Resultados

5.1 Nutrientes (Nitrogênio Orgânico e Inorgânico e Fósforo Total), Enxofre Total e Matéria Orgânica.

A maior concentração de nitrogênio total foi detectada no ponto 1 (tabela 3). Neste ponto também foi encontrada as maiores concentrações de nitrogênio orgânico, o qual constitui a maior parcela do nitrogênio total (mais de 90%). Neste mesmo ponto também foram encontrados os maiores valores de carbono orgânico total – COT e matéria orgânica – MO, provavelmente devido à proximidade deste ponto de amostragem a uma área intensamente urbanizada.

Tabela 3 – Concentrações de nutrientes (Nitrogênio total, nitrogênio orgânico, nitrogênio inorgânico e fósforo total), enxofre total, carbono orgânico e matéria orgânica.

Parâmetros/Pontos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
<i>Nitrogênio Orgânico - N.O (mg.kg⁻¹)</i>	5484,54	1178,31	4808,99
<i>Nitrogênio Inorgânico - N.I (mg.kg⁻¹)</i>	534,13	122,02	649,14
<i>Nitrogênio Total - N.T (mg.kg⁻¹)</i>	6018,67	1300,33	5458,13
<i>Fósforo Total - P.T (mg.kg⁻¹)</i>	1222,34	626,43	1674,56
<i>Carbono Orgânico Total - C.O.T (mg.kg⁻¹)</i>	85075,32	24077,92	66615,58
<i>Matéria Orgânica - M.O (mg.kg⁻¹)</i>	146329,56	41414,03	114578,81
<i>Enxofre Total - S.T (mg.kg⁻¹)</i>	2500,00	400,00	4000,00
<i>Razão C/N</i>	14,135	18,517	12,205

O ponto 3, próximo a saída das águas do lago Água Preta, apresentou as maiores concentrações de nitrogênio inorgânico, fósforo total e o enxofre total (Figura 6), principalmente devido à proximidade das áreas urbanas (bairro da Guanabara) próxima a essa ramificação do lago.

A razão C/N foi maior no ponto 2, apontando para um aporte de matéria orgânica, oriunda da decomposição das plantas vasculares terrestres do entorno. Por outro lado os pontos 1 e 3 mostraram uma tendência em valores da razão C/N, para o aporte aquático de matéria orgânica oriunda principalmente de plantas aquáticas.

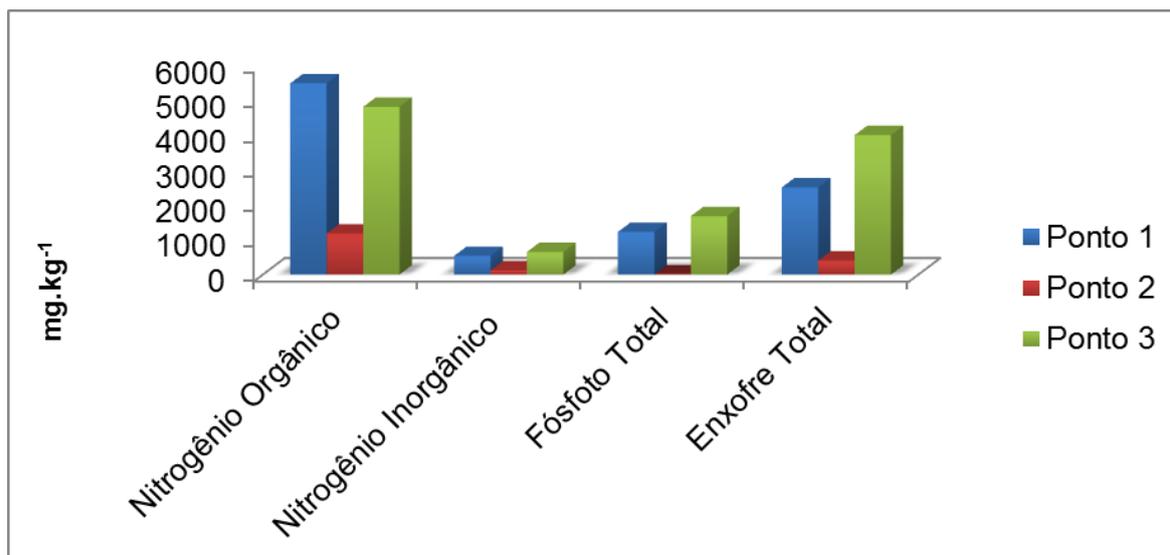


Figura 6 – Concentrações de nitrogênio orgânico e inorgânico, fósforo total e enxofre total nos pontos amostrados.

As concentrações de nitrogênio total, nitrogênio inorgânico, matéria orgânica e carbono orgânico total obedeceram a seguinte distribuição nos pontos amostrados $P1 > P2 > P3$. Já as concentrações de nitrogênio inorgânico, fósforo total e enxofre total comportaram-se da seguinte maneira $P3 > P1 > P2$, somente a razão C/N comportou-se de forma diferenciada destes dois padrões, esta foi $P2 > P1 > P3$. Em suma as maiores concentrações de todas as variáveis analisadas, foram detectadas nos pontos 1 e 3, o ponto 2 sempre mostrou as menores concentrações dos elementos analisados.

5.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPA's

Os resultados dos 16 HPA's prioritários da EPA, nos pontos amostrados, mostraram valores abaixo do limite de detecção, ou seja, não foram detectados em nenhuma amostra (Tabela 4).

Tabela 4 – Resultados dos 16 HPA's analisados no Lago Água Preta.

Parâmetro	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Limite de quantificação ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
<i>Naftaleno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	10,342
<i>Acenaftileno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	7,196
<i>Acenafteno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	15,919
<i>Fluoreno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	9,703
<i>Fenantreno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	15,880
<i>Antraceno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	16,844
<i>Fluoranteno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	17,994
<i>Pireno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	15,281
<i>Benzo (a) Antraceno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	10,254
<i>Criseno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	10,590
<i>Benzo (b) Fluoranteno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	14,424
<i>Benzo (k) Fluoranteno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	17,826
<i>Benzo (a) Pireno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	7,417
<i>Indeno (1,2,3) Pireno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	6,872
<i>Dibenzo (a,h) Antraceno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	5,401
<i>Benzo (g,h,i) Perileno</i>	< LQ	< LQ	< LQ	20,407
<i>Total HPA's</i>	-	-	-	-

< LQ – Menor que o limite de quantificação.

5.3 Metais Pesados

Os resultados de metais estão reportados na tabela 5. Os valores de Cádmio (Cd) encontrados mostram pouca variação entre os pontos com o valor máximo $0,22 \text{ mg.kg}^{-1}$ nos pontos 1 e 3 e mínimo de $0,14 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 2. Em relação aos índices de avaliação, todos os valores encontrados ficaram abaixo do índice TEL, como pode ser observado na figura 7.

Tabela 5 – Resultados de metais no lago Água Preta amostrados em mg.kg^{-1} em peso seco. Os valores somente em negrito estão acima do TEL e os valores em negrito e sublinhados estão acima dos índices TEL e PEL.

Parâmetros/Pontos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	TEL	PEL
<i>Cádmio (Cd)</i>	0,22	0,14	0,22	0,596	3,53
<i>Cobalto (Co)</i>	11,30	11,50	13,00	-	-
<i>Cromo (Cr)</i>	<u>245,00</u>	50,00	<u>135,00</u>	37,7	90
<i>Cobre (Cu)</i>	25,58	13,48	30,47	35,7	197
<i>Níquel (Ni)</i>	<u>97,00</u>	17,90	<u>40,60</u>	18	36
<i>Chumbo (Pb)</i>	37,86	16,20	45,69	35	91,3
<i>Zinco (Zn)</i>	70,40	50,10	114,80	123	315

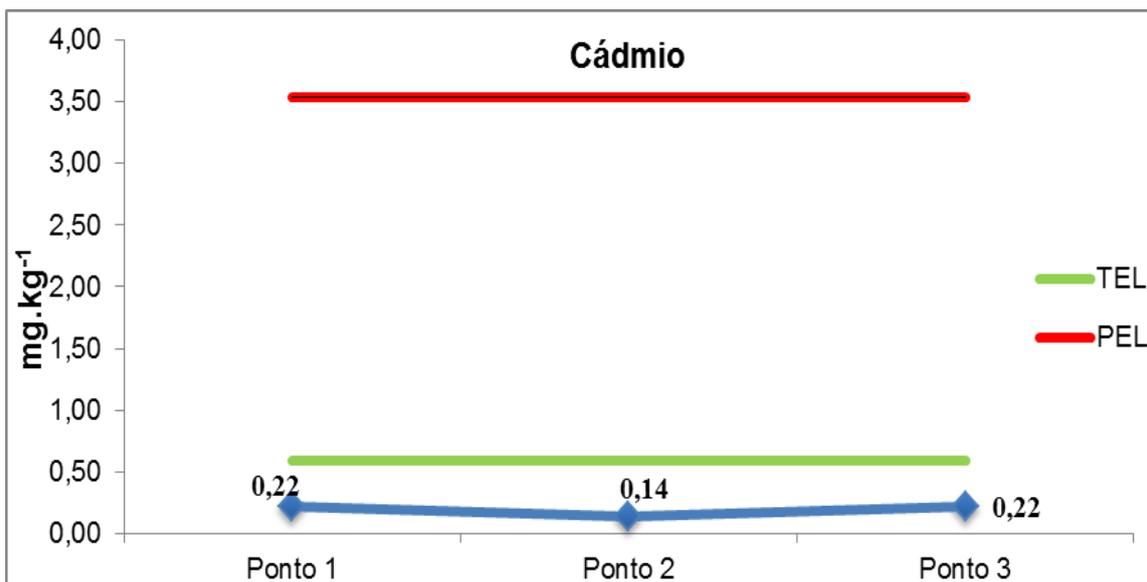


Figura 7 - Valores de cádmio na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos.

O Cobalto (Co) também mostrou pouca variabilidade em relação aos pontos analisados. O valor máximo encontrado para o metal foi de 13 mg.kg^{-1} no ponto 3 e o valor mínimo foi de $11,30 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 1 (figura 8). Com relação aos índices de referência de sedimentos este metal não possui valor guia.

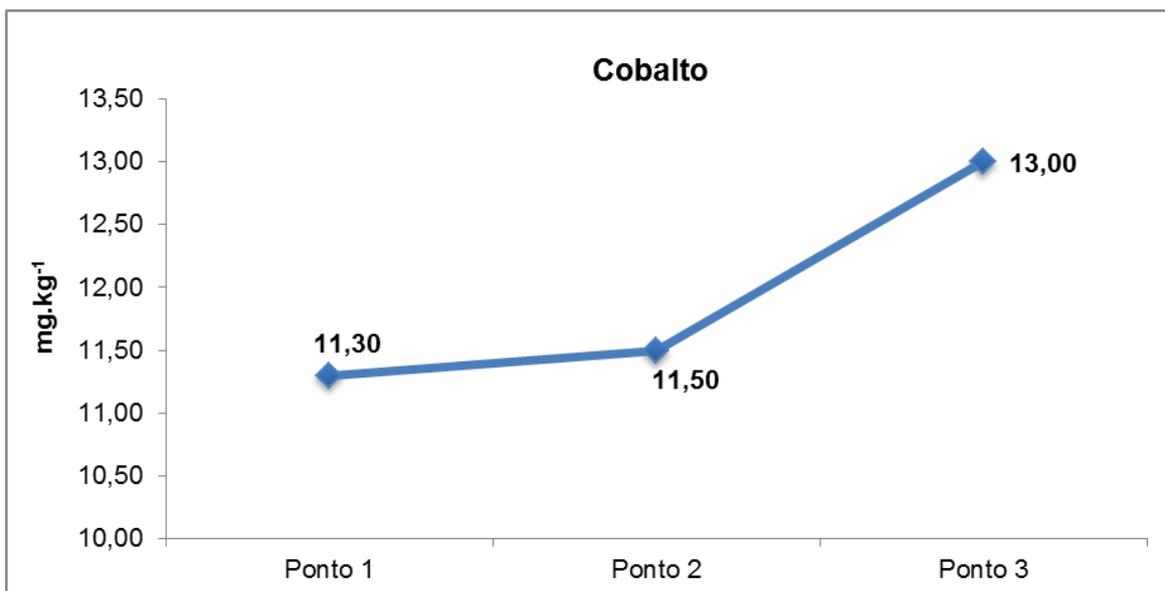


Figura 8 - Valores de Cobalto na área de estudo.

