

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM COMPARTIMENTOS
BIÓTICOS E ABIÓTICOS NA LAGOA DE IMBOASSICA
(MACAÉ, RJ)

Gaby Quintal Ferreira Beraldi

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E CONSERVAÇÃO

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM COMPARTIMENTOS
BIÓTICOS E ABIÓTICOS NA LAGOA DE IMBOASSICA
(MACAÉ, RJ)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Conservação da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende (LCA/CBB/UENF)

Macaé

Maio de 2015

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM COMPARTIMENTOS BIÓTICOS E ABIÓTICOS NA LAGOA DE IMBOASSICA (MACAÉ, RJ)

Gaby Quintal Ferreira Beraldi

Orientador: Maurício Mussi Molisani

Co-orientador: Prof. Carlos Eduardo de Rezende (LCA/CBB/UENF)

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação.

Aprovada por:

Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani - Presidente
(UFRJ campus MACAÉ)

Prof^a. Dra. Cristina Maria Magalhães de Souza
(UENF – CAMPOS DOS GOYTACAZES)

Prof. Dr. Marcos Paulo Figueiredo de Barros
(UFRJ campus MACAÉ)

Macaé

Maio de 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu melhor amigo, Deus, Aquele que esteve comigo em cada instante, quem me sustentou, me dando força, ânimo, sabedoria, entendimento. Meu amigo, fiel até o fim.

Agradeço ao meu esposo, pela paciência e compreensão nos momentos de ansiedade e de ausência. Por ser meu companheiro, meu amigo em todos os momentos, sempre me incentivando a continuar.

Agradeço aos meus pais que me apoiaram em minhas decisões, sempre me ouvindo e aconselhando. Preocuparam-se comigo em cada momento, me sustentaram em oração e cuidando de mim. Aos meus avós pelo carinho, dedicação e cuidado sempre.

Agradeço ao meu irmão que sempre esteve ao meu lado, se preocupou, me aconselhou, dividiu comigo cada momento, desde a seleção até esta etapa final. Foi meu inspirador na ciência, meu maior incentivador em continuar na vida acadêmica, e, sempre o será.

Aos meus amigos da turma de mestrado (UFRJ - 2013) e da graduação (UENF - 2009) que estiveram de perto e de longe sempre me apoiando, em especial a Ojana Tito Bravin que me ajudou a revisar o trabalho e sempre me aconselhou profissionalmente e pessoalmente. Agradeço pela amizade, pelo companheirismo, pelos conselhos, pelos estudos em grupo, pelas conversas e cumplicidade. E, aos amigos de fora da universidade também que sempre me apoiaram e entenderam os momentos de ausência.

Aos alunos de iniciação científica, Michael Douglas Peçanha de Souza e Mayra Braz Maia pelo companheirismo, amizade e auxílio indispensável durante as análises laboratoriais do projeto.

Ao professor Mauricio Mussi por me orientar com paciência e disponibilidade de tempo. Pela compreensão e ajuda no entendimento do conteúdo, por ter respeitado meu tempo, me cobrando resultados satisfatórios sem me pressionar. Ao co-orientador professor Carlos Eduardo de Rezende, pelo aceite em co-orientar e disponibilidade da infraestrutura do Laboratório de Ciências Ambientais da UENF. À professora de língua inglesa Camila da Rocha Furtado pela amizade e revisão do abstract. Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade, em especial a professora Cristina Maria Magalhães de Souza (Cristal), que me acompanhou desde a graduação e sempre foi um exemplo de educadora e cientista.

Ao Laboratório Integrado de Química (NUPEM/UFRJ-Macaé,RJ), Laboratório de Ecologia Aquática (NUPEM/UFRJ-Macaé,RJ) e ao Laboratório de Ciências Ambientais (UENF-Campos dos Goytacazes, RJ) pela infraestrutura oferecida para o desenvolvimento do projeto. Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes/Petrobrás) pela concessão da bolsa de mestrado. À FAPERJ pelo financiamento do projeto.

FICHA CATALOGRÁFICA

Beraldi, Gaby Quintal Ferreira

Distribuição de metais em compartimentos bióticos e abióticos na lagoa de Imboassica (Macaé, RJ). / Gaby Quintal Ferreira Beraldi. - Macaé: UFRJ/ NUPEM Campus Macaé, 2015.

87f.: il.; 25cm.

Orientador: Maurício Mussi Molisani; Co-orientador: Carlos Eduardo de Rezende

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ Campus Macaé/ Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Conservação, 2015.

Referências Bibliográficas: f. 62-71.

1. Geoquímica. 2. Metais. 3. Lagoa Imboassica. I. Molisani, Maurício Mussi & Rezende, Carlos Eduardo II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Conservação. III. Distribuição de metais em compartimentos bióticos e abióticos na lagoa de Imboassica (Macaé, RJ).

“Replace fear of the unknown with curiosity”

(Autor desconhecido)

“Eu quero lembrar aquilo que pode me dar esperança na vida. O grande amor de Deus nunca termina. A única razão por não sermos destruídos é a misericórdia do Senhor.

Ela é inesgotável. Ela se renova a cada manhã; grande é a sua fidelidade”.

(Lamentações 3: 21-23)

RESUMO

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM COMPARTIMENTOS BIÓTICOS E ABIÓTICOS NA LAGOA DE IMBOASSICA (MACAÉ, RJ)

Gaby Quintal Ferreira Beraldi

Orientador: Maurício Mussi Molisani

O metabolismo de um ecossistema aquático costeiro inicia-se a partir do instante em que os nutrientes necessários aos organismos são disponibilizados para o sistema. Assim como os nutrientes podem ser disponibilizados para uma lagoa através de fontes alóctones, outras espécies químicas podem entrar neste sistema da mesma forma, como por exemplo, os micronutrientes e os elementos traços, podendo inclusive seguir o mesmo caminho dos macronutrientes dentro da cadeia trófica. No Estado do Rio de Janeiro muitas lagoas costeiras apresentam cenários de poluição que estão associados à ocupação urbana. Em Macaé, a ocupação urbana na Lagoa de Imboassica teve início a partir de 1960 e essa ocupação vem sendo intensificada desde 1990 com a exploração de petróleo na Bacia de Campos e o aumento populacional de Macaé. Portanto, o presente estudo teve o objetivo de determinar espacialmente e temporalmente as concentrações e distribuição de metais (Al, Fe, Cr, Cd, Mn, Zn, Pb, Cu) nos compartimentos bióticos (plantas aquáticas *Typha domingensis* e *Eichornia crassipes* e peixes *Hoplias malabaricus* e *Geofagus brasiliensis*) e abióticos (sedimento e material particulado em suspensão) na lagoa de Imboassica visando avaliar o grau de contaminação de metais desse ecossistema costeiro. As amostras foram coletadas em estações de chuva (Outubro de 2013 e Julho de 2014) e seca (Fevereiro de 2014 e Fevereiro de 2015) em três pontos da lagoa Imboassica, na porção próxima à desembocadura do rio Imboassica (ponto 1), na porção medial próximo a barra da lagoa (ponto 2) e na porção próximo à rodovia Amaral Peixoto RJ-106 (ponto 3). As amostras foram coletadas em campo, em laboratório foram digeridas em solução ácida e em seguida as concentrações de metais foram detectadas no equipamento IPC-AES (Varian-Liberty Series II). Nas raízes das plantas aquáticas foi observado um enriquecimento dos metais Al, Fe, Mn e Cr em *Eichornia crassipes* e, Mn e Cr em *Typha domingensis*, podendo

refletir o enriquecimento encontrado nos compartimentos abióticos, sendo as maiores concentrações observadas na espécie flutuante (*E. crassipes*). As duas espécies de peixes também mostraram enriquecimento de metais, Al, Fe, Zn em *Geophagus brasiliensis* e Mn em *Hoplias malabaricus*, sendo as maiores concentrações na espécie onívora (*G. brasiliensis*). Apesar de as espécies de peixes terem sido encontradas enriquecidas por alguns metais, estes metais não estão sendo bioacumulados nos peixes, pois suas concentrações estão abaixo dos limites estabelecidos pela ANVISA e FAO. O sedimento apresentou enriquecimento em relação a concentração de Cr e o material particulado em suspensão em relação a concentração de Cu, Cr, Fe, Mn, Zn. Quanto as variações espaciais e temporais os compartimentos que apresentaram um padrão claro de variação foram sedimento (espacial) e material particulado em suspensão (temporal). A variação espacial teve as maiores concentrações de metais em sedimento na porção próxima a barra da lagoa, mostrando um padrão de circulação hidrodinâmica da lagoa que carrega os sedimentos mais finos para esta região do ambiente aquático. Em relação as variações temporais, as maiores concentrações de metais em MPS foram encontradas na estação chuvosa, mostrando que com o aumento do índice de pluviosidade e o aumento do volume de água na lagoa os metais ficam mais disponíveis na coluna d'água se aderindo ao material particulado em suspensão, mostrando este compartimento como um bom indicador tanto da contaminação do ambiente quanto da variação destes em relação a sazonalidade.

Palavras-chave: Biogeoquímica, Metais, lagoa Imboassica.

Macaé

Maio de 2015

ABSTRACT

METAL DISTRIBUTION IN BIOTICS AND ABIOTICS COMPARTIMENTS IN IMBOASSICA LAGOON (MACAÉ, RJ)

The metabolism of an aquatic coastal ecosystem starts up from the moment that the required nutrients to the organisms are available for the system. As well as the nutrients can be provided for a lagoon through allochthonous sources, other chemical species can enter this system the same way, for example, the micronutrients and trace elements, and may even follow the same path of the macronutrient within food chain. In the state of Rio de Janeiro many coastal lagoons have pollution scenarios that are associated to urban settlement. In Macaé, urban settlement in the Imboassica Lagoon began in 1960 and this occupation has been intensified from 1990 on with oil exploration in the Campos Basin and also with the increase of Macaé's population. Therefore, this study aimed to analyze spatially and temporally the metals concentrations and distribution (Al, Fe, Cr, Cd, Mn, Zn, Pb, Cu) in biotic compartments (aquatic plants, *Typha domingensis* and *Eichornia crassipes* and fishes, *Hoplias malabaricus* and *Geophagus brasiliensis*) and abiotic compartments (sediment and suspended material) in Imboassica lagoon aiming estimate the degree of metals contamination in that coastal ecosystem. The samples were collected in rainy seasons (October 2013 and July 2014) and dry season (February 2014 and Fevereiro 2015) at three points of Imboassica lagoon, in the portion next to the river mouth of the Imboassica (point 1), in the medial portion near the sandbar (point 2) and in the portion near the Amaral Peixoto RJ-106 road (point 3). The samples were collected in the field research and in the laboratory were digested in acid solution and then the concentrations of metals were detected in IPC-AES equipment (Varian Liberty-Series II). On aquatic plants was observed an metal enrichment only in the roots of these organisms to Al, Fe, Mn and Cr in *Eichornia crassipes* and Mn and Cr in *Typha domingensis*, possibly indicating enrichment found in abiotic compartments, with the highest concentrations observed in floating species (*E. crassipes*). The two fish species (*H. malabaricus* and *Geophagus brasiliensis*), in turn, are shown enriched in Al, Fe, Zn and Mn, and Mn enriched only in *H. malabaricus*, with higher concentrations in omnivorous species (*G. brasiliensis*). Although

the fish species have been found enriched by some metals, these metals aren't being bioconcentrated in those fishes which are below limits established by ANVISA and FAO. The sediment shown enriched in Cr and the suspended material in Cu, Cr, Fe, Mn e Zn. As for the spatial and temporal variations, the compartments that showed a clear pattern of variation were sediment (spatial) and suspended material (temporal). The spatial variation had the highest metals concentration in sediment at the portion near to the sandbar, showing a hydrodynamic circulation pattern of the lagoon that carries the thinnest sediments to this region of the aquatic environment. Regarding the temporal variation, the higher metals concentration in MPS were found in the rainy season, showing that with increasing rainfall rate and the increase in the water volume in the lagoon, the metals are more available in the water column clinging to suspended material, it shows that this compartment is a good indicator not only of environmental contamination but also of the variation of these ones in relation to the seasonality.

Key-words: Biogeochemistry, metals, Imboassica lagoon.

Macaé

Maio de 2015

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
1. Introdução	1
1.1. Lagoas Costeiras	1
1.2. Impactos antrópicos em Lagoas Costeiras	2
1.3. Origem e destinos de metais em ambientes lacustres	4
1.4. Breve histórico do estado de poluição das lagoas costeiras do estado do Rio de Janeiro e avaliação sobre a possível contaminação por metais na lagoa Imboassica (Macaé-RJ)	8
2. Objetivo Geral	9
3. Materiais e métodos	9
3.1. Área de estudo	9
3.2. Coleta e preparação das amostras	10
3.2.1. Estado trófico	12
3.2.2. Material particulado em suspensão e sedimentos de fundo	12
3.2.3. Macrófitas aquáticas	14
3.2.5. Peixes	15
3.2.6. Análises estatísticas	17
4. Resultados	18
4.1. Estado trófico e aporte de metais por esgoto doméstico	18
4.2. Metais na Lagoa Imboassica	20
4.2.1 Plantas aquáticas: variação entre espécies e distribuição nos órgãos (raízes e folhas)	22

4.2.2. Peixes: variação entre espécies, distribuição entre órgãos (músculo e fígado) e bioacumulação.	24
4.2.3 Geoquímica de metais em sedimentos na lagoa Imboassica.	27
4.3. Variação temporal.....	31
4.4. Variação espacial.....	37
5. Discussão	41
5.1. Estado trófico e a distribuição de metais nos compartimentos bióticos e abióticos	41
6. Conclusões.....	62
7. Considerações Finais.....	62
7. Referências bibliográficas.....	63
Anexos.....	73

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1. Localização da Lagoa Imboassica inserida na área urbana do município de Macaé (a). Distribuição dos pontos de coleta de sedimentos, material particulado em suspensão e macrófitas aquáticas (balões) e das redes de espera para a coleta de peixes (linhas) (b)</p>	11
<p>Figura 2. Índice de estado trófico para os parâmetros clorofila-a (Chl) e P-total (TP), Carlson, 1977</p>	17
<p>Figura 3. Índice de estado trófico para os parâmetros clorofila-a (Chl a) e P-total (TP), Lamparelli, 2004</p>	17
<p>Figura 4. Concentrações dos metais na lagoa Imboassica em cada um dos compartimentos (bióticos e abióticos), sendo HM: <i>Hoplias malabaricus</i>, GB: <i>Geophagus brasiliensis</i>, TD: <i>Typha domingensis</i>, EC: <i>Eichornia crassipes</i>, MPS: <i>material particulado em suspensão</i></p>	19
<p>Figura 5. Correlação de Pearson entre as concentrações de metais nas duas espécies de peixes e o peso dos organismos ($p < 0,05$)</p>	24
<p>Figura 6. Taxas de precipitação (mm) durante o período de amostragem, outubro de 2013, fevereiro de 2014, julho de 2014 e fevereiro de 2015 (INMET, 2015)</p>	30
<p>Figura 7. Variação temporal das concentrações de Al, Fe, Mn na lagoa Imboassica, sendo a, b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$)</p>	32
<p>Figura 8. Variação temporal das concentrações de Cu, Cr, Zn na lagoa Imboassica, sendo a , b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$)</p>	33
<p>Figura 9. Variação temporal das concentrações de Pb, Ni e Cd na lagoa Imboassica, , sendo a , b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$)</p>	34

Figura 10. Variação espacial das concentrações de Al, Fe, Mn na lagoa Imboassica, sendo a , b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$)36

Figura 11. Variação espacial das concentrações de Cr, Cu, Zn na lagoa Imboassica, sendo a , b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$)37

Figura 12. Variação espacial das concentrações de Pb, Ni, Cd na lagoa Imboassica, sendo a , b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$)38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição de metais ($\mu\text{g/g}$), médias e faixa de variação, em plantas aquáticas da lagoa Imboassica, sendo a e b, bc e bd, ac e ad diferentes estatisticamente ($p < 0,05$) e, R: raiz, F: folha	21
Tabela 2. Distribuição de metais ($\mu\text{g/g}$), médias e faixa de variação, em peixes da lagoa Imboassica, sendo a e b, bc e bd, ac e ad diferentes estatisticamente ($p < 0,05$) e, M: músculo, F: fígado	23
Tabela 3. Distribuição de metais ($\mu\text{g/g}$), média e desvio padrão; e, porcentagem de carbono e nitrogênio, e percentual da fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ no sedimento	27
Tabela 4: Correlação de Spearman entre as concentrações de metais em sedimentos e de parâmetros geoquímicos. Valores significativos em negrito ($p < 0,05$)	28
Tabela 5. Distribuição das concentrações de metais (Al e Fe %, outros $\mu\text{g/g}$) no sedimento na Lagoa Imboassica e em outros ambientes	41
Tabela 6. Concentrações (médias e faixa de variação) de metais (Al e Fe % outros $\mu\text{g/g}$) no material particulado em suspensão na Lagoa Imboassica e em outros ambientes aquáticos	45
Tabela 7. Distribuição das concentrações de metais em plantas aquáticas na Lagoa Imboassica e em outros ambientes (E: enraizada, FL: flutuante, R: raiz, F: folha e C: caule)	48
Tabela 8. Distribuição das concentrações de metais ($\mu\text{g/g}$) em peixes (músculo) na Lagoa Imboassica e em outros ambientes (C: carnívoro e, O: onívoro)	53
Tabela 9. Concentração média de metais nas espécies de peixes amostradas ^a e comparação com limites propostos pela literatura ^b, como base para o cálculo do consumo diário de metais ($\mu\text{g}/\text{dia}/\text{pessoa}$, peso úmido) ^c por uma pessoa adulta (70 kg).	
^d Consumo diário tolerável ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso/dia, FAO/WHO, 2004)	56

Tabela 10. Parâmetros físico-químicos da água, médias e desvios padrões, da lagoa Imboassica durante o período de amostragem	58
Tabela 11. Concentração de metais no material particulado em suspensão ($\mu\text{g/g}$), concentração de material particulado em suspensão (mg/L), média, desvio padrão e faixa de variação das concentrações (mínimo e máximo); sendo S: superfície e, F: fundo.....	89
Tabela 12. Comprimento (cm) e peso (g) das amostras das duas espécies de peixes estudadas (<i>Hoplias malabaricus</i> e <i>Geophagus brasiliensis</i>) na coleta de Fevereiro/14.....	91
Tabela 13. Comprimento (cm) e peso (g) das amostras das duas espécies de peixes estudadas (<i>Hoplias malabaricus</i> e <i>Geophagus brasiliensis</i>) na coleta de Julho/14.....	92
Tabela 14. Comprimento (cm) e peso (g) das amostras das duas espécies de peixes estudadas (<i>Hoplias malabaricus</i> e <i>Geophagus brasiliensis</i>) na coleta de Fevereiro/15.....	93

1. Introdução

1.1. Lagoas Costeiras

As lagoas costeiras foram formadas durante o Holoceno como resultados da elevação e transgressão do nível do mar e a construção das barreiras costeiras a partir de processos marinhos, como deposição de sedimento e a ação das ondas, sendo estes ecossistemas os mais recentes do ponto de vista geológico (Suguio et al., 1985; Kjerfve, 1994). Estes ambientes podem receber influência dos rios, do vento, das marés, da chuva, dos diferentes regimes de salinidade e de interferências causadas pelo homem (Esteves, 2011).

Phleger (1969) definiu as lagoas costeiras como corpos de água geralmente paralelos ou ortogonais à costa separadas por uma barreira ou conectadas ao oceano por uma ou mais entradas restritas. De uma maneira geral, as lagoas costeiras são consideradas ambientes rasos com profundidade em torno de dois metros. Já o estudo de Kjerfve (1994) complementou esta definição acrescentando que a barreira que separa as lagoas do mar pode ser intermitente, ou seja, dependendo da ação das ondas, da deriva litorânea ou do aporte de água continental, pode haver deposição ou remoção de sedimentos mantendo a lagoa separada ou conectada ao mar.

Esteves et al. (2008), definiram de forma geral lagoas costeiras como corpos d'água naturais lênticos que se distribuem ao longo da costa continental. Mas ressaltam que esta definição muito generalizada pode ser confusa quando comparada a outros ecossistemas aquáticos costeiros, como estuário, por exemplo. Então uma definição mais precisa é sugerida por eles baseada nas definições de Kjerfve (1994) e Gönenç & Wolflin (2004), que as lagoas costeiras são ecossistemas aquáticos superficiais que se desenvolvem na interface entre ecossistemas terrestres e marinhos costeiros que podem ficar permanentemente abertos ou intermitentemente fechados devido às barreiras de areia adjacentes ao mar. De maneira geral, estes ecossistemas têm reduzidas taxas de renovação de águas, resultando em longo tempo de residência dos materiais que neles chegam. Estes ambientes são considerados lênticos e proporcionam uma acumulação de sedimentos e de

matéria orgânica de origem autóctone e alóctone devido à minimização de fontes de energia como marés, ondas e correntes (Kjerfve, 1994).

Os principais compartimentos destes sistemas são região litorânea, região limnética, região bentônica e a interface água-ar, todos interligados por meio das trocas de matéria e energia (Esteves, 2011). Essa integração acontece através do metabolismo deste ecossistema, sendo representado pelas etapas de produção, de consumo e de decomposição de matéria orgânica e outras substâncias químicas através dos seus ciclos biogeoquímicos. O metabolismo de um ecossistema aquático costeiro inicia-se a partir do instante em que os nutrientes (principalmente os macronutrientes C, N e P) necessários aos organismos são disponibilizados para o sistema (Carmouze, 1994). Assim como os nutrientes podem ser disponibilizados para a lagoa através das fontes alóctones, outras espécies químicas podem entrar neste sistema da mesma forma, como por exemplo, os micronutrientes e os elementos traços, podendo inclusive seguir o mesmo caminho dos macronutrientes dentro da cadeia trófica.

