



**Universidade de Brasília - Instituto de Geociências (UNB/IG)**  
**Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas**

**ESTUDO GEOQUÍMICO E DE CONTAMINANTES EMERGENTES NA BACIA DO  
LAGO PARANOÁ**

**NORMARA YANE MAR DA COSTA**

**Dissertação de Mestrado nº 68**

**Brasília**  
**2014**



**Universidade de Brasília - Instituto de Geociências (UNB/IG)**  
**Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas**

**ESTUDO GEOQUÍMICO E DE CONTAMINANTES EMERGENTES NA BACIA DO  
LAGO PARANOÁ**

**NORMARA YANE MAR DA COSTA**

**Dissertação de Mestrado nº 68**

**Orientador:**

Prof. Dr. Geraldo Resende Boaventura - IG

**Banca Examinadora:**

Dra. Claudia Valéria de Lima - UFG

Dra. Adriana Maria Coimbra Horbe - IG/UNB

**Brasília**  
**2014**

A Deus pela oportunidade de viver em sua alegria, pela luz em cada momento e por cada anjo que enviastes a mim. Aos meus pais Norberto e Izabel, em especial ao meu pai que me ensinou que ninguém pode dizer que não posso fazer algo, se quero tenho que lutar por isso!

## **Agradecimentos**

A Deus pelas grandes coisas que já aconteceram e que ainda estão por vir na minha vida.

Aos meus pais que apesar das dificuldades de criar cinco filhos, não pouparam esforços para que tivéssemos a melhor educação possível e nos garantiram em todos os momentos o necessário.

A toda minha família, em especial, a minha irmã Raissa, as minhas Tias Nelma e Noeli, as minhas primas Tati e Flávia, pois quando precisei de apoio psicológico e financeiro estiveram sempre a postos para mim.

A todos os meus amigos de longa jornada, em especial, Israel (melhor amigo do mundo!), Auriana, Vanessinha e Lais que sempre me deram apoio e força. Ao Kelvin pelo apoio e força no meio do caminho. Ao Robson pelas traduções, por poder contar sempre e por ser meu ouvido nas horas difíceis.

Aos novos amigos de BSB. A Tânia e sua família pelo apoio e carinho. Aos amigos do PPGGA, LAGEQ e AQQUA: Lílian, Enoc, Mariana, Rachel, Eudes, Sandro, Ricardo, Jéssica, Nancy, Tati, Carlinha, Joyce, Gabi e Rosy pelo companheirismo nos dias de laboratório e por tornarem o dia-a-dia mais ameno. Ao amigo Daniel pelas altas aventuras de campo e laboratório, pela agregação de ideias e por trazer duas pessoas maravilhosas a minha vida, Verónica e D. Júlia.

Aos técnicos do LAGEQ Fernando e, em especial, ao Myller que desde o início sempre esteve a postos para tirar qualquer dúvida e prestar qualquer ajuda, mostrando que tem pessoas que realmente fazem a diferença.

Ao Renato pela ajuda nas coletas.

Ao Giuliano, bolsista deste projeto.

Ao Professor Dr. Daniel Santos Mulholland, pelas orientações, discussões e ensinamentos dados a mim com toda a dedicação possível.

Ao Professor Dr. Geraldo Resende Boaventura pela oportunidade e pela dedicação que teve ao orientar este trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Ao Instituto Evandro Chagas, em especial na pessoa de Kelson Faial, pela determinação de metais no sedimento.

A CAESB pelo apoio e dados concedidos.

*Não deixe o barulho da opinião dos outros abafar sua voz interior. E mais importante, tenha a coragem de seguir seu coração e sua intuição. Eles de alguma forma já sabem o que você realmente quer se tornar. Todo o resto é secundário!*

***Steve Jobs***

## Resumo

Neste trabalho foi realizado o estudo geoquímico e de contaminantes emergentes na bacia do lago Paranoá. Teve como objetivo avaliar a qualidade, identificando quais as principais fontes dos elementos e substâncias, distinguindo o natural do antrópico. A bacia do lago Paranoá está localizada na região central do Distrito Federal entre as latitudes 15° 35' e 15° 59' a sul e longitudes 47° 47' e 48° 05', tendo como afluentes principais os ribeirões do Riacho Fundo, Gama e Cabeça de Veado ao sul e os ribeirões do Bananal e Torto ao norte e outros pequenos tributários. A determinação das amostras de água utilizou técnicas de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), espectrometria de Absorção Atômica (AAS), cromatografia iônica (IC) com condutividade suprimida, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LCMS-IT-TOF) e métodos volumétricos. A interpretação dos resultados utilizou análises estatísticas multivariadas como a análise de componentes principais e agrupamento hierárquico, além do índice de estado trófico. O estudo pode determinar a principal origem dos compostos na água, sendo que  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são oriundos da lixiviação da construção civil e a entrada de efluentes domésticos é indicada por meio de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ . Identificou-se que processos litológicos controlam cor e turbidez e que a entrada de matéria orgânica reflete na distribuição da comunidade zooplactônica e fitoplanctônica ao lago, no qual encontra-se mesotrófico. Todos os compostos emergentes estudados estão dentro das faixas mundiais e de um limiar de toxicidade, exceto o bisfenol A que está acima da NPEC do Canadá, onde as principais fontes são os esgotos domésticos e os efluentes das ETE's. Indica-se que a cafeína, bezafibrato e nonilfenol podem estar associados a matéria orgânica. Baseado em estudos anteriores observa-se aumento gradativo das alterações da qualidade das águas da bacia do Lago Paranoá desencadeada por atividades antrópicas ao longo das principais drenagens.

## Abstract

An emerging contaminants and geochemical study on the Lake Paranoá basin was made in this article. The aims of this study were: to evaluate the water quality; to identify and to distinguish the main natural and anthropogenic sources of the elements and substances; to assess the actual lake's trophic state. The Lake Paranoá basin is located in the central part of the Federal District between the latitudes 15 ° 35 'and 15 ° 59' south and longitude 47 ° 47 'and 48 ° 05'. It is supplied for five main tributaries: Riacho Fundo, Gama and Cabeça de Veado streams on the south and Bananal and Torto streams on the north, beyond other small tributaries. The determination of water samples used the following techniques: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP / OES), Atomic absorption spectroscopy (AAS), Ion chromatography (IC) with suppressed conductivity, liquid chromatography–mass spectrometry (LCMS-IT-TOF) and volumetric methods. The interpretation of the data used multivariate statistical analyzes such as principal component analysis and hierarchical clustering, beyond the trophic state index. The study determined the principal sources of the compounds in water, indicating that  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  are associated to civil construction leaching and  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  are related to the entry of domestic effluent. It was identified that the color and turbidity are controlled by the lithological processes and that organic substances inputs reflected the distribution of the phytoplanktonic and zooplanktonic community in the lake, which is actually assessed as mesotrophic. All emerging compounds studied are within the global tracks and a threshold of toxicity, except the bisphenol A which is above the Canada NPEC, where the main sources are domestic sewage and effluents from WWTP. It indicates that the caffeine, bezafibrate and nonylphenol may be associated with organic substances. Considering previous studies and the results obtained in this work, it is possible to observe a gradual increase of the water quality of the lake Paranoá basin triggered by anthropogenic activities along of its major drainages.

## Lista de Figuras

Figura 1. Mapa geológico da bacia do lago Paranoá .....	25
Figura 2. Mapa pedológico da bacia do lago Paranoá .....	28
Figura 3. Mapa hidrogeológico da bacia do lago Paranoá.....	30
Figura 4. Bacia hidrográfica do lago Paranoá .....	33
Figura 5. Aporte de substâncias em corpos hídricos.....	37
Figura 6. Distribuição dos pontos na bacia do lago Paranoá.....	45
Figura 7. Localização dos pontos de coleta de sedimento.....	46
Figura 8. Variabilidade de íons na bacia do Lago Paranoá e variabilidade do pH e C.E. por sub-bacia. ....	54
Figura 9. Aumento da C.E. na bacia do Torto.....	56
Figura 10. Agrupamento dos pesos das variáveis obtidas pela ACP (a) e agrupamento dos scores das amostras obtidos pela ACP .....	58
Figura 11. A diferença nas concentrações dos cátions e ânions ao longo do ribeirão Riacho Fundo .....	59
Figura 12. Mínimos, médias e máximos de C.E. no lago Paranoá. ....	61
Figura 13. Índice de estado trófico (IET-Total) para cada ponto estudado no lago e a média entre todos (IET $\mu$ ). ....	64
Figura 14. Agrupamento das variáveis obtidas pela ACP (a,b) e agrupamento dos pesos das amostras obtidos pela ACP (c,d). ....	66
Figura 15. Agrupamento hierárquico das variáveis determinadas no sedimento.....	69