O metal Cromo (Cr) apresentou grande variação entre os pontos estudados com valor máximo de 245 mg.kg^{-1} no ponto 1 e valor mínimo de 50 mg.kg^{-1} no ponto 2. Com relação aos índices de avaliação da qualidade de sedimentos os valores de Cr nos pontos 1 e 3 ficaram acima do índice PEL e no ponto 2 o valor de Cr ficou entre os índices TEL e PEL como pode ser observado na figura 9.

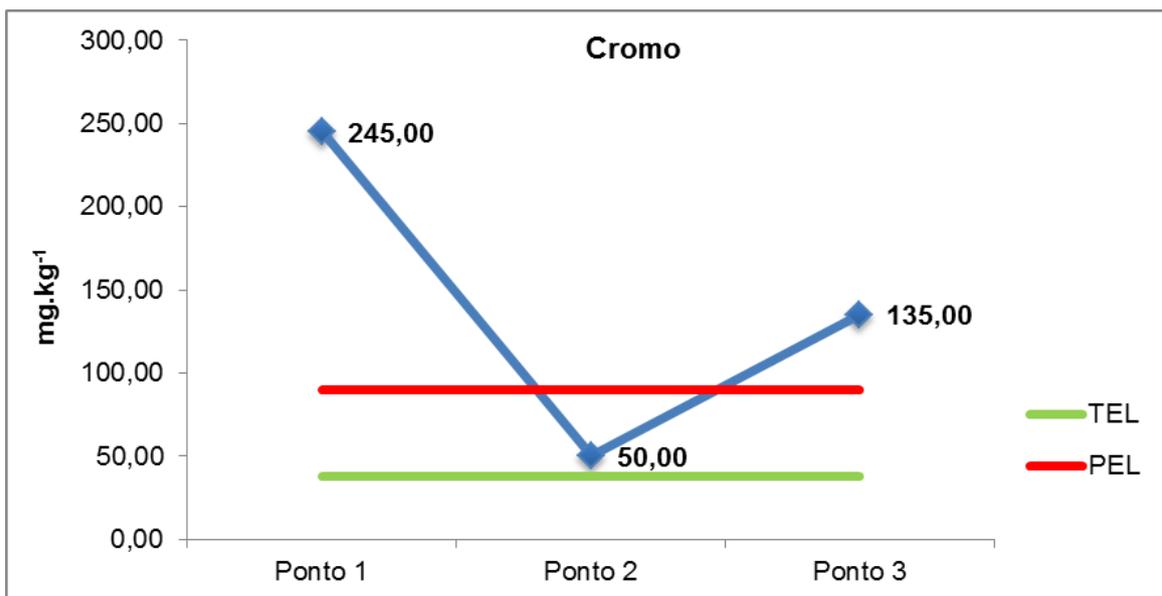


Figura 9 - Valores de Cromo na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos.

O Cobre (Cu) apresentou distribuição pouco heterogênea entre os pontos amostrados, com valor máximo de $30,47 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 3 e $13,48 \text{ mg.kg}^{-1}$ no ponto 2 (figura 10). Com relação aos índices de qualidade de sedimentos os valores de Cu nos pontos 1 e 3 ficaram próximos ao valor de TEL. No entanto todos os valores ficaram abaixo do PEL.

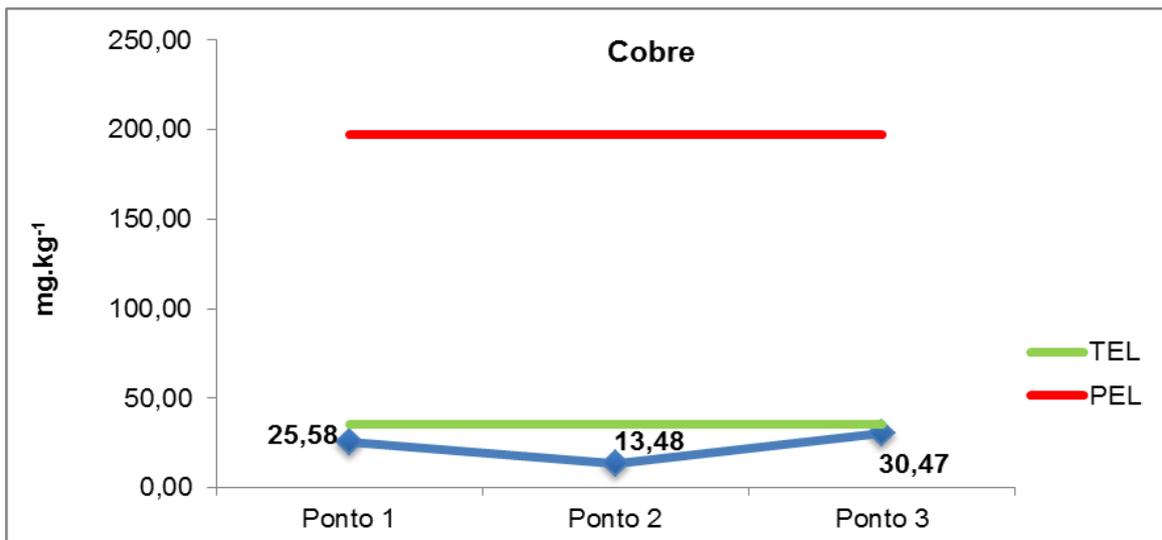


Figura 10 - Valores de Cobre na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos.

Assim como o Cromo (Cr), os valores de Níquel (Ni) apresentaram bastante variação nos pontos estudados. O valor máximo encontrado para o referido metal foi de 97 mg.kg⁻¹ no ponto 1, valor acima do TEL e PEL. No ponto 3 os valores também foram acima do valor PEL. Já o ponto 2 apresentou valores abaixo do índice PEL, porém bem próximo ao índice TEL (Figura 11).

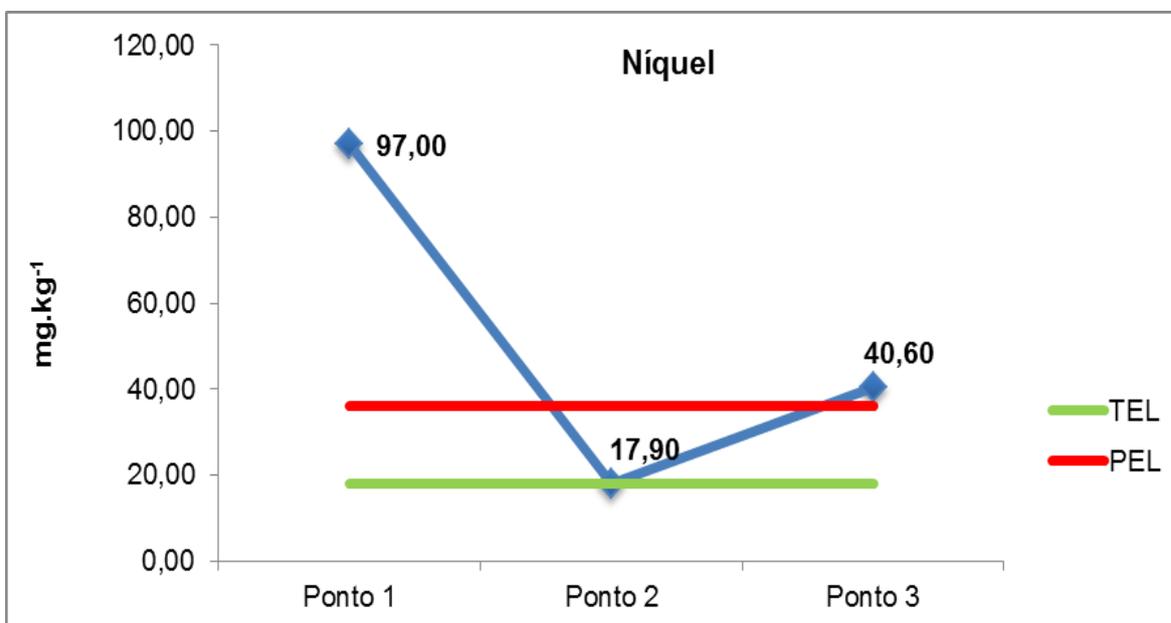


Figura 11 - Valores de Níquel na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos.

Os valores de Chumbo (Pb) assim como os de Cr e Ni também apresentaram boa variação entre os pontos estudados, com o valor máximo encontrado para o Pb de 45,69 mg.kg⁻¹ no ponto 3 e mínimo de 16,20 mg.kg⁻¹ no ponto 2. Em relação os valores de referencia para qualidade de sedimentos os resultados de Pb ficaram entre os índices TEL e PEL nos pontos 1 e 3 e o ponto 2 apresentou valor abaixo desses índices, como pode ser observado na figura 12.

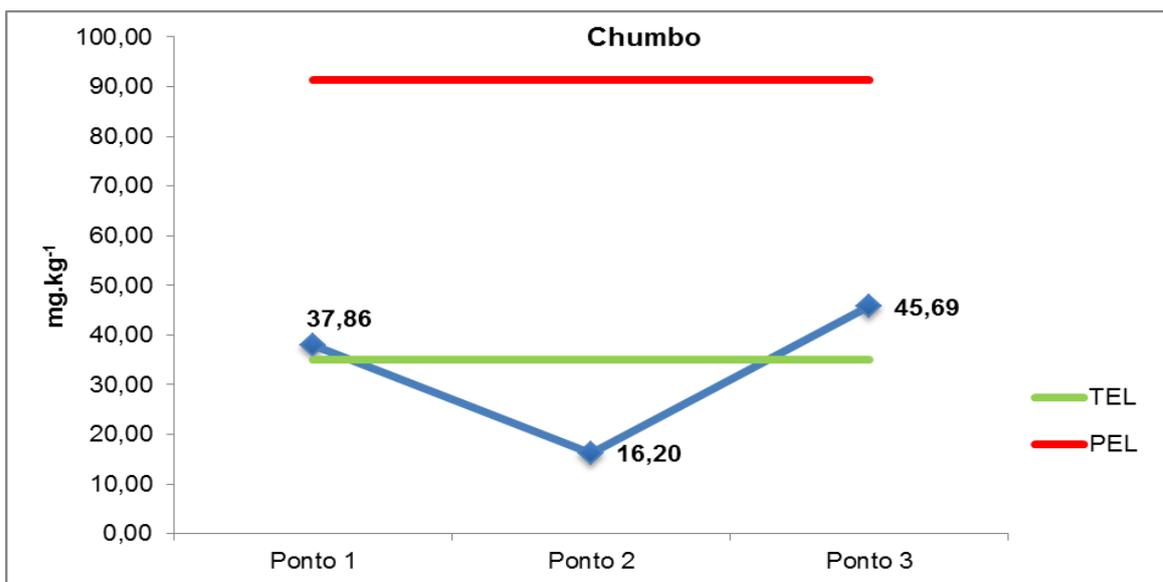


Figura 12 - Valores de Chumbo na área de estudo em relação aos índices de referencia de sedimentos.