O metabolismo lacustre e a estrutura física das lagoas costeiras e a sua localização entre os ambientes terrestres e marinhos promovem condições para o estabelecimento da biodiversidade e dos serviços ambientais que tornam estas lagoas tão importantes do ponto de vista ecológico e econômico (Constanza et al., 1997). Estes serviços favoreceram a utilização dos recursos naturais pelas populações como fonte de alimentação, geração de renda familiar, turismo e lazer, diluição de efluentes, entre outros (Petruccio & Esteves, 2000; Esteves et al., 2008). Muitos dos serviços oferecidos pelas lagoas costeiras são componentes básicos para qualidade de vida, mas sem a devida gestão dos mesmos podem ocasionar um conflito entre os serviços ecológicos e econômicos e este conflito já pode ser observado em muitas lagoas costeiras.

1.2. Impactos antrópicos em Lagoas Costeiras

Os serviços ecológicos e econômicos dos ecossistemas lacustres se tornaram atrativos para a sociedade, ocasionando uma intensa exploração destes recursos, que tem sido apontada como principal impacto nas lagoas costeiras. Neste processo estão envolvidas questões sociais, econômicas e ambientais, principalmente quando consideramos a intensa e rápida ocupação urbana das bacias hidrográficas provocando uma pressão demográfica que

em um contexto de progresso econômico desenvolvimentista pode ser considerada um fator contribuinte para a degradação do ambiente natural (Hogan, 2007). Uma grande variedade de impactos pode ser observada nas lagoas costeiras neotropicais como, por exemplo, eutrofização, contaminação por espécies químicas (metais e pesticidas), introdução de espécies exóticas, superexploração da pesca e abertura artificial de barra. Esses impactos colocam em risco a conservação da biodiversidade desses ambientes, já que provocam a alteração e/ou perda de habitat das espécies locais (Esteves et al., 2008).

Alguns estudos têm relatado os impactos que a sociedade tem exercido sobre estes recursos, seja por despejo de efluentes domésticos “*in natura*” (Baptista Neto et al., 1999; Branco et al., 2007), por efluentes industriais (Paul et al., 1993; Barcellos et al., 1997; Valitutto et al., 2006) ou ainda resíduos de agricultura (Meche et al., 2010). Uma das principais modificações observadas é o aumento do aporte de matéria orgânica e de nutrientes com potencial de mudanças no estado trófico. O estado trófico pode ser indicado por parâmetros biológicos como clorofila *a*, parâmetros químicos como fósforo total e físicos como turbidez da água (Carlson, 1977). A eutrofização artificial pode causar alguns efeitos sobre o sistema, principalmente porque neste processo o equilíbrio é afetado, ou seja, o ecossistema passa a produzir mais matéria orgânica do que a quantidade que consegue consumir e decompor (Esteves, 2011). Este processo de eutrofização artificial é um dos problemas mais comuns que atinge a biodiversidade e o funcionamento das lagoas costeiras neotropicais e de todo o mundo (Esteves et al., 2008; Carpenter et al., 1998). Essas consequências podem afetar a composição, estrutura trófica e padrões de organização desde a comunidade de algas até a comunidade de peixes (Jeppensen et al., 2000).

Porém o aporte antrópico de matéria orgânica, por exemplo, por efluentes não tratados pode ser uma fonte de outros elementos químicos, como metais. As estimativas sobre a emissão de metais e nutrientes em ecossistemas costeiros mostram que o aporte do esgoto doméstico pode ser uma importante fonte de metais para os corpos hídricos (Terra et al., 2008; Molisani et al., 2013). No estuário do rio Macaé (Macaé, RJ) foi observada que entre 53 e 99% das cargas de nutrientes e metais para a bacia é de origem antrópica (N: 90%; P: 99%; Zn: 62%; Cu: 73%; Pb: 53%; Cd: 57%). Para a maioria dos elementos essa porcentagem de atividades antrópicas está relacionada ao lançamento de esgoto doméstico

não tratado nos corpos d'água (N, P, Zn, Cu: esgoto doméstico; Pb: rejeitos sólidos e Cd: escoamento urbano) (Molisani et al., 2013).

Esta associação pode sugerir que o transporte de metais em ambientes lacustres pode seguir a ciclagem de matéria orgânica, inclusive em relação ao destino e a transferência pela cadeia trófica, com potencial de contaminação do sedimento e da biota, através do processo de bioacumulação ou biomagnificação (Kehrig et al., 2002, Esteves et al., 2008).

1.3. Origem e destinos de metais em ambientes lacustres

Os metais são constituintes naturais da litosfera e, portanto as concentrações ambientais são resultado de ciclos biogeoquímicos modulada por processos naturais e atualmente influenciados por atividades antrópicas (Nriagu, 1979). Esses elementos podem ser introduzidos nos ecossistemas aquáticos através de aporte atmosférico, liberação a partir da rocha matriz e transporte pelo ciclo hidrológico e sedimentar. Entretanto, com o aumento da ação antrópica nos ciclos biogeoquímicos tem sido observada efetivas alterações, principalmente durante as últimas décadas (Nriagu & Pacyna, 1998; Nurnberg, 1984, Lacerda et al., 2008).

Essas alterações nos ciclos biogeoquímicos podem ser refletidas através do aumento das concentrações, que muitas vezes estão acima dos níveis naturais dos compartimentos bióticos e abióticos de um ambiente aquático. Os metais que entram em uma lagoa podem se distribuir em organismos como produtores primários (microalgas, bactérias e macrófitas aquáticas) e consumidores (peixes, crustáceos, bactérias, homem, entre outros) e em compartimentos como os sedimentos de fundo e o material particulado em suspensão na coluna d'água. Os metais que se acumulam nesses ambientes podem se tornar um problema, por serem persistentes e apresentar efeitos tóxicos aos organismos dependendo da concentração em que se encontram (Hou et al., 2013). Alguns desses elementos são tóxicos para os organismos mesmo em concentrações muito baixas, porém outros são essenciais aos organismos, sendo constituintes naturais do metabolismo. Porém mesmo os metais essenciais podem ser tóxicos quando a estequiometria adequada de um organismo é alterada pelo aporte adicional do elemento essencial (Peraza et al., 1998).

Em locais não contaminados existem concentrações naturais de alguns metais que geralmente são transportados para as lagoas através do intemperismo das rochas e solos (Lacerda & Lima Jr, 2008). Porém o aporte por atividades antrópicas adiciona estes elementos relativos aos níveis naturais e este aporte é determinado por características peculiares de cada fonte de emissão. O lançamento de esgoto não tratado ou parcialmente tratado na bacia hidrográfica ou diretamente na lagoa pode ser uma importante fonte de emissão de metais, considerando o número de habitantes da bacia hidrográfica e a quantidade de rejeitos por habitante. Já o lançamento de resíduos industriais de atividades como metalurgia e pintura industrial podem emitir concentrações de metais para o solo, atmosfera e corpos d'água. A agricultura com o uso de fertilizantes, pesticidas, corretivos de solo e tipo de cultivo, também pode ser considerada como fonte de metal para o ambiente; assim como a pecuária em relação ao tipo e tamanho do rebanho, uso de remédios, ração, produção de dejetos por animal (Nouri et al., 2008; Malik et al., 2010; Molisani et al., 2013; Molisani et al., 2004).

Quando esses metais são transportados para as lagoas eles são distribuídos nos diferentes compartimentos de acordo com seus suportes biogeoquímicos. Estes suportes podem ser matrizes inorgânicas (ex. solos) ou orgânicas (ex. esgoto, detritos vegetais) que através de processos de hidrólise, oxidação, adsorção, co-precipitação, entre outros, podem determinar seu transporte e destino dentro do ambiente lacustre. Os processos descritos acima determinam a presença do metal na forma dissolvida ou particulada na coluna d'água que irão controlar a incorporação pela biota (Salomons & Forstner, 1984). O sedimento de ambientes lênticos são acumuladores naturais de metais devido as suas características geoquímicas e elevadas taxas de sedimentação (Lacerda & Lima Jr., 2008). Porém em certas situações, devido a ressuspensão para coluna d'água, os sedimentos podem ser considerados uma via de transporte e transferência de poluentes, sendo considerados como fonte de contaminação da coluna d'água (Beutel et al., 2008; Malferrari et al., 2009; Baudo et al., 1999). Os metais aderidos às partículas mais finas (silte e argila – entre 2 a 40 micrômetros) (Paul et. al., 1993) podem ser ressuspensos dependendo das características do ambiente (profundidade reduzida e/ou ação dos ventos). Desse modo o sedimento é considerado um indicador de qualidade ambiental (Barcellos et al., 1997), inclusive porque

este é um habitat, local de reprodução e alimentação para vários organismos (Chapman & Power, 1992).

Quando o sedimento de fundo é ressuspensionado pela dinâmica de ventos do ambiente uma porção de partículas finas permanece, temporariamente, na coluna d'água compondo o material particulado em suspensão, que pode ser também um destino, pelo menos temporário, para os metais que foram transportados para a lagoa (Lacerda & Gonçalves, 2001). Tanto os metais dissolvidos como aqueles associados a partículas orgânicas e inorgânicas são passíveis de serem incorporados pela biota. A forma dissolvida dos metais está disponível para incorporação pelo fitoplâncton, que compõe o material em suspensão da lagoa, e plantas aquáticas. Os metais associados às partículas em suspensão podem ser disponibilizados para todos os organismos consumidores pelágicos e plantas flutuantes, onde as partículas aderem as suas raízes, enquanto que os metais no sedimento estarão disponíveis para os organismos bentônicos, incluindo as plantas enraizadas (Mishra & Tripathi, 2008; Sanches Filho et al., 2013; Gaur et al., 2005; Varol & Sen, 2012).

Assim como o sedimento e o material particulado em suspensão, as macrófitas aquáticas também são destinos dos metais que entram em uma lagoa e podem ser indicadores da qualidade do ambiente em relação às concentrações de metal, inclusive com potencial de fitorremediação (Amado Filho & Pfeiffer, 1999; Valitutto et al., 2006, Molisani et al. 2006; Bonnano, 2013; Pio et al., 2013). As raízes das macrófitas funcionam como um órgão de proteção e de incorporação dos metais que chegam ao ambiente aquático (Jackson, 1998) e se ligam as células da parede celular das raízes das macrófitas, podendo posteriormente ser translocados da raiz para partes aéreas (caule e folha) através do xilema (Schierup & Larsen, 1981; Mishra & Tripathi, 2008). A via de incorporação e as respostas das plantas à presença do metal irá depender da forma dissolvida e particulada do elemento e se a planta é enraizada ou flutuante (Jackson, 1998; Molisani et al., 2006). As macrófitas, por exemplo, só absorvem e acumulam os metais através de suas raízes quando estes estão em sua forma iônica (Anderson, 1975; Fitter & Hay, 1983). Quando a matéria orgânica é um importante constituinte dos sedimentos há uma redução na disponibilidade dos metais para as macrófitas, devido as fortes ligações estabelecidas entre os metais e a matéria orgânica (Coquery & Welbourn, 1995), principalmente Zn e Cu (Campbell et al., 1988). Da mesma forma, os metais associados às plantas aquáticas podem ser remobilizados a partir

da senescência e degradação da matéria orgânica vegetal ou serem incorporados por organismos bactérias ou herbívoros.

Desta forma, outros organismos incorporam metais dos diferentes compartimentos bióticos e abióticos. Algumas espécies de organismos aquáticos, como moluscos, ostras, mexilhões e peixes, já são consideradas grupos biomonitores de poluição da água por metais (Chan, 1989; Kehring et al., 2006; Medeiros et al., 2012). Em peixes o efeito desses metais pode influenciar nas funções fisiológicas, nas taxas de crescimento individual, na reprodução e mortalidade (Mance, 1987; Sorensen, 1991). Os metais podem entrar no organismo dos peixes por vias como a superfície do corpo, pelas brânquias ou pelo trato digestivo (Pourang, 1995), sendo que a principal e mais frequente via é o trato digestivo (Dallinger et al., 1987). A alimentação passa a ser considerada uma importante fonte de acumulação de metais em peixes, indicando que aspectos como hábito alimentar, posição na cadeia trófica, idade, sexo, duração da exposição, regulação homeostática de cada espécie são importantes na determinação do grau de contaminação por metais. Os peixes piscívoros e planctônicos têm estreita relação com o sedimento, pois sua alimentação é de pequenos invertebrados e detritos de algas, respectivamente (Amudsen et al., 1997; Sankar et al., 2006; Terra et al., 2008; Ahmad & Shuhaimi-Othman, 2010; Medeiros et al., 2012; Sanches Filho et al., 2013; Lima Junior et al., 2002). Estes aspectos podem potencializar a biomagnificação e conseqüente acúmulo de metais pela cadeia trófica, inclusive tornando-se um fator a ser observado devido ao consumo do pescado pela população humana (Mason, 1991, Kehrig et al., 1998).

Deste modo, se faz necessária uma análise integrada das concentrações de metais nos compartimentos bióticos e abióticos de uma lagoa que irá indicar locais de acumulação que poderá refletir um possível estado de contaminação do ambiente aquático, possibilitando o entendimento do caminho que estes percorrem desde sua entrada no sistema até seu destino final. Este entendimento é de suma importância para avaliar ou prever como a dinâmica do ambiente está sendo alterada e propor medidas mitigadoras para a problemática local.

1.4. Breve histórico do estado de poluição das lagoas costeiras do estado do Rio de Janeiro e avaliação sobre a possível contaminação por metais na lagoa Imboassica (Macaé-RJ)

No Estado do Rio de Janeiro muitas lagoas costeiras apresentam cenários de poluição que está associado à ocupação urbana. As lagoas em áreas urbanas como Rodrigo de Freitas, Marapendi, Jacarepaguá (RJ), Piratininga e Itaipu (Niterói) e Imboassica (Macaé) apresentam poluição por excesso de nutrientes e metais, oriundo do esgoto sem tratamento e escoamento urbano (Loureiro et. al., 2008; Lacerda et. al., 1992; Petruccio & Esteves, 2000, Lacerda & Gonçalves, 2001). Na Região dos Lagos, podemos observar as lagoas de Araruama (Kjerfve et. al., 1996) e Saquarema (Carmouze et. al., 1991) que apresentam um quadro de poluição orgânica, principalmente na época de verão, quando as cidades recebem uma grande quantidade de turistas, embora este cenário esteja se tornando crônico.

Em Macaé, a ocupação urbana na Lagoa de Imboassica teve início a partir de 1960 (Esteves, 1998; Henriques-de-Oliveira et al., 2007), e essa ocupação vem sendo intensificada a partir de 1990 com a exploração de petróleo na Bacia de Campos e o aumento populacional de Macaé. Muitas alterações foram introduzidas na lagoa, como o aterrado para a construção de condomínios, e posteriormente empreendimentos e empresas para dar suporte às atividades de exploração de petróleo foram inseridos em sua bacia hidrográfica. Muitas dessas indústrias exercem serviços de forjaria e usinagem de estruturas metálicas. Outra fonte de poluição é a emissão de esgotos sem tratamento oriundo dos condomínios e residências associadas à bacia hidrográfica na lagoa. Com o aumento do lançamento de esgoto doméstico “*in natura*” na lagoa Imboassica ao longo de muitos anos, houve um incremento na carga de nutrientes na lagoa (Fernandes & Esteves, 2003; Henriques-de-Oliveira et al., 2007). Este incremento de nutrientes de fonte antrópica caracterizou um quadro de poluição deste ambiente através do processo eutrofização artificial, ou seja, o incremento de nutrientes como P e N oriundos de fontes antrópicas, principalmente o esgoto doméstico, como relatado por Lopes-Ferreira & Pasin (1998) e Esteves (2011). De uma maneira geral a urbanização da bacia hidrográfica é uma fonte de metais para a lagoa. Essa contribuição antrópica pode ter aumentado as concentrações destes elementos nas regiões litorâneas, limnética e bentônicas deste ecossistema induzindo

a uma distribuição em compartimentos como sedimentos e organismos que colonizam estas regiões, como plantas e peixes.

2. Objetivo Geral

Avaliar espacialmente e temporalmente as concentrações e distribuição de metais (Al, Fe, Cr, Cd, Mn, Zn, Pb, Cu) nos compartimentos bióticos (plantas aquáticas *Typha domingensis* e *Eichornia crassipes* e peixes *Hoplias malabaricus* e *Geofagus brasiliensis*) e abióticos (sedimento e material particulado em suspensão) na lagoa de Imboassica visando avaliar o grau de contaminação de metais desse ecossistema costeiro.

3. Materiais e métodos

3.1. Área de estudo

A lagoa de Imboassica (22°24'S e 42°42'W) é localizada na costa sudeste do Brasil, na região norte do estado do Rio de Janeiro, limitada pelos municípios de Macaé e Rio das Ostras. Esta lagoa foi formada pelo represamento do rio Imboassica e pela deposição de sedimentos através dos movimentos de regressão e transgressão do oceano (Panosso et. al., 1998). O clima da região é quente e úmido, com estações seca e chuvosa muito bem definidas. A temperatura média anual varia entre 18 e 27 °C. A área total do espelho d'água da lagoa de Imboassica apresenta 3,26 km², com profundidade mínima de 1,1m e máxima de 2,2 m na parte central da lagoa, volume de 3,56 x 10⁶ m³, perímetro de 27,6 Km, comprimento de 5,3 Km e largura de 1,3 Km (Panosso et. al., 1998; Branco et. al., 2007).

A sua bacia hidrográfica possui 58 km² e uma elevação máxima de 180 m. A ocupação é predominantemente rural na porção superior da bacia, com áreas industriais e ocupação urbana na parte final da bacia. O estudo de Barreto (2009) realizou uma extensiva caracterização da bacia da lagoa Imboassica indicando as mudanças ocorridas principalmente relativa as mudanças no uso dos solos. A área da bacia é composta por 19% de mata secundária de estágio avançado e áreas inundáveis, 43% ocupada por pastagem,

12% por ocupação urbana de alta densidade, 26% restantes ocupados com restinga, solos expostos, ocupação humana de baixa densidade, outros.

A ocupação da bacia principalmente a urbanização de alta densidade com a emissão de efluentes domésticos sem tratamento vem ao longo dos anos degradando as condições sanitárias e ambientais da lagoa. Os estudos realizados por Esteves (1998a,b); Esteves & Petruccio, 2000; Albertoni et. al., 2001; Santos et. al., 2006; Santangelo et. al., 2007; Bozelli et. al., 2009) demonstram a condição eutrófica da lagoa devido a entrada de matéria orgânica e nutrientes com potencial de eutrofização que pode ser uma importante fonte de entrada de metais para a lagoa. Outros impactos como abertura de barra da lagoa e dragagem influenciam as suas condições ambientais, como por exemplo, a presença de organismos e no comportamento de substâncias químicas e seus efeitos sobre a lagoa (Suzuki et al., 1998; Marotta et al., 2008; Frota e Caramaschi, 1998).

3.2. Coleta e preparação das amostras

Três coletas foram realizadas (Fevereiro de 2014, Julho de 2014, Fevereiro de 2015) visando avaliar a variação temporal das concentrações de metais diante das diferenças de pluviosidade e do nível de água da lagoa. Nestas coletas foram realizadas a amostragem de todos os compartimentos (material particulado, sedimento, plantas aquáticas e peixes), porém devido a imprevistos técnicos durante as análises em laboratório do material particulado em suspensão da coleta de Fevereiro de 2014 foi necessário substituir esta coleta por uma coleta piloto que foi realizada em Outubro de 2013. Portanto serão consideradas neste trabalho para material particulado em suspensão as coletas Outubro de 2013, Julho de 2014 e Fevereiro de 2015; e, para os outros compartimentos serão consideradas a coletas, Fevereiro de 2014, Julho de 2014 e Fevereiro de 2015. As coletas de amostras de água, sedimentos e plantas aquáticas foram realizadas em três pontos na lagoa distribuídos na porção próxima à desembocadura do rio Imboassica (ponto 1: 22° 24' 39" S e 41° 51' 6" O); na porção média próximo a barra da lagoa (ponto 2: 22° 24' 53" S e 41° 49' 18" O) e na porção próximo à rodovia Amaral Peixoto RJ-106 (ponto 3: 22° 24' 40" S e 41° 48' 56" O). As amostras de peixes foram coletadas em dois pontos da lagoa (Figura 1).