Figura 16. 1- Metabolismo normal; 2- Mimetismo; 3- Bloqueio hormonal.....	77
Figura 17. Dispersão solo-água .....	79
Figura 18. Rotas de exposição (Costa, 2009) .....	83
Figura 19. Localização dos pontos de coleta .....	84
Figura 20. Variabilidade do bezafibrato, cafeína, dietilftalato, bisfenol A e nonilfenol ng. L-1 .....	89
Figura 21. Concentrações médias de nonilfenol .....	90
Figura 22. Média de bisfenol A.....	91
Figura 23. Faixa de concentração de bisfenol A no lago com NPEC's em ng/L .....	92
Figura 24. Médias em água superficiais de dietilftalato em águas superficiais .....	93
Figura 25. Concentrações de DEP em efluentes de ETE's municipais. ....	94
Figura 26. Médias de CAF em ng/L .....	95

## Lista de Tabela

Tabela 1. Resumo da classificação dos Domínios, Sistemas/Subsistemas aquíferos do Distrito Federal com respectivas vazões médias adaptado de Campos & Freitas-Silva, 1999.....	29
Tabela 2. Classificação do estado trófico de acordo com IET Total .....	52
Tabela 3. Classificação do $I_{geo}$ .....	53
Tabela 4. Médias e desvios padrões dos dados geoquímicos por sub-bacia do lago Paranoá .	55
Tabela 5. Número de amostras (n), médias ( $\mu$ ), desvios padrões ( $\sigma$ ), máximos e mínimos do monitoramento no Lago Paranoá. ....	62
Tabela 6. Média e desvio padrão dos sedimentos por bacia.....	68
Tabela 7. Classificação das amostras de acordo com o índice de geo-acumulação.....	70
Tabela 8. Substâncias consideradas interferentes endócrinos .....	78
Tabela 9. Concentrações do principal grupo de alquilfenóis em água superficial .....	80
Tabela 10. Coordenadas dos pontos de coleta em UTM .....	85
Tabela 11. Dados de contaminantes emergentes do lago Paranoá e suas Estações de Tratamento de Esgoto em ng/L .....	87

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO .....	16
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivo Geral .....	20
2.2. Objetivos Específicos.....	20
CAPÍTULO II- CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	21
1. ÁREA DE ESTUDO .....	22
2. GEOLOGIA.....	23
3. PEDOLOGIA .....	26
4. HIDROGEOLOGIA .....	29
5. UNIDADES HIDROGRÁFICAS .....	31
CAPÍTULO III- ESTUDO GEOQUÍMICO.....	34
1. INTRODUÇÃO .....	35
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
2.1. APORTE DE POLUENTES QUÍMICOS NA ÁGUA.....	36
2.2. PRINCÍPIOS GEOQUÍMICOS .....	37

2.3. FONTE DE METAIS.....	39
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1. AMOSTRAGEM.....	44
3.1.1. Água .....	44
3.1.2. Sedimento .....	46
3.2. METODOLOGIAS ANALÍTICAS .....	47
3.2.1. Análise da Água .....	47
3.2.2. Análise de sedimento .....	48
3.2.2.1. Decomposição das amostras.....	48
3.3. TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....	50
3.3.1. Análise de componentes principais .....	51
3.3.2. Agrupamento hierárquico .....	51
3.3.2. Índice de estado trófico .....	51
3.3.3. Índice de geoacumulação .....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
4.1. RESULTADOS DE ÁGUA .....	53
4.1.1. Dados Geoquímicos .....	53
4.1.2. Dados Limnológicos .....	61

4.2. RESULTADOS DE SEDIMENTO .....	66
5. CONCLUSÕES.....	72
CAPÍTULO IV - ESTUDO DE CONTAMINANTES.....	74
1. INTRODUÇÃO .....	75
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	76
2.1. INTERFERENTES ENDÓCRINOS .....	76
2.1.1. Alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados.....	78
2.1.2 Bisfenol a (BPA) .....	80
2.1.3. Ftalatos .....	81
2.2. PRODUTOS FARMACÊUTICOS E DE HIGIENE PESSOAL.....	82
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	83
3.1. AMOSTRAGEM.....	84
3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS .....	85
3.1.1. Filtração .....	85
3.1.2. Extração e Concentração de Amostras por Extração em Fase Sólida (EFS).....	85
3.1.2.1. Fração Ácida.....	85
3.1.2.2. Fração Básica .....	86
3.2. MÉTODO ANALÍTICO.....	86

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	87
5. CONCLUSÕES.....	96
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS .....	97
1. CONCLUSÕES GERAIS.....	98
CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	100
1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	101
ANEXOS .....	110
Anexo 1. Coordenadas UTM dos pontos de água. ....	110
Anexo 2. Coordenadas UTM dos pontos de sedimento.....	111
Anexo 3. Dados utilizados na análise de componentes principais do período seco nos tributários. ....	112
Anexo 4. Resultados dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água do período chuvoso .....	113
Anexo 5. Dados do monitoramento da CAESB .....	114
Anexo 6. Análises químicas dos sedimentos. ....	117

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO

### 1. INTRODUÇÃO GERAL

A água é um recurso natural imprescindível para o desenvolvimento de todas as formas de vida do planeta. Para a sociedade humana a água está diretamente associada à saúde e a qualidade de vida. Os seus múltiplos usos são indispensáveis para série de atividades, tais como o abastecimento público e industrial, irrigação agrícola, produção de energia elétrica e atividades de lazer e recreação. No entanto, o modelo de desenvolvimento adotado pelo homem para agricultura, pecuária, indústria e grandes centros urbanos não têm sido favorável a conservação do ambiente aquático, prejudicando os usos. A crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas tem como consequência a alteração das águas de rios, lagos e reservatórios.

A qualidade da água dos sistemas aquáticos é resultante de fenômenos naturais e da atuação do homem. De maneira geral, pode-se dizer que a qualidade do ambiente aquático é determinada em função das condições naturais e do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica, que representam as principais características físicas, químicas e biológicas da água. As substâncias poluentes podem atingir os ecossistemas aquáticos através de fontes difusas, como: escoamento superficial de áreas agrícolas e urbanas, água subterrânea contaminada, remobilização do sedimento, disposição de material dragado e precipitação atmosférica, ou fontes pontuais, como descargas de efluentes industriais e urbanos (Sperling, 1996).

Um dos mais conhecidos tipos de poluição da água está relacionado ao enriquecimento excessivo de nutrientes (Nitrogênio e Fósforo), processo denominado eutrofização. Este processo é o mais problemático a nível de ambientes aquáticos. Pode ocorrer naturalmente associado a processos naturais de evolução dos ecossistemas, sendo acelerado pela descarga de esgotos domésticos e efluentes industriais e pelo escoamento superficial de áreas urbanas e áreas agrícolas. Durante este processo há multiplicação de algas na lamina d'água, impedindo a penetração da luminosidade. Este fator implica na redução da taxa fotossintética nas camadas inferiores, ocasionando o déficit de oxigênio e aumento no teor de matéria orgânica no meio (Esteves, 2011).

O lago Paranoá foi criado com o intuito de melhorar o clima e fornecer energia elétrica à capital brasileira. No entanto, com o tempo adquiriu outras finalidades tais como práticas desportivas, turismo, corpo receptor de águas pluviais e efluentes, além de possível manancial (Fonseca, 2001). O crescimento populacional no DF aliado ao processo de desenvolvimento urbano tem exercido impactos sobre a água e o solo, acentuando processos erosivos, assoreamentos e poluição dos mananciais, afetando a qualidade e a quantidade da água destinada a abastecimento público (Pereira, 2006).

Desde a sua criação, o Lago Paranoá, apresentou problemas de eutrofização desencadeados pelo enchimento do reservatório com cobertura vegetal e atenuados pelo adensamento populacional da bacia, lançamento de esgoto bruto ou tratado, carreamento de nutrientes de áreas fertilizadas, além de detritos de diversas naturezas provenientes de áreas urbanas e rurais, por meio de escoamento superficial (Burnett et al., 2001). O lago Paranoá passou eutrofizado por um longo período (1970 a 1992), no qual medidas de reoligotrofização foram realizadas, como o controle de despejo de nutrientes, tratamento de esgoto a nível terciário e a manipulação do tempo de residência (de 900 para 200 dias) ao qual retirou elevada biomassa fitoplanctônica, rica em fósforo (Starling et al., 2003). Padovesi-Fonseca et al. (2009) sugeriram que o Lago Paranoá encontrava-se em processo de oligotrofização e que o *flushing* (manobras operacionais de controle do volume do reservatório e do tempo de residência foram adotadas) foi o fator determinante nas mudanças das condições de trofia.

Vários estudos realizados indicam influencia antrópica sobre a qualidade ambiental do lago, uma vez que a mudança no uso e ocupação do solo se dá na perda de áreas agrícolas e de vegetação (campo, cerrado e solo exposto) para áreas urbanas (Dias, 2011). Boaventura et al. (1998) verificaram homogeneidade geoquímica entre as bacias Sobradinho, Saia Velha, Paranoá, Tabocas, Pípiripau e Mestre D`armas. Para auxiliar na interpretação das concentrações dos elementos químicos presentes no sedimento estudou-se áreas de referência (Background) para bacia do lago, no qual apontou-se que o braço do Riacho Fundo é enriquecido pelos elementos Zn, Ni, Cr, Be, Cu, Ba, V, Sr, P, Ti, Na, K, Al e Ca, além dos altos teores de P na parte central (Moreira & Boaventura, 2003).