O Zinco (Zn) apresentou distribuição heterogênea nos sedimentos estudados, com valor máximo de 144,80 mg.kg⁻¹ encontrado no ponto 3, e o mínimo de 50,10 mg.kg⁻¹ encontrado no ponto 2. Com relação aos índices de avaliação de sedimentos os valores de Zn ficaram abaixo dos índices TEL e PEL em todos os pontos, porém é importante salientar que no ponto 3 o valor ficou próximo ao índice TEL, como pode ser observado na figura 13.

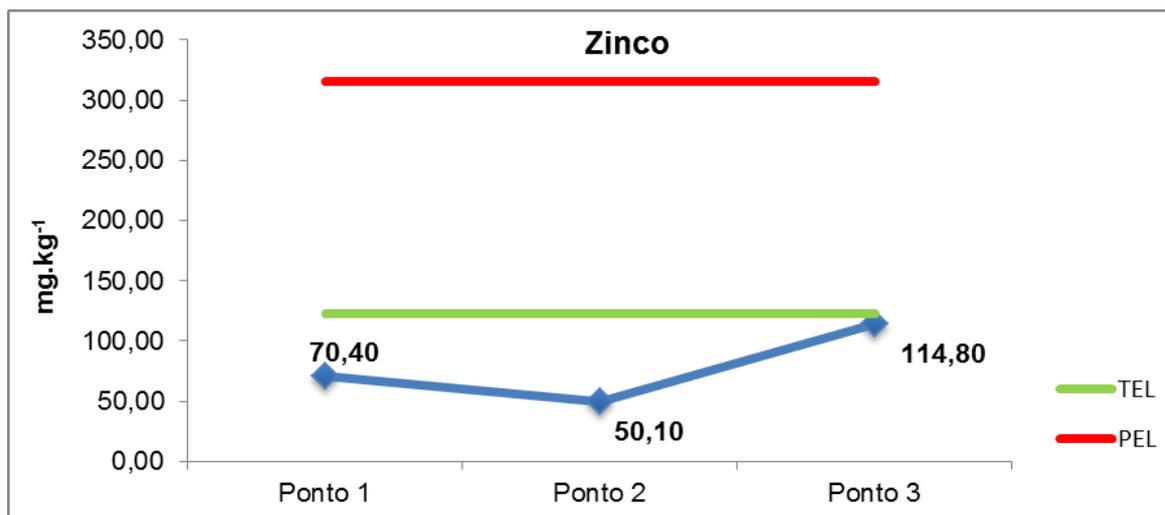


Figura 13 - Valores de Zinco na área de estudo em relação aos índices de referência de sedimentos.

5.4 Análise Estatística dos dados

5.4.1. Correlação linear

A análise de correlação linear, adotando-se $p < 0,05$, mostrou uma forte correlação entre os metais Cu e o Pb ($r = 0,9997$), bem como entre os pares de variáveis Cu e nitrogênio inorgânico – NI ($r = 0,9972$) e Pb e NI ($r = 0,9987$). A correlação mais forte para este nível de significância foi entre o fósforo total e enxofre total ($r = 0,9999$) correlação esta que aproximou-se de uma correlação perfeita ($r = 1$), conforme apresentado na matriz de correlação (Tabela 6).

Tabela 6 – Matriz de correlação linear entre as variáveis estudadas no Lago Água Preta.

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	NO	NI	PT	COT	ST
Cd	1											
Co	,4039	1										
Cr	,8268	-,1807	1									
Cu	,9601	,6435	,6365	1								
Ni	,7215	-,3420	,9860	,4992	1							
Pb	,9666	,6249	,6550	,9997*	,5200	1						
Zn	,7415	,9133	,2356	,8995	,0705	,8887	1					
NO	,9893	,2661	,9000	,9091	,8148	,9189	,6358	1				
NI	,9782	,5849	,6920	,9972*	,5622	,9987*	,8646	,9375	1			
PT	,9028	,7581	,5044	,9870	,3536	,9829	,9580	,8304	,9724	1		
COT	,9555	,1160	,9559	,8349	,8937	,8479	,5106	,9883	,8735	,7357	1	
ST	,9099	,7469	,5190	,9896	,3694	,9858	,9530	,8397	,9762	,9999*	,7470	1

* Correlação significativa para $p < 0,05$

Por outro lado ao adotar-se $p < 0,1$, obtiveram-se outras correlações significativas, são elas: O nitrogênio orgânico – NO com o metal Cd ($r=0,9893$), bem como o enxofre total – ST com o Cu ($r=0,9896$) e por fim o nitrogênio orgânico - NO com o carbono orgânico total – COT ($r=0,9883$). A tabela 7 expressa a matriz de correlação linear, adotando-se 90% de significância.

Tabela 7 – Matriz de correlação linear entre as variáveis estudadas no Lago Água Preta.

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	NO	NI	PT	COT	ST
Cd	1											
Co	,4039	1										
Cr	,8268	-,1807	1									
Cu	,9601	,6435	,6365	1								
Ni	,7215	-,3420	,9860	,4992	1							
Pb	,9666	,6249	,6550	,9997*	,5200	1						
Zn	,7415	,9133	,2356	,8995	,0705	,8887	1					
NO	,9893*	,2661	,9000	,9091	,8148	,9189	,6358	1				
NI	,9782	,5849	,6920	,9972*	,5622	,9987*	,8646	,9375	1			
PT	,9028	,7581	,5044	,9870	,3536	,9829	,9580	,8304	,9724	1		
COT	,9555	,1160	,9559	,8349	,8937	,8479	,5106	,9883*	,8735	,7357	1	
ST	,9099	,7469	,5190	,9896*	,3694	,9858	,9530	,8397	,9762	,9999*	,7470	1

* Correlação significativa para $p < 0,1$

5.4.2 Análise de agrupamentos ou análise de Cluster

Após a aplicação da análise de agrupamentos de Cluster entre as variáveis metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), nutrientes (nitrogênio orgânico - NO, nitrogênio inorgânico - NI e fósforo total - PT), enxofre total e carbono orgânico total os valores das distâncias euclidianas (tabela 8) mostraram grande similaridade entre fósforo total e o enxofre total, bem como entre os metais Cu e Pb, tais pares apresentaram a menor distância euclidiana entre si, estas foram de 0,024 entre o fósforo total e o enxofre total e de 0,034 entre os metais Cu e Pb, além disso esses dois metais apresentaram grande similaridade com o nitrogênio inorgânico, este apresentou uma distância de 0,1 com relação ao Cu e de 0,07 com relação ao Pb. Por conseguinte o Cd também mostrou grande similaridade com o nitrogênio orgânico, apresentando uma distância euclidiana de 0,207; já entre os pares COT e Cd, essa distância foi de 0,422. O Co e o Zn apresentaram uma distância euclidiana de

aproximadamente 0,6, seguido em ordem crescente de distância o Cr e Ni apresentaram uma distância de 1,11. A tabela 8 mostra a matriz de distância euclidiana para as variáveis estudadas.

Tabela 8 – Matriz da distância euclidiana entre as variáveis metais e nutrientes.

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	NO	NI	PT	COT	ST
Cd	1											
Co	1,544	1										
Cr	0,832	2,173	1									
Cu	0,399	1,194	1,206	1								
Ni	1,055	2,317	0,236	1,415	1							
Pb	0,366	1,225	1,175	0,034	1,386	1						
Zn	1,017	0,589	1,749	0,634	1,928	0,667	1					
NO	0,207	1,713	0,633	0,603	0,861	0,6	1,207	1				
NI	0,295	1,289	1,11	0,105	1,323	0,071	0,736	0,5	1			
PT	0,624	0,984	1,408	0,228	1,608	0,262	0,41	0,824	0,332	1		
COT	0,422	1,88	0,42	0,813	0,652	0,78	1,399	0,216	0,711	1,028	1	
ST	0,6	1,006	1,387	0,204	1,588	0,238	0,434	0,801	0,309	0,024	1,006	1

O dendograma (Figura 14) mostrou basicamente quatro grupos fazendo-se uma análise aglomerativa, o grupo do Cd com maior similaridade ao nitrogênio orgânico e ao carbono orgânico total (grupo 1), bem como o grupo do Cu e do Pb ligado a fração inorgânica do nitrogênio e ao enxofre e fósforo total (grupo 2), por outro lado formaram-se mais dois grupos, os quais obtiveram menor similaridade com os grupos anteriormente mencionados, são eles: O Cr com o Ni (grupo 3) e o Co com o Zn (grupo 4).

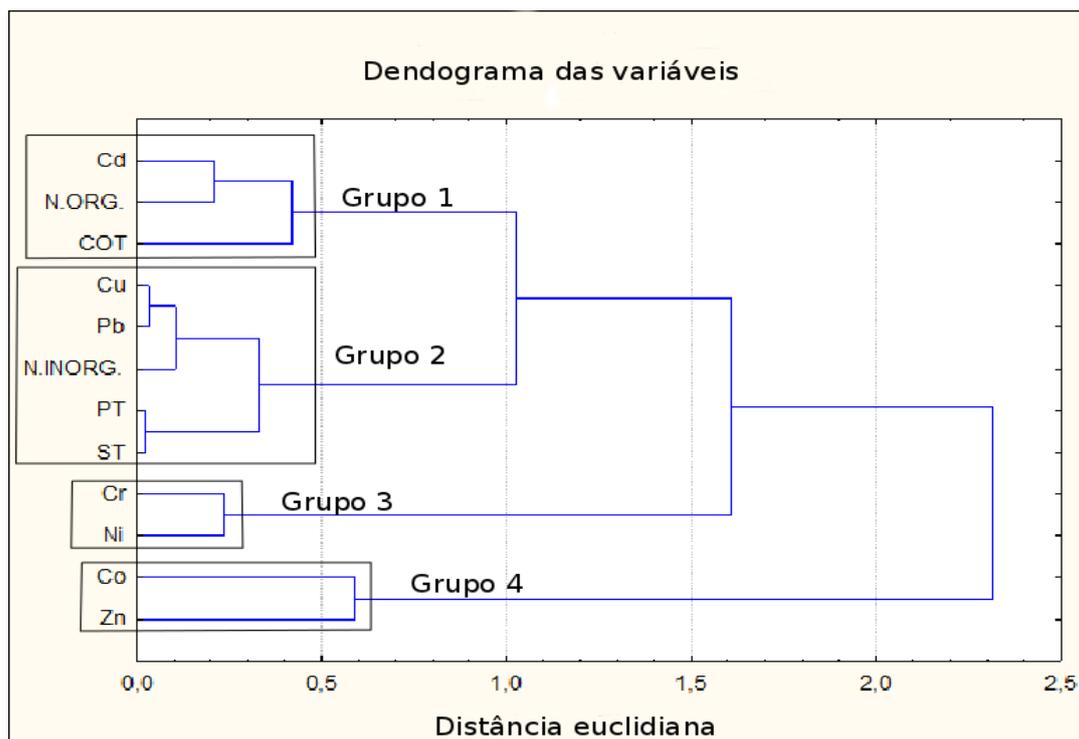


Figura 14- Dendrograma das variáveis estudadas no Lago Água Preta.

O dendrograma dos pontos de amostragem mostrou maior similaridade entre os pontos 1 e 3, mantendo o ponto 2 isolado. A figura 15 abaixo mostra o dendrograma dos pontos de amostragem.