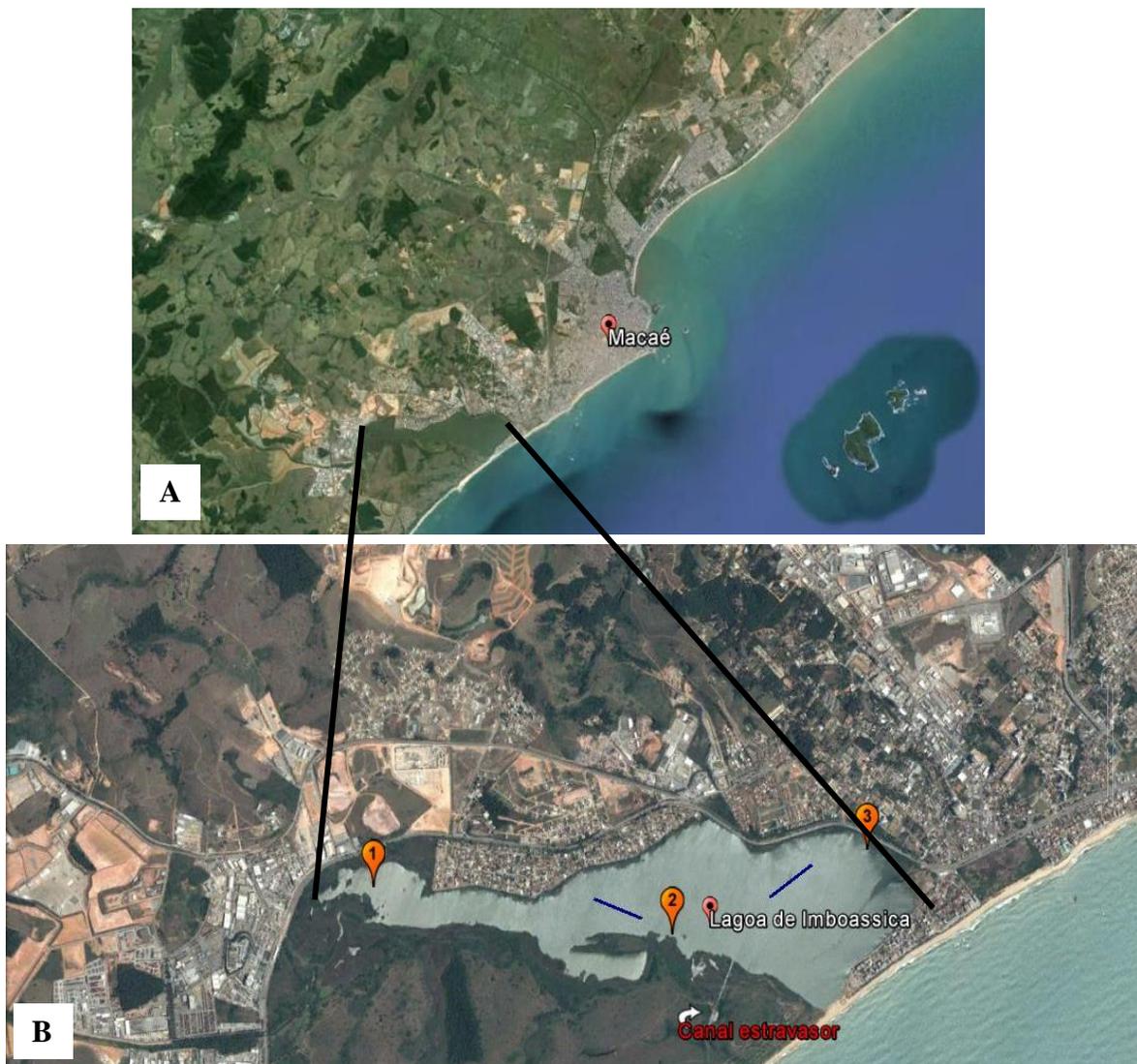


Figura 1. Localização da Lagoa Imboassica inserida na área urbana do município de Macaé

(A). Distribuição dos pontos de coleta de sedimentos, material particulado em suspensão e macrófitas aquáticas (balões) e das redes de espera para a coleta de peixes (linhas) (B).

3.2.1. Estado trófico

Para análise de estado trófico da lagoa foram considerados três parâmetros físico-químicos: turbidez da água, concentração de fósforo total e clorofila-*a* (Carlson, 1977; Lamparelli, 2004). Em cada um dos pontos de coleta, a turbidez da água foi estimada através da profundidade de Secchi utilizando o equipamento disco de Secchi. Para as análises de clorofila-*a* e P-total amostras de água subsuperficiais foram coletadas em cada ponto em galões de plástico previamente lavados com Extran, ácido HCl 0,5 N e água destilada. As amostras coletadas foram preservadas em gelo até o laboratório.

Em laboratório, as amostras para as análises de clorofila-*a* foram filtradas em filtros de fibra de vidro (poro < 0,8 µm) em duplicata, sendo os filtros armazenados no freezer até o momento das análises. Os filtros foram macerados utilizando-se gral e pistilo com o solvente álcool 90% aquecido (75-80 °C). Após completa maceração, o extrato foi vertido em frascos de plástico, e armazenado no freezer por 24 horas. Os extratos foram filtrados e levados ao espectrofotômetro de UV-Vis (Varian Cary 50 Bio) nos comprimentos de onda 665 e 750nm para a determinação da clorofila-*a* (Nusch & Palme, 1975). Para análise de P-total, as amostras brutas foram acondicionadas em tubos de digestão submetidas à solução de 1,0 ml de persulfato de potássio, agitadas, e levadas à autoclave com 1,0 atm, durante 30 minutos. Após o resfriamento das amostras foi adicionado 1,0 ml de reagente misto (solução de tartarato de antimônio de potássio, molibdato de amônio, ácido sulfúrico e ácido ascórbico). Em seguida as amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV Vis (Varian Cary 50 Bio) (adaptado de Golterman, 1978).

3.2.2. Material particulado em suspensão e sedimentos de fundo

Amostras de água de superfície (5 litros) foram coletadas utilizando-se garrafa de Van Dorn e armazenadas em frascos de plástico. Em laboratório, as amostras foram filtradas em duplicata utilizando-se filtros de acetato de celulose (poro < 0,45 μm) previamente pesados. Os filtros foram secos em estufa em 60°C e novamente pesados. A diferença entre o peso final de material particulado e o peso final relativo ao volume de amostra filtrado determinou a concentração de MPS (mg/L).

As amostras de sedimentos de fundo da lagoa foram coletadas com a draga Van Veen e armazenadas em sacos plásticos. Em laboratório uma alíquota foi retirada para determinar a granulometria utilizando-se uma peneira de poro de 63 μm que separa a fração silte e argila (< 63 μm) da fração grosseira (areia e cascalho). Outra alíquota da fração < 63 μm (0,25g) foi separada para a determinação das concentrações dos metais.

Para a determinação da concentração de metais no MPS e nos sedimentos de fundo, as amostras foram digeridas com solução ácida HNO_3 (5,0 mL), HF (2,0 mL) e HCl (2,0 mL). Os extratos foram mantidos em repouso overnight em temperatura ambiente e em seguida, levados ao Microondas, modelo Mars X-press (CEM), por 40 minutos (15min - Ramp e 25min -Hold) a temperatura de 175 °C e potência de 1600 W, adaptado de EPA 3052. Após o resfriamento (30 min), foram adicionados 9,0 mL de H_3BO_3 para neutralização do HF e os tubos foram levados novamente ao microondas por 25 minutos (15min- Ramp e 10 min – Hold) a 170°C. Após o resfriamento (30 min), o extrato final foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido a um volume final de 20 mL com HNO_3 0,5 N em balão volumétrico. A determinação dos metais foi realizada posteriormente no equipamento de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES - Varian-Liberty Series II), com os seguintes limites de detecção ($\mu\text{g/g}$), Al: 0,03; Fe: 0,03; Mn: 0,1; Zn: 0,1; Cr: 0,2; Pb: 0,4; Cd:0,2. As análises foram realizadas em duplicata, com a utilização de branco analítico e padrão de referência (NIST SRM 1646a – Estuarine Sediment). Para verificação da exatidão do método de extração representado pela recuperação total dos metais, este padrão de referência foi analisado e média das recuperações foi calculada (Al: 96%; Cu: 93%; Zn: 93%; Mn: 100%; Pb: 96%; Cd: 105%, Fe: 91%; Cr: 90%; Ni: 100%). Todas as determinações de metais foram realizadas no Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense

(UENF). Para as amostras de sedimento não houveram concentrações não detectáveis (ND), mas para o material particulado em suspensão na coleta de Fevereiro de 2015 houveram algumas amostras com concentrações ND para os metais Ni e Cd, sendo as porcentagens de amostras ND, respectivamente, 33,3% e 66,6%.

A composição elementar da matéria orgânica foi determinada na amostra bruta (C total, N total). A massa de material utilizada para as determinações analíticas foi aproximadamente 10 mg em capsula de Sn. A determinação dos teores de carbono e nitrogênio nos sedimentos foi realizada no Analisador Elementar Flash 2000 (Organic elemental analyzer - Thermo Scientific). A quantificação foi realizada utilizando-se curvas de calibração com padrão certificado de acetanilida fornecido por Thermo Scientific. Os valores foram expressos em percentual (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. Os testes de exatidão para C e N realizados com Standard OAS/isotope -Low Organic Soil (microelemental microanalysis) foram realizados e revelaram recuperações acima de 95 %. O limite de detecção para C e N foram 0,05 %, 0,02%, respectivamente (Meyers, 1994).

3.2.3. Macrófitas aquáticas

Amostras de macrófitas aquáticas foram coletadas nas regiões litorâneas da lagoa. Foram coletados em torno de cinco a oito indivíduos de cada espécie, *Eichornia crassipes* (Mart.) Solms e *Typha domingensis* (Pers.) com tamanhos similares e armazenadas em sacos plásticos, os indivíduos da espécie de *Typha domingensis* foram coletados próximos ao lugar onde foi coletado o sedimento. Em laboratório as plantas foram lavadas exaustivamente com água corrente, e separadas em raiz e folha. Após este procedimento foram secas em temperatura ambiente e posteriormente em estufa de circulação a 60 °C. As amostras em duplicata foram pesadas (0,5g) e digeridas com 8,0 mL de HNO₃ (adaptado de Valitutto et al., 2006) e posterior digestão em aparelho microondas DGT 100 plus, por 48 minutos (passo 1: 15min./250W, passo 2: 5min./600W, passo 3: 10min./700W, passo 4: 18min./0W – resfriamento). Após o resfriamento o extrato final foi mantido em banho de areia para evaporação do ácido até atingir ponto de secura a 100 ° C e, em seguida foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido a um volume final de 20 ml de HNO₃ 0,5 M. A

determinação dos metais foi realizada posteriormente no equipamento IPC-AES (Varian-Liberty Series II), com os seguintes limites de detecção ($\mu\text{g/g}$), Al: 0,2; Fe: 0,2; Mn: 0,08; Zn: 0,03; Cr: 0,08; Pb: 0,12; Cd: 0,04. As análises foram realizadas em duplicata, utilizando-se branco analítico e padrão de referência (NIST SRM 1515 - Apple Leaves). Para verificação da exatidão e recuperação da extração total dos metais, este padrão de referência foi analisado e a média das recuperações foi calculada (Al: 83%; Cu: 93%; Zn: 82%; Mn: 80%; Pb: 93%; Fe: 72%; Ni: 57%).

Algumas amostras tiveram suas concentrações não detectáveis (ND), na coleta de Fevereiro de 2014 para o metal Cd nas amostras de folha da espécie *Typha domingensis* com 83% de amostras ND. Na coleta de Julho de 2014 as amostras de folha de *Typha domingensis* tiveram 16% das amostras ND para o metal Ni. Para o Pb, as amostras de raiz de *Typha domingensis*, apresentaram 16,6% ND e as amostras de folha de *Eichornia crassipes* 33,3% ND. O Cd apresentou 100% ND para as amostras de folha de *Typha domingensis*. Na coleta de Fevereiro de 2015, as amostras de folha da espécie *Eichornia crassipes* tiveram 16,6% ND para o metal Cr. Para o Ni, as amostras de folha de *Eichornia crassipes* tiveram 100% ND e nas folhas de *Typha domingensis* 83,3%. O Pb apresentou 16,6% de amostras ND para as folhas de *Eichornia crassipes* e 33,3% para as folhas de *Typha domingensis*. O metal Cd teve 83,3% de amostras ND para as folhas de *Eichornia crassipes* e 100% nas amostras de folha de *Typha domingensis*.

3.2.5. Peixes

As amostras de peixes foram coletadas por rede de espera em dois pontos da lagoa. Duas espécies de peixes de ocorrência natural na lagoa, *Hoplias malabaricus* (Bloch) e *Geophagus brasiliensis* (Quoy & Gaimard, 1824) (Caramaschi *et al.* 2005), foram coletados de acordo com a disponibilidade em cada coleta. Na coleta de Fevereiro de 2014 foram coletados 14 indivíduos de *Hoplias malabaricus*, mas somente 10 foram utilizados nas análises; da espécie *Geophagus brasiliensis* foram coletados 11 indivíduos e utilizados todos nas análises. Na coleta de Julho de 2014 foram coletados 2 indivíduos de *Hoplias malabaricus* e 13 indivíduos de *Geophagus brasiliensis*. Na coleta de Fevereiro de 2015

foram coletados 11 indivíduos de *Hoplias malabaricus* e 6 indivíduos de *Geophagus brasiliensis*.

Em laboratório foram imediatamente lavados em água corrente, medidos seus comprimento e peso, identificados e separados em macho e fêmea e dissecados para separação do fígado e músculo. As amostras foram congeladas por 24 horas e liofilizadas. Para a determinação da concentração de metais as amostras (1,0 g) foram submetidas à digestão em solução ácida de 15 mL de HNO₃ em bloco digestor, seguindo as etapas: 15 horas (overnight) à temperatura ambiente, em seguida, 2 horas a 60 ° C e mais 1 hora a 100 ° C (Paez-Osuna, et al., 1988). Finalizada a digestão segue a etapa de evaporação do ácido, deixando as amostras em bloco digestor a aproximadamente 180 ° C até atingir o ponto de secura. Depois da evaporação as amostras foram redissolvidas em ácido nítrico 0,5M, filtradas em papel Whatman 40 e aferidas a um volume final de 15 mL de HNO₃ 0,5M. A determinação dos metais foi realizada posteriormente no equipamento IPC-AES (Varian-Liberty Series II), com os seguintes limites de detecção (µg/g), Al: 0,075; Fe: 0,075; Mn: 0,03; Zn: 0,03; Cr: 0,03; Cu: 0,045; Pb: 0,05; Cd: 0,015. As análises foram realizadas em duplicata, utilizando-se branco analítico e padrão de referência (NIST SRM 2976 – Mussel Tissue). Para verificação da exatidão e recuperação da extração total dos metais, este padrão de referência foi analisado e a média das recuperações foi calculada (Cu: 87%; Zn: 87%; Pb: 89%; Fe: 78%; Cd: 97%).

Algumas amostras tiveram suas concentrações não detectáveis (ND). Na coleta de Fevereiro de 2014 para o metal Al, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 50% e 15% de amostras ND e, as amostras de fígado de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 41% e 80% de amostras ND. Para o metal Pb, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 75% e 50% de amostras ND e, as amostras de fígado de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 83% e 60% de amostras ND. Para o Ni, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 80% e 80% de amostras ND e, as amostras de fígado de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 66% e 40% de amostras ND. Para o Cd, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 65% e 35% de

amostras ND. Na coleta de Julho de 2014 para o metal Al, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente, 25% e 61,5% de amostras ND e as amostras de fígado de *Hoplias malabaricus* tiveram 100% das amostras ND. Para o metal Ni, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 100% e 96% de amostras ND e, as amostras de fígado de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram 100% de amostras ND. Para o metal Pb, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 25% e 26,9% de amostras ND. Para o metal Cd, as amostras de músculo de *Geophagus brasiliensis* tiveram 3,8% de amostras ND. Na coleta de Fevereiro de 2015, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 22,7% e 16,6% de amostras ND e, as amostras de fígado de *Hoplias malabaricus* tiveram 16,6% de amostras ND. Para o metal Cr, as amostras de *Hoplias malabaricus* tiveram 4,5% de amostras ND. Para o metal Ni, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 80% e 63,6% de amostras ND e, as amostras de fígado de *Hoplias malabaricus* tiveram 100% de amostras ND. Para o metal Pb, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 35% e 18% de amostras ND. Para o Cd, as amostras de músculo de *Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis* tiveram, respectivamente 50% e 27,2% de amostras ND.

3.2.6. Análises estatísticas

Foi utilizado o teste de análise de variância simples (ANOVA one-way) com pós-teste de comparações múltiplas (Tukey 5%), comparando as médias das concentrações de metal entre os pontos (1, 2 e 3), para plantas aquáticas (*Typha domingensis* e *Eichornia crassipes*), material particulado em suspensão (MPS) e sedimento de fundo, para cada metal, de forma a avaliar a variação espacial das concentrações de metal em cada compartimento. O mesmo teste foi feito para comparar as médias das concentrações entre as coletas (Fevereiro e Julho 2014, Fevereiro 2015), para plantas aquáticas, peixes (*Hoplias malabaricus* e *Geofagus brasiliensis*), sedimento de fundo. Esta mesma comparação foi utilizada para o MPS utilizando-se as coletas Outubro de 2013, Julho de 2014 e Fevereiro

de 2015, para cada elemento, para avaliar uma variação temporal das concentrações de metal em cada compartimento. Para as outras análises foram feitos testes t de Student, comparação das concentrações de metal em cada espécie de planta aquática e entre os órgãos analisados, e comparações entre as concentrações de metal em cada espécie de peixe e entre os órgãos analisados. O teste de correlação de Pearson foi utilizado para verificar a correlação dos metais com parâmetros geoquímicos nos sedimentos, além da correlação entre as concentrações dos metais e a variação do peso dos peixes avaliando o processo de acumulação dos metais nas espécies de peixes analisadas. Os testes estatísticos e a elaboração dos gráficos foram realizados no programa GraphPad Prism versão 6.

4. Resultados

4.1. Estado trófico e aporte de metais por esgoto doméstico

Considerando os índices de estado trófico (TSI) de Carlson (1977), a lagoa Imboassica apresenta índices que caracterizam um ambiente eutrofizado ($TSI > 60$) para os dois parâmetros, clorofila-*a* e P-total (Figura 2). Considerando os índices de Lamparelli (2004) os valores encontrados para a lagoa Imboassica demonstram um ambiente eutrófico a hipereutrófico (Eutrófico: $59 < TSI \leq 63$; Supereutrófico: $63 < TSI \leq 67$; Hipereutrófico: $TSI > 67$) (Figura 3). Considerando o estado trófico da lagoa Imboassica, induzido pelo aporte de nutrientes oriundo da emissão de esgoto doméstico não tratado, é possível inferir que esta seja uma via importante de metais para a lagoa. A partir dessa observação foi calculado através dos fatores de emissão (Molisani et al., 2013) a carga de metais que é lançada via esgoto doméstico. Levando em consideração o número de habitantes da bacia hidrográfica do rio Imboassica (aproximadamente 10.000 habitantes), a quantidade de água consumida por dia por habitante (220 L/dia/hab) e a concentração de metais nas águas servidas (esgoto) foram estimadas as seguintes cargas de metais para a lagoa: Zn: 0,19 ton/ano; Cu: 0,11 ton/ano; Pb: 40 kg/ano; 60 kg/ano.

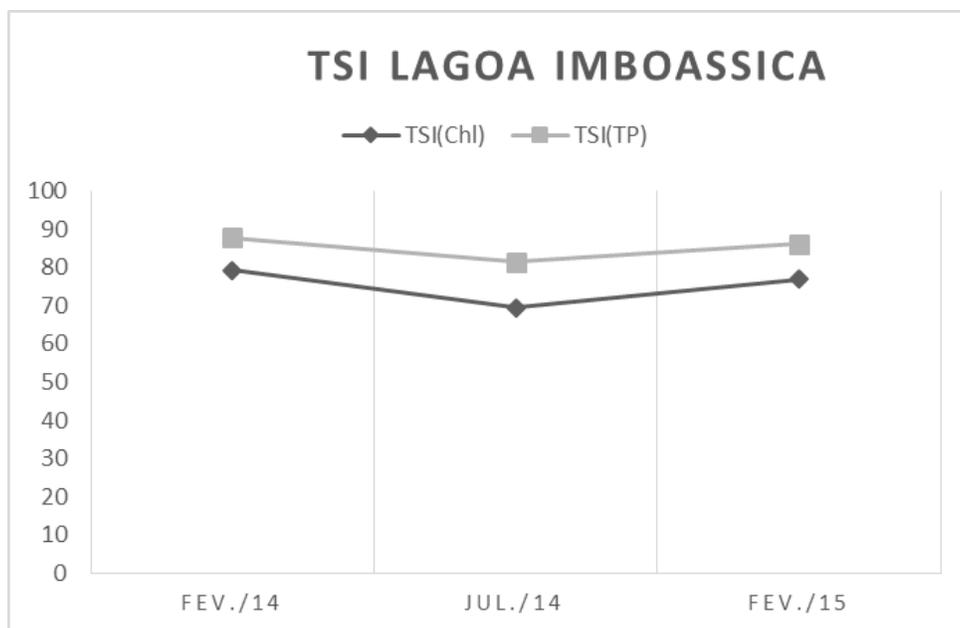


Figura 2. Índice de estado trófico para os parâmetros clorofila-a (Chl) e P-total (TP), Carlson, 1977.

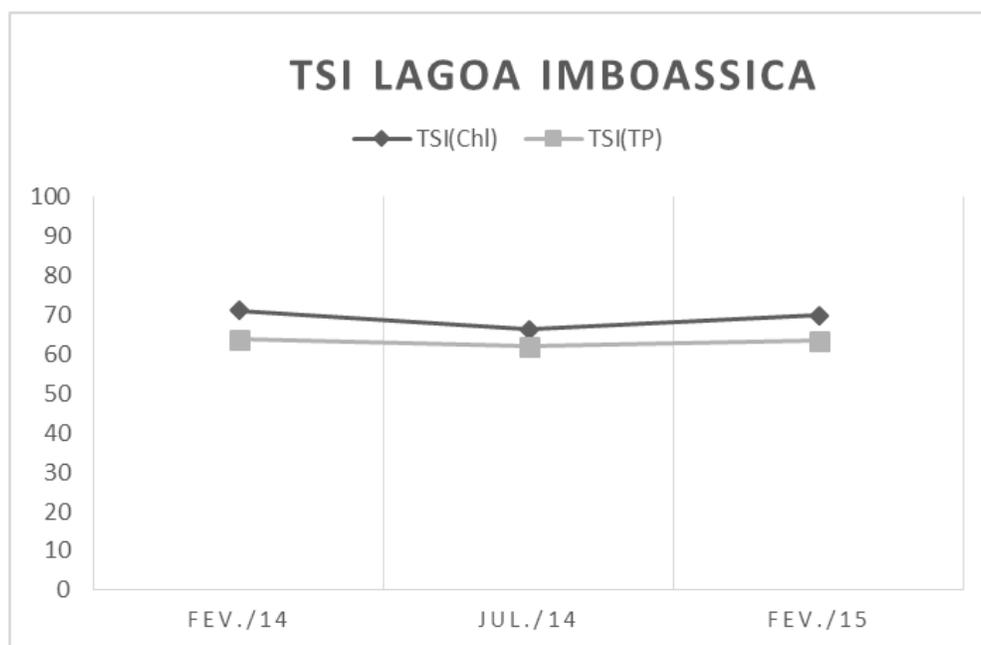


Figura 3. Índice de estado trófico para os parâmetros clorofila-a (Chl *a*) e P-total (TP), Lamparelli, 2004.