Hoje além dos parâmetros indicadores de qualidade comuns, deve-se dar um novo olhar as substâncias potencialmente poluidoras, tais como: metais, derivados fármacos (antibióticos, anestésicos, antilipêmicos e antiinflamatórios) e hormônios (naturais e sintéticos) que representam um grupo de contaminantes ambientais emergentes e com elevada persistência nos ambientes aquáticos, pois a presença desses compostos em corpos d'água está se tornando frequente devido o grande consumo de remédios e produtos químicos. A grande questão é que na rota do uso e disposição da água as estações de tratamento de água e esgoto, por vezes defasadas, não possuem unidades de remoção para substâncias potencialmente poluidoras, deixando em circulação tais compostos, sendo transportados para drenagens pelo lançamento do esgoto tratado ou não e pelo escoamento superficial, podendo chegar à água potável (Raimundo, 2007; Ghiselli e Jardim, 2007).

O Instituto de Geociências da Universidade de Brasília já desenvolveu uma série de estudos na bacia do lago Paranoá, visando entender o comportamento e as interações dos elementos químicos, tais como Boaventura et al. (1996), Carvalho Junior (1998), Moreira & Boaventura (2003), Maia et al. (2005), Maia et al. (2006), Echeverria (2007), Moura et al. (2010) e Carvalho 2013. Este trabalho teve como premissa somar aos estudos geoquímicos nas águas da bacia do lago, contribuindo com dados das bacias do Bananal e Torto, a fim de ter compilação geral. Teve o intuito, também, de abrir discussões sobre compostos orgânicos emergentes, devido alguns deles são persistentes e bioacumulativos, ocasionando o risco de exposição a população por meio do uso como manancial.

O lago Paranoá é a alternativa viável para os problemas de abastecimento de água no DF e por isso é importante o controle ambiental ampliado, identificando quais são as áreas de intensa e pouca alteração, assinatura geoquímica da região, fontes de substâncias e elementos e a ocorrência de compostos potencialmente tóxicos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi identificar quais as principais fontes dos elementos e substâncias, distinguindo o natural do antrópico, além de apontar riscos associados a contaminantes emergentes e o estado de trofia atual do lago Paranoá. O trabalho foi disposto em capítulos devido os compostos orgânicos não apresentaram correlações com os dados geoquímicos. Os capítulos foram estruturados da seguinte forma: I- Introdução geral; II- Caracterização da área de estudo; III- Estudo

Geoquímico; IV- Estudo de contaminantes emergentes; V- Conclusões e recomendações gerais e VI- Referências Bibliográficas.

## **2. OBJETIVOS**

### *2.1. Objetivo Geral*

Avaliar a qualidade da água, levantando aspectos geoquímicos e de contaminantes emergentes na bacia do lago Paranoá.

### *2.2. Objetivos Específicos*

- Identificar quais as principais fontes dos elementos e substâncias, distinguindo o natural do antrópico;
- Indicar a presença, as fontes e os riscos associados a contaminantes emergentes e
- Apontar qual o estado de trofia do lago Paranoá.

CAPÍTULO II- CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE  
ESTUDO

### 1. ÁREA DE ESTUDO

A bacia do lago Paranoá está localizada na região central do Distrito Federal entre as latitudes 15° 35' e 15° 59' a sul e longitudes 47° 47' e 48° 05' a oeste, em área aproximada de 1.034 Km<sup>2</sup>, correspondendo a 18% do território do DF. O Lago Paranoá foi formado pelas águas represadas do rio Paranoá e tem como afluentes principais os ribeirões do Riacho Fundo, Gama e Cabeça de Veado ao sul e os ribeirões do Bananal e Torto ao norte e outros pequenos tributários (CODEPLAN, 1994). A construção teve o intuito de melhorar o microclima e fornecer energia elétrica à capital brasileira. No entanto, com o tempo somaram-se outras finalidades tais como práticas desportivas, paisagismo, turismo, corpo receptor de águas pluviais e efluentes, além de possível manancial (Fonseca, 2001).

Desde a sua criação, o Lago Paranoá, apresentou problemas de eutrofização desencadeados pelo enchimento do reservatório com cobertura vegetal e atenuados pelo adensamento populacional da bacia, lançamento de esgoto bruto ou tratado, carreamento de nutrientes de áreas fertilizadas, além de detritos de diversas naturezas provenientes de áreas urbanas e rurais, por meio de escoamento superficial (Burnett et al., 2001). Dias (2013) estudou o aporte de N total e P total no lago e apontou que a disponibilidade de nutrientes e substratos na bacia do Riacho Fundo desenvolveu *wetland* e avançou em direção ao lago Paranoá. Estima-se que em 32 anos a área de superfície perdida do lago foi de 0, 5273 km<sup>2</sup>. No entanto, o papel da *wetland* se mostrou importante na ciclagem desses elementos, com assimilação em média de 33, 95% e 36, 66% para N e P, respectivamente.

Boaventura et al. (1998) verificaram homogeneidade geoquímica entre as bacias Sobradinho, Saia Velha, Paranoá, Tabocas, Pipiripau e Mestre D`armas. Para auxiliar na interpretação das concentrações dos elementos químicos presente no sedimento estudaram áreas de referência geoquímica (Background) na bacia do lago. No qual, apontaram que o braço do riacho fundo é enriquecido pelos elementos Zn, Ni, Cr, Be, Cu, Ba, V, Sr, P, Ti, Na, K, Al e Ca, além dos altos teores de P na parte central (Moreira & Boaventura, 2003). Carvalho Júnior et. al. (1998) caracterizaram as águas superficiais do córrego Taquara, situado na bacia do Gama, onde houve ausência dos elementos Cd, V, Cr, Ba, Co, Mn, Zr, Sr e Cu e baixa solubilidade dos metais Ni, Zn e Fe, Ti e Al.

Estudo geoquímico de metais indicou que as estações de tratamento de esgoto são fontes de contribuição de metais no lago com Igeo (Índice de geoacumulação)  $> 2$  para os elementos Cr, Zn, Ba, Hg e Cu, caracterizando amostras poluídas em comparação com as fontes naturais (Maia et al., 2006). O estudo dos metais Cu, Zn e Pb em água, sedimentos e peixes do Lago Paranoá apresentou baixa concentração metálica em água e nos sedimentos observou-se alterações, sendo que o maior valor foi de Zn (98,38mg/Kg), próximo da ETE-N, verificando o acúmulo de elementos-traço na parte central do lago. Nos peixes observou a presença de Pb (158,9-967,7mg/Kg) (Ornelas, 1991).

Além dos estudos geoquímicos e limnológicos foram realizados estudos de compostos orgânicos não usuais. Dianese et. al. (1976) e Caldas et. al. (1999) estudaram a contaminação no lago por pesticidas organoclorados presentes em água, sedimentos e peixes, no qual as concentrações variaram na faixa de 0,001-0,052 $\mu$ g/L na água, 0,14-2,0 $\mu$ g/Kg no sedimento e 0,20-17,6 $\mu$ g/Kg em peixes. Lima (2013) estudou bifenilas policloradas (PCB) no sedimento que variou de 1 a 24,85 ng/g. Ribeiro & Almeida (2012) estudaram hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) no qual variou de 0,35 a 3,40 mg/g no sedimento. Eles constaram que as médias mais altas estão na região próxima à barragem.

## 2. GEOLOGIA

O Distrito Federal está inserido na Faixa de Dobramento Brasília, no qual observam-se quatro grupos: Paranoá, Canastra, Araxá e Bambuí. A bacia do Lago Paranoá é constituída por rochas pertencentes ao Grupo Paranoá, que é composto por sequencia areno-argilo-carbonatada de idade Meso/Neoproterozóica com rochas atribuídas a quatro unidades litoestratigráficas descritas abaixo (Campos & Freitas-Silva, 1998).

A Unidade S é constituída de metassiltitos argilosos de aspecto maciço e cor cinza esverdeado. Para o topo são freqüentes intercalações rítmicas de bancos centimétricos de quartizitos finos a médios com níveis milimétricos de materiais silticos e argilosos. São comuns estruturas com marcas onduladas, laminações plano-paralelas, laminações cruzadas e lentes arenosas nos níveis pelíticos. No topo ocorrem raras lentes de calcário de dimensões variadas.

## CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

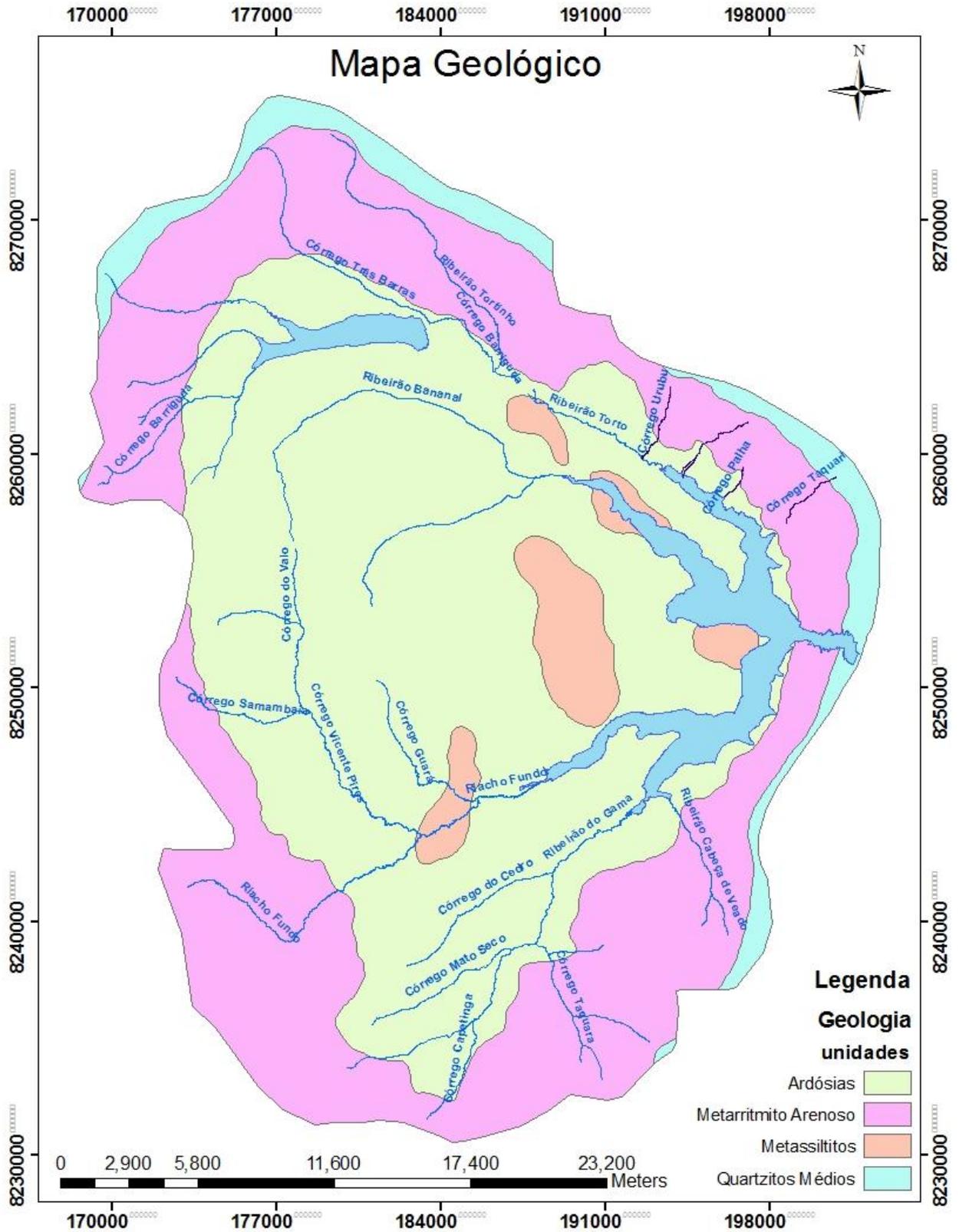
---

A Unidade A é caracterizada por ardósias roxas quando alteradas ou cinza-esverdeadas quando frescas com aspecto homogêneo. No limite com a unidade superior ocorrem intercalações siltico-argilosas milimétricas a centimétricas, com tonalidade vermelha a rosada onde inicia a passagem para a unidade de metarritmitos que a recobre. As ardósias se apresentam intensamente fraturadas e em função de seu caráter pelítico são os tipos petrográficos onde mais facilmente se desenvolvem as foliações metamórficas. Duas superfícies são bastante penetrativas, caracterizando clivagens ardosianas típicas. A única estrutura sedimentar observada é a laminação plano-paralela próximo ao topo da unidade.

A Unidade R3 corresponde a um metarritmito arenoso caracterizado por intercalações centimétricas a métricas de metassiltitos, metalamitos e quartzitos finos de coloração cinza, amarelada, rosada ou avermelhada, devido aos diferentes graus de intemperismo. O contato inferior é gradacional com ardósia, passando ao aumento progressivo de intercalações de metassiltitos e delgadas camadas de quartzitos.

A Unidade Q3 composta por quartzitos finos a médios, mostra-se com elevada resistência aos processos de desgaste, ocupando as áreas de chapadas mais elevadas do Distrito Federal. Os litotipos presentes são quartzitos de cor cinza escuro quando frescos, passando a branco ou cinza claro quando alterados, finos e silicificados com estratificações cruzadas tabulares e o tipo espinha de peixe, além de marcas onduladas assimétricas, o que imprime um aspecto maciço na maioria das ocorrências no DF.

# CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO



Fonte: (Campos & Freitas-Silva, 1998; SEMATEC, 1994)  
Figura 1. Mapa geológico da bacia do lago Paranoá

### 3. PEDOLOGIA

Os solos do DF, levantados pela EMBRAPA (1978), estão associados às superfícies de erosão de altitude médias de 1.200 m e 1.100 m, modeladas sobre quartzitos, metarritmitos e filitos (Maia, 2003). As principais classes de solos do Distrito Federal são Latossolos Vermelho-Escuro, Latossolos Vermelho-Amarelo e Cambissolo os quais ocupam 85% do DF. São solos tropicais, vermelhos, ricos em ferro e alumínio, ácidos e pobres em macro e micro nutrientes e representam cerca de 85% do território do DF (EMBRAPA, 1999). Abaixo, uma breve descrição destas classes:

**Latossolo Vermelho-Escuro:** ocorrem nos topos de chapada, divisores principais de bacias com topos planos, na depressão do Paranoá e na Bacia do Rio Preto. A vegetação associada é geralmente de cerrado e cerradão e o relevo plano suave, de grande continuidade. Ocupam 38,65% da região do DF.

**Latossolo Vermelho-Amarelo:** ocorre principalmente nas bordas de chapadas e em seus divisores, além de superfícies planas, abaixo do topo da chapada da Contagem, sempre adjacente às classes dos Latossolos vermelhos. A vegetação associada é geralmente de cerrado, campo limpo e campo sujo. Ocupa uma área equivalente a 15,83% do DF.

**Cambissolo:** preferencialmente nas vertentes das bacias dos Rios Maranhão, Descoberto e São Bartolomeu e nas encostas com declividades mais elevadas na depressão do Paranoá e na Bacia do Rio Preto. Possuem minerais primários facilmente intemperizáveis. A vegetação associada é a de campo limpo. Ocupam área equivalente a 31,02% do DF.

Na Bacia do Lago ainda se encontram, em menor expressão, as seguintes classes:

**Gleissolos (GX):** desenvolvidos sob grande influência do lençol freático, próximo ou mesmo na superfície, evidenciada pela acumulação de matéria orgânica, na parte superficial ou pela presença de cores acinzentada, indicando redução de ferro. São permanentes ou periodicamente saturados por água, o que resulta na deficiência ou ausência de oxigênio

## CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

---

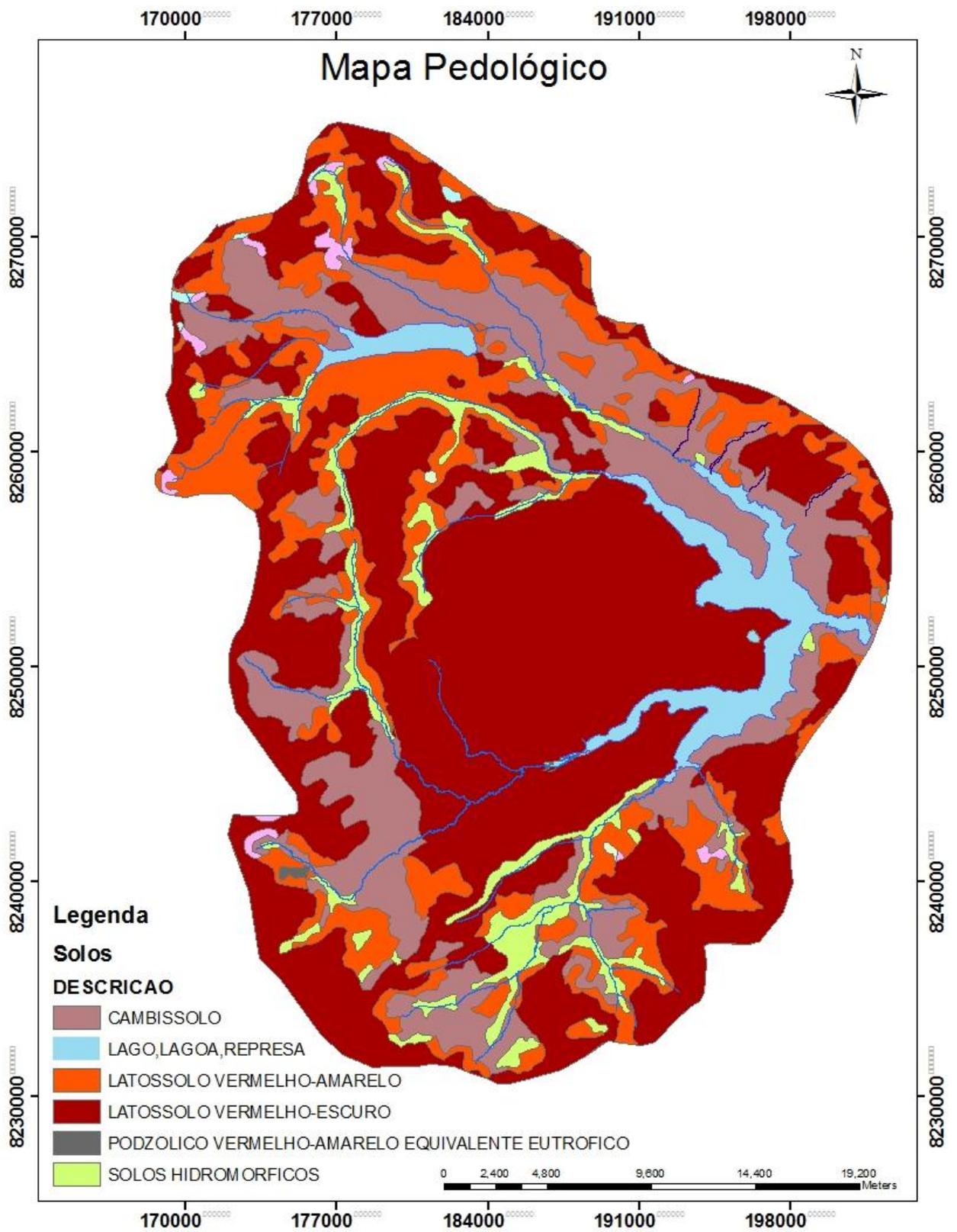
causado pelo encharcamento. Estes solos ocorrem em áreas planas e em 4,2% da região do Distrito Federal.