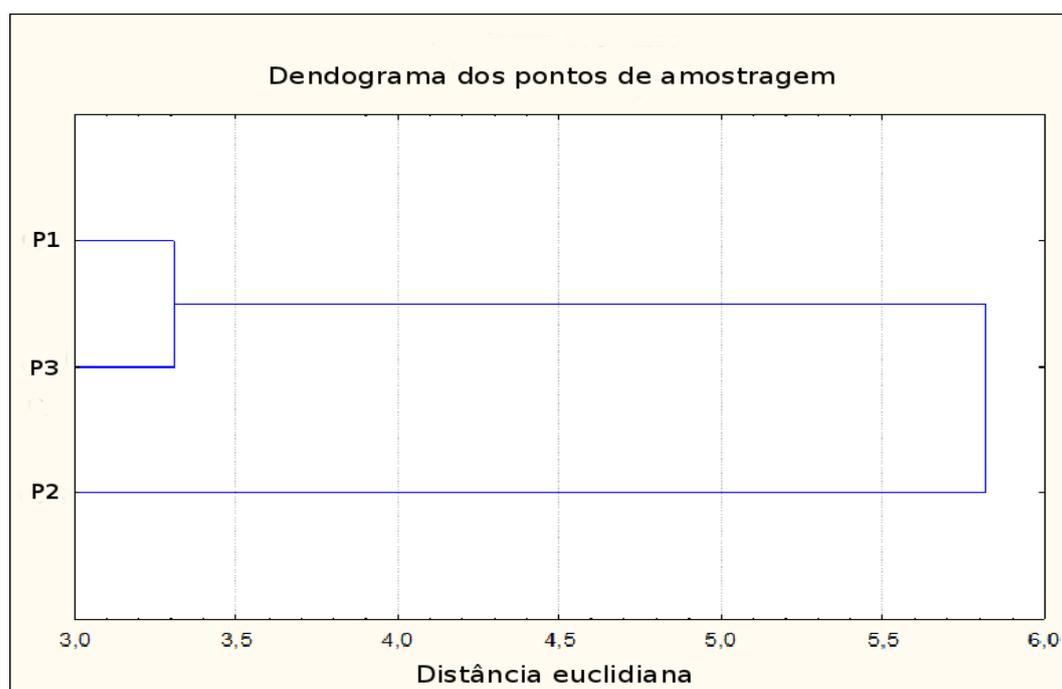


Figura 15- Dendrograma dos pontos de amostragem no Lago Água Preta.

VI. Discussão

6.1 Nutrientes (Nitrogênio Orgânico e Inorgânico e Fósforo Total), Enxofre Total e Matéria Orgânica.

As concentrações de nutrientes nos pontos estudados foram elevadas principalmente nos pontos 1 e 3, provavelmente devido ao avanço da ocupação urbana desordenada próximo a essas duas ramificações do lago, representadas principalmente pelos bairros de Águas Lindas e Guanabara, o lançamento de esgotos domésticos e indústrias pode ser entendido como a fonte de maior contribuição de nitrogênio e fósforo nesses dois pontos. Por outro lado, o ponto 2, mais afastado da área urbana, apresentou as menores concentrações de nitrogênio e fósforo, confirmando a hipótese da intensificação da entrada desses nutrientes, principalmente pela área dos pontos 1 e 3, mostrando uma maior contribuição de nutrientes, para o lago, advinda dessas áreas de intensa urbanização.

Em todos os pontos estudados a fração orgânica do nitrogênio foi superior à fração inorgânica, vale ressaltar que, as primeiras formas de consumo de nitrogênio pelos produtores primários estão na fração inorgânica, diminuindo a deposição desta no sedimento. Segundo Esteves (2011) o nitrogênio orgânico é oriundo principalmente da lixiviação natural de ecossistemas terrestres adjacentes e do lançamento de efluentes domésticos e industriais, o mesmo autor enfatiza que a disponibilidade do oxigênio dissolvido é o fator principal na regulação das formas de nitrogênio.

Saraiva (2012) descreveu concentrações de oxigênio dissolvido na coluna d'água do lago Água Preta, nos mesmos pontos estudados neste trabalho, com mínimo de $2,4 \text{ mg.L}^{-1}$ (ponto 1) e máximo de $12,7 \text{ mg.L}^{-1}$ (ponto 2), mostrando que as maiores concentrações de matéria orgânica encontra-se no ponto de menor concentração de oxigênio dissolvido na água, apontando para a constante entrada de matéria orgânica no ecossistema e conseqüentemente de nitrogênio orgânico, haja vista que, este constitui grande parte da matéria orgânica juntamente com o carbono orgânico.

Assim como o nitrogênio, o fósforo também é considerado a principal causa do processo de eutrofização artificial em lagos. Jin *et al.* (2005) aponta para as atividades humanas como a principal causa do enriquecimento de fósforo em lagos que acaba se acumulando no sedimento, podendo ser

novamente liberado para a coluna d'água. Segundo Esteves (2011) os esgotos domésticos e industriais bem como o material particulado contido na atmosfera são as fontes artificiais predominantes de fósforo em áreas com elevada densidade populacional.

Ribeiro (1992) em trabalho pioneiro no lago Água Preta, obteve concentrações de nitrogênio orgânico variando de 7500 a 6400 mg.Kg⁻¹, e concentrações de fósforo total variando de 14,45 a 31,34 mg.Kg⁻¹ o autor atribui esses valores a intensa contribuição da matéria orgânica oriunda da proliferação de plantas aquáticas e dos efluentes despejados no lago. Vale ressaltar que os pontos de amostragem que refletiram as maiores concentrações de nitrogênio e fósforo coincidem com os mesmos pontos de amostragem de maior concentração desses nutrientes encontrados no presente trabalho. Sousa (2010) também quantificou as concentrações de fósforo total no sedimento de fundo do lago Água Preta, mostrando uma média de 172,08 mg.Kg⁻¹, segundo o mesmo autor este aumento pode ser uma consequência do desordenamento do uso e ocupação no solo.

Siqueira & Aprile (2013) em estudos na bacia do rio Aurá, área próxima aos lagos Bolonha e Água Preta, obteve valor médio de 1200 mg.Kg⁻¹ para o nitrogênio orgânico, valor levemente superior ao ponto 2 (1178,31 mg.Kg⁻¹) desse trabalho, localizado próximo a chegada das águas do rio Guamá no lago Água Preta.

Velini et al. (2005) em sua pesquisa com sedimentos do reservatório da Usina Hidrelétrica de Americana obteve valores médios de nitrogênio total entre 831,6 mg.kg⁻¹ e 3024 mg.kg⁻¹ ao longo dos seis pontos analisados no reservatório, com máximo de 5936 mg.kg⁻¹, valores próximos ao encontrado neste trabalho, o reservatório de Americana foi considerado eutrófico devido principalmente as espécies de macrófitas encontradas. Por outro lado Cavenaghi et al. (2003) em sua pesquisa nos sedimentos de cinco reservatórios da Bacia do Rio Tiête encontrou valores entre 844,67 mg.kg⁻¹ a 2323 mg.kg⁻¹, concluindo que o sedimento constitui-se em uma fonte mais estável de nutrientes e suporta o crescimento de comunidades de plantas aquáticas, o que foi testificado pela ocorrência de plantas aquáticas em áreas de intensa sedimentação destes reservatórios.

Já para o reservatório da Usina Hidrelétrica de Mogi-Guaçu, de acordo com Cavenaghi et.al (2005), ao quantificar as concentrações de nitrogênio e fósforo no sedimento do reservatório da Usina hidrelétrica de Mogi-Guaçu, encontrou os valores mínimos de 749 mg.kg^{-1} e $18,91 \text{ mg.kg}^{-1}$ e máximos de $72,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ e 1666 mg.kg^{-1} para o nitrogênio total e o fósforo total respectivamente, ambos inferiores as concentrações encontradas no lago Água Preta.

Jin et al. (2005) avaliou a concentração de nitrogênio e fósforo em dois lagos na China, o lago Taihu e o lago Wuli, o primeiro apresentou concentrações de $686,3$ e $451,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o nitrogênio e o fósforo respectivamente consideradas concentrações de sedimentos levemente contaminados, já as concentrações de nitrogênio e fósforo nos sedimentos do lago Wuli foram bem maiores ($2190,5$ e $819,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente) e considerados como altamente contaminados, vale ressaltar que os valores encontrados no lago Wuli, estão inferiores as concentrações obtidas neste estudo para o lago Água Preta. O mesmo autor conclui que sedimentos levemente contaminados tendem a adsorver o fosfato da coluna d'água, e em contrapartida os sedimentos altamente contaminados tendem a liberar o fosfato para a mesma, o que provavelmente ocorre no lago Água Preta.

De acordo com Esteves (2011) vários fatores interferem na precipitação e na mobilização dos íons fosfatos no ambiente aquático, dentre eles vale destacar as interações com o ferro, indiretamente reguladas pelas formas de enxofre no meio, haja vista que em ambientes redutores e na presença de oxi-hidróxidos de ferro o enxofre precipita-se, formando sulfetos férricos e ferrosos, permitindo que o fósforo seja disponibilizado para água circundante ou para o sedimento. Neste trabalho as concentrações de enxofre total no sedimento foram superiores as de fósforo total, o que pode indicar condições de anoxia com consequente acúmulo de sulfeto no sedimento. Tal elemento pode advir tanto de fontes naturais como antrópicas, pois os solos tropicais, ricos em óxidos hidróxidos de ferro e alumínio, apresentam grande capacidade de adsorção de íons sulfato, por outro lado, o transporte de gases e material particulado contendo enxofre, oriundos de centros urbanos e industriais, é apontado como a principal causa para o aumento das concentrações de enxofre em lagos.

Russel & Werner (2009) em seus trabalhos no lago Edward na região do *riftvalley*, leste africano encontrou concentração de enxofre total de 15700 mg.kg^{-1} , valores bem superiores ao encontrado nesse trabalho. Por outro lado, Van Griethuysen et al. (2005) em sua pesquisa em um lago de várzea holandês encontrou concentrações de enxofre total nos sedimentos superficiais variando de 1495 a 2822 mg.kg^{-1} , valores próximos ao encontrado no ponto 1 no lago Água Preta.

As concentrações de enxofre total nos sedimentos superficiais da Baía de Ubatuba localizada na costa norte do estado de São Paulo, de acordo com Burone et al. (2003), apresentaram valores mínimos de 100 mg.kg^{-1} e máximo de 4800 mg.kg^{-1} . Tanto o enxofre, o fósforo e o nitrogênio podem estar associados à matéria orgânica, vale ressaltar que os pontos com maior concentração de matéria orgânica encontrada neste trabalho, são também os pontos de maior concentração para enxofre, fósforo e nitrogênio, indicando a associação desses elementos com a matéria orgânica.

De acordo com Meyer (2003) a matéria orgânica corresponde a uma mistura complexa de carboidratos, lipídeos e proteínas além de outros compostos bioquímicos produzidos por diversos organismos contidos dentro e no entorno dos lagos.

O mesmo autor ressaltar que a matéria orgânica nas camadas do sedimento funciona como um registro histórico dos ecossistemas aquáticos e terrestres adjacentes, a exemplo da relação do carbono orgânico total com o nitrogênio total utilizada para estimar entradas terrígenas e aquáticas de matéria orgânica. Valores da razão C/N entre 4 e 10 apontam para entradas aquáticas, ou seja, originada pelas algas do próprio lago, em contrapartida razões entre 10 e 20 mostram entradas de matéria orgânica tanto aquática como terrígena, e por fim os valores da razão superior a 20 indicam aporte predominantemente terrígeno. Neste trabalho os valores da razão C/N apontam para o aporte misto, ou seja, a matéria orgânica possui entradas terrígenas e aquáticas, vale ressaltar que o ponto 2 apresentou maior valor da razão C/N (18,517), indicando uma maior entrada de matéria orgânica terrígena, ou seja, de origem vegetal residual, que pode estar vindo de áreas que estão sendo desmatadas. É importante frisar que, altos teores de matéria orgânica de origem vegetal residual têm as mais baixas taxas de nitrogênio e assim a razão

C/N passa a ser maior, como é o caso dos valores encontrados para o ponto 2 neste estudo.