4.2. Metais na Lagoa Imboassica

Diante do cenário de eutrofização induzido pelo lançamento de esgoto não tratado e da carga de metais emitida por essa fonte foram avaliados a distribuição das concentrações desses elementos em compartimentos bióticos e abióticos. Comparando as concentrações entre os compartimentos analisados no presente estudo (a média entre todos os pontos e todas as coletas para cada elemento em cada compartimento) foi possível perceber que o sedimento de fundo apresentou as maiores concentrações dos metais Al, Fe e Pb. No material particulado em suspensão as maiores concentrações foram dos metais Zn, Cr, Cu, Ni e Cd. As plantas aquáticas e os peixes apresentaram concentrações mais baixas em relação ao sedimento de fundo e o material particulado em suspensão, exceto para Mn, que teve concentrações altas nas raízes das duas espécies. Os peixes apresentaram as concentrações mais baixas em comparação com os outros compartimentos, exceto para o Zn, mostrando concentrações elevadas em fígado de *Hoplias malabaricus* (Figura 4).

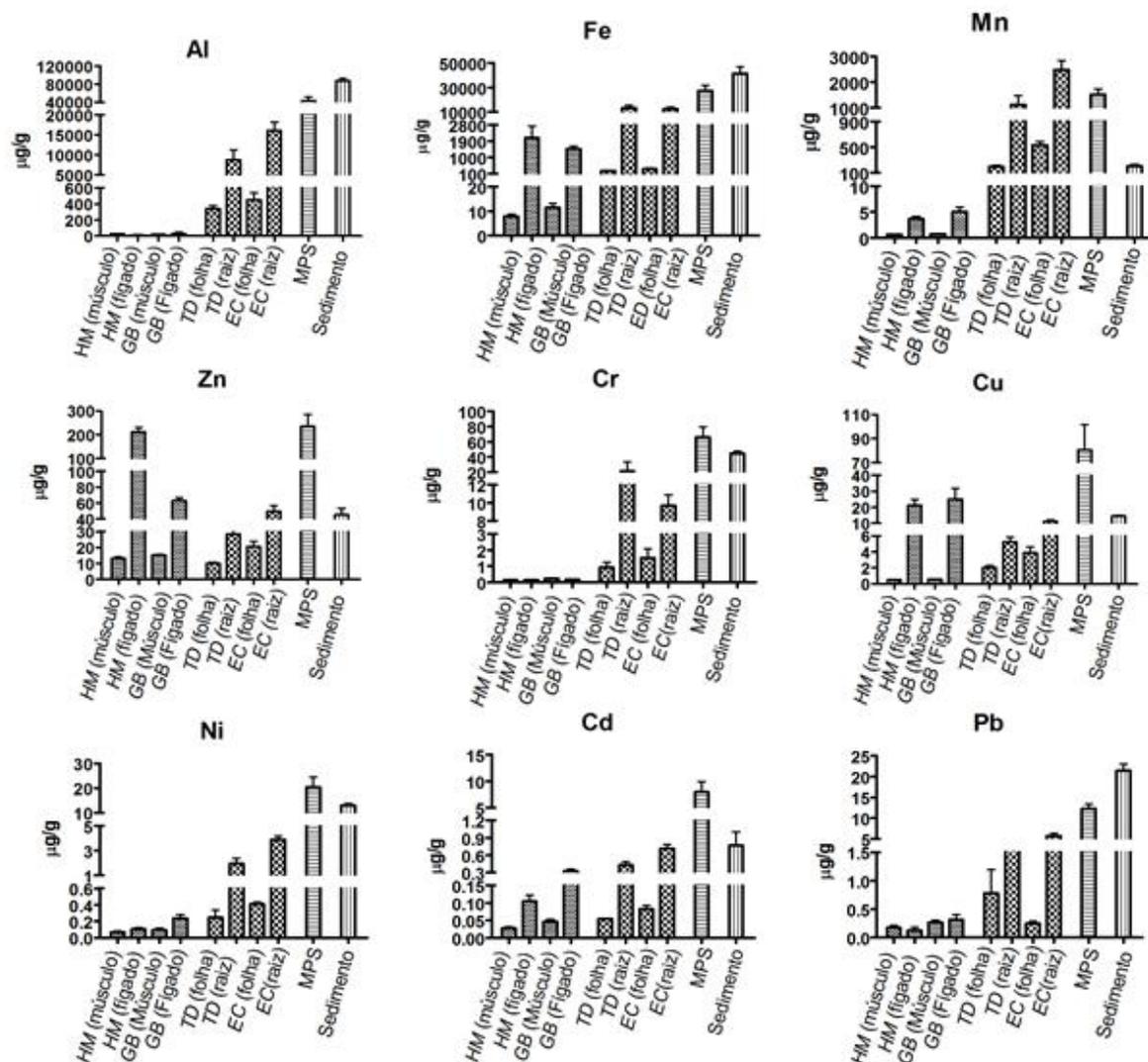


Figura 4. Médias das concentrações dos metais na lagoa Imboassica em cada um dos compartimentos (bióticos e abióticos), sendo HM: *Hoplias malabaricus*, GB: *Geophagus brasiliensis*, TD: *Typha domingensis*, EC: *Eichornia crassipes*, MPS: material particulado em suspensão.

4.2.1 Plantas aquáticas: variação entre espécies e distribuição nos órgãos (raízes e folhas)

Observando as concentrações dos metais nas plantas aquáticas é possível detectar significativas diferenças entre os valores de concentração de metal em folhas e raízes, sendo as maiores concentrações encontradas nas raízes das duas espécies (*Typha domingensis* e *Eichornia crassipes*) em comparação as folhas, com exceção de Cd na espécie *Typha domingensis*, devido ao limite de detecção das análises que não conseguiu estabelecer concentrações para as folhas desta espécie.

Em relação à variação entre espécies observaram-se diferenças estatísticas ($p < 0.05$) com maiores concentrações de Mn, Cu e Zn em folhas de *Eichornia crassipes* (flutuante) em relação à *Typha domingensis* (enraizada). Já para Al, Fe, Cr, Pb e Ni não foram observadas diferenças significativas, sendo sua distribuição espacial similar nas áreas amostradas da lagoa. Analisando as raízes das espécies pode-se observar maiores concentrações de Al, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni e Cd na espécie *Eichornia crassipes*. Para Fe e Cr não foram reportadas diferenças estatísticas, sendo as concentrações similares nas raízes das espécies. (Tabela 1).

Tabela 1. Distribuição de metais ($\mu\text{g/g}$), médias e faixa de variação, em plantas aquáticas da lagoa Imboassica, sendo a e b, bc e bd, ac e ad diferentes estatisticamente ($p < 0,05$) e, R: raiz, F: folha.

Espécie	Orgão	Al (%)	Fe (%)	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb
<i>Typha domingensis</i>	F	0,034 b (0,01 - 0,04)	0,02 b (0,01 - 0,04)	192 bc (104 - 317)	10 bc (5,22 - 15)	0,91 b (0,22 - 3,42)	0,25 b (0,03 - 0,66)	2,06 bc (1,32 - 3,11)	0,05 b (0,05 - 0,05)	0,78 b (0,03 - 3,51)
	R	0,87 ac (0,17 - 2,35)	1,34 a (0,30 - 2,46)	1123 ac (162 - 2585)	28 ac (12 - 73)	21 a (2,43 - 115)	1,95 ac (0,71 - 4)	5,24 ac (3,01 - 8,35)	0,43 ac (0,12 - 0,74)	4,04 ac (1,08 - 7,36)
<i>Eichornia Crassipes</i>	F	0,04 b (0,76 - 2,52)	0,03 b (0,01 - 0,06)	529 bd (312 - 884)	21 bd (10 - 37)	1,51 b (0,06 - 4,57)	0,41 bd (0,35 - 0,47)	3,89 bd (1,5 - 6,5)	0,08 b (0,06 - 0,12)	0,25 b (0,14 - 0,48)
	R	1,60 ad (0,76 - 2,52)	1,26 a (0,76 - 2,07)	2481 ad (1326 - 4988)	50 ad (21 - 82)	10 a (4,66 - 13)	3,88 ad (2,6 - 5)	11 ad (5,72 - 16)	0,72 ad (0,40 - 0,1)	5,69 ad (2,71 - 8,4)

4.2.2. Peixes: variação entre espécies, distribuição entre órgãos (músculo e fígado) e bioacumulação.

As concentrações de metais entre as espécies de peixes indicaram maiores valores de Al no músculo de *Hoplias malabaricus* ($p < 0,05$), enquanto que para Fe, Mn, Cu, Zn e Cd os maiores valores foram observados no fígado desta espécie. Para os teores de Cr, Ni, Pb não foram observadas diferenças estatísticas sendo similares as concentrações entre os órgãos. Para a espécie *Geophagus brasiliensis* houve maiores valores de Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd no fígado enquanto que Cr e Pb tiveram concentrações similares entre os órgãos. Ni não foi detectado na maioria das amostras de músculo em *Geophagus brasiliensis* não sendo possível estabelecer diferenças estatísticas.

A determinação dos metais entre as espécies mostrou valores similares de Al, Fe, Mn, Cu e Pb no músculo, e para Fe, Mn, Cr, Cu e Pb no fígado. A espécie *Geophagus brasiliensis* apresentou maiores valores de Cr, Zn, Cd no músculo e Al, Ni, e Cd no fígado. Para Zn os maiores valores foram reportados no fígado de *Hoplias malabaricus* (Tabela 2).

Foi feita a correlação entre as concentrações de metais nas duas espécies analisadas, sendo significativas ($p < 0,05$) somente para Mn, Cu e Zn, mostrando uma relação inversa entre os pesos e as concentrações destes metais (Figura 5). Ou seja, à medida que o peixe passa da fase juvenil para a adulta essa concentração diminui, indicando a influência de processos metabólicos como o crescimento na diluição das concentrações, embora as condições ambientais possam ajudar na determinação da estequiometria desses organismos.

Tabela 2. Distribuição de metais ($\mu\text{g/g}$), médias e faixa de variação, em peixes da lagoa Imboassica, sendo a e b, bc e bd, ac e ad diferentes estatisticamente ($p < 0,05$) e, M: músculo, F: fígado.

Espécie	Orgão	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb
<i>Hoplias malabaricus</i>	M	24,3 a (2,9 - 71)	7,94 a (2,6 - 20)	0,65 a (0,24 - 1,06)	13,2 ac (7,0 - 22)	0,13 a (0,03 - 0,25)	0,07 (0,01 - 0,12)	0,54 a (0,34 - 0,84)	0,03 ac (0,001 - 0,054)	0,17 (0,004 - 0,58)
	F	10,8 bc (0,78 - 29,8)	2094 b (539 - 7677)	3,70 b (2,11 - 5,81)	211 bc (103 - 283)	0,14 (0,05 - 0,25)	0,10 c (0,08 - 0,14)	21,2 b (9,3 - 51)	0,10 bc (0,032 - 0,203)	0,13 (0,006 - 0,35)
<i>Geophagus brasiliensis</i>	M	19,3 a (0,53 - 67)	11,5 a (4,2 - 38)	0,66 b (0,06 - 2,50)	15,1 ad (11 - 20)	0,24 b (0,06 - 0,54)	0,09 (0,03 - 0,21)	0,56 a (0,26 - 1,07)	0,05 ad (0,003 - 0,175)	0,27 (0,05 - 0,75)
	F	29,1 bd (10 - 47)	1465 b (1113 - 2446)	5,01 b (3,15 - 8,67)	63 bd (48 - 78)	0,18 (0,10 - 0,30)	0,24 d (0,15 - 0,30)	25,1 b (11 - 65)	0,33 bd (0,240 - 0,460)	0,32 (0,10 - 0,52)

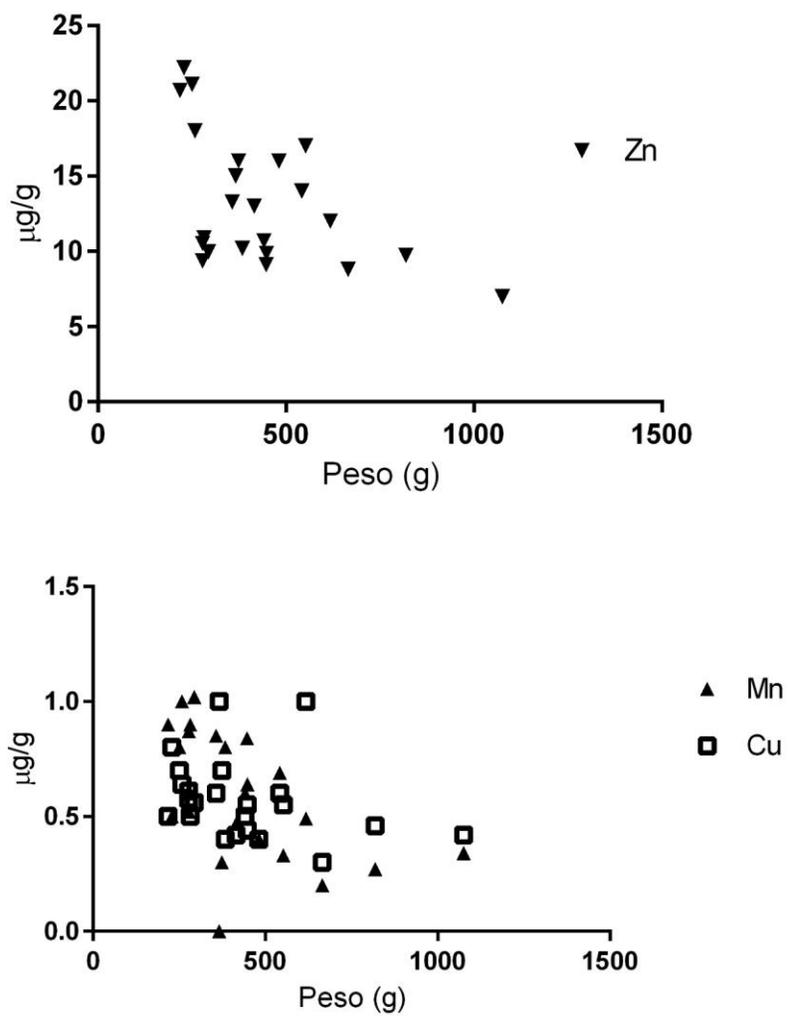


Figura 5. Concentração de metais (Zn, Mn e Cu) nas duas espécies de peixes em relação ao peso dos organismos ($p < 0,05$).

4.2.3 Geoquímica de metais em sedimentos na lagoa Imboassica.

As concentrações de metais em sedimento apresentaram a seguinte distribuição de abundância Al>Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Cu>Ni>Cd, quando observadas as médias entre as coletas e os pontos (Tabela 3). As avaliações espacial e temporal das concentrações de metais na lagoa serão apresentadas na seção 4.3 e 4.4. Os teores de %C e %N e % fração < 63µm indicaram uma variação espacial e temporal na lagoa. A porção da lagoa sob influência do rio Imboassica (ponto #1) apresentou a maior quantidade de partículas finas indicando a influência da descarga do rio na lagoa. Já a porção média da lagoa (ponto #2) os sedimentos foram mais arenosos.

Os sedimentos finos em maior quantidade na lagoa na estação seca (Fevereiro 2014, 2015) podem indicar uma condição de deposição, enquanto que o período de chuvas (Julho 2014) houve menor deposição de finos, que podem estar em suspensão. É importante mencionar a inversão das estações de chuva e estiagem durante o período do estudo que vai ser abordado na discussão. A partir da avaliação da variação temporal do material particulado em suspensão verificou-se que houve diferença significativa ($p<0,05$) entre as coletas para todos os metais, sendo maior nos períodos de maior pluviosidade (Outubro de 2013 e Julho de 2014). Esta variação indica que realmente a maior quantidade de partículas finas na estação chuvosa pode ter sido ressuspendida para a coluna d'água, sendo um importante suporte geoquímico para a lagoa.

Em relação ao percentual de C e N determinados nas coletas de Fevereiro (seca) e Julho (chuva) de 2014 observou-se que os maiores valores foram no ponto #2, onde há menor quantidade de sedimento fino.

As concentrações de material particulado em suspensão ao longo da lagoa variaram de 45 a 221 mg /L, com uma tendência de maiores concentrações nos pontos #2 e #3 provavelmente devido a maior presença de microalgas planctônicas. Ao contrário do esperado, o ponto #1 não teve os maiores valores do material em suspensão embora esteja sob influência do rio Imboassica, o transporte de material por este rio parece não influenciar nas concentrações do material em suspensão nesta área da lagoa. Em relação à variação temporal, as maiores concentrações do material em suspensão foram observadas nas coletas de Outubro de 2013 e Fevereiro de 2014, apresentando relação com o período de chuvas e ressuspensão deste material neste período.

Foram realizadas correlações entre os metais no sedimento e percentual de C, N e da fração de sedimento < 63 μm (Tabela 4). As correlações sugeriram fontes de emissão ou processos pós deposicionais nos sedimentos para Cd e Zn similares, que podem ser oriundos de fontes antrópicas ou devido a suas características físico-químicas semelhantes, podendo se estabelecer nos sedimentos seguindo as mesmas vias geoquímicas. A correlação de Fe e Mn pode estar relacionada à formação de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn já descritos como composição de sedimentos superficiais de lagoas (Berbert - Born, 1998). A correlação entre %C e %N e metais como Cr podem sugerir que a matéria orgânica como o esgoto seja uma via de entrada do metal na lagoa ou que após a sua entrada este elemento tenha uma associação com matéria orgânica. Já a correlação inversa de Cr com a granulometria sugere que a quantidade de partículas finas de silte e argila influencia a presença do metal nos sedimentos.

Tabela 3. Distribuição de metais ($\mu\text{g/g}$), média e desvio padrão; e, porcentagem de carbono e nitrogênio, e percentual da fração granulométrica $< 63 \mu\text{m}$ no sedimento.

Fev/14	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Pb	Cd	% C	% N	% < 63 μm
#1	90957 (33553)	36040 (3310)	129 (0,40)	32 (2)	34 (1,6)	13 (0,5)	15 (0,68)	24 (1,36)	0,41 (0,06)	2,25	0,23	42
#2	90748 (15589)	63978 (6452)	293 (19)	58 (3)	54 (1,63)	15 (0,53)	16 (0,79)	19 (0,64)	0,71 (0,05)	3,25	0,71	8,5
#3	97289 (21258)	45652 (2131)	269 (6,97)	29 (1,17)	46 (0,57)	12 (0,16)	11 (0,37)	29 (0,73)	0,23 (0,05)	2,92	0,40	9,8
Jul/14												
#1	96784 (40457)	27487 (2494)	86 (7,53)	10 (1,51)	41 (0,72)	13 (0,22)	15 (0,69)	21 (0,33)	0,15 (0,09)	2,98	0,42	9,3
#2	94253 (4970)	62702 (261)	270 (5,32)	60 (1,19)	62 (0,53)	17 (0,55)	17 (0,19)	23 (0,88)	0,67 (0,07)	3,28	0,66	1,8
#3	55244 (48415)	23437 (19155)	156 (113)	36 (4,2)	38 (32)	12 (0,19)	13 (0,66)	27 (2,85)	0,41 (0,12)	2,59	0,31	10
Fev/15												
#1	109867 (3525)	18783 (98)	74 (2,09)	30 (0,77)	32 (1,29)	10 (0,57)	12 (0,55)	14 (0,18)	0,49 (0,05)	-	-	23
#2	81601 (12229)	56796 (847)	299 4,30	84 3,02	46 1,58	14 0,54	16 0,47	18 1,59	2,19 0,09	-	-	1,1
#3	69555 (22919)	38835 (3066)	244 (8,30)	70 (4,36)	44 (0,43)	12 (0,22)	16 (0,30)	18 (2,03)	1,68 (0,19)	-	-	2,9
Média	8,74 %	4,15 %	202	45	44	13	14	21	0,77	2,88	0,46	12
(máx. – mín.)	(5,52 - 11)	(1,9 – 6,4)	(73 - 298)	(10 - 83)	(31 - 62)	(10 - 16)	(11 - 16)	(13 - 29)	(0,14 – 2,18)	(2,25 – 3,28)	(0,23-0,71)	(1,1 – 42)

Tabela 4: Correlação de Spearman entre as concentrações de metais em sedimentos e de parâmetros geoquímicos. Valores significativos em negrito ($p < 0,05$).