**Neossolos Quartzarênicos (RQ):** compreendem solos pouco desenvolvidos, em geral com espessura variável (desde centímetros até mais de 2 metros) e não apresentam qualquer tipo de horizonte B diagnóstico, porém, esta classe admite diversos tipos de horizontes superficiais, incluindo o horizonte O ou o H (hístico) pouco espesso. São geralmente ricos em minerais primários ou matéria orgânica e na região do DF ocorrem, preferencialmente, em condições de topografia acidentada.

**Plintossolos (FF):** solos que apresentam horizonte plíntico, dentro dos primeiros 40 centímetros do perfil. São formados sob condições de restrição à percolação de água e, comumente, são fortemente ácidos, com baixa saturação por bases. Ocorrem normalmente em terrenos de várzeas, áreas com relevo plano ou suavemente ondulado.

**Nitossolos (Vermelho - NV):** são profundos e bem desenvolvidos. Apresentam horizonte B nítrico e argila de baixa atividade. São, em geral, moderadamente ácidos a ácidos, com saturação por bases variável.

# CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO



Fonte: (Campos & Freitas-Silva, 1998; SEMATEC, 1994)

**Figura 2.** Mapa pedológico da bacia do lago Paranoá

## CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

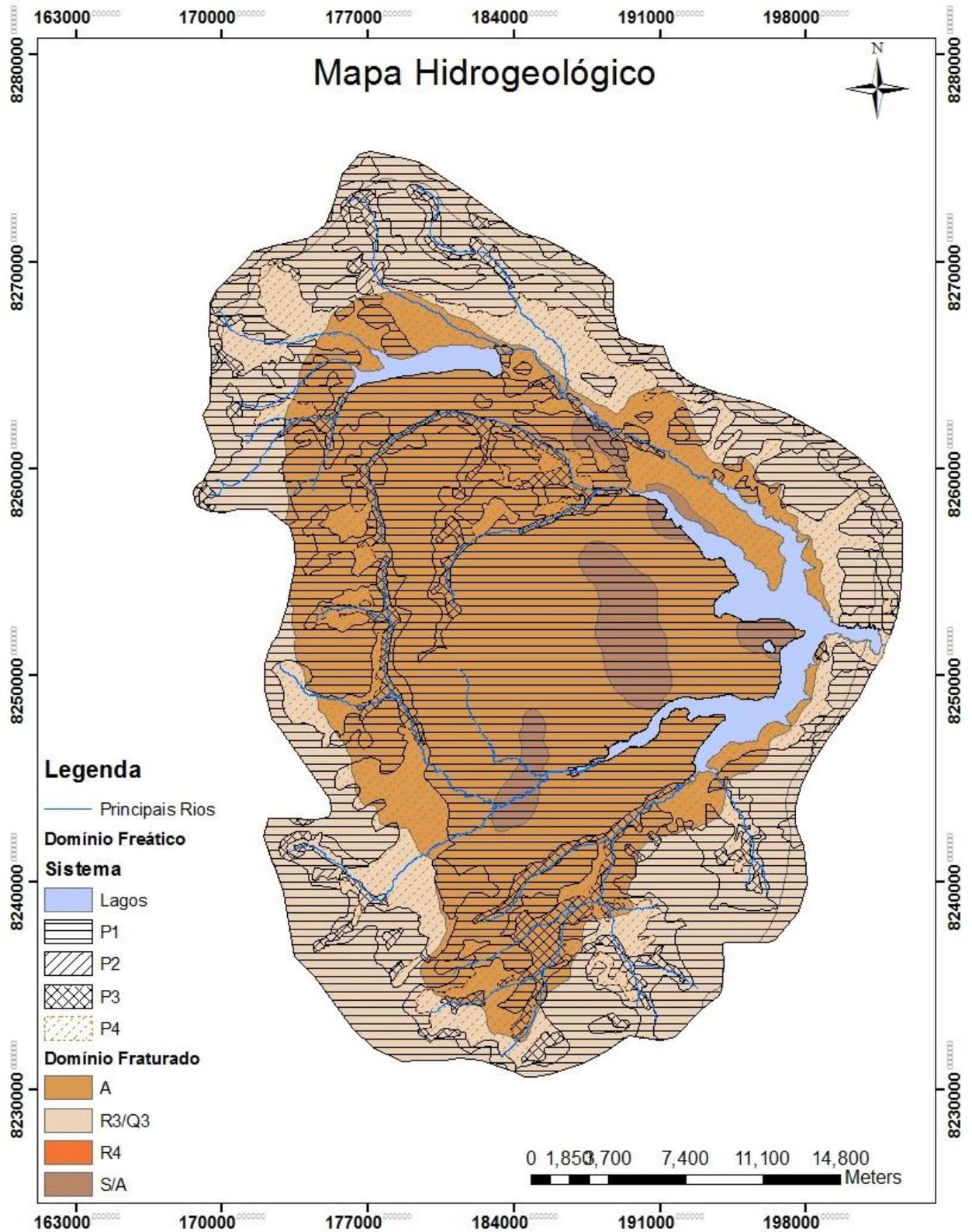
### 4. HIDROGEOLOGIA

O Distrito Federal está situado no limite entre as províncias hidrogeológicas do Escudo Central e do São Francisco. Em ambos os casos a região é amplamente dominada por aquíferos fraturados e físsuro-cársticos recobertos por solos e rochas alteradas com características físicas e espessuras variáveis (que em conjunto compõem sistemas aquíferos intergranulares). A geologia do DF é caracterizada por rochas metamórficas, recobertas por espessos solos, podem ser diferenciados três grandes grupos de aquíferos, que correspondem à classificação maior dos reservatórios subterrâneos de água: Domínio Aquífero Intergranular (ou Poroso), Domínio Aquífero Fraturado e Domínio Aquífero Físsuro-Cárstico. No caso do Distrito Federal, onde há grande variação de tipos litológicos dentro das várias unidades litoestratigráficas, a caracterização mais precisa dos vários sistemas aquíferos requer a subdivisão em subsistemas, evidenciando a real diversificação dos domínios, sistema e subsistemas aquíferos, como resume a tabela 1 (Campos & Freitas-Silva, 1999).

**Tabela 1.** Resumo da classificação dos Domínios, Sistemas/Subsistemas aquíferos do Distrito Federal com respectivas vazões médias adaptado de Campos & Freitas-Silva, 1999.

DOMÍNIO	SISTEMA	SUBSISTEMA	Vazão Média (m <sup>3</sup> /h)	Litologia/Solo Predominante
Freático	Sistema P1	-	< 0,8	Latossolos Arenosos e Neossolos Quartzarênicos.
	Sistema P2		< 0,5	Latossolo Argilosos.
	Sistema P3		< 0,5	Plintossolos e Argissolos.
	Sistema P4		< 0,3	Cambissolo e Neossolo Litólico
Fraturado	Paranoá	S/A	12,5	Metassiltitos.
		A	4,5	Ardósias.
		R3/Q3	12	Quartzitos e metarritmitos arenosos.
		R4	6,5	Metarritmitos argilosos.
	Canastra	F	7,5	Filitos micáceos.
	Bambuí	-	6	Siltitos e arcóseos.
	Araxá	-	3,5	Mica xistos.
Físsuro-Cárstico	Paranoá	PPC	9	Metassiltitos e lentes de mármore
	Canastra	F/Q/M	33	Calcifilitos, quartzitos e mármore.

# CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO



Fonte: (Campos & Freitas-Silva, 1998; SEMATEC, 1994)

Figura 3. Mapa hidrogeológico da bacia do lago Paranoá

### 5. UNIDADES HIDROGRÁFICAS

O Lago Paranoá pertence à bacia hidrográfica do Rio São Bartolomeu, que por sua vez pertence à região hidrográfica do Rio Paraná. As unidades hidrográficas que fazem parte da bacia do Lago Paranoá são: Santa Maria/Torto, Bananal, Riacho Fundo, Ribeirão do Gama e Lago Paranoá, figura 4. No Distrito Federal, as unidades hidrográficas são consideradas como as menores unidades de planejamento em termos de recursos hídricos (GDF, 2012).

A caracterização dos principais cursos d'água que contribuem para o lago Paranoá é fundamental para se obter uma visão geral dos principais fluxos de entrada de sedimentos no lago. A descarga líquida e sólida desses cursos d'água descreve de maneira indireta o comportamento das unidades hidrográficas que compõem a bacia do Lago.

- **Ribeirão do Torto**

A sub-bacia do Ribeirão do Torto possui uma área de drenagem de 249,76 Km<sup>2</sup> e seu curso principal mede cerca de 20 km. Seu regime hídrico não é considerado mais natural, pois foi alterado, em função da construção das barragens de Santa Maria e do Torto (Echeverria, 2003). O Ribeirão do Torto atravessa a zona rural constituída pelo Lago Oeste e a Granja do Torto, observando-se também áreas urbanas e deságua diretamente no lago com uma vazão média de 2,89 m<sup>3</sup>/s (Ferrante et al.2001).

- **Ribeirão do Gama**

A sub-bacia do Gama possui uma área de drenagem de 142,4 Km<sup>2</sup> e seu curso principal mede cerca de 14 Km. Nasce na Mata do Catetinho e deságua diretamente no Lago Paranoá, com uma vazão média anual de 1,85 m<sup>3</sup>/s (GDF, 2012). Apresenta áreas preservadas como os córregos: Roncador, Taquara e Capetinga; área de atividade agrícola como o córrego Mato Seco que corta a Região de Vargem Bonita e área residencial como as Mansões do Park Way, que é cortado pelo córrego Cedro (Fonseca,2001). Deságua diretamente no lago com uma vazão de 1,83m<sup>3</sup>/s.

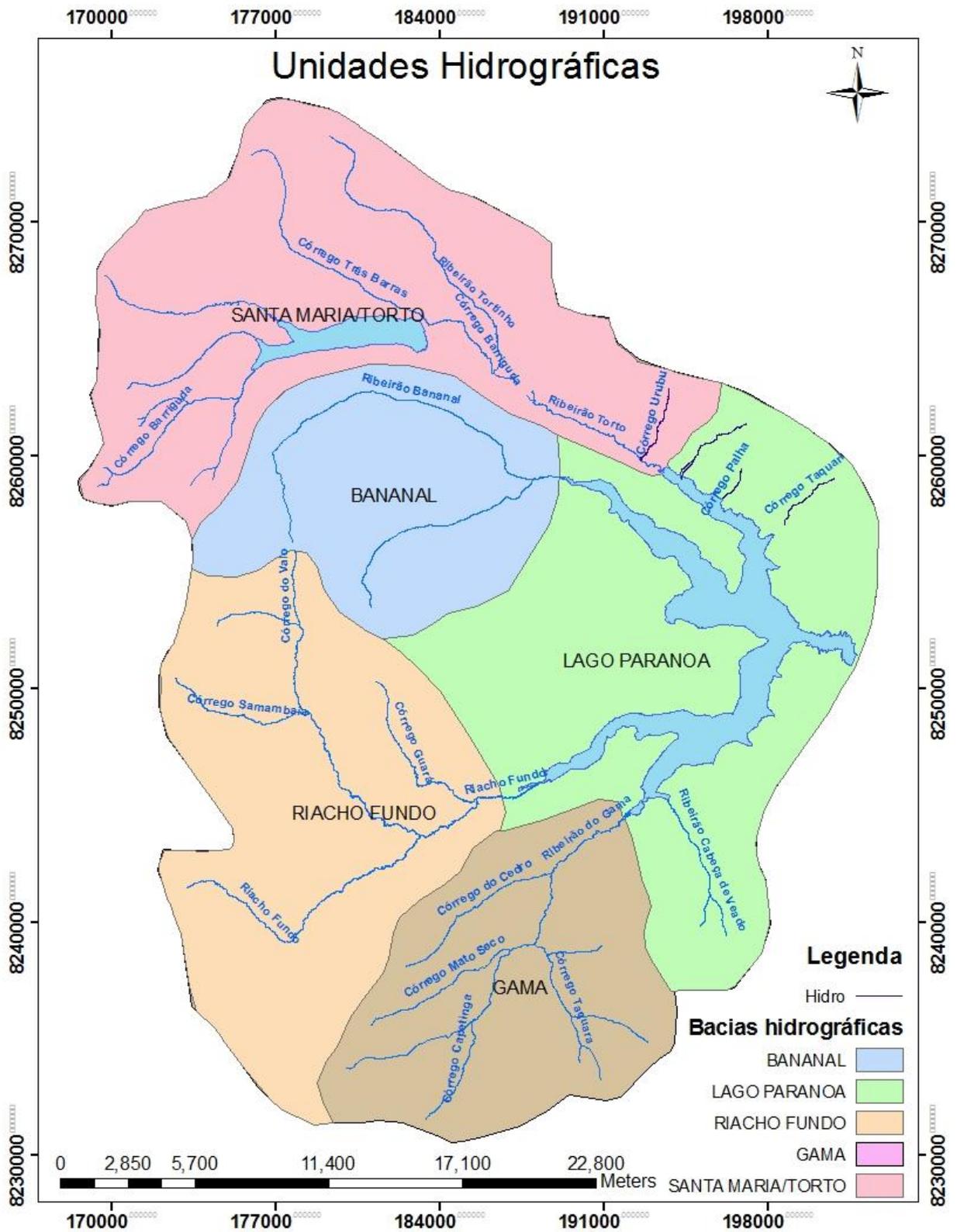
- **Ribeirão Riacho Fundo**

Esta sub-bacia possui uma área de 225,5 Km<sup>2</sup> e a extensão de seu curso principal é de 13 Km. Nessa sub-bacia, está concentrada a maior densidade e diversidade de ocupação, compreendendo as Regiões Administrativas do Riacho Fundo, Núcleo Bandeirante, Guará, Candangolândia, áreas residenciais como Mansões Park Way e Águas Claras, além do Setor de Indústria e o de abastecimento e áreas de atividade agrícola (GDF, 2012). O tributário percorre um grande trecho urbano no qual se observa: locais com descarte de esgoto e lixo, regiões com plantações agrícolas, assim como, ruas e avenidas movimentadas (Echeverria, 2007).

- **Ribeirão Bananal**

O curso principal do Ribeirão do Bananal ocupa uma área de 127,74 Km<sup>2</sup> e está praticamente situada dentro do Parque Nacional de Brasília, ocupando aproximadamente 1/3 da área do parque. Possui uma extensão de 19,1 km e deságua diretamente no lago Paranoá com uma vazão de 2,51 m<sup>3</sup>/s (Fonseca, 2001).

# CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO



Fonte: (Campos & Freitas-Silva, 1998; SEMATEC, 1994)

**Figura 4.** Bacia hidrográfica do lago Paranoá

**CAPÍTULO III- ESTUDO GEOQUÍMICO**

## 1. INTRODUÇÃO

A qualidade de águas superficiais é determinada por processos naturais (taxa de precipitação, processos intempéricos e erosão do solo) e atividades antrópicas (urbanização, lançamento de esgotos doméstico, lançamento de lixo urbano e rejeitos industriais e hospitalares) (Simeonov et al., 2003). As substâncias poluentes podem atingir os ecossistemas aquáticos através de fontes difusas como escoamento superficial de áreas agrícolas e urbanas, água subterrânea contaminada, remobilização do sedimento, disposição de material dragado e precipitação atmosférica, ou fontes pontuais, como descargas de efluentes industriais e urbanos (Sperling, 1996).

Nesse contexto, a água e o sedimento são importantes na avaliação de impacto ambiental devido sua constante interação nos processos de intemperismo (assinatura geoquímica da região) e de uso e ocupação do solo (Licht, 1998; Moura, 2008; Bengraine & Marhaba, 2003). Logo, os sedimentos representam a integração dos processos que ocorrem na bacia, no qual pode ser identificada a poluição atribuída a elementos traços e substâncias orgânicas tóxicas, uma vez que armazenam informações por maior tempo que a coluna d'água (Licht, 1998; Esteves, 2011).