Ribeiro (1992) encontrou teores de matéria orgânica no lago Água Preta variando de 4400 mg.kg⁻¹ a 65900 mg.kg⁻¹, o valor mínimo é aproximadamente 10 vezes menor ao encontrado neste trabalho (41414,03 mg.kg⁻¹), já o valor máximo de 65900 mg.kg⁻¹ é aproximadamente a metade do valor encontrado neste trabalho (114578,81 mg.kg⁻¹), percebe-se que houve um enriquecimento de matéria orgânica no lago, principalmente na área de maior sedimentação do lago Água Preta, próximo a chegada das águas do rio Guamá (SARAIVA, 2012) área essa que obteve considerável aumento dos teores de matéria orgânica ao longo dos anos. Sousa (2010) obteve valores de matéria orgânica, no lago Água Preta variando entre 10700 a 65900 mg.kg⁻¹.

De acordo com Esteves (2011) os sedimentos podem ser classificados como minerais (com teores de matéria orgânica menor que 10%) ou orgânicos (com teores de matéria orgânica maior que 10%), estes apresentam maior concentração de nutrientes do que os sedimentos minerais. Sousa (2010) encontrou teores de matéria orgânica menor que 10%, caracterizando os sedimentos do lago Água Preta como sedimentos minerais. Nesse estudo os teores de matéria orgânica estiveram acima de 10%, nos pontos 1 e 3, o que caracteriza a mudança gradativa no tipo de sedimento do lago, transformando-o ao longo dos anos em sedimento orgânico, provavelmente devido ao “input” de matéria orgânica advinda do entorno do lago, resultado das pressões antrópicas das áreas adjacentes ao manancial, principalmente o lançamento de esgotos “in natura” em corpos d’água próximos ao manancial que acabam sendo carregados para o lago, fornecendo grande quantidade de matéria orgânica para este corpo d’água.

Valores médios de matéria orgânica de 93000 e 82000 mg.kg⁻¹, foram encontrados nas margens direita e esquerda do rio Guamá respectivamente, pelos estudos de Santos et al. (2012), os teores de matéria orgânica do rio Guamá estão mais próximos dos valores encontrados nesse estudo. Siqueira & Aprile (2013) encontraram valores de matéria orgânica, na bacia do rio Aurá variando entre 18600 e 52100 mg.kg⁻¹ e valores da razão C/N variando de 11,91 a 73,5, com média da razão C/N de 20,17. Amorin et al. (2009) obteve valor médio da razão C/N de 9,33 para a várzea do lago de Curai que é

caracterizada por alta biomassa fitoplanctônica nas suas águas. Burone et al. (2003) na baía de Ubatuba encontrou concentrações de matéria orgânica variando de 9700 a 172700 mg.kg⁻¹, cujo valor máximo é superior ao encontrado no presente trabalho, nos sedimentos superficiais da baía de Ubatuba os valores da razão C/N variaram de 6 a 16,56, o que refletiu uma origem mista da matéria orgânica para estes sedimentos, o mesmo autor enfatiza que os lugares perto das bocas de rio apresentaram as mais elevadas razões de C/N, como foi o ocorrido no ponto 2, próximo a chegada das águas do rio Guamá, o qual apresentou o maior valor para a razão C/N neste trabalho.

VII. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos originam-se da queima incompleta da matéria orgânica, sendo assim as principais fontes desses compostos são as atividades antrópicas, tais como a queima de combustíveis fósseis e os derrames de petróleo, além da contribuição decorrente da queima de florestas e atividade agrícolas que utilizam a queima. Portanto mesmo em áreas relativamente isoladas, com vegetação no entorno (como é o caso do lago Água Preta), pode-se encontrar concentrações de HPAs nos sedimentos superficiais do corpo d'água, porém em níveis bem pequenos. Segundo Schirmer & Quadros (2010) o conhecimento científico acerca da quantificação de compostos orgânicos ainda é bastante inferior, haja vista as técnicas analíticas de custo considerável, alta precisão e baixo limite de detecção necessária à quali-quantificação de seus compostos, como no caso deste trabalho, no qual os valores de concentrações dos 16 HPAS, no sedimento estiveram abaixo do limite de quantificação do equipamento, por estarem em concentrações baixíssimas nos sedimentos superficiais do lago Água Preta.

Luz et al. (2010) em seus estudos em cinco pontos, na lagoa dos Patos (Brasil) obteve valores da soma de HPA's variando de 0,0047 à 0,1125 mg.kg⁻¹, o mesmo autor percebeu que a maior concentração de HPA foi em um ponto próximos a um píer, além disso a análise de correlação mostrou relação entre os HPA's e a matéria orgânica, sugerindo que a matéria orgânica desempenha papel importante no controle dos níveis de HPA's no sedimento.

No caso do lago Água Preta, pode-se inferir que pelas altas concentrações de matéria orgânica, os HPA's possivelmente encontram-se nos sedimentos, porém as concentrações foram inferiores ao limite de quantificação do método utilizado nesse estudo.

6.2. Metais Pesados

Diversos estudos têm sido realizados em vários lugares do mundo para se tentar determinar a presença e o grau de impacto provocado por metais pesados nos ecossistemas lacustres. Grande parte destes estudos tem mostrando que estes ecossistemas, têm sofrido aporte por metais ao longo dos anos, contribuindo assim para a queda na qualidade ambiental destas áreas ao redor do mundo, o que pode ser observado nos diversos trabalhos apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Comparação de diversos estudos realizados pelo mundo para determinação de metais pesados em sedimentos lacustres em relação aos resultados da área de estudo em mg.kg^{-1} em peso seco.

Local	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
¹ Lago Taxoma, EUA	1.0 - 3.0	4.0 - 14.0	12.0 - 51.0	9-136	6.0-31.0	5.0-15.0	33.0-242.0
² Lago Balaton na Hungria	0.1-0.7	1.7-17	5.7-66	0.7-36	4.4-55	2.4-160	13-150
³ Lago de Varzea na Holanda	0.0-2.3	0	0	45-64	33-60	65-115	291-445
⁴ Lago Paru no Brasil	0	154-186	0	85-86	0	0	253-294
⁵ Lago Chilika na India	1.9-2.2	29-31	116-129	39-46	59-63	25.1-26.8	78-98
⁶ Lago da Panpulha Brasil	0.93-1.35	16.76-20.83	100-181.33	37.63-57.13	38.8-53.53	41.23-46.43	225.16-601.53
⁷ Lago Hough Park nos EUA	0.19-0.26	0	0.02-28.83	2.87-1561	1.87-22.88	0.79-11.05	12.09-43-10
⁸ Lagoa Rodrigo de Freitas no Brasil	0	0	29.7-56.4	34.2-42.8	0	17.9-32.7	81.3-124
⁹ Lago Água Preta no Brasil	0.14-0.22	11.3-13	50-245	13.48-30.47	17.9-97	16.2-45.69	50.1-114.8

(1) An e Kampbell (2003); (2) Nguyen, et al., (2005); (3) van Griethuysen, et al., (2005); (4) Koumrouyan e Santana (2008); (5) Zachmann, et al., (2009); (6) Friese, et al., (2010); (7) Ikem e Adisa (2011); (8) Loureiro et al., (2012); (9) Presente estudo.

Os estudos realizados por An e Kampbell (2003), envolveram a determinação da concentração de metais pesados na água e sedimentos de cinco marinas do lago Texoma, local este bastante utilizado para recreação e lazer, porém com uso múltiplo visto que também serve para navegação, exploração imobiliária, agricultura, etc. Dentre os metais quantificados nos

sedimentos encontram-se o Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Os resultados reportados pelos autores na tabela 9 mostram o Cu presente na água e nos sedimentos indicando que a presença deste metal está relacionada com a tinta utilizada para prevenir a incrustação das embarcações, concluindo que no lago em estudo existe a influencia antrópica relacionada a presença de metais pesados, sobretudo o Cu.

Nguyen et al. (2005) estudaram o lago Balaton, localizado na Hungria, maior lago da Europa Central. Este lago recebe efluentes domésticos tratados da cidade de Zalaegerszeg, além de influencia de atividades industriais. Através dos estudos de metais pesados, entre eles o Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, os autores mostram que os sedimentos do rio Zala, antes da estação de tratamento estão mais contaminados por metais que os sedimentos do lago, mostram também que em termos de concentração o Zn apresentou maior valor seguido de Ni, Cu, Co, Pb e Cd. Como 72% do material particulado contido no rio Zala fica retido na estação de tratamento, a presença de metais pesados nos sedimentos do lago Balaton é, segundo os autores, atribuída a condições meteorológicas.

Van Griethusen et al., (2005) em seus estudos nos sedimentos de lagoas estuarinas, na Holanda, quantificaram metais pesados para determinar se variações climáticas exercem influencia na concentração destes poluentes. Para tal, os autores analisaram os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. De acordo com estes autores, ao longo do tempo houve uma diminuição na concentração destes metais nos sedimentos, porém os valores ainda permanecem elevados e mostram o possível risco para a biota aquática. Outro fato interessante a reportar é que a boa correlação dos metais, principalmente Cu, Pb e Zn com o enxofre indica que estes metais podem ser incorporados aos sedimentos estudados na forma de sulfetos.

Koumrouyan & Pereira (2008) estudaram os metais pesados Co, Cu e Zn nos sedimentos do lago Paru, na confluência entre os rios Negro e Solimões, no estado do Amazonas, Brasil. O objetivo deste estudo foi determinar se há influencia dos pulsos de inundação do rio Solimões na concentração dos metais no lago. Para os autores, a presença dos metais nos sedimentos estudados, está relacionada ao intemperismo de minerais primários como a anortita, bem como argilo-minerais como a montmorilonita e a caulinita.

Os mesmos autores não atribuem à contribuição antrópica a presença de elevada do Zn e do Co nos sedimentos, indicando que estes elementos são carregados ao lago pela inundação do rio Solimões.

O trabalho de Zachman et al., (2009) foi desenvolvido na lagoa Chilika, localizada na costa leste da Índia, sendo considerada uma das maiores lagoas do mundo, com um conjunto único de águas salobras, marinhas e doces. Este trabalho consistiu na análise de metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos para avaliar a influencia antrópica no ecossistema estudado. Segundo os autores, os sedimentos apresentam-se levemente contaminados, principalmente próximos ao rio Mahanadi. Através dos resultados apresentados, os autores mostram que os metais estão ligados a óxidos e hidróxidos de Fe e Al relacionados a sedimentos recentes depositados na lagoa. O *input* de metais na lagoa é atribuído a processos geológicos e atividades agrícolas.

Friese et al., (2010) analisaram os sedimentos da lagoa artificial da Pampulha, na cidade de Belo Horizonte, Brasil. O objetivo deste estudo foi avaliar a concentração de metais pesados nos sedimentos da lagoa bem como determinar se a origem dos mesmos é antropogênica ou geogênica. Segundo os autores, os sedimentos estudados são compostos na sua maior parte por material fino, com menos de 1% de areia. Os mesmos autores reportam valores bem elevados de Zn em todas as estações estudadas, bem como Cr e Cu, mostrando a afinidade destes elementos entre si e na formação de sulfetos, visto o elevado teor de enxofre nos referidos sedimentos. Ainda, segundo os autores, os níveis elevados de metais, sobretudo o Cr, Cu e Zn e em menor proporção o Cd, Co e Pb, estão relacionados com ação antrópica referente a indústria de ferro e aço, bem como de solventes e tintas localizadas próximas a lagoa.