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	%<63 μm	%C	%N
Al	1,00											
Cd	-0,54	1,00										
Cr	0,25	0,42	1,00									
Cu	-0,25	0,77	0,48	1,00								
Fe	0,14	0,71	0,77	0,60	1,00							
Mn	-0,20	0,77	0,77	0,42	0,82	1,00						
Ni	-0,14	0,60	0,60	0,94	0,54	0,37	1,00					
Pb	0,20	-0,42	-0,37	-0,71	-0,42	-0,20	-0,82	1,00				
Zn	-0,54	0,88	0,54	0,71	0,54	0,77	0,60	-0,25	1,00			
%<63 μm	-0,20	-0,37	-0,94	-0,60	-0,65	-0,60	-0,77	0,60	-0,48	1,00		
%C	0,200	0,37	0,94	0,60	0,65	0,60	0,77	-0,60	0,48	-1,00	1,00	
%N	0,085	0,42	0,88	0,54	0,71	0,65	0,71	-0,71	0,42	-0,94	0,94	1,00

4.3. Variação temporal

Uma sazonalidade foi observada no nível da coluna d'água da lagoa de Imboassica durante o período de amostragem. Esta variação medida em uma régua próxima a margem da lagoa indicou uma profundidade de 80 cm em Fevereiro de 2014, de 1,5 m em Julho de 2014 e 45 cm em Fevereiro de 2015, refletindo a precipitação no local. Os dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2015) mostrou a precipitação nas amostragens de, respectivamente, 4,0 mm (Fev 2014), 122 mm (jul 2014), 2,0 mm (Fev 2015). Para as análises e comparações do material particulado em suspensão foi considerado ainda o período de Outubro de 2013 com 96 mm. Este cenário mostra a inversão do período de chuvas e estiagem ocorridas nos anos de 2014 e 2015 (Figura 6).

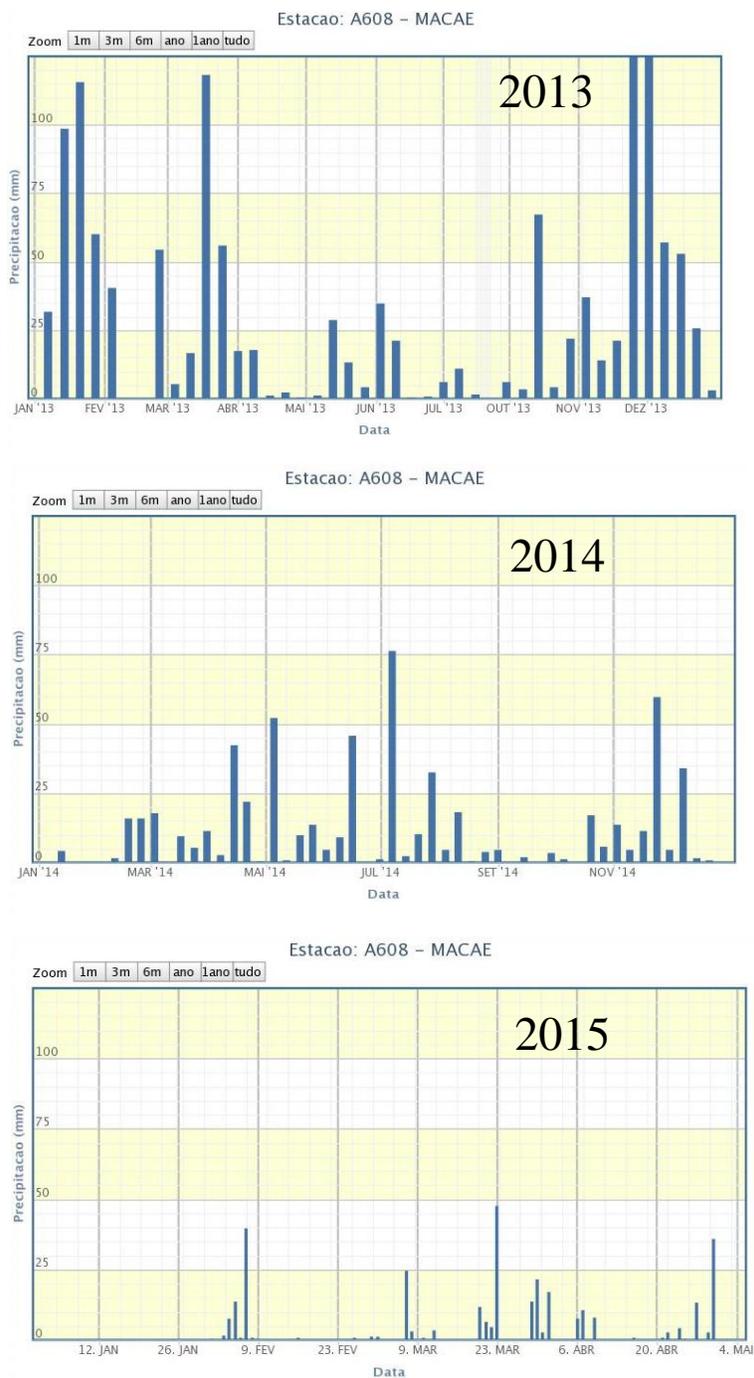


Figura 6. Taxas de precipitação (mm) durante o período de amostragem, Outubro de 2013, Fevereiro de 2014, Julho de 2014 e Fevereiro de 2015 (INMET, 2015).

Mesmo considerando os diferentes volumes de água relativas as amostragens não foram observadas diferenças estatísticas das concentrações de metais ($p > 0,05$) em folha (Cu e Pb) e na raiz (Al, Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) de *Typha domingensis*; folha e raiz de *Eichornia crassipes* (Mn, Pb, Ni). A ausência de diferença estatística foi observada para os metais Al, Cu, Pb, Cd em músculo, e Fe, Cu no fígado de *Hoplias malabaricus*; e Al, Pb, Cd em músculo de *Geophagus brasiliensis*. Da mesma forma os metais Al, Fe, Mn, Zn, Cr, Cu e Ni nos sedimentos de fundo não apresentaram variação temporal.

Porém, quando houve redução do volume de água (Fevereiro de 2014) foram observados maiores concentrações de metais na folha (Cr) e raiz (Cr, Mn) de *Typha domingensis*, folha (Al, Fe, Cr) e raiz (Al, Fe, Zn, Cr, Cu) de *Eichornia crassipes*. Em músculo (Mn, Cr) de *Geophagus brasiliensis*, fígado (Cr) e músculo (Fe, Cr, Cu) de *Hoplias malabaricus*. No sedimento foi observado um enriquecimento de Pb. Este mesmo cenário observado para Fevereiro de 2015 mostrou uma distribuição sazonal diferente da coleta de Fevereiro de 2014, com maiores valores de Mn, Cd e Zn no fígado e Zn no músculo de *Hoplias malabaricus* e Cd nos sedimentos de fundo ($p < 0,05$) (Figuras 7, 8 e 9).

Na amostragem no período de maior volume de água na lagoa (Julho de 2014) foram observadas maiores concentrações de metais ($p < 0,05$) na folha (Fe, Mn, Zn) e raiz (Mn) de *Typha domingensis*; folha (Al, Fe, Zn, Cu) e raiz (Zn, Cu, Cd) de *Eichornia crassipes*; músculo (Fe, Zn) e fígado (Cr, Pb, Cd) de *Hoplias malabaricus*; músculo (Zn) de *Geophagus brasiliensis*; Pb no sedimento de fundo. Para o material particulado em suspensão foram observadas as maiores concentrações nos períodos de chuva, em Outubro de 2013 e Julho de 2014, sendo Al, Zn e Ni igualmente mais elevadas em Outubro/13 e Julho/14 em comparação a Fevereiro de 2015, Fe e Mn mais elevadas em Outubro de 2013 e Cr, Cu e Cd mais elevadas em Julho de 2014 (Figuras 7, 8 e 9).

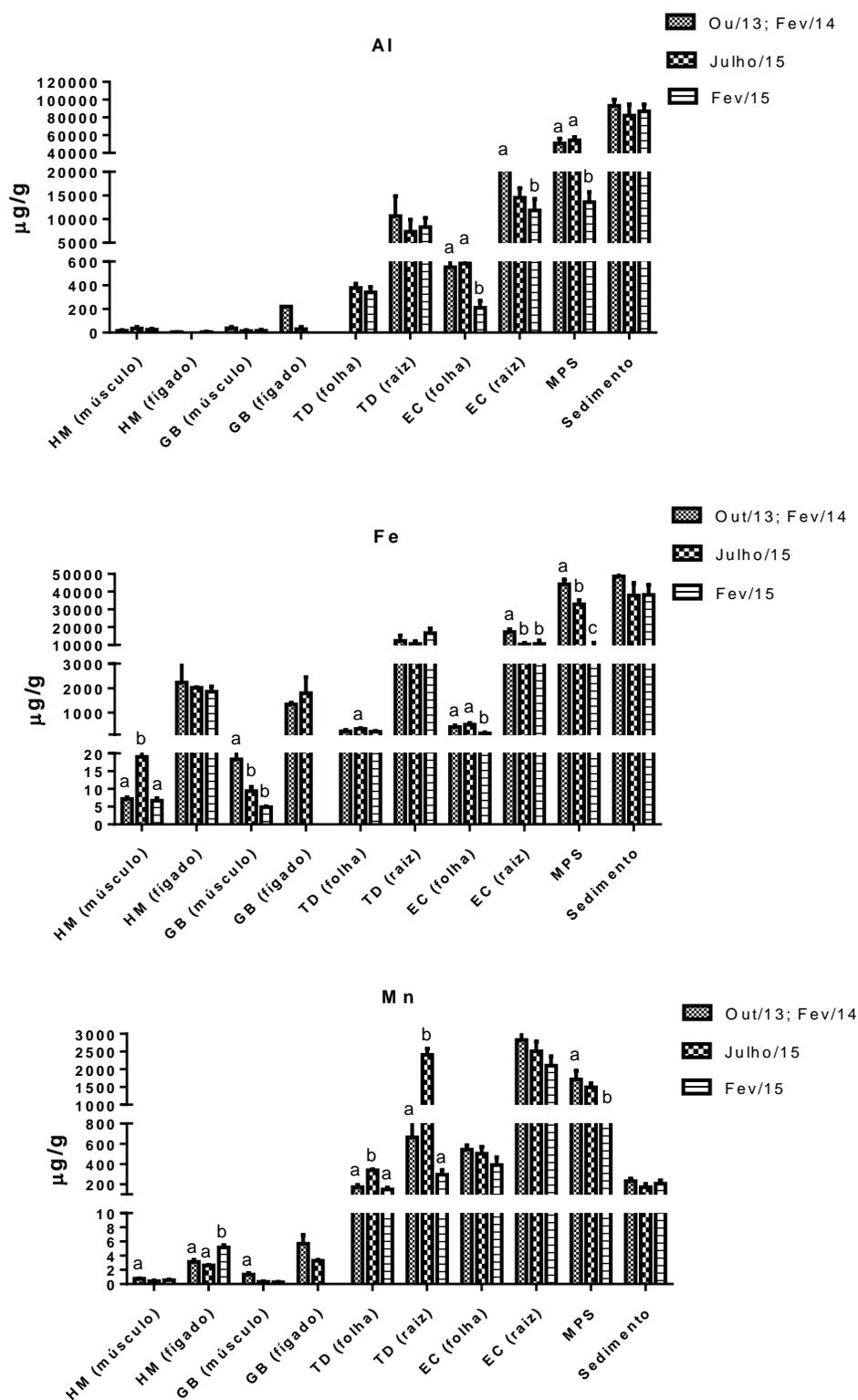


Figura 7. Variação temporal das concentrações de Al, Fe, Mn na lagoa Imboassica, sendo a, b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$).

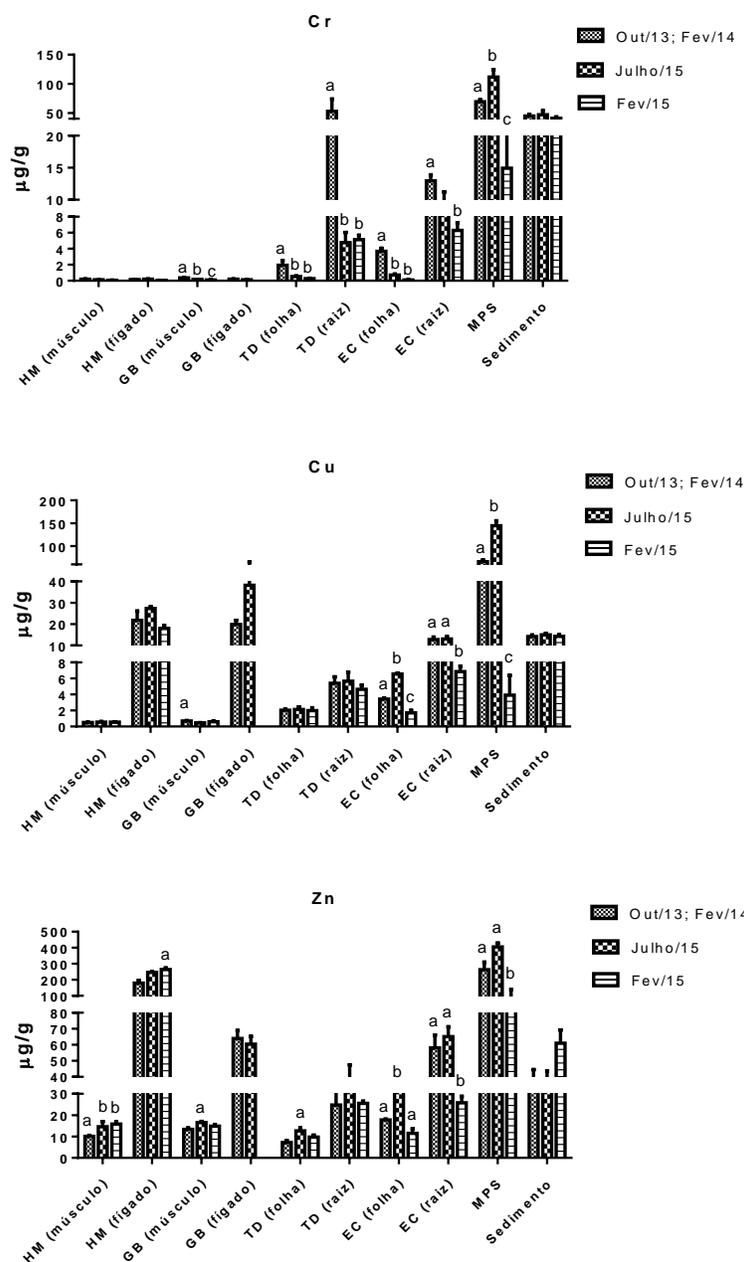


Figura 8. Variação temporal das concentrações de Cu, Cr, Zn na lagoa Imboassica, sendo a, b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$).

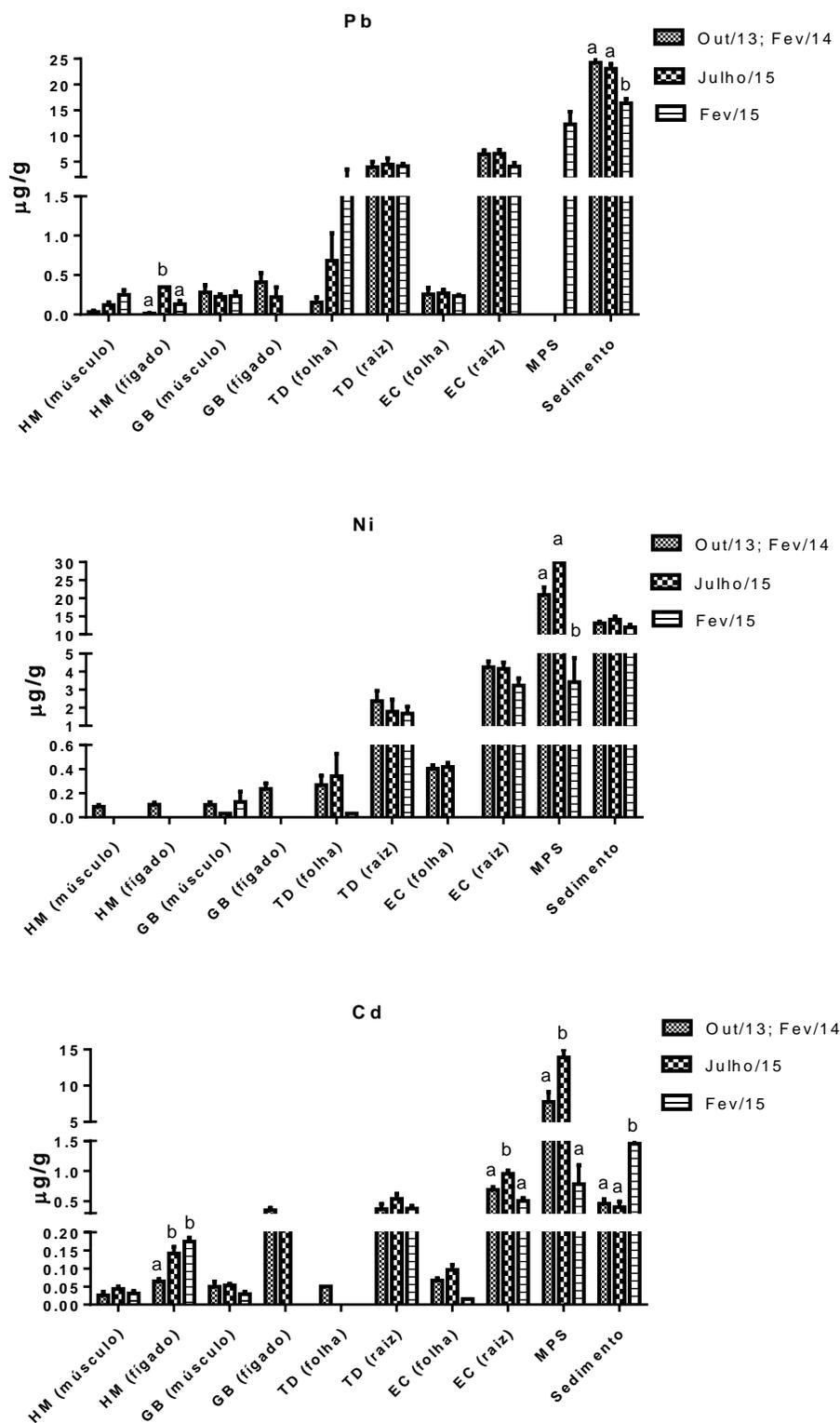


Figura 9. Variação temporal das concentrações de Pb, Ni e Cd na lagoa Imboassica, sendo a, b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$).

4.4. Variação espacial

As diferenças de concentração ao longo das áreas amostradas na lagoa ($p < 0,05$), considerando a média observada entre os períodos amostrados, indicaram que a região próxima à desembocadura do rio Imboassica (Ponto 1) teve as maiores concentrações Al, Zn, Cu, Ni, Pb na raiz de *Typha domingensis*, Mn e Pb na raiz de *Eichornia crassipes* e Pb no material particulado em suspensão. No ponto 2, próximo da barra da lagoa foram observadas maiores concentrações de Al e Fe na folha de *Typha domingensis* e de Mn, Zn, Cr, Cu, Ni e Cd nos sedimentos de fundo. Por fim o ponto 3 apresentou valores intermediários entre as estações 1 e 2, exceto para Cr no sedimento de fundo que foi superior nesta região da lagoa (Figuras 10, 11 e 12).

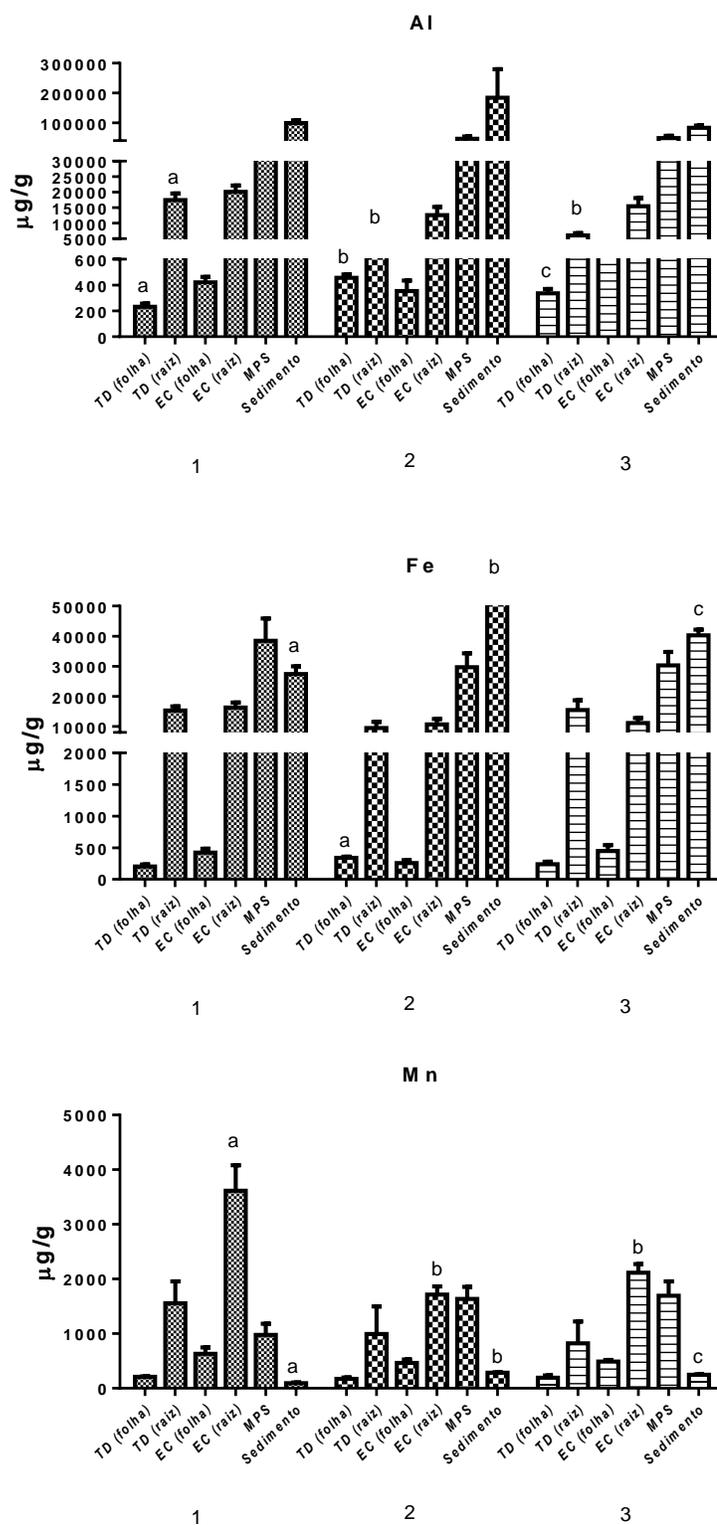


Figura 10. Variação espacial das concentrações de Al, Fe, Mn na lagoa Imboassica, sendo a , b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$).