Portanto, para ter uma análise geral avaliou-se água e sedimento a fim de identificar as fontes e processos que controlam os elementos e substâncias, e por conseguinte a qualidade ambiental do lago Paranoá, por meio de técnicas estatísticas multivariadas, tais como o agrupamento hierárquico e a análise de principal componente (APC), que têm sido bastante utilizadas na obtenção de informações mais significativas na avaliação da qualidade dos ambientes aquáticos, possibilitando a identificação de fontes de alteração (Yuretich & Cerling, 1983; Stetzenbach et al., 1999; Wang & Du, 2000; Farnham et al., 2002; Singh et al., 2004; Singh et al., 2005; Vialle et al., 2011).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

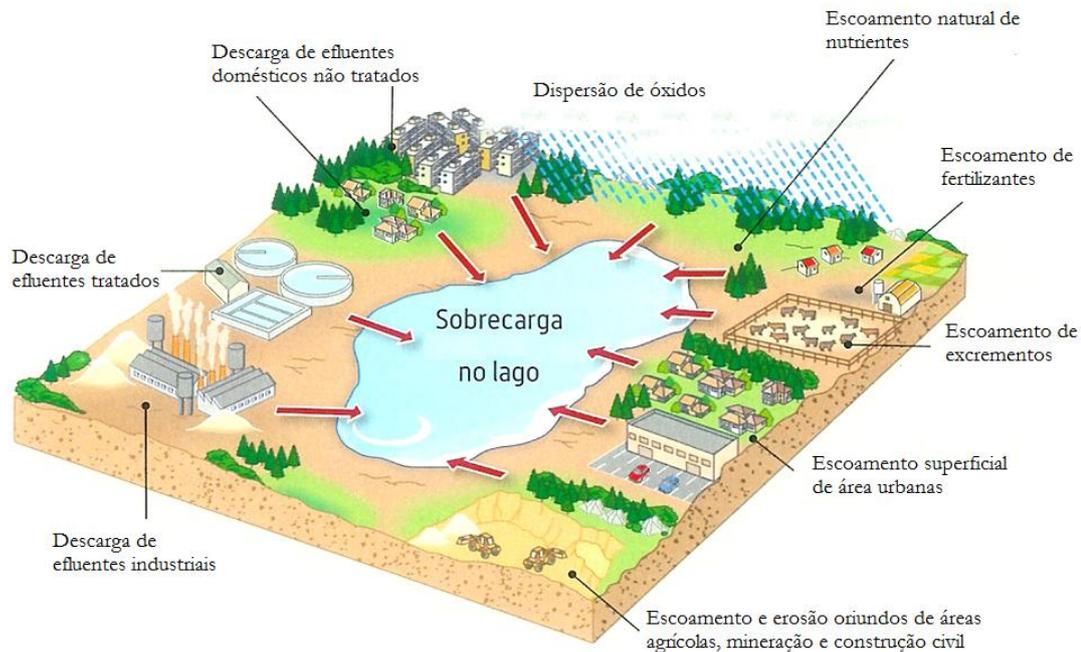
Para o entendimento dos resultados obtidos nesta pesquisa, é necessário considerar os principais processos que dão origem aos elementos químicos na água e no sedimento. Neste

item será abordado o aporte de poluentes, princípios geoquímicos e fontes naturais e antrópicas dos elementos em ambientes aquáticos.

### 2.1. APORTE DE POLUENTES QUÍMICOS NA ÁGUA

O desenvolvimento econômico levou a aumento no consumo de novos materiais e produtos químicos que são utilizados na agricultura, indústria, uso doméstico, têxtil, transporte e saúde, ocorrendo à liberação de substâncias e/ou elementos naturais ou de origem essencialmente antrópica em águas superficiais (Simeonov et al., 2003). As atividades antrópicas têm ocasionado à retirada da cobertura vegetal, tanto para agricultura quanto para o crescimento urbano, diminuindo a capacidade de infiltração dos solos e aumentando o escoamento superficial, conseqüentemente carreando poluentes orgânicos e metais (Echeverria, 2003).

De maneira geral, a contaminação dos ambientes aquáticos pode ocorrer de duas formas: fontes pontuais tais como rede de efluentes domésticos e industriais, derramamentos acidentais e atividades de mineração ou através de fontes difusas tais como cultivo agrícola, deposição atmosférica e enxurradas (Sperling, 1996), como mostra a figura 5. Os efluentes domésticos são composto por matéria orgânica, sólidos em suspensão e dissolvidos e agentes patogênicos, no entanto encontram-se certos metais provenientes do uso de produtos químicos e da corrosão de canos tais como Cu, Pb, Zn, Sn e As e substâncias orgânicas sintéticas (Aloupi et. al., 2000, Costa et al., 2013).



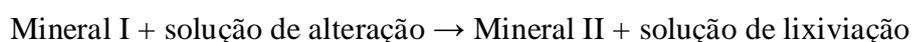
**Fonte:** <http://poluicao-e-tratamento-agua.blogspot.com.br/2012/05/poluicao-nos-lagos.html>

**Figura 5.** Aporte de substâncias em corpos hídricos

## 2.2. PRINCÍPIOS GEOQUÍMICOS

A dispersão geoquímica é o processo em que íons e partículas se movimentam em ambientes geoquímicos. Este processo ocorre em sistemas abertos e dinâmicos, onde o material geológico é submetido a mudanças químicas e físicas, fazendo que os íons contidos nas rochas e minerais sejam dispersos e liberados para outros meios (Licht, 1998). Essas mudanças físicas e químicas são chamadas de intemperismo. Os processos que causam desagregação das rochas sem que ocorram modificações químicas e mineralógicas no material original, constituem o intemperismo físico. A ação do intemperismo físico aumenta a reativa e decomposição das rochas por meio de reações químicas com a água, oxigênio livre e dióxido de carbono, onde o principal agente é água da chuva (Press et al., 2004).

As reações do ataque químico podem ser representadas pelo esquema abaixo, a qual está sujeita ao equilíbrio químico, onde componentes são liberados e/ou retidos.



Os principais tipos de reações químicas associadas ao intemperismo são a hidratação, hidrólise, oxidação e dissolução. A hidratação consiste na entrada de água na fase cristalina ou amorfa, formando um novo mineral (Teixeira et al., 2009). A hidrólise é a decomposição de um mineral na presença de uma solução aquosa levemente ácida, no qual o íon  $H^+$  entra na estrutura do mineral deslocando cátions alcalinos, principalmente K e Na, e alcalinos terrosos, principalmente Ca e Mg que são liberados em solução. A reação de hidrólise é intensificada na presença de ácidos naturais como o carbônico e húmico (Carvalho, 1995).

Alguns minerais estão sujeitos à dissolução, que consiste na solubilização completa. A dissolução intensa de rochas, que ocorre comumente em terrenos calcários e pode levar à formação de relevos cársticos, caracterizados pela presença de cavernas e dolinas (Teixeira et al., 2009). Em alguns minerais certos elementos podem estar em um ou mais estados de oxidação, como por exemplo, o Fe. A oxidação da pirita em meio aquoso tem como produto a liberação de íons  $H^+$ ,  $Fe^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$  (Licht, 1999; Press et al., 2004).

O comportamento dos metais na água e sedimento é determinado por características químicas e interações como o meio, principalmente relacionados aos valores de pH, Eh, matéria orgânica e argilo-minerais. Os elementos químicos ocorrem nas rochas e minerais como constituintes principais (concentrações elevadas), chamados elementos maiores e como elementos traços que apresentam baixas concentrações. A distribuição e disponibilidade dos elementos químicos na água dependem de associações químicas e físicas naturais, influenciados pelas condições ambientais de intemperismo e ações antrópicas (Pendias, 1986).

Os sedimentos fluviais são os principais transportadores de metais na bacia hidrográfica. Os metais Fe, Ni, Cr, Cu, Co, Mn, Zn tendem a se incorporarem nas frações argila/ silte dos sedimentos na forma precipitada ou co-precipitada nas camadas cristalinas ou amorfas (Gibbs, 1973; Förstner & Salomons, 1980). A retenção dos metais traços nos sedimentos está associada a capacidade de adsorção dos elementos com o material adsorvido, tais como substâncias húmicas, argilominerais e óxidos-hidróxidos. Este material normalmente encontra-se na fração coloidal do sedimento, no qual corresponde ao produto da ação do intemperismo e processos erosivos das rochas (Licht, 1998).

A mobilidade química de um íon ocorre nas formas de íons livres em solução, íons complexos e adsorvidos em sólidos finos (oxi-hidróxidos, argilominerais, matéria orgânica) ou em coloides. A ocorrência de íons livres em solução está ligada com o potencial iônico (P.I), ou seja, a razão carga/massa. Quanto maior esta razão maior dureza e maior a tendência do íon a se ligar a hidroxilas (OH<sup>-</sup>) da água formando hidróxidos insolúveis. Nesse contexto, íons com P.I entre 3 e 7 em pH neutro precipitam e os menores que 2 são altamente solúveis em água (Carvalho, 1995).

Os cátions, de maneira geral, são elementos com baixo potencial iônico, por exemplo Ca e Mg. Alguns íons, com potenciais iônicos elevados, ligam-se ao oxigênio para formar íons complexos solúveis como PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Elementos com potencial iônico intermediário como Al, Ti e Sn são poucos solúveis e móveis devido sua forte tendência à adsorção em superfícies. Quanto menor o grão, maior a superfície de contato e maior a concentração dos elementos. Quando os metais são ligados a matéria orgânica formam organometálicos; quando ligados a argilominerais formam complexos argilo-poluentes sendo transportados e depositados na bacia (Loring & Rantala, 1992; Kralik, 1999).