Ikeme & Adisa (2011) estudaram os sedimentos do lago Hough Parque nos Estados Unidos, com o intuito de determinar a concentração de metais pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para avaliar o enriquecimento dos metais nos sedimentos e o possível risco ecológico a biota aquática. Os valores reportados pelos autores mostraram-se baixos em relação a outros trabalhos realizados em ambientes semelhantes, indicando que os sedimentos deste ecossistema não estão contaminados por metais pesados. A presença de metais nas

amostras analisadas é, segundo os autores, decorrente de processos intempéricos e carreamento destes elementos para lago por drenagem superficial.

Loureiro et al., (2012), estudaram a concentração de metais pesados os sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas, no Brasil. Trata-se de uma lagoa costeira hipertrófica situada na cidade do Rio de Janeiro. Por ser uma lagoa em um centro urbano, possui área em sua volta bastante urbanizada. O objetivo deste trabalho foi determinar a concentração dos metais pesados Cr, Cu, Pb e Zn. Ao quantificar os referidos metais nos sedimentos amostrados, os autores mostram que a lagoa encontra-se poluída por Pb, Cu, Zn quando comparados a outros trabalhos no exterior. Os mesmos autores atribuem à contaminação dos sedimentos da lagoa a intensa ocupação humana na bacia de drenagem da lagoa, o que provocou ao longo dos anos a mudança nas condições geoquímicas da mesma. Ainda, segundo os autores, o processo de dragagem a qual a lagoa é submetida faz com que haja ressuspensão dos sedimentos e, por conseguinte dos poluentes contidos neste sedimento.

Nos sedimentos da área de estudo, o Cd mostrou comportamento distinto entre os pontos, sendo que o ponto 2, foi o local amostrado que apresentou menor valor do metal. Vale ressaltar que, nos pontos 1 e 3 o Cd mostrou-se em concentrações próximas.

Sousa (2010), em estudo, também no lago Água Preta, encontrou valor mínimo abaixo de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Cd e máximo da ordem de $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$. Os valores encontrados por Sousa (2010) corroboram com os encontrados neste estudo, sobretudo o valor máximo proposto pelo referido autor, que coincide com o valor máximo de $0,22 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Cd no ponto 3.

Comparando-se os valores encontrados neste estudo com os trabalhos de Nguyen et al., (2005) no lago Balaton, na Hungria e Ikeme & Adisa (2011), no lago Hough Park, nos EUA, infere-se que os sedimentos do lago Água Preta não estão contaminados por Cd, apesar de terem sofrido acréscimo na concentração desse metal ao longo dos últimos anos (tabela x).

Outro fato importante a se mencionar é que os valores de Cd encontrados nos sedimentos de fundo do lago Água Preta, ficaram abaixo do índice TEL ($0,596 \text{ mg.kg}^{-1}$), valor de referência para qualidade dos sedimentos.

O Co mostrou pouca variação entre os pontos estudados, apresentando valor levemente superior no ponto 2 em relação ao ponto 1 e maior valor no ponto 3. Em comparação com os valores encontrados no lago Texoma, nos EUA, através dos estudos de An e Kampbell (2003); no lago Balaton, na Hungria, através dos estudos de Nguyen et al., (2005) e através dos estudos de Friese et al., (2010), na lagoa da Pampulha, no Brasil, todos com sedimentos contaminados por metais pesados, pode-se inferir que os níveis de Co nos sedimentos estudados do lago Água Preta encontra-se levemente contaminados por este metal, embora não exista índices internacionais para confirmar esta suposição.

Os valores de Cr encontrados nos sedimentos do lago Água Preta mostram grande variação entre os pontos estudados tendo o ponto 2 apresentado mínimo valor e o ponto 1 o valor máximo. Em comparação com trabalhos desenvolvidos em lagos de outras regiões do Brasil e do Mundo, pode-se destacar os valores encontrados nos sedimentos contaminados por metais, determinados por Zachman et al. (2009) no lago Chilika, na Índia, bem como os altos valores encontrados por Friese et al., (2010), nos sedimentos contaminados da lagoa da Pampulha, contaminação esta relacionada ao intenso processo urbano que circunda a lagoa. Quando se faz uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho, com os resultados encontrados por Ribeiro (1992), pode-se verificar que houve um grande incremento na concentração de Cr ao longo dos últimos 20 anos nos sedimentos do lago, pois os valores de Ribeiro ficaram na faixa de 1.58 mg.kg^{-1} a 8.65 mg.kg^{-1} e os valores encontrados neste estudo superam em mais de 30 vezes os valores do estudo de Ribeiro (1992). Quando se analisa os resultados obtidos por Sousa (2010) nos sedimentos do lago Água Preta, observa-se que o valor mínimo obtido pela autora foi de 47 mg.kg^{-1} e o valor máximo foi de 107 mg.kg^{-1} . Ao se comparar com os resultados deste estudo pode-se verificar que houve um acréscimo no valor do metal nestes últimos anos, pois os valores máximos e mínimos encontrados neste estudo estão acima dos encontrados por Sousa (2010) em seu trabalho. É importante destacar que os valores de Cr encontrados neste estudo nos sedimentos do lago Água Preta, ultrapassam o índice PEL nos pontos 1 e 3 e ultrapassam o índice TEL no ponto 2, sugerindo

que os pontos 1 e 3 estão contaminados por Cr e o ponto 2 está moderadamente contaminado por este metal.

O Cu detectado na área de estudo, mostrou-se com variação moderada entre os pontos, tendo o ponto 2 com valor mínimo do metal e o ponto 3 com valor máximo.

Ao se comparar os valores de Cu encontrados neste estudo com o estudo realizado por Ribeiro (1992), na mesma área do lago, observa-se que houve um incremento bastante significativo nos valores atuais deste metal, visto que Ribeiro (1992) encontrou os valores mínimos de 0.6 mg.kg^{-1} , e valores máximos 2.78 mg.kg^{-1} , valores bem abaixo dos encontrados neste estudo, mostrando que nos últimos 20 anos o Cu tem se depositado nos sedimentos do lago.

Os trabalhos desenvolvidos por An e Kampbell (2003), no lago Taxoma, nos EUA; Nguyen et al. (2005), no lago Balaton, na Hungria; Ikeme & Adisa (2011), no lago Hough Park, nos EUA e Loureiro et al. (2012), na lagoa Rodrigo de Freitas, no Brasil, mostram que os valores de Cu nestas áreas estão elevados e os sedimentos estão contaminados. Estes valores são bem próximos aos valores obtidos para o Cu neste trabalho, o que leva a suposição de que os sedimentos do lago Água Preta, embora não contaminados, estão sofrendo aporte deste metal ao longo do tempo.

Quando aos valores de referencia para qualidade dos sedimentos, os níveis de Cu encontrados no lago Água Preta, estão abaixo do índice TEL, o que não configura estes sedimentos como contaminados, porém o valor máximo encontrado na área foi no ponto 3, sendo este valor bem próximo do limite mínimo (TEL), estabelecido internacionalmente para sedimentos contaminados por Cu.

O Ni mostrou grande variação nos pontos estudados, com valor mínimo detectado no ponto 2 e valor máximo no ponto 1. Em relação o estudo realizado por Sousa (2010), nos sedimentos do lago Água Preta, os valores de Ni encontrados neste trabalho, superam os valores detectados pelo referido autor, mostrando que em poucos anos houve um grande aporte deste metal nos sedimentos do lago, o que por si só já configuraria a entrada anômala do metal neste ecossistema. Porém, ao se comparar os resultados obtidos neste trabalho no lago Água Preta, com os trabalhos realizados por An & Kampbell

(2003), no lago Taxoma, nos EUA; Nguyen et al. (2005), no lago Balaton, na Hungria; van Griethuysen et al., (2005), em lago de várzea na Holanda; Zachman et al., (2009), no lago Chilika, na Índia; Friese et al., (2010), na lagoa da Pampulha, no Brasil; Ikeme & Adisa (2011), no lago Hough Park, nos EUA, observa-se que os valores de Ni encontrados no lago Água Preta estão acima de todos os valores dos trabalhos reportados anteriormente, o que mostra o grau de contaminação dos sedimentos lacustre do Água Preta pelo metal Ni. Para corroborar com tal afirmativa, ao se comparar os resultados de Ni obtidos nos sedimentos do lago Água Preta, com os índices internacionais de referencia para a qualidade dos sedimentos, nota-se que o ponto 1 da área de estudo apresenta valor de Ni bem acima do índice PEL, o ponto 3 também mostra valor do metal acima do índice PEL, porém em menor concentração, já o ponto 2, apresenta valor menor que o índice TEL, porém com concentração de Ni bem próxima ao valor mínimo de referência para sedimentos contaminados. O que se pode afirmar então é que o ponto 1 e 3 estão bem impactados pela presença de Ni, com níveis acima dos índices de referencia e o ponto 2 apesar de estar sofrendo acréscimo deste metal nos sedimentos ainda apresenta níveis baixos.

O Pb apresentou variação moderada nos pontos amostrados, com valor mínimo no ponto 2 e máximo no ponto 3. A comparação dos valores de Pb encontrados neste trabalho e os valores detectados por Ribeiro (1992), mostram um grande crescimento da presença de Pb nos sedimentos do Lago, com enriquecimento de até 40 vezes mais na concentração do metal nos sedimentos atuais. Isto mostra que existe um *input* de metais pesados no lago Água Preta, ao longo dos anos. Os resultados de Pb detectados por Sousa (2010), nos sedimentos do Água Preta mostram-se bastante semelhantes aos deste trabalho, sendo que o referido autor encontrou valor mínimo de 20 mg.kg^{-1} e valor máximo de 44 mg.kg^{-1} , valores muito próximos aos deste estudo.

Quando se compara os valores de Pb encontrados no lago Água Preta com os trabalhos desenvolvidos por Zachman et al., (2009), no lago Chilika, na Índia; Friese et al., (2010), na lagoa da Pampulha, no Brasil; Ikeme & Adisa (2011), no lago Hough Park, nos EUA e Loureiro et al. (2012), na lagoa Rodrigo de Freitas, no Brasil, em sedimentos lacustres contaminados, verifica-se uma proximidade na concentração de Pb dos sedimentos do lago Água Preta com

os estudos anteriormente citados, o que pode então inferir que os sedimentos do lago Água Preta estão contaminados por Pb.

Ao se comparar os valores de Pb detectados neste trabalho, com os valores de referencia para a qualidade dos sedimentos, nota-se que o ponto 1 e 3 apresentaram valores de Pb acima do índice TEL, indicando que nestes pontos existe contaminação moderada por Pb, já o ponto 2 apresentou valor de Pb abaixo do índice TEL, sugerindo que neste ponto os sedimentos não estão contaminados.

O Zn, assim como os outros metais estudados, não mostrou comportamento uniforme na sua concentração em relação aos pontos estudados, apresentando valor mínimo no ponto 2 e valor máximo no ponto 3. Em relação ao trabalho de Ribeiro (1992), desenvolvido também no lago Água Preta, os valores encontrados neste trabalho mostram-se superiores aos encontrados pela referida autora, porém com enriquecimento moderado, o que pode ser observado também, quando se compara os valores deste trabalho com os valores encontrados no trabalho de Sousa (2010), que não apresentam grande variação em termos de concentração.