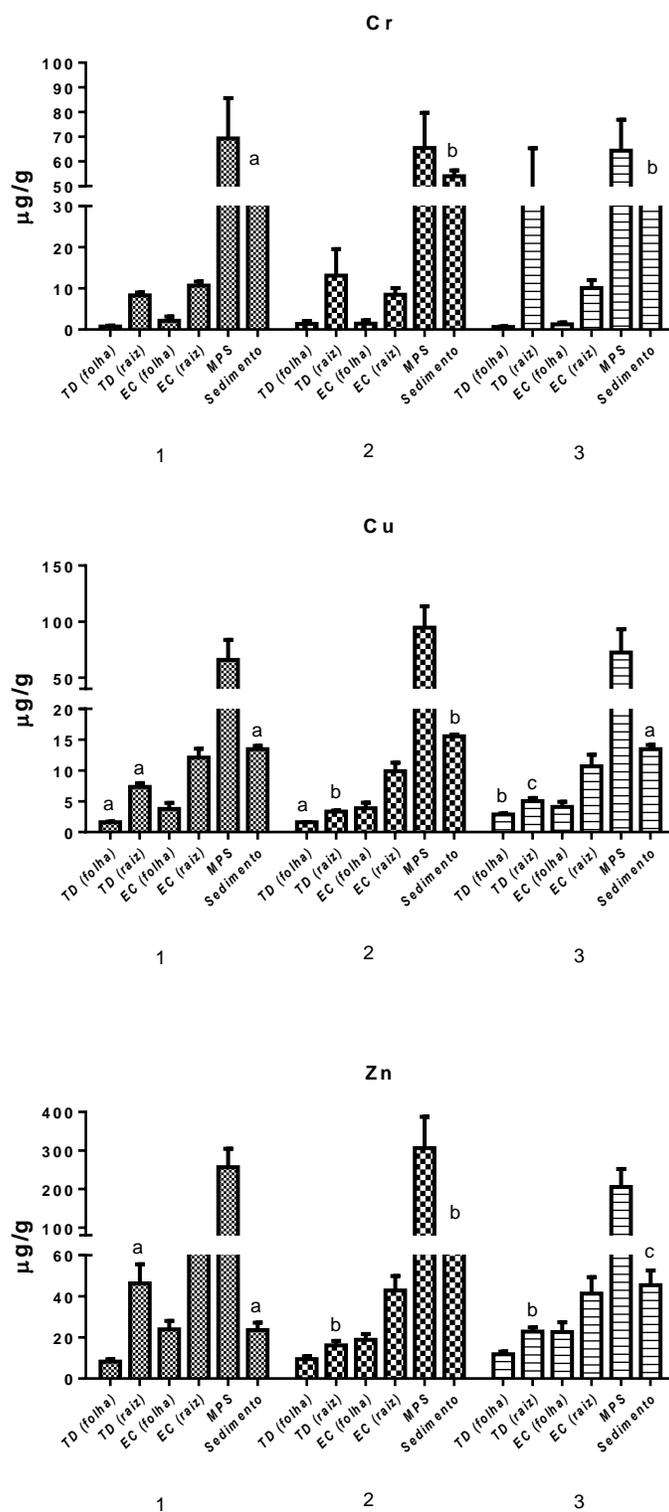


Figura 11. Variação espacial das concentrações de Cr, Cu, Zn na lagoa Imboassica, sendo a , b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$).

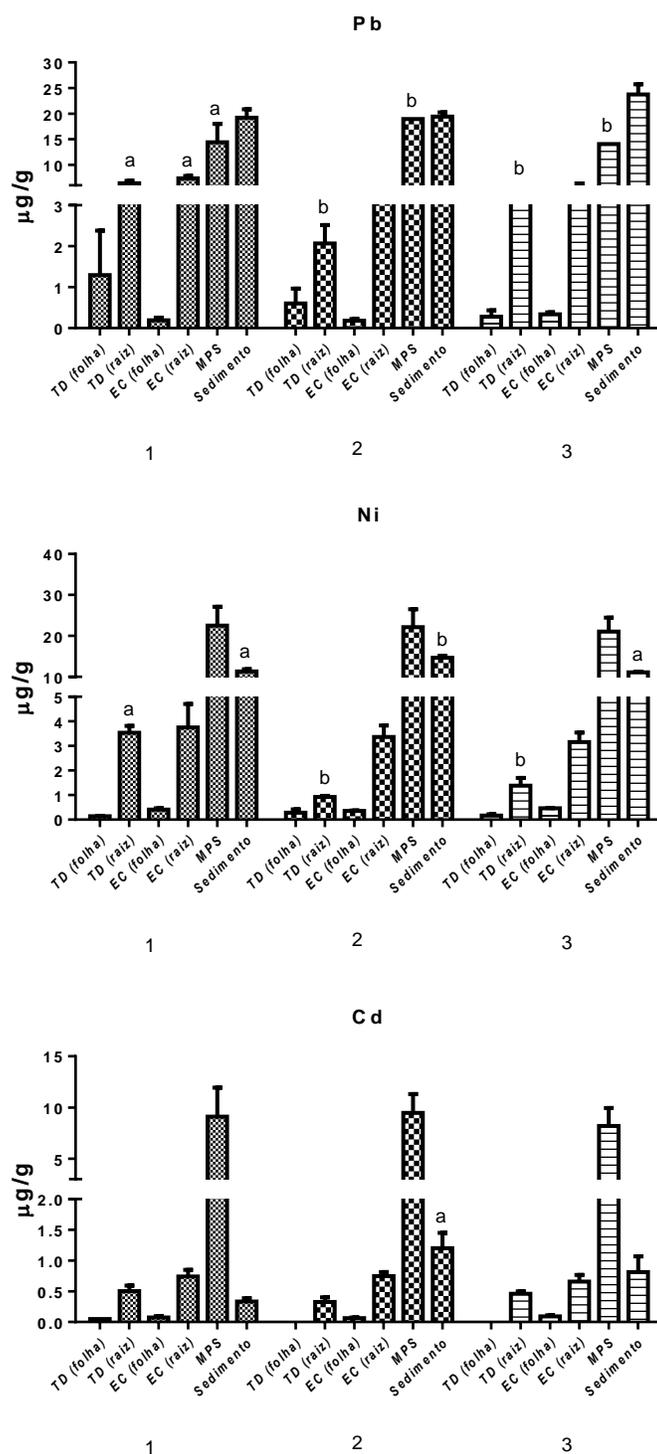


Figura 12. Variação espacial das concentrações de Pb, Ni, Cd na lagoa Imboassica, sendo a, b e c diferentes estatisticamente ($p < 0,05$).

5. Discussão

5.1. Estado trófico e a distribuição de metais nos compartimentos bióticos e abióticos

O cenário de eutrofização observado no presente estudo reflete as alterações que há aproximadamente 15 anos vem acontecendo na Lagoa Imboassica. Segundo Sardenberg (2009) apenas 12,03 % da ocupação e uso do solo da bacia hidrográfica do rio Imboassica é de ocupação urbana de alta densidade representada por condomínios domésticos e industriais localizados na borda da lagoa muitos dos quais sem sistemas de coleta e tratamento de efluentes. Mesmo com uma pequena porcentagem de ocupação urbana de alta densidade na bacia em que a lagoa Imboassica está inserida pode-se observar alterações significativas nas condições ambientais da lagoa, principalmente pelo incremento de matéria orgânica, e compostos como nitrogênio e fósforo que apresentaram, respectivamente, enriquecimento de 47 e 0,95 μM em início de 1990 para 195 e 2,35 μM no início de 2000 (Lopes-Ferreira & Pasin, 1998; Fernandes & Esteves, 2003; Henriques-de-Oliveira et. al., 2007; Branco et. al., 2007; Santangelo et. al., 2007; Marotta et. al., 2009; Esteves, 2011) e no presente estudo com um enriquecimento de fósforo de 9,4 μM , indicando a continuação da entrada de efluentes domésticos sem tratamento. Este enriquecimento de compostos químicos na lagoa também tem uma ligação com o manejo deste ambiente. As aberturas de barra da lagoa que aconteciam periodicamente para reduzir as inundações no período de chuvas aconteceram pela última vez em Janeiro de 2008 e 2012 e entre este período houve aberturas do canal extravasor, que por sua vez reduz o impacto que ocorria quando a barra da lagoa era aberta (Pessanha, 2012). Com a abertura da barra todos os materiais da lagoa eram eliminados para o mar, inclusive a matéria orgânica e os nutrientes com potencial de eutrofização. A redução da frequência de abertura proporcionou um maior acúmulo de materiais da bacia hidrográfica e aumentou a concentração de nutrientes e clorofila a, inclusive metais, e a intensificação da degradação da lagoa.

Uma das formas de avaliar o grau de contaminação da lagoa por metais foi comparar as concentrações nos compartimentos bióticos e abióticos com ambientes contaminados e não contaminados descritos na literatura.

As concentrações de metais nos sedimentos de fundo da lagoa foram comparadas com os níveis de base da região representados por sedimentos e rochas da bacia do rio Macaé que estão inseridos no Complexo Região dos Lagos (CRL), assim como a bacia hidrográfica da lagoa Imboassica. Da mesma forma estes valores foram comparados com outras áreas de estudo (Tabela 5).

Tabela 5. Distribuição das concentrações de metais (Al e Fe %, outros µg/g) no sedimento na Lagoa Imboassica e em outros ambientes.

Sedimentos										
Lagoa	Referência bibliográfica	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Pb	Cd
Presente estudo		8,74 (5,52 - 11)	4,15 (1,9 – 6,4)	202 (73 - 298)	45 (10 - 83)	44 (31 - 62)	13 (10 - 16)	14 (11 - 16)	21 (13 - 29)	0,77 (0,14 – 2,18)
Lagoa do Banana (CE)	Lacerda & Lima-Junior (2008)	-	0,02	-	531	-	-	834	522	-
Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ)	Loureiro et. al. (2012)	-	-	-	98 (19,6)	40,9 (11,0)	-	40,1 (8,4)	26,1 (7,0)	-
Lagoa de Guarapina (RJ)	Knoppers et. al. (1990)	-	-	409 (53)	151 (39)	43 (10)	42 (10)	26 (7,0)	80 (15)	-
Lagoa de Piratininga (RJ)	Knoppers et. al. (1989)	-	-	-	28	-	-	11	47	-
Lagoa de Itaipú (RJ)	Knoppers et. al. (1989)	-	-	-	44	-	-	19	24	-
Lagoa de Jacarepaguá (RJ)	Fernandes et. al. (1994)	-	0,64	83	143	7,1	27	25,7	26,8	-

Lagoa de Saquarema (RJ)	Fernandez et. al. (1994)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	(3,2 – 5,2)	(777 – 1566)	(71 - 99)	-	-	(29 - 49)	(15 - 34)	-
Lagoa de Maricá (RJ)	Fernandez et. al. (1994)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	(3,4 – 6,2)	(84 – 347)	(47 – 120)	-	-	(22 – 120)	(20 – 45)	-
Lagoa de Cima (RJ)	Silva & Rezende (2002)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	(1,3 – 4,2)	(63 – 356)	(41 - 81)	(25 – 52)	-	(7.5 - 16)	(24 - 38)	-
Lagoa do Infernã (SP)	Gatti et. al. (1999)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	(1,0 – 5,2)	(50 – 215)	(18 - 93)	(39 – 137)	-	(9,3 - 48)	(3,4 - 31)	-
Lagoa de Tramandaí (RS)	Silva et. al. (2001)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	(2,8 – 9,2)	1100	(44 - 101)	-	-	(13 – 39)	(32 - 92)	-
Lagoa Mirim (RS)	Santos et. al. (2003)	-	1,89	288	55	14	-	12	4,4	0,05
			(0,61)	(138)	(17)	(3,3)		(3,4)	(1,2)	(0,03)
Rio Macaé (RJ)	Molisani et. al. (2015)	5,2	4,8	445	130	66	24	44	45	-
		(3,6–8,0)	(3,5–6,2)	(147–950)	(105–150)	(44–94)	(17–32)	(31–52)	(38–52)	-
Baía de Sepetiba (RJ)	Molisani et. al. (2005)				(10-37300)				668	(0,1-396)

Background de rochas do Complexo Região dos Lagos (RJ)	Almeida	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	et. al. (2012)	(13,2-16,7)	(1,81-7,08)	(270-1780)	(ND-93)	(ND-26)	(ND-43)	(ND-49)	(8,64-24)	-

Além dessas comparações foi observado uma correlação direta positiva ($p < 0,05$) entre as concentrações de Cr e de carbono, indicando que este possível enriquecimento de Cr no sedimento de fundo da lagoa Imboassica pode estar associado à matéria orgânica depositada no sedimento.

Apesar das concentrações elevadas de Al (8,74 %) e Fe (4,15 %) em relação a outros ambientes lacustres (Lagoa de Cima, Lagoa do Banana, Lagoa Mirim, Lagoa de Jacarepaguá, Lagoa de Tramandaí) é possível aferir que estas são típicas dos valores de background de rochas do CRL (principalmente ortognaisses): Al: (13,2 – 16,7 %) e Fe: (1,81 – 7,08 %) (Almeida et al., 2013). Quando comparados com estes valores de referência regional (CRL) (Cr: ND - 26,01 $\mu\text{g/g}$) podemos observar enriquecimento de Cr nos sedimentos da lagoa (44 $\mu\text{g/g}$). Quando comparados com outras áreas estes valores foram semelhantes a ambientes considerados poluídos como a Lagoa de Guarapina, Lagoa Rodrigo de Freitas, Lagoa do Infernã.

As comparações também demonstraram um enriquecimento de Zn, Cu, Cr e Cd no material particulado em suspensão relativo aos níveis de base de rochas na região e outros ambientes sugerindo contaminação por fontes antrópicas (Tabela 6).

Tabela 6. Concentrações (médias e faixa de variação) de metais (Al e Fe % outros $\mu\text{g/g}$) no material particulado em suspensão na Lagoa Imboassica e em outros ambientes aquáticos.

Material Particulado em Suspensão										
Lagoa/ Rio	Referência bibliográfica	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Pb	Cd
Presente estudo		4,23 (0,85 – 7,0)	3,27 (0,65 – 6,2)	1436 (218 – 2489)	256 (24 – 750)	66 (6 – 166)	25 (13 – 41)	76 (1 – 176)	12 (nd – 19)	9 (nd – 19)
Rio Paraíba do Sul (RJ)	Pfeiffer et. al. (1986)	- -	- -	- -	- (2,06 – 6,42)	- (2,02 – 11)	- -	- (4,96 - 23)	- (2,28 - 30)	- -
Rio Paraíba do Sul (RJ)	Malm et. al. (1988)	- -	2,71 -	347 -	368 -	80 -	35 -	137 -	113 -	0,27 -
Baía de Sepetiba (RJ)	Molisani et. al. (2013)	- -	- -	- -	- (219-798)	- -	- -	- (26-116)	- (51-320)	- -
Mar Chiquita lagoon (Argentina)	Beltrame et at. (2009)	-	(0,0048 – 5,4)	(nd-2415)	(nd - 16922)	(nd – 60)	(nd - 16327)	(nd – 22,9)	(nd-342)	(nd – 58)

A abundância dos metais no particulado (Al>Fe>Mn>Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd) sugere um cenário de contaminação principalmente considerando que o Cu aparece em maiores valores neste suporte geoquímico quando comparado com os sedimentos de fundo. Estes dados mostram que o material particulado em suspensão é um bom indicador de contaminação por metais na lagoa Imboassica.

As concentrações de Cd no material particulado em suspensão (nd - 19 µg/g) são consideradas enriquecimento, quando comparados com outros ambientes como o rio Paraíba do Sul (média 0,27 µg/g por Malm et. al., 1988), porém são inferiores a lagoas costeiras poluídas (Beltrame et al., 2009). Quando comparado com os valores de referência regionais, este elemento não consta no inventário litoquímico dos ortognaisses do Complexo Região dos Lagos ou podendo ter concentrações traço (Almeida et al., 2012). As maiores concentrações ($p < 0,05$) foram observadas ao longo da lagoa na coleta de Julho de 2014, quando havia uma maior profundidade da coluna d'água devido as maiores chuvas e maior escoamento superficial inclusive urbano através do aporte de esgoto e outros efluentes das atividades presentes na região, incluindo não somente as indústrias de prestação de serviço para a Bacia de Campos, mas também pecuária.

O enriquecimento do MPS em relação aos sedimentos de fundo (Figura 4) mostra que este suporte geoquímico provavelmente composto de argilas muito finas (enquanto que provavelmente o sedimento de fundo com mais silte) retém o Cd e os outros metais (Zn, Cr, Cu) de origem antrópica. As partículas mais finas possuem “atividade geoquímica” mais expressiva devido a sua maior capacidade de troca catiônica e potencial de adsorção (Berbert-Born, 1998). Devido à reduzida profundidade da lagoa e os fortes ventos na região este particulado deve se manter em suspensão sendo transportado ao longo da lagoa podendo ser disponibilizado, por exemplo, para organismos. Porém ainda não se observa que estes níveis estejam sendo transferidos para os organismos analisados, pois os maiores teores de Cd observados nas raízes de *E. crassipes* e *T. domingensis* do fígado de *G. brasiliensis* são mais próximos aqueles observados nos sedimentos de fundo (Figura 4).

Dentro da perspectiva da dinâmica de metais em ecossistemas aquáticos a biota aquática tem um papel importante, devido a sua capacidade de incorporar metais até mesmo acima das concentrações encontradas na coluna d'água, além de participarem da reciclagem destes elementos retidos nos compartimentos abióticos (sedimento e material particulado

em suspensão), podendo ser ainda uma importante via do ambiente aquático para o terrestre por meio da cadeia trófica, chegando ao homem (Fowler, 1982; Pfeiffer et al., 1985; Kehring et. al., 2006), desta forma a biota aquática também pode atuar, em um cenário de investigação ambiental, como indicadores de contaminação.

No presente estudo, as concentrações de metal em plantas aquáticas mostraram a distribuição de abundância similares para folha Al>Fe>Mn>Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd e raiz Al>Fe>Mn>Zn>Cr>Cu>Pb>Ni>Cd, a exceção do Cr e Cu que tiveram abundâncias diferentes entre as duas partes. Alguns destes valores se mostraram acima ou semelhantes aos de outros ambientes considerados poluídos por metal, como rio Paraíba do Sul, Baía de Sepetiba, lagos na região de Olesno (Polônia) e córregos na região de Brisbane (Austrália) (Tabela 7).

Lagos em Olesno										
(Polônia)	Klink et.al.	-	(0,33 – 1,45)	(1455 – 2743)	(107 – 935)	(16,2 – 54,9)	(18,3 – 65,7)	(4,72 –12,4)	(4,70-20,7)	(5,08-9,5)
<i>Typha</i>	(2013)	-	(0,006 – 0,02)	(121 – 383)	(18,5 – 25,4)	(1,93 – 4,70)	(1,54 – 2,64)	(1,29 –3,55)	(1,08-3,47)	(0,01-0,12)
<i>latifolia</i> (E)			C	C	C	C	C	C	C	C
Córregos em										
Brisbane	Cardwell et.				(355,5–1030)			(53,4-127,4)	(21,1-201,6)	(1,47-2,57)
(Austrália)	al. (2002)				R			R	R	R
<i>Typha</i>					(21,4-83,4)			(3,37-14,9)	(1,57-4,53)	(0,0-0,20)
<i>domingensis</i> (E)					F			F	F	F

O Al, Fe, Mn e Cr em raiz de *Eichornia crassipes* e, Mn e Cr em raiz de *Typha domingensis* apresentaram-se acima ou semelhantes aos de outros ambientes considerados poluídos por metal (Tabela 7). Alguns destes metais são considerados micronutrientes essenciais para as plantas (Cr, Cu, Fe, Mn e Zn), porém em comparação a ambientes considerados poluídos estes metais estão em excesso, sugerindo enriquecimento nos organismos que irão refletir as elevadas concentrações de Fe, Mn e Cr que foram medidas nos compartimentos abióticos (sedimento e material particulado em suspensão).

Comparando as duas espécies de plantas aquáticas estudadas (*Typha domingensis* e *Eichornia crassipes*), foram detectadas concentrações de metais maiores nas raízes do que nas folhas dessas espécies ($p < 0,05$) indicando que uma pequena fração é translocada da raiz para a parte aérea, corroborando com os dados mostrados na tabela 7 e em outros trabalhos (Schierup & Larsen, 1981; Ye et.al., 1997; Jackson, 1998). Os metais podem se associar com as raízes de plantas através da aderência ou precipitação nas paredes das células quando em forma iônica, sendo considerada uma barreira de metais para a planta em relação à composição do ambiente (Fitter & Hay, 1983; Jackson, 1998).