Em relação aos trabalhos realizados por Zachman et al., (2009), no lago Chilika, na Índia; Ikeme & Adisa (2011), no lago Hough Park, nos EUA e Loureiro et al. (2012), os valores de Zn no lago Água Preta mostraram-se bastante semelhantes aos estudos citados anteriormente, indicando que existe uma contribuição antrópica deste metal nos sedimentos do lago. Já quando se compara os resultados deste trabalho com os índices TEL e PEL, verifica-se por este índice que os sedimentos do lago Água Preta não estão contaminados por Zn.

6.3. Análise Estatística dos dados

A análise de correlação adotando-se $p < 0,05$ mostrou forte correlação entre os metais Cu e Pb, podendo indicar a mesma fonte desses metais para o corpo d'água. Vale ressaltar que estes dois metais também apresentaram forte correlação com o nitrogênio inorgânico, fato este que pode estar ligada a natureza do efluente lançado no lago, bem como a associação geoquímica entre essa forma de nitrogênio com esses dois metais.

Para este mesmo nível de significância ($p < 0,05$) a correlação mais forte foi entre os pares enxofre total - ST e fósforo total - PT, podendo-se inferir que as prováveis fontes destes contaminantes são as mesmas, vale ressaltar que ambos fazem parte da composição de diversos efluentes domésticos e industriais.

Outras correlações mostraram-se significativas ao adotar-se $p < 0,1$, tais como a forte correlação entre o Cd e a fração orgânica do nitrogênio, inferindo-se que este metal foi o que apresentou maior associação com a matéria orgânica, pois o nitrogênio orgânico e o carbono orgânico são os principais componentes da matéria orgânica, o que explica a forte correlação entre ambos para este nível de significância. Por outro lado, observa-se a forte correlação entre o enxofre total e o metal Cu, indicando que ambos podem estar relacionados na formação de sulfetos.

Todas as correlações anteriormente detectadas são confirmadas pela análise de Cluster, que neste trabalho foi analisada através da distância euclidiana, apontado para os grupos de maior similaridade, em uma análise aglomerativa, neste trabalho a análise da similaridade foi feita através de quatro grupos distintos, exposto no dendograma das variáveis estudadas no lago Água Preta (Figura 14).

O grupo 1 mostrou o Cd e o nitrogênio orgânico – NO associados ao carbono orgânico total – COT, confirmando a análise de correlação entre ambos e a associação desse metal a matéria orgânica, composta principalmente pelo carbono orgânico total e nitrogênio orgânico. Corroborando com Santos et al. (2012), que expõe que a concentração, transporte, acúmulo e até a toxicidade dos poluentes é influenciada pela presença de matéria orgânica nos corpos d'água.

O grupo 2 mostra a similaridade entre o Cu e Pb, os quais provavelmente originam-se da mesma fonte, e a associação deste metais com o enxofre total pode estar relacionada a formação de sulfetos na coluna d'água e posterior precipitação no sedimentos. Em contrapartida o nitrogênio inorgânico composto basicamente pelos íons NO_3^- e NO_2^- , bem como os íons fosfato, podem estar sendo adsorvidos por óxidos e hidróxidos metálicos, comuns em sedimentos de regiões tropicais.

Os metais Cr e Ni formaram o grupo 3, ambos elementos apresentaram as maiores concentrações no sedimentos e o maior enriquecimento ao longo dos anos, indicando a principal origem da contaminação metálica para os sedimentos do lago, fato este confirmado pelos índices TEL e PEL para estes metais. Por conseguinte o grupo 4 foi composto pelos metais Co e Zn, ambos apresentaram menores concentrações, indicando um possível lançamento de efluente que não é rico nestes elementos metálicos.

Com relação ao dendograma dos pontos amostrados no lago Água Preta, percebe-se uma maior similaridade entre os pontos 1 e 3 (Figura 16), pois nestes pontos obteve-se as maiores concentrações para todas as variáveis analisadas neste estudo, inferindo-se que a entrada de contaminantes para o lago ocorre basicamente por estas duas áreas, produto da ocupação urbana irregular nas imediações (bairros de Águas Lindas e Guanabara) provocando descarte de resíduos sólidos, atividades agrícolas, presença de inúmeros esgotos domésticos e industriais clandestinos. Todos esses fatores contribuem para o *“input”* de poluentes no lago Água Preta. Já o ponto 2 não apresenta contribuição significativa na entrada de poluentes para os sedimentos do lago, haja vista que este ponto apresentou as menores concentrações para todos os elementos analisados neste trabalho.

VII. CONCLUSÕES

- A ocupação irregular no entorno do lago Água Preta, e conseqüentemente o lançamento de esgotos domésticos e industriais, juntamente com a troca existente nos ecossistemas lacustres entre a interface água e sedimento de elementos químicos, favoreceram para que as concentrações de nitrogênio, fósforo, enxofre e matéria orgânica fossem elevadas nos pontos 1 e 3.
- No ponto 2 foi verificado as menores concentrações para os elementos acima citados, confirmando a hipótese de que o rio Guamá não é o responsável pelas altas cargas de nutrientes lançadas no lago Água Preta.
- Os valores da razão C/N apontaram para o aporte misto de matéria orgânica para o lago, ou seja, tanto oriundo de material autóctone (aporte aquático) como alóctone (aporte terrígeno).

- A elevada entrada de matéria orgânica no lago Água Preta, transformou o tipo de sedimento deste corpo d'água, transicionando-o de sedimento mineral para sedimento orgânico.
- Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA's apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do método utilizado neste trabalho.
- A distribuição em ordem de grandeza dos metais estudados não foi igual para os pontos estudados. No ponto 1 foi Cr>Ni>Zn>Pb>Cu>Co>Cd, enquanto no ponto 2 foi Zn>Cr>Ni>Pb>Cu>Co>Cd, e no ponto 3 Cr>Zn>Ni>Pb>Cu>Co>Cd. Porém, com o Cu, Co e Cd sempre com a mesma ordem de grandeza nos três pontos.
- Os sedimentos dos pontos 1 e 3 estão mais impactados pelos contaminantes estudados, principalmente pelos metais Cr e Ni. Estes metais mostraram-se acima dos índices TEL e PEL para esses pontos.
- O metal Pb obteve valores acima do limite TEL, indicando que os sedimentos nos pontos 1 e 3 estão moderadamente contaminados por este metal. Esse metal apresentou o maior enriquecimento nos sedimentos do lago Água Preta ao longo dos anos, comparado aos outros metais analisados.
- A área de estudo está impactada pelo excesso de nutrientes, matéria orgânica e metais pesados, sobretudo nos ponto 1 e 3, que correspondem as ramificações do lago próximo as ocupações irregulares do entorno (bairro de Águas Lindas e Guanabara), com características da influência antrópica dessas imediações para o *input* de poluentes para os sedimentos do lago Água Preta.
- O ponto 2 (próximo a chegada das águas do rio Guamá), por apresentar as menores concentrações para todos os elementos analisados, evidencia que não são as águas do rio Guamá que acarretam na poluição do lago Água Preta.

VIII. RECOMENDAÇÕES

Em suma, a área de estudo está sendo impactada pelo excesso de nutrientes e poluentes metálicos, sobretudo nos pontos 1 e 3 que apresentaram a maior influência antrópica advinda do avanço de moradias irregulares com condições sanitárias precárias, acarretando no lançamento de esgotos clandestinos no corpo d'água ou no solo que acaba sendo carregado para o lago. Sendo assim a área necessita de um programa de monitoramento contínuo, incluindo a quantificação de vários poluentes com métodos de quantificação cada vez mais precisos, além disso, o monitoramento biológico é de fundamental importância para avaliar os fluxos e a dinâmica desses poluentes ao longo da teia alimentar, para mensurar riscos à saúde humana.

Faz-se necessário a intensificação da fiscalização no entorno do lago, bem como a adequação do uso e ocupação do solo desta bacia hidrográfica, além da difusão de práticas de educação ambiental na bacia em questão, a fim de se manter a integridade deste manancial, responsável em abastecer toda a região Metropolitana de Belém.

IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for copper**. 314p. 2004 a.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for cobalt**. 156p. 2004 b.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for nickel**. 397p. 2005 a.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for zinc**. 352p. 2005 b.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for lead**. 582p. 2007.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Draft toxicological profile for cadmium**. 512p. 2008 a.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for chromium**. 610p. 2008 b.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons** . 1995. 487p.

ALVARES,V.H. et al. **Enxofre**. In: Fertilidade do solo. Editores: Roberto Ferreira Novais et al. Ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa. p596-635. 2007.

AMORIM, M.A. et al. **Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil**. Acta Amazônica vol.39.p165-172. 2009.

AN, Y. e KAMPBELL, D.H. **Total, dissolved, and bioavailable metals at Lake Texoma marinas**. Environmental Pollution. v. 122. p253-259. 2003.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Trad. Maria Angela Lobo Recio e Luis Carlos Marques Correa. Ed. Bookman, Porto Alegre. 622p. 2004.

BAHIA, V. E. **Estudo hidrogeológico da área localizada entre o depósito de lixo metropolitano de Belém (Aurá) e o lago Água Preta**. Universidade

Federal do Pará. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (Dissertação Mestrado). Belém. 2003. 117p.

BÍCEGO, M. C.; SEYFFERT, B. H.; MARTINS, C. C. & FILMAN, G. **Poluição por petróleo**. In: Poluição Marinha. Ed. Interciência. 2008. p 77 - 96.

BRAGA, B. et al. **Introdução a Engenharia Ambiental**. 2ª Edição. Ed. Pearson Prentice Hall. São Paulo. 2005. 318p.

BORGES, A. C.; DIAS, J. C.; MACHADO, W.; PATCHINEELAM, S. R.; SELLA, S. M. **Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na Baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro)**. Química Nova v.30 n.1 São Paulo. 2007. p66-69.

BURONE, L. et al. **Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil)**. Annals of the Brazilian Academy of Sciences n° 75. p77-90. 2003.

CAMPOS, M. L. A. **Introdução a biogeoquímica de ambientes aquáticos**. Editora Átomo. Campinas – SP. 209p. 2010.

CARVALHO, M.C. **Investigação do registro histórico da composição do chumbo e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no lago Água Preta, Região Metropolitana de Belém – Pará**. Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (Tese de Doutorado). Belém. 2001. 93p.

CASTRO, E. **Cidades amazônicas na confluência das águas**. In: A questão da água na grande Belém. Casa de Estudos Germânicos (Fundação Heinrich Boll). 2004. p13-37.

CAVENAGHI, A.L. et al. **Caracterização da qualidade de água e sedimento relacionados com a ocorrência de plantas aquáticas em cinco reservatórios da bacia do rio Tietê**. Planta Daninha n° 21.p43-52. 2003.

CAVENAGHI, A.L. et al. **Monitoramento de problemas com plantas aquáticas e caracterização da qualidade de água e sedimento na UHE Mogi-Guaçu**. Planta Daninha n° 23.p 225-231.2005.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guideline for the protection of aquatic life**. 1995.

COHAB (Companhia de Habitação do estado do Pará). **Relatório ambiental da região metropolitana de Belém**. p261. 1997.

Companhia de Saneamento do Estado do Pará-COSANPA/CENSA. **Diagnóstico do estudo urbanístico de proteção sanitária dos lagos Bolonha e Água Preta. II. Estudo da qualidade de proteção das águas**. Belém,1983.

COTTA, J.A.O; REZENDE, O.O.M & PIOVANI, M.R. **Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil.** Química Nova v.29 n.1 São Paulo. 2006. P40-45.

CRUZ; E. **As águas de Bélem: sistemas de abastecimento usados na capital desde os tempos imemoriais.** Belém, Oficina da revista Veterinária,1944.137p.