A relação entre a concentração de metais nas plantas e no ambiente pode ser analisada do ponto de vista de que as macrófitas aquáticas são usualmente descritas como acumuladores de metais em relação ao meio. Kovacs et al. (1984) propõem um fator de bioacumulação, quando a relação entre a concentração do metal na planta e no substrato estiver na faixa entre $10^1 - 10^8$. Visando avaliar se as plantas da lagoa Imboassica apresentam esta característica foi determinada a capacidade da *Thypha domingensis* como uma planta enraizada em concentrar na sua biomassa os metais presentes nos sedimentos, através da relação das concentrações dos metais na folha e raiz (Tabela 1) com os valores encontrados nos sedimentos (Tabela 3). Os resultados mostraram que somente o $Mn > Zn = Cd > Cr$ apresentaram a capacidade de bioacumulação em relação ao meio (sedimentos), indicando que esta característica da planta não foi extensiva para todos os metais. Os fatores de bioacumulação para Mn de $< 10^1$ para folha e 10^1 para raiz, e para Zn, Cd e Cr de um fator de $< 10^1$ para raízes. De uma maneira geral, a porção da lagoa influenciada pelo rio Imboassica (Ponto de coleta #1) na amostragem de Julho 2014 (quando houve maior precipitação e maior volume de água na lagoa) apresentou os maiores fatores de acumulação para todos estes metais. Isso indica que o aumento do aporte da

bacia influencia na capacidade de acumulação desta espécie de planta. A correlação entre Fe e Mn nos sedimentos pode mostrar a presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn que são uma importante fonte destes metais para a lagoa sendo biodisponível para as plantas. Mudanças no potencial redox das águas pode influenciar a estabilidade geoquímica destes óxidos/hidróxido, tornando solúveis certos elementos, especialmente Mn (II) e Fe (II) e que se movem por difusão para a água quando em condições de reduzida concentração de oxigênio indicando esses óxidos como “aprisionadores” de metais junto à superfície do sedimento (Morgan & Stumm, 1991).

Devido ao aporte excessivo de matéria orgânica na lagoa é constatado usualmente eventos de anoxia principalmente no fundo da coluna d'água (Esteves, 2011), o que pode aumentar a disponibilidade destes metais na fração dissolvida explicando os valores de bioacumulação para estes metais. Para Cd, Cr e Zn pode-se levantar a hipótese de contaminação principalmente devido a estes metais estarem possivelmente enriquecidos no material particulado em suspensão e nos sedimentos (Cr) relacionados com matéria orgânica (%C) oriunda do aporte de esgoto ou outros processos pós-deposicionais como decomposição de plantas vasculares (Tabela 4).

A variação da distribuição dos metais entre as espécies mostrou maiores concentrações de metais na espécie flutuante (*Eichornia crassipes*) do que na enraizada (*Typha domingensis*). Os metais que tiveram maiores concentrações na folha de *Eichornia crassipes*, foram Mn, Cu e Zn e os metais encontrados nas raízes incluíram estes mesmos metais encontrados nas folhas e ainda outros metais como Al, Cd, Ni e Pb, indicando que Mn, Cu e Zn foram translocados para a parte aérea da planta enquanto que os outros metais permaneceram em maiores concentrações nas raízes. Cu e Mn participam do transporte de elétrons na fotossíntese, que acontece nas folhas, e, o Zn é ativador de algumas enzimas que atuam nas folhas, ele atua principalmente na proteção contra patógenos, tanto nas folhas como nas raízes (IPNI, 2007). Esta distribuição foi observada por Molisani et al. (2006) para Hg em espécies enraizadas e flutuantes de reservatórios do sistema LIGHT/Rio Paraíba do Sul/Rio Guandú e para outros metais (Albers & Camardese, 1983; Jackson, 1989). Uma explicação para esta distribuição é a maior biodisponibilidade dos íons metálicos na coluna d'água (solúvel) e da presença de material particulado em suspensão

enriquecido de metais (argila). Nos sedimentos de fundo a proporção de metais disponíveis depende mais da geoquímica dos sedimentos do que a concentração total. Da mesma forma, macrófitas enraizadas desenvolvem rizosferas oxidadas que são capazes de imobilizar os metais na superfície externa da raiz (barreira biogeoquímica) (Coquery & Welbourn, 1995; Campbell *et al.*, 1985).

Assim como as plantas, os peixes também utilizam os metais em seu metabolismo e por esse motivo também são capazes de incorporar os metais que podem ser essenciais ou não essenciais (Sterner and Elser, 2002). A estequiometria observada nos peixes indica a seguinte distribuição Fe>Zn>Al>Mn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd, mostrando a necessidade de incorporação dos metais essenciais (Fe, Zn, Mn, Cu, Cr), já que estes estão em maior concentração e a menor presença dos não essenciais (Pb>Ni>Cd), a exceção do Al. O Al é um metal tóxico, mas em geral não é observado efeitos tóxicos, pois ele é bastante abundante na mineralogia da crosta sendo sempre absorvido em alguma quantidade por organismos (Goyer, 1997) está em importante quantidade nos peixes. O valor de Al nos peixes pode refletir a mineralogia rica neste elemento, inclusive considerando maiores valores de Al nos peixes na lagoa Imboassica quando comparado a outros ambientes aquáticos (Tabela 8).

No presente estudo, a partir da comparação das concentrações dos metais com outros ambientes, como lagoa dos Patos, rio Paraíba do Sul e lagoa de Jacarepaguá, as duas espécies de peixes estudadas apresentaram concentrações elevadas em músculo de Al, Fe, Zn e Mn, sendo Mn apenas na espécie *Hoplias malabaricus*, sugerindo enriquecimento destes metais nesses organismos.

Segundo Pourang (1995) existem três vias de incorporação de metais nos peixes: superfície do corpo, brânquias ou trato digestivo, sendo que a principal e mais frequente via é o trato digestivo (Dallinger et al., 1987). Sendo assim, os dados do presente estudo corroboram com o que já foi descrito na literatura, mostrando as concentrações da maioria dos metais mais elevadas nas amostras de fígado do que de músculo, para as duas espécies analisadas (*Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis*). Essa capacidade de acumulação elevada de poluentes no fígado é devido a processos metabólicos específicos e reações de catálise enzimática que ocorrem no fígado, envolvendo alguns metais, como por exemplo Zn, Cu, Mn e Cd.

Comparando as duas espécies estudadas levando em consideração as diferenças de hábitos alimentares não foram detectadas diferenças significativas entre os metais Al, Fe, Mn, Cu e Pb em músculo e Fe, Mn, Cr, Cu e Pb em fígado, mostrando que para esses metais o hábito alimentar das espécies não interferiu na concentração desses metais, sendo *Geophagus brasiliensis*, onívora e, *Hoplias malabaricus*, carnívora.

Já para as concentrações de Al, Ni, Cd e Zn em fígado e, Cr, Zn e Cd em músculo o hábito alimentar mostrou ter inferido na concentração desses metais, sendo esses metais maiores em *Geophagus brasiliensis* (onívoro), com exceção de Zn que foi maior em fígado de *Hoplias malabaricus* (carnívora). Terra et. al., (2008) encontraram maiores concentrações de metal em espécie carnívora do que em espécie onívora, ao contrário do que foi observado no presente estudo, porém segundo Phillips (1990), este padrão pode mudar dependendo de outros fatores como poluição, dieta e comportamento (Henry et al. 2004). Quando o acúmulo de metais é maior em espécies de níveis tróficos inferiores, como os onívoros em relação aos carnívoros, isto pode indicar que as características do ambiente tem uma importância maior do que a posição do organismo na cadeia trófica (Terra et.al., 2008). As maiores concentrações de metais na espécie onívora (*Geophagus brasiliensis*) na

lagoa Imboassica pode indicar que a principal fonte de entrada de metais na lagoa é o esgoto doméstico, levando em consideração o histórico do ecossistema.

Outro processo que explica a concentração de metais em peixes é a bioacumulação ao longo do tempo de vida do organismo. Segundo Douben (1989), a concentração de metais em peixes pode atingir um estado estacionário com o avançar da idade do indivíduo, sendo estas concentrações diluídas quando associadas ao crescimento da biomassa e diminuição da taxa metabólica. Porém em ambientes poluídos isto pode não ser visto se as concentrações de metais no ambiente forem maiores do que a capacidade destes fatores de diluir essas concentrações. O presente estudo mostra uma correlação inversa significativa entre o peso e as concentrações de metal para Mn, Cu e Zn, indicando que mesmo que estas concentrações estejam elevadas em comparação a organismos de outros ambientes contaminados, essas correlações podem mostrar um cenário inicial de contaminação por esses metais.

As taxas de ingestão diárias para os consumidores dos peixes da lagoa foram calculadas considerando uma pessoa de 70 kg que consome de 33 g diárias (WHO, 1989) e as concentrações de metais observadas para o músculo das duas espécies de peixes coletadas. As concentrações expressas em peso seco foram transformadas em peso úmido utilizando-se um fator de 0,209 considerando a quantidade de água de 79% nos peixes.

As concentrações de Zn, Cr, Ni, Cu, Pb, Cd nas duas espécies de peixes estão abaixo de valores de referência (Anvisa, 1998, 2013; FAO/WHO, 1998). Os resultados mostraram que as taxas de ingestão diárias toleráveis de metais ($\mu\text{g}/\text{dia}/\text{pessoa}$) de *Hoplias malabaricus* e *Geofagus brasiliensis* estão abaixo das taxas de ingestão diárias permitidas por agencias como FAO/WHO (2004) (Tabela 9).

Tabela 9. Concentração média de metais nas espécies de peixes amostradas ^a e comparação com limites propostos pela literatura ^b, como base para o cálculo do consumo diário de metais ($\mu\text{g}/\text{dia}/\text{pessoa}$, peso úmido) ^c por uma pessoa adulta (70 kg). ^d Consumo diário tolerável ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso/dia, FAO/WHO, 2004).

	Al	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Pb	Cd
<i>H. malabaricu</i> ^a	4,0	212	0,44	25	0,03	0,02	2,34	0,03	0,02
<i>G. brasiliensis</i> ^a	13	131	0,45	7,0	0,04	0,03	2,48	0,06	0,03
ANVISA 1998 ^b	-	-	-	30	0,1	5,0	30	0,5	0,5
FAO/WHO, 1989 ^b	-	-	-	50	-	-	30	2,0	1,0
Consumo diário de metais ^c									
<i>H. malabaricu</i> ^c	131	7009	14	836	0,9	0,6	79	1,0	0,6
<i>G. brasiliensis</i> ^c	431	4337	15	232	1,4	1,1	82	1,9	1,0
Consumo diário tolerável ^d	-	-	140	1000	-	5,0	500	3,57	1,0

5.2. Variação temporal e espacial

Considerando a visão holística da distribuição de metais em compartimentos abióticos e bióticos e a distribuição atípica de pluviosidade durante o período de amostragem foi constatado que a variação temporal das concentrações se mostrou diversa em relação aos metais e aos diferentes compartimentos amostrados. Determinados metais em compartimentos bióticos e abióticos específicos não tiveram diferenças estatísticas entre os períodos amostrados, ou seja, não respondem a variação de pluviosidade, escoamento superficial e volume de água da lagoa (Figuras 7, 8 e 9). Por outro lado, outros metais em compartimentos bióticos e abióticos apresentaram relação com a sazonalidade tendo maiores concentrações em períodos de maior pluviosidade/volume da lagoa, enquanto outros tendo maiores concentrações em períodos de menor pluviosidade/volume da lagoa. Porém é possível verificar que, de uma maneira geral, o sedimento não apresentou variação temporal em relação a maior parte dos metais (exceto Pb e Cd) tendo uma distribuição que independente da pluviosidade e volume de água da lagoa. Para o material particulado em suspensão este padrão foi inverso com uma variação temporal para todos os metais entre as coletas com maiores valores nas estações chuvosas (outubro/13 e Julho/14), que destacam-se sendo os períodos de maior índice de pluviosidade comparados a coleta de Fevereiro de 2015.

As variações temporais podem ser influenciadas por parâmetros diversos como pluviosidade, volume de água da lagoa, pH, temperatura, condutividade e potencial redox que podem influenciar no comportamento e na disponibilidade dos metais (Salomons & Forstner, 1980). Estes parâmetros podem ser influenciados pela variação sazonal, diminuindo conforme aumenta o índice de pluviosidade, exceto para o potencial redox que aumenta com maior volume de água no sistema, devido ao aumento das concentrações de oxigênio dissolvido (Santos, 2010), desta forma os dados no presente estudo corroboram com a literatura (Tabela 10).

Tabela 10. Parâmetros físico-químicos da água (médias e desvios padrões) da lagoa Imboassica durante o período de amostragem.

Parâmetros	fev/14	jul/14	fev/15
Temperatura	26,2 (0,81)	20,5 (0,20)	28,8 (0,69)
Oxigênio dissolvido	6,08 (1,67)	10,5 (1,02)	7,57 (1,96)
pH	8,2(0,95)	7,06 (0,90)	9,23 (0,57)

A quantidade de matéria orgânica também é um fator que pode influenciar na disponibilidade de metais no sistema, já que estes podem se aderir facilmente à matéria orgânica (Campbell et. al., 1988; Coquery & Welbourn, 1995; Betemps & Sanches Filho, 2011). Milazzo (2011) observou que durante o período de chuva as concentrações de matéria orgânica no sedimento aumentaram no estuário em que realizou o estudo, isso pode ter ocorrido na lagoa Imboassica, considerando que o esgoto doméstico seja uma fonte de emissão de metais para a lagoa e que além de ser lançado *in natura* na lagoa também é visto em suas margens formando encharcados que quando recebem água da chuva são carreados para dentro da lagoa disponibilizando a matéria orgânica e possivelmente os metais na coluna d'água.

No contexto da lagoa Imboassica é possível sugerir que o material particulado em suspensão, neste período de chuva seja composto principalmente de partículas de matéria orgânica que ainda não se depositaram no sedimento de fundo, sendo assim justificada as maiores concentrações em Outubro de 2013 e Julho de 2014 da maioria dos metais nesta matriz, exceto Pb; mostrando o material particulado em suspensão como um bom indicador da contaminação de metais e do comportamento destes em função da sazonalidade.

A variação espacial se mostrou mais homogênea do que a variação temporal (Figuras 10, 11 e 12). De uma maneira geral não houve variação das concentrações de metais ao longo da lagoa ($p > 0,05$) para material em suspensão e *Eichornia crassipes*. Já nos sedimentos de fundo (exceção Al e Pb) e na espécie *Typha domingensis* foi possível observar diferença entre as concentrações de metais, sendo assim pode-se ressaltar que esta análise mostra uma similaridade quanto a ausência de variação espacial de metais entre o material em suspensão e a espécie flutuante.

Contrariando as expectativas os maiores valores de metais em sedimentos foram observados no meio da lagoa (ponto #2), próximo à barra da lagoa. Uma possível explicação pode ser a circulação hidrodinâmica da lagoa que transporta os sedimentos enriquecidos que tem como destino esta porção da lagoa. Durante as coletas foi observada uma diferença na coloração da água entre a porção oeste (direção do rio Imboassica) com águas mais barrentas e a porção leste com águas esverdeadas, sendo o meio da lagoa (ponto #2) a região limítrofe. Esta diferença de massas d'água pode se refletir em diferenças de densidade que induz a deposição de sedimentos e material em suspensão na região mediana da lagoa.

Em um contexto de contaminação ambiental, considerando as análises do presente estudo e entendendo o ecossistema de maneira holística, é possível perceber que os compartimentos refletem respostas diferentes, porém interligadas. Os compartimentos abióticos, sedimento e material particulado em suspensão, por exemplo, indicam possíveis fontes de emissão dos metais para o ecossistema aquático assim como mostram processos de transporte e disponibilização destes elementos para coluna d'água e biota.

Os impactos causados pelos metais serão, por sua vez, refletidos através dos compartimentos bióticos, plantas aquáticas e peixes, podendo ser potenciais de disponibilização e transição dos metais. Dessa forma, um ecossistema deve sempre ser avaliado de forma integrada, já que os metais (potenciais poluidores), ciclam naturalmente por todos os compartimentos e cada um deles traz um tipo de informação diferente sobre a ciclagem destes elementos.

6. Conclusões

Com as determinações e análises das concentrações de metais nos compartimentos bióticos e abióticos da lagoa Imboassica foi possível observar que não há um cenário de poluição por metais neste ambiente. Essas concentrações de metais não variaram espacialmente nos compartimentos, exceto no sedimento, onde devido a diferença de massas d'água a maiores concentrações de metais foi encontrada no meio da lagoa (ponto 2). E, temporalmente as concentrações nos compartimentos também não variaram, exceto para o material particulado em suspensão, que nos períodos de maior pluviosidade, os metais ficaram mais disponíveis, devido as alterações das características físico-químicas da água.

7. Considerações Finais

Um cenário de aumento da população na bacia, e o atual manejo de não abertura de barra, podem favorecer o acúmulo de metais na lagoa Imboassica intensificando um futuro cenário de contaminação, mesmo que atualmente as emissões de metais não tenham sido típicas de ambientes contaminados. Considerando os prováveis enriquecimentos encontrados neste estudo – Sedimento: Cr; MPS: Cu, Cr, Fe, Mn e Zn - é aconselhável que se mantenha um monitoramento das concentrações de metais nos compartimentos abióticos. Nos compartimentos bióticos é aconselhável que este monitoramento seja continuado principalmente nas raízes de *Eichornia crassipes* e nos músculos de *Geophagus brasiliensis*, que foram os órgãos e as espécies que apresentaram maiores concentrações de metais quando comparados as outras espécies estudadas.

7. Referências bibliográficas

- Ahmad, A.K.; Shuhaimi-Othman, M. 2010. Heavy metal concentrations on sediments and fishes from lake Chini, Pahang, Malaysia. *Journal of Biological Sciences* 10(2): 93-100.
- Albers, P.H. & Camardese, W.N. 1993, Effects of acidification on metal accumulation by aquatic plants and invertebrates. 1. Constructed wetlands. *Environmental Toxicology and Chemistry.*, 12: 959-967.
- Almeida, Júlio (et al.) 2012. Geologia e recursos minerais da folha Macaé SF.24-Y-A-I, estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000 /organizador Luiz Carlos da Silva. – Belo Horizonte: CPRM.
- Amundsen, P.; Staldivik, F. J.; Lukin, A. A.; Kashulin, N. A.; Popova, O. A.; Reshetnikov, Y. S. 1997. Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. *The Science of the Total Environment* 201, 211-22.
- Anderson, W. P. 1975. Ion transport through roots. In: Torrey JG, Clarkson DT, editors. *The development and function of roots*. London, UK Academic Press: 437-463.
- ANVISA (1998) Portaria n ° 685, de 27 de agosto de 1998 - Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". Parcialmente revogada pela Resolução-RDC n. 42, de 29/08/2013.
- ANVISA, Decreto Lei nº 55.781, de 26 de março de 1965: “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” e seu anexo “Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm>. Acesso em: junho 2014.
- Baptista Neto, J.A.; Smith, B.J. & Mcalister, J.J. 1999. Sedimentological evidence of human impact on a nearshore environment: Jurujuba Sound, Rio de Janeiro State, Brazil. *Applied Geography*, 19 (2): 153-177.

- Barcellos, C.; Lacerda, L.D.; Ceradini, S. 1997. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) - an approach based on multielemental analysis. *Environmental Geology* 32 (3) 203-209
- Barreto, G.S. 2009. Mapeamento ambiental da bacia hidrográfica da lagoa Imboacica: subsídio para construção de planos de bacia. (Dissertação de Mestrado – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental).
- Baudo, R.; Beltrami, M.; Rosii, D. 1999. In situ tests to assess the potential toxicity of aquatic sediments. *Aquatic Ecosystem Health and Management* 2, 361–365.
- Berbert-Born, M.L.C. 1998. Geoquímica dos sedimentos superficiais de lagoas da região Cárstica de Sete Lagoas – Lagoa Santa (MG), e os indícios de interferências antrópicas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto.
- Beltrame, MO; De Marco, S.; Marcovecchio, J.E. 2009 Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 85: 45-56
- Beutel, M.W.; Leonard, T.M.; Dent, S.R.; Moor, B.C. 2008. Effects of aerobic and anaerobic conditions on P, N, Fe, Mn and Hg accumulation in waters overlaying profundal sediments of an oligomesotrophic lake. *Water Research* 42, 1953–1962.
- Bonanno, G. 2013. Comparative performance of trace element bioaccumulation and biomonitoring in the plant species *Typha domingensis*, *Phragmites australis* and *Arundo donax*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 97: 124–130.
- Branco, C.W.C.; Kozlowsky-Susuki, B.; Esteves, F.A. 2007. Environmental changes and zooplankton temporal and spatial variation in a disturbed Brazilian coastal lagoon. *Brazilian Journal of Biology* 67(2):251-262.
- Campbell PGC, Lewis AG, Chapman PM, Crowder AA, Fletcher WK, Imber B, Luoma SN, Stokes PM, Winfrey M. 1988. Biologically available metals in sediments. Publ. No. 27694, National Research Council of Canada, Ottawa, ON.
- Campbell, P.G.C; Tessier, A.; Bisson, M.; Bougie, R. 1985 Accumulation of copper and zinc in the yellow water lily, *Nuphar variegatum*: Relationship to metal partitioning in the adjacent lake sediments. *Canadian Journal Fisheries Aquatic Science* 42: 23-32.

- Carasmaschi, E.P.; Sánchez-Botero, J.I.; Holando-Carvalho, P.; Brandão, C.A.S.; Soares, C.L.; Novaes, J.L.; Araújo, R.B. 2005. Peixes das lagoas costeiras do Norte Fluminense: Estudos de caso. Pesquisa de longa duração na restinga de Jurubatiba: Ecologia, história natural e conservação, cap. 19, pp. 28.
- Carlson, R.E. 1977. A trophic state index for lakes. *Limnology and Oceanography*, 22 (2): 361-369
- Carmouze, J.P. 1994 Metabolismo de ecossistemas aquáticos. Ed. Edgard Blucher FAPESP.
- Carmouze, J.P.; Knoppers, B.; Vasconcelos, P. 1991. Metabolism of a subtropical Brazilian lagoon. *Biogeochemistry* 14: 129-148.
- Carpenter, S.R.; Caraco, N.F.; Correl, D.L.; Howarth, R.W.; Sharpley, A.N.; Smith, V.H. 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, 8(3): 559-568.
- Chan, H.M. 1989. Temporal and spatial fluctuations in trace metal concentrations in transplanted mussel in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 20:82-86.
- Chapman, P.M., Power, E.A., Burton, G.A., 1992. Integrative assessments in aquatic ecosystems. In: Burton, G.A. (Ed.). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, Ann Arbor, pp. 313.
- Coquery, M.; Welbourn, P. M. 1995. The relationship between metal concentration and organic matter in sediments and metal concentration in the aquatic macrophyte *Eriocaulon septangulare*. *Water Research*, 29:2094-2102
- Costanza, R.; d'Arge, R.; Groot, R.; Farber, R.; Grasso, M.; Hannon, B.; Limburg, K.; Naeem, S.; O'Neill, R.V.; Paruelo, J.; Raskin, R.G.; Sutton, P.; van den Belt, M. 1997. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*, 387: 253-260.
- Dallinger, R; Prosi, F.; Senger, H.; Back, H. 1987. Contaminated food and uptake of heavy metals by fish (a review and proposal for further research). *Oecologia*, 73:91-98.
- Douben, P.E. 1989. Lead and cadmium in stone loach (*Noemacheilus barbatulus* L.) from three rivers in Derbyshire. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 18: 35-58.
- Environmental Protection Agency. 1996. Method 3052: microwave assisted acid digestion

- of siliceous and organically based matrices (compact disc). Washington.
- Esteves, F.A. 1998. Lagoa Imboassica: impactos antrópicos, propostas mitigadoras e sua importância para a pesquisa ecológica. In: ESTEVES, FA. (ed.), *Ecologia das lagoas costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ)*, 1ªed., capítulo 6.3, Núcleo de Pesquisas Ecológicas de Macaé (NUPEM) – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, p. 401-429.
- Esteves, F.A.; Caliman, A.; Santangelo, J.M.; Guariento, R.D.; Farjalla, V.F.; Bozelli, R.L. 2008. Neotropical coastal lagoons: An appraisal of their biodiversity, functioning, threats and conservation management. *Brazilian Journal of Biology*, 68: 967-981.
- Esteves, F.A. 2011. *Fundamentos da Limnologia*. Rio de Janeiro, Brasil. 3 ed. Editora Interciência.
- Esteves, F.A. 1998a. *Ecologia das lagoas costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do município de Macaé (RJ)*. NUPEM/UFRJ, 464p.
- Esteves, F.A. 1998b. *Fundamentos de Limnologia*. Interciência. 2ª Ed. Rio de Janeiro, 601p.
- FAO/WHO, 2004. Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA 1956–2003), (First Through Sixty First Meetings). ILSI Press International Life Sciences Institute
- FAO/WHO, 1989. Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead and cadmium, WHO Technical Report, Series No. 505.
- Fernandes, V.O.; Esteves, F.A. 2003. The use of indices for evaluating the periphytic community in two kinds of substrate in Imboassica lagoon, Rio de Janeiro, Brasil. *Brazilian Journal of Biology*, 63: 233-243.
- Fitter, A.H, Hay, R.K.M. 1983. *Environmental physiology of plants*. New York, NY: Academic Press: 405.
- Fowler, S.W. 1982. *Biological transfer and transport process*. Boca Raton - Florida: CRC Press, vol. 2, 246 p.
- Frota, L.O.R.; Caramaschi, E.P. Aberturas artificiais da barra da lagoa Imboassica e seus efeitos sobre a fauna de peixes. *Ecologia das lagoas costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do município de Macaé (RJ)*. NUPEM/UFRJ, Rio de Janeiro, 1998. 464p.

- Galindo L.; Hardisson A.; Montelongo, F.G.1986. Correlation between lead, cadmium, copper, zinc and iron concentrations in frozen tuna fish. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 36: 595-599.
- Gaur, V.K.; Gupta, S.K.; Pandey, S.D.; Gopal, K.; Misra, V., 2005. Distribution of heavy metals in sediment and water of River Gomti. *Environmental Monitoring and Assessment*, 102: 419–433.
- Golterman, H.L.; Clymo, R.S.; Ohnstad, M.A.M., 1978. *Methods for Physical and Chemical Analysis of Fresh Waters*. International Biological Programme Handbook No. 8. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 213 pp.
- Gönenç, I.E.; Wolflin, J.P., 2004. *Coastal lagoons: ecosystem processes and modeling for sustainable use and development*. New York: CRC Press.
- Goyer, RA. 1997. Toxic and essential metal interactions *Annual Reviewer of Nutrition*, 17:37–50.
- Henriques-de-Oliveira, C.; Baptista, D. F.; Nessimian, J. L. 2007. Sewage input effects on the macroinvertebrate community associated to *Typha domingensis* Pers in a coastal lagoon in southeastern Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 67(1): 73-80.
- Hogan, D.J. 2007. *Dinâmica populacional e mudança ambiental: Cenários para o desenvolvimento brasileiro*. 1ed. Campinas: Núcleo de Estudos de População – Nepo/UNICAMP, p.13-29.
- Hou, D.; He, J.; Lü, C.; Ren, L.; Fan, Q.; Wang, J.; Xie, Z. 2013. Distribution characteristics and potencial ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 93, 135-144.
- Jackson, L.J. 1998. Paradigms of metal accumulation in rooted aquatic vascular plants. *The Science of the Total Environment* 219, 223-231.
- Jenne, E.A. 1975. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides, in *Trace Inorganics in Water*. *Advances in Chemistry, Series Number 73*, American Chemical Society, Washington, DC: 337-387.

- Jeppesen, E.; Jensen, J.P.; Sondergaard, M.; Lauridsen, T.; Landkildehus, F., 2000. Trophic structure, species richness and biodiversity in Danish lakes: changes along a phosphorus gradient. *Freshwater Biology*, 45: 201 -218.
- Kehring, H.A.; Costa, M.; Malm, O. 2006. Estudo da contaminação por metais pesados em peixes e mexilhão da baía de Guanabara - Rio de Janeiro. *Tropical Oceanography* 35: 32-50.
- Kehring, H.A.; Costa, M.; Moreira, I.; Malm, O. 2002. Total and methylmercury in a Brazilian estuary, Rio de Janeiro. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 1018-1023.
- Kjerfve, B. 1994. Coastal lagoons Processes. Elsevier Oceanography Series 60.
- Kjerfve, B.; Schettini, C. A. F.; Knoppers, B.; Lessa, G.; Ferreira, H. O. 1996. Hydrology and Salt Balance in a Large, Hypersaline Coastal Lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42,701–725.
- Kovacs, M.; Nyary, I.; Toth, L. 1984. The microelement content of some submerged and floating aquatic plants. *Acta Botanica Hungarica*, 30:173-185.
- Lacerda, L.D.; Gonçalves, G.O. 2001. Mercury distribution and speciation in waters of the coastal lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil. *Marine Chemistry* 76, 47–58.
- Lacerda, L.D.; Lima Jr, L.G. 2008. Distribuição espacial e acumulação de metais em sedimentos da lagoa do Banana, Caucaia, Ceará. *Geochimica Brasiliensis*, 22(1): 034 – 044.
- Lacerda, L.D.; Fernandez, M.A.; Tanizaki, K.F.; Calazans, C.F. 1992. Bioavailability of heavy metals in sediments of two coastal lagoons in Rio de Janeiro, Brazil. *Hydrobiologia* 228, 65–70.
- Lacerda, L.D.; Molisani, M.M.; Sena, D.; Maia, L.P. (2008) Estimating the importance of natural and anthropogenic sources on N and P emission to estuaries along the Ceará State Coast NE Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 141:149–164
- Lima Junior, R.G.S.; Araújo, F.G.; Maia, M.F.; Pinto, A.S.S.B. 2002. Evaluation of Heavy Metals in Fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research Section A*89:171-179.

- Lopes-Ferreira, C.; Pasin, E.B. 1998. Distribution of total nitrogen and phosphorus concentrations at the sewer outfall at Imboassica Lagoon, RJ, Brazil. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie* . 26: 1491–1493.
- Loureiro, D.D.; Araújo, C.L.; Lacerda, L.D. 2008. Efeitos da dragagem na distribuição espacial de mercúrio no sedimento superficial da lagoa Rodrigo de Freitas. III Congresso Brasileiro de Oceanografia – CBO’2008 I Congresso Ibero-Americano de Oceanografia – I CIAO. Fortaleza (CE).
- Loureiro, D.D.; Fernandes, M.; Herms, F.; Araujo, C.; Lacerda, L.D. 2012. Distribuição dos metais pesados nos sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas. *Oecologia Australis*, 16: 353-364
- Suzuki, M.S.; Ovalle, A. R. C.; Pereira, E. A. 1998. Effects of sand bar openings on some limnological variables in a hypertrophic tropical coastal lagoon of Brazil. *Hydrobiologia*, 368: 111–122
- Malferrari, D.; Brigatti, M.F.; Laurora, A.; Pini, S. 2009. Heavy metals in sediments from canals for water supplying and drainage: mobilization and control strategies. *Journal of Hazardous Material*, 161, 723–729.
- Malik, N.; Biswas, A.K.; Qureshi, T.A.; Borana, K; Virha, R. 2010. Bioaccumulation of heavy metals infish tissues of a freshwater lake of Bhopal. *Environmental Monitoring and Assessment* 160, 267–276.
- Mance, G. 1987. *Pollution threat of heavy metals in aquatic environments*. Elsevier, London.
- Mansour, S.A.; Sidky, M.M. 2002. *Ecotoxicological Studies*. 3. Heavy metals contaminating water and fish from Fayoum Governorate, Egypt. *Food Chemistry* 78, 15–22.
- Marotta, H.; Bento, L.; Esteves, F.A.; Prast-Enrich, A. 2009. Whole Ecosystem Evidence of Eutrophication Enhancement by Wetland Dredging in a Shallow Tropical Lake. *Estuaries and Coasts* 32:654–660.
- Mason, C.F. 1991. *Biology of freshwater pollution*. 2nd ed. Essex: Longman Scientific and Technical.
- Meche, A.; Martins, M.C.; Lofrano, B.E.S.N.; Hardaway, C.J.; Merchant, M.; Verdade, L. 2010. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma-optical emission

- spectrometry in fish from the Piracicaba river in Southern Brazil. *Microchemical Journal*, 94:171-174.
- Medeiros, R.J.; Santos, L.M.G.; Freire, A.S.; Santelli, R.E.; Braga, A.C.B.; Krauss, T.M.; Jacob, S.C. 2012. Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil. *Food Control* 23, 535-541.
- Meyers, P. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114. P. 289-302.
- Mishra, V. K.; Tripathi, B. D. 2008. Concurrent removal and accumulation of heavy metals by the three aquatic macrophytes. *Bioresource Technology* 99, 7091–7097.
- Molisani, M.M.; Rocha, R.; Machado, W.; Barreto, R.C. ; Lacerda, L.D. 2006. Mercury contents in aquatic macrophytes from two reservoirs in the Paraíba do Sul: Guandú river system, SE Brazil. *Brazilian Journal of Biology*., 66: 101-107.
- Molisani, M.M.; Esteves, F.A.; Lacerda, L.D.; Rezende, C.E. 2013. Emissões antrópicas de Nitrogênio, Fósforo e metais par a bacia do rio Macaé (Macaé, RJ, Brazil) sob influência das atividades de exploração de petróleo e gás na bacia de Campos. *Quimica Nova*, 36: 27-33.
- Molisani, M.M.; Marins, R.V.; Machado, W.; Paraquetti, H.H.M.; Bidone, E.D.; Lacerda, L.D. 2004. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Regional Environmental Changes* 4:17–27.
- Morgan, J.J.; Stumm, W. 1991. Chemical processes in the environment relevance of chemical speciation. In: Merian, E. (ed) *Metals and their compounds in the environment – Occurrence, analysis and biological relevance*. VCH Ed.
- Nouri, J.; Mahvi, A.H.; Jahed, G.R.; Babaei, A.A. 2008. Regional distribution pattern of ground-water heavy metals resulting from agricultural activities. *Environmental Geology* 55: 1337–1343.
- Nriagu, J.O. 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279: 409-411.
- Nriagu, J.O.; Pacyna, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134–139.
- Nurnberg, A.W. 1984) The Voltmmetric approach in the trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Analytica Chimica Acta*,164:1-21.

- Nusch, E.A. & Palme, G. 1975. Biologische methoden fur die praxis der gewisseruntersuchung 1. Bestimmung des Chlorophyll a und Phaeopigmentgehaltes in Oberflachenwasser. GWF. 116(12):562-565.
- Paez-Osuna, F.; Izaguirre-Fierro, G.; Godoy-Meza, R.I.; Gonzalez-Farias, F.; Osuna-Lopez, J.I. 1988. Metales pesados en cuatro especies de organismos filtradores de la region costera de Mazatlhn: Tecnicas de extraction y niveles de concentration. Contum. Amb. 4, 31-9.
- Paul, A.C.; Parameswaran, M.; Pillai, K.C. 1994. Trace metals and lanthanides in a tropical river environment. Water, Air, and Soil Pollution 74: 141-153.
- Pessanha, C.M.D. 2012 Modelagem computacional aplicada a gestão sanitário-ambiental da lagoa Imboassica-RJ. Dissertação de Mestrado. Instituto Federal Fluminense – Macaé.
- Petruccio, M.M.; Esteves, F.A. 2000. Uptake rates of nitrogen and phosphorus in the water by *Eichornia crassipes* and *Salvinia auriculata*. Revista Brasileira de Biologia, 60: 229-236.
- Pfeiffer, W.C.; Lacerda, L.D.; Fizman, M.; Lima, N.R. 1985. Metais pesados no pescado da Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro, RJ. Ciência e Cultura, 37:297-302.
- Phleger, F.B. 1969. Some general features of coastal lagoons. In: A. Ayala-Castaneres (Editor), Lagunas Costeras. Univ. Nac. Autonomus de México, México, pp.5-26.
- Pourang, N. 1995. Heavy metal bioaccumulation in different tissues of two fish species with regards to their feeding habits and trophic levels. Environmental Monitoring and Assessment, 35:207-219.
- Salomons, W.; Forstner, U.; *Metals in the Hydrocycle*. 1st ed., Springer: Heidelberg, 1984.
- Sanches Filho, P. J.; Fonseca, V. K.; Holbig, L. 2013. Avaliação de metais em pescado da região do Pontal da Barra, Laguna dos Patos, Pelotas-RS. Ecotoxicology and Environmental Contamination, 8: 105-111.
- Sankar, T.V.; Zynudheen, A.A.; Anandan, R.; Viswanathan Nair, P.G. 2006. Distribution of organochlorine pesticides and heavy metal residues in fish and shellfish from Calicut region, Kerala, India. Chemosphere 65, 583–590.
- Schierup, H.H.; Larsen, V.J. 1981. Macrophyte cycling of zinc, copper, lead and cadmium in the littoral zone of a polluted and a non-polluted lake, I. Availability, uptake and

- translocation of heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.). *Trin. Aquatic Botany*, 11: 197–210.
- Sorensen, E. M. 1991. *Metal poisoning in fish*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Squadrone, S.; Prearo, M.; Brizio, P.; Gavinelli, S.; Pellegrino, M.; Scanzio, T.; Guarise, S.; Benedetto, A.; Abete, M. C. 2012. Heavy metals distribution in muscle, liver, kidney and gill of European catfish (*Silurus glanis*) from Italian Rivers. *Chemosphere*, 90: 358–365.
- Stern, R.W.; Elser, J.J., 2002. *Ecological Stoichiometry*. Princeton University Press, 431p.
- Suguió, K.; Martin, L.; Bittencourt, A.C.S.P.; Dominguez, J.M.L.; Flexor, J.M.; Azevedo, A.E.G. 1985. Flutuações do nível relativo do mar durante o Quaternário superior ao longo do litoral brasileiro e suas implicações na sedimentação costeira. *Revista Brasileira de Geociências*, 15(4):273–286.
- Terra, B.F.; Araújo, F.G.; Calza, C.F., Lopez, R.T.; Teixeira, T.P. 2008. Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River. *Water Air Soil Pollution* 187:275–284.
- Valitutto, R.S.; Sella, S.M.; Silva-Filho, E.V.; Pereira, R.G.; Miekeley, N. 2006. Accumulation of metals in macrophytes from water reservoirs of a power supply plant, Rio de Janeiro State, Brazil. *Water Air Soil Pollution* 178:89–102.
- Varol, M.; Şen, B. 2012. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena* 92, 1–10.

Anexos

Tabela 11. Concentração de metais no material particulado em suspensão ($\mu\text{g/g}$), concentração de material particulado em suspensão (mg/L), média, desvio padrão e faixa de variação das médias das concentrações (mínimo e máximo); sendo S: superfície e, F: fundo.

Amostras	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Conc. mg/L
out/13										
1aS	43271	19	78	73	52468	977	16	187	nd	17
1bS	54295	13	81	85	61972	1140	17	230	nd	17
1aF	14507	2,56	55	36	58990	277	16	166	nd	173
1bF	10928	2,23	44	54	47349	218	38	176	nd	209
2aS	55900	6,74	74	63	36449	2232	18	750	nd	39
2bS	56371	8,35	79	70	36723	2300	13	387	nd	35
2aF	56526	5,29	63	57	36527	2019	13	209	nd	43
2bF	60268	7,01	71	77	38927	2120	27	207	nd	41
3aS	60059	5,42	68	63	37856	2489	18	209	nd	37
3bS	58857	7,83	74	68	37843	2455	25	212	nd	35
3aF	70000	9,32	77	83	43529	2217	28	224	nd	40
3bF	67539	5,80	67	60	41590	2132	23	190	nd	50

jul/14										
1a	41494	10	79	113	26682	1372	30	384	nd	56
1b	64642	16	166	151	41122	2034	36	508	nd	35
2a	63210	17	124	176	37537	1450	41	428	nd	64
2b	57242	12	97	123	33915	1282	21	360	nd	82
3a	47500	14	102	129	27639	1350	26	406	nd	74
3b	51681	14	103	174	30207	1461	26	347	nd	70
fev/15										
1a	13988	ND	42	11	11212	986	30	308	18	142
1b	10129	0,47	10	2,04	7780	807	36	92	11	148
2a	8501	ND	6,13	ND	6501	592	41	56	3,49	180
2b	13341	ND	8,81	ND	10621	1104	21	55	19	98
3a	12367	ND	7,38	1,30	8114	503	26	32	8,27	289
3b	23192	1,09	16	1,10	15288	940	26	24	14	154
média	42325	9	66	76	32785	1436	25	256	12	89
(desvio padrão)	(22025)	(5)	(39)	(52)	(15900)	(707)	(8)	(169)	(6)	(71)
Mín. – máx.	8501 - 70000	ND - 19	6 - 166	1 - 176	6501 - 61972	218 - 2489	13 - 41	24 - 750	ND - 19	17 - 289

Tabela 12. Comprimento (cm) e peso (g) das amostras das duas espécies de peixes estudadas (*Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis*) na coleta de Fevereiro/14.

Coleta	Espécie	Peso(g)	Comp.(cm)
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	281.95	28
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	1075.38	41
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	356.68	31
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	448.28	33
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	277.77	28.5
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	441	32
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	384.22	31.5
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	294.1	28.5
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	447.29	33
fev/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	278.35	26.5
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	130.62	18
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	131.53	19
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	127.54	19
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	156.71	20
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	150.1	20.5
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	118.41	18
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	124.75	19
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	112.82	17.5
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	121.99	19
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	98.6	17.5
fev/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	116.89	18

Tabela 13. Comprimento (cm) e peso (g) das amostras das duas espécies de peixes estudadas (*Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis*) na coleta de Julho/14.

Coleta	Espécie	peso(g)	Comp.(cm)
jul/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	617.86	36
jul/14	<i>Hoplias malabaricus</i>	552.42	35
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	66.36	15
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	76.68	16
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	70.11	16
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	108.6	17
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	194.22	23
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	187.5	22.5
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	150.67	20
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	90.22	17
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	156.19	20
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	85.52	18
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	87.58	15
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	93.58	17.5
jul/14	<i>Geophagus brasiliensis</i>	149.77	19.5

Tabela 14. Comprimento (cm) e peso (g) das amostras das duas espécies de peixes estudadas (*Hoplias malabaricus* e *Geophagus brasiliensis*) na coleta de Fevereiro/15.

Coleta	Espécie	Peso(g)	Comp.(cm)
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	257.97	26.5
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	228.74	25.3
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	373.71	29
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	250.08	25.5
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	217.68	25
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	414.6	31.3
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	365.78	29.3
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	481.08	33
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	541.89	33.5
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	819.3	37.3
fev/15	<i>Hoplias malabaricus</i>	665.22	36
fev/15	<i>Geophagus brasiliensis</i>	58.71	15
fev/15	<i>Geophagus brasiliensis</i>	96.72	16.5
fev/15	<i>Geophagus brasiliensis</i>	164.49	20
fev/15	<i>Geophagus brasiliensis</i>	200.34	21.5
fev/15	<i>Geophagus brasiliensis</i>	199.28	20.5
fev/15	<i>Geophagus brasiliensis</i>	182.22	20.3