DECHEN e NATCHTIGALL. **Elementos requeridos à nutrição de plantas.** In: Fertilidade do solo. Editores: Roberto Ferreira Novais et al. Ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa. p92-129. 2007.

DEER, W. A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – uma introdução.** Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 727p. 2008.

DIAS, S. da F. **Estudo ambiental no Utinga: Vida útil dos sistemas de abastecimento de água de Belém.** Instituto de desenvolvimento Econômico social do Pará. 118p. 1991.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia.** Ed. Interciência. Rio de Janeiro. 826p. 2011.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e ambiente.** Editora Unicamp. Campinas – SP. 399p. 2010.

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.** Berlin. Springer-Verlag. 486p. 1983.

FRIESE, K. et al. **Anthropogenic influence on the degradation of an urban lake – The Pampulha reservoir in Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.** Limnologica. 40. p114–125. 2010.

FUKUYAMA, A. K.; SHIGENAKA, G.; HOFF, R. Z. **Effects of Residual Exxon Valdez Oil on Intertidal *Protothaca staminea*: Mortality, Growth, and Bioaccumulation of Hydrocarbons in Transplanted Clams.** Marine Pollution Bulletin. Vol. 40. 2000. p.1042-1050

GIANNINI, P. C. F. & RICCOMINI **Sedimentos e processos sedimentares.** In: Decifrando a Terra. Org.: Teixeira, W. et al. Ed. Oficina de Textos. São Paulo. 2003. p167-179.

GOTELLI, N.J. & ELLISON, A.M. **Princípios de estatística em ecologia.** Editora Artmed. Porto Alegre. 528p. 2011.

GUIMARÃES,G.A. et al. **Métodos de análise física, química e instrumental de solo.** Belém: IPEAN. 108p. 1970.

IBGE. Fundação Instituto de Geografia e Estatística. **Sinopse do Censo Demográfico 2010**. Rio de Janeiro. 2011. 261p.

IKEME, A. & ADISA, S. **Runoff effect on eutrophic lake water quality and heavy metal distribution in recent littoral sediment**. Chemosphere. 82. p259–267. 2011.

IMBIRIBA JUNIOR, M., COSTA, F. R. da. **Recursos hídricos: o caso dos mananciais dos lagos Bolonha e Água Preta na Região Metropolitana de Belém, Pará**. 33ª Assembléia Nacional da ASSEMAE, 33, Santo André. Anais. 2003.

JACKSON, J. **Heavy metals and other inorganic toxic substances**. In: Guidelines of Management. Coord. MATSUI, S. Japan. ILEC. 1992. p65-80.

JIN, X. et al. **The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments**. Colloids and surfaces n° 254. p241-248. 2005.

KOUMROUYAN, A. & PEREIRA, G. S. **Química de elementos-traço nos sedimentos do Lago do Parú (Manacapuru - Amazonas), sob influência do pulso de inundação do baixo Rio Solimões**. Acta Amazonica vol.38. 3. p.491-502. 2008.

LANA, P. C. et al. **Avaliação ambiental de estuários brasileiros : diretrizes metodológicas**: Museu Nacional, Série Livros, 22. 2006. Rio de Janeiro. 156p.

LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística aplicada**. Trad. Luciana Paulete Viana. 4 ed. São Paulo. Editora Pearson Prentice Hall, 637p. 2010.

LATTIN, J.; CARROL, J. D.; GREEN, P. E. **Análise de dados multivariados**. Trad. AVRITSCHER, H. São Paulo. Ed. Cengage Learning. 455p. 2011.

LEITE, M. L. **Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana-SP**. Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental (Tese de Doutorado). São Paulo. 2004. 215p.

LOUREIRO, D. et al. **Distribuição dos metais pesados em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas**. Oecologia Australis. 16(3): p.353-364, 2012

LUZ, L.P. et al. **Evaluation of surfasse contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in colony Z3 – (Patos Lagoon, Brazil)**. Microchemical Journal 96, p161-166. 2010.

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. **Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems**. Archives Environmental Contamination and Toxicology. 39, p20–31. 2000.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e impactos ambientais: micronutrientes e metais pesados**. São Paulo: Produquímica. 153p. 1994.

MAGOSSI, L. R. & BONACELLA, P. H. **Poluição das águas**. Ed. Moderna. São Paulo. 2003. 71p.

MELO, N. F. A. C.; PAIVA, R. S.; SILVA, M. M. T. **Considerações ecológicas sobre o zooplâncton do lago Bolonha, Belém, Pará, Brasil**. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências . Naturais. v.1 n.1 Belém. 2006. p115-125.

MEYER, P. A. **Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes**. Organic Geochemistry n° 34. p261- 289. 2003

MILLER Jr., G. T. **Ciência ambiental**. Ed. Thomson Heinle. 2006. 592p.

MOITA NETO, J. M. & MOITA, G. C. **Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados**. Química Nova 21. p467-469. 1998.

MORALES, G. P. **Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do depósito do Aurá, Belém-Pa**. 240p. Tese (Doutorado - Geologia e Geoquímica). Universidade Federal do Pará. Belém. 2002.

MOREIRA, R.C.A. & BOAVENTURA, G.R. **Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranoá – DF**. Química Nova 26: 812-820. 2003.

NGUYEN, H.L.; LEERMAKERS, M.; OSÁN J.; TOROK S.; BAEYENS W. **Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota**. Science of the Total Environment v.340. 2005. p213– 230.

NOVOTNY, V. **Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters**. In: Heavy metals: problems and solutions. Eds. SOLOMONS W.; FORSTNER, U.; MADER, P. Ed. Springer. 1995. p32-52.

NRC. **Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects**. National Research Council (NRC). National Academy Press. Washington, D. C. 2003. 253p.

ODUM, E. P. & BARRETT, G. W. **Fundamentos de Ecologia**. Ed. Cengage Learning. 2008. 612p.

PARÁ. Secretaria de Estado de Indústria, Comércio e Mineração/Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Plano Diretor de Mineração em Áreas Urbanas Região Metropolitana de Belém e Adjacências: projeto estudo do meio ambiente em sítios de extração de materiais de construção na região Belém-Benevides**. Estado do Pará, relatório final. Belém. 1995.157p.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V. OLIVEIRA, A; S.; BAREK, J. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e seus derivados nitrados (nhpas): uma revisão metodológica.** Química Nova. Vol. 23. 2000. p765-773.

PINHEIRO, C.H.R & SÍGOLO, J.B. **Metais Pesados e a Dinâmica Lacustre no Parque Ecológico do Tiête.** Revista do Instituto de Geociências – USP v.6 n.1 São Paulo. 2006. p29-39.

RIBEIRO, H.M.C. **Avaliação atual da qualidade das águas superficiais dos lagos Bolonha e Água Preta situados na área fisiográfica do Utinga (Belém- Pa).** Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (Dissertação Mestrado). Belém. 1992. 205p.

RIBEIRO, K. T. S. **Água e saúde humana em Belém.** Ed. Cejup. Belém. 280p. 2004.

RICOMINI, C. et al. **Processos fluviais e lacustres e seus registros.** In: **Decifrando a Terra.** Organizadores: Wilson Teixeira et al. Companhia editora nacional.p191-202. 2009.

ROCHA, J.C.; ROSA, A. H. & CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental.** Ed. Bookman. 2009. 256p.

RUSSEL, J.M. & WERNER, J.P. **Climate change and productivity variations recorded by sedimentar sulfú in Lake Edward, Uganda/D.R Congo.** Chemical Geology n° 264.p337-346. 2009.

SALOMONS, W & FÖRSTNER, U. **Trace metal analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation of environmental impact.** Environmental Technology Letters 1: p506-517. 1980.

SALOMONS, W & FÖRSTNER, U. **Metal in the Hydrocycle.** Springer-Verlag. 1984. 349p.

SANTOS, V. F. **Ambientes costeiros amazônicos: avaliação de modificações por sensoriamento remoto.** Universidade Federal Fluminense. Centro de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geofísica. (Tese Doutorado em Geologia e Geofísica Marinha). Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, S.N. et al. **Distribuição e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da foz do Rio Guamá e da Baía do Guajará (Belém – Pará).** Química Nova, vol. 35, n° 2. p249-256. 2012.

SANTOS, S. et al., **Poluição aquática.** In: Meio ambiente e sustentabilidade. Org. André Henrique Rosa, Leonardo Fernandes Fraceto e Viviane Moschini-Carlos.Ed. Bookman. Porto Alegre. p17-46. 2012

SARAIVA, A.L.de.L. **Análise dos impactos da dinâmica de sólidos e de nutrientes na qualidade da água de ambiente lântico utilizado no abastecimento de comunidades amazônicas.** (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) Universidade Federal do Pará. Belém. 2012.

SCHIRMER, W.N. & QUADROS, M.E. **Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano.** REVSBAU v.5, n.1, p25-42. 2010.

SILVA, S. B e. **Análise de solos.** Belém. Universidade Federal Rural da Amazônia. Serviço de Documentação e Informação. 2003. 152p.

SILVÉRIO, P.F. **Bases técnico-científicas para derivação de valores guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório.** Tese (Doutorado em ciências da Engenharia Ambiental). Universidade Federal de São Paulo. São Carlos. 2003.

SIQUEIRA, G.W. & APRILE, F. **Avaliação de risco ambiental por contaminação metálica e material orgânico em sedimentos da bacia do Rio Aurá, Região Metropolitana de Belém – PA.** Acta Amazônica vol.43. p51-62. 2013.

SODRÉ, S. S. V. **Hidroquímica dos lagos Bolonha e Água Preta Mananciais de Belém – Pará.** Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (Dissertação de Mestrado). Belém. 2007. 114p.

SOUSA, R.do R.DE. **Caracterização química dos sedimentos superficiais de fundo do reservatório Água Preta (Belém-PA).** Dissertação (Mestrado em Saneamento ambiental e infraestrutura urbana). Universidade Federal do Pará. Belém. 2010.

TAROZO, R.; FRENA, M. & MADUREIRA, L. A. S. **Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna Estuarine System, south Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons.** Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol. 21. 2010. p2308-2318.

TUNDISI, J. G.; BRAGA, B.; REBOUÇAS, A. **Os recursos hídricos e o futuro: síntese.** In: Águas Doces no Brasil. Escrituras Editora. 3ª Ed. São Paulo. 2006. p739-748.

TUNDISI, J. G. & TUNDISI, T. **Limnologia.** Ed. Oficina de Textos. 631p. 2008.

VAN GRIETHUYSEN, C.; LUITWIELER, M.; JOZIASSE, J.; KOELMANS, A. A. **Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions.** Environmental Pollution **137**(2): 281-294. 2005.

VELINI, E.D. et al. **Caracterização da qualidade de água e sedimento na UHE Americana relacionados à ocorrência de plantas aquáticas.** Planta Daninha n°.23.p215-223. 2005.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. v.1, 243p.

VON SPERLING, E. **Morfologia de lagos e represas.** Belo Horizonte: DESA/UFMG.1999.

WALKLEY,A.;BLACK,I.A. **An examination of Degtjareff method for determinig soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method.** Soil Science, Baltimore, v.37, p29-38. 1934.

WASSERMAN, J. C. & WASSERMAN, M. A. **Comportamento de metais em sedimentos.** In: Poluição Marinha. Org. José A. Baptista Neto, Monica Wallner-Kersanach, Soraya Maia pachthineelam. Ed. Interciência. p197-236. 2008.

ZACHMANN, D. W. et al. **Assessment of element distribution and heavy metal contamination in Chilika Lake sediments (India).** Lakes & Reservoirs: Research and Management. 14: p105–125, 2009.