Outro processo geoquímico importante é a erosão, que constitui na remoção e transporte de substâncias fragmentadas causadas pela ação de processos físicos e químicos. A erosão depende de fatores como o potencial de erosividade da chuva, condições de infiltração, escoamento superficial, declividade, desagregabilidade e erodibilidade do solo (Teixeira et al., 2009). A erosividade é a capacidade dos agentes erosivos (chuva, gelo, vento, rios ou mares) destacarem e transportarem o solo, promovendo a erosão de determinado terreno geológico. A erodibilidade é a facilidade com que as partículas destacadas são transportadas e sua capacidade de resistir aos processos erosivos (Press et al., 2004). As atividades antrópicas tem acelerado o processo de erosão do solo, causando mudanças na paisagem local pelo estabelecimento de ravinas e voçorocas e em ecossistemas vizinhos pela recepção e deposição de solo (assoreamento) e nutrientes (eutrofização) oriundos da área degradada.

### 2.3. FONTE DE METAIS

A principal forma insolúvel do Hg ocorre como sulfeto o qual é encontrado no mineral cinabrio. O Hg<sup>0</sup> é oxidado a Hg<sup>2+</sup> na presença de matéria orgânica por intermédio das

bactérias anaeróbicas e o óxido de Mn coloidal adsorve o Hg inorgânico afetando a ciclagem desse elemento em lagos (Boening, 2000). É utilizado em garimpos aluvionares de ouro, sendo liberado de forma descontrolada em corpos hídricos e a fusão de minério de Pb, Cu e Zn emite Hg para a atmosfera. Nos sedimentos de rios e lagos, especialmente sob condições anaeróbicas, ocorre a formação de dimetilmercúrio, quando bactérias e microorganismos anaeróbios convertem  $\text{Hg}^{2+}$  em  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , tornando-se lipofílico e bioacumulativo, podendo ser absorvido pelo plâncton, peixes e moluscos. Os compostos orgânicos são os mais tóxicos, o vapor de Hg permanece por um período longo na atmosfera (Maia, 2006).

O cálcio forma diversos minerais como aluminossilicatos, fosfatos, carbonatos, sulfatos, boratos e fluoretos. Ocorre na crosta continental terrestre com concentração média de 3,5%. É encontrado em calcários e mármore podendo estar presente também em argilitos, siltitos e arenitos, em quantidades variadas. Assim como o magnésio, o cálcio apresenta maiores concentrações nas rochas do que em solos, por ser solubilizado durante o intemperismo (Wedepohl, 1978; Press et al., 2004).

O Al é um dos principais constituintes da crosta terrestre. Ocorre principalmente como  $\text{Al}^{3+}$ . Pelo intemperismo os minerais variam de  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  para  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  formando a estrutura de argilominerais. A solubilidade dos hidróxidos é baixa e possuem elevada capacidade de adsorção e de floculação de suas cargas negativas. Devido a propriedade de floculação, o sulfato de alumínio é utilizado no tratamento de esgotos (Martins et al., 2004).

A maior parte do cádmio é produzida como subproduto da fusão do zinco, pois são encontrados quase sempre juntos na natureza (Baird, 2002). O cádmio é utilizado na fabricação de ligas de brasagem, baterias Ni-Cd, sistema de proteção contra incêndios, fio de transmissão de energia, base de pigmentos usados em esmaltes cerâmicos, fungicidas, fotografias, litografias, retificadores de selênio, eletrodos para lâmpadas de vapor de cádmio e células fotoelétricas (Metcalf & Eddy, 2003). Os corpos d'água recebem Cd por vulcanismo em alto mar, deposição atmosférica, liberação de águas residuais, por impurezas de zinco nos tubos, soldas e alguns acessórios de metal galvanizados e por explorações em minas ou fundições não ferrosas. O teor de cádmio médio da água do mar é cerca de 0,1  $\mu\text{g/L}$

(microgramas por litro) ou menos, em rios o cádmio encontra-se dissolvido em concentrações entre 1 e 13,5 ng/L (nanograma por litro). (IPCS, 1992; WHO, 2003).

No meio ambiente o As puro é raramente encontrado e não amplamente distribuído na crosta terrestre. É encontrado em minerais como Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), Realgar ( $\text{AsS}$ ), Oupigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), Loellinguita ( $\text{FeAs}_2$ ) e Esmaltita ( $\text{CoAs}_2$ ) (Teixeira *et al.*, 2000). O arsênio inorgânico de origem geológica é encontrado nas águas subterrâneas. Os principais compostos orgânicos são os ácidos metilarsênio ( $\text{H}_2\text{AsO}_3\text{CH}_3$ ) e dimetilarsênio [ $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ ] (IPCS, 2001). Segundo o World Bank Group (1998) a maior parte das emissões antropogênicas provém de fontes estacionárias, liberando trióxido de arsênio ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), da fundição de cobre (cerca de 50%), combustão do carvão, especialmente o carvão marrom de baixa qualidade (20%), e outras indústrias de metais não-ferrosos (cerca de 10%). Alguns sais de arsênio são usados como herbicidas na preservação da madeira, na fabricação de vidro, nas misturas de metais e na fabricação de tintas. Alguns compostos arsênicos fazem parte de preparações homeopáticas.

O chumbo é naturalmente disponível em todos os ambientes em pequenas concentrações (World Bank Group, 1998). Health Canada (2008) aponta que o chumbo é usado nas baterias de armazenamento, aditivo da gasolina, cabos, munições, encanações, revestimentos de tanques de guerra, soldas e ligas metálicas e amortecimento de vibrações em construção pesada. Este elemento encontra-se na forma orgânica e inorgânica, no qual a primeira está presente na gasolina, e a segunda forma está presente em tintas, canos, munições, cerâmicas e jóias, entre outros (Montenegro *et al.*, 2008). A introdução de chumbo na água acontece mediante a deposição atmosférica (úmida e seca), ao intemperismo e erosão das rochas e do solo, mineração, fundição e processamento de minérios e da utilização de tubulações que o contenham como composto (Goyer & Clarkson, 2001).

O níquel é utilizado como camada-base da galvanoplastia do cromo, na produção de ligas e outras funções metalúrgicas. Também é utilizado como catalisador reações de hidrogenação como, por exemplo, na fabricação de margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas (Tonani, 2008). Em ambientes aquáticos o níquel dissolvido pode formar componentes complexos que se ligam a matéria orgânica (IPCS, 1991). Este elemento é emitido para o ambiente de forma antrópica ou natural e é circulado em todos os sistemas

ambientais por meio de processos químicos e físicos, além de ser biologicamente transportados pelos organismos vivos (Goyer & Clarkson, 2001). Os níveis nas águas naturais variam na faixa de 2 a 10  $\mu\text{g}$  / litro em água doce e 0,2 a 0,7  $\mu\text{g}$  / litro em ambientes marinhos. Altas concentrações de níquel podem ocorrer nas águas subterrâneas em áreas com rochas máficas ou ultramáficas (Durães *et al.*, 2007).

O sódio e potássio são solubilizados na forma iônica e disponibilizados por meio do intemperismo de alguns minerais silicatados como feldspatos, podendo ter outras origens geológicas (Teixeira *et al.*, 2000). São encontrados em efluentes domésticos, industriais e produtos agrícolas (Sigh, 2005).

O Bário não é encontrado livre na natureza, sendo o sulfato de bário e o carbonato de bário os principais minerais. É encontrado concentrações traços nas rochas ígneas e sedimentares. Na crosta terrestre, a concentração média de bário é entorno de 400 a 500 mg / kg. Os compostos de bário são utilizados em plásticos, borrachas, em esmaltes cerâmicos, na fabricação de vidro, de tijolos e fabricação de papel, de eletrônicos e na indústria têxtil. É utilizado como aditivo lubrificante em produtos farmacêuticos e cosmético (WHO, 2004). A principal fonte natural de bário é resultado da lixiviação e erosão de rochas sedimentares em águas subterrâneas. As concentrações de bário em água do mar é cerca de 6  $\mu\text{g}$  / L e em água doce varia de 7 a 15 000  $\mu\text{g}$  / L, uma média de 50  $\mu\text{g}$  / L têm sido relatadas (IPCS, 1990).

O Boro entra no ambiente através do intemperismo e lixiviação de rochas e atividade vulcânica. Ele também é liberado a partir de fontes antropogênicas tais como fabricação de vidro (fibra de vidro, vidro de borosilicato e esmaltes), sabões, detergente, em pesticidas, fertilizantes agrícolas e retardadores de chama. São utilizados em anti-sépticos suaves, cosméticos e produtos farmacêuticos, normalmente como tampões de pH (WHO, 2009). Na água superficial as concentrações variam de 0.001 a 360 mg/L e dependem da geologia das descargas de águas residuais (Andreoli, 2001).

O zinco é um dos elementos mais comum na crosta terrestre, pois aparece em quase todas as rochas ígneas. A maior parte dos recursos de Zn está sob a forma de esfalerita (ZnS) (Teixeira *et al.*, 2000). Nas águas superficiais as concentrações são abaixo de 10  $\mu\text{g}$ /L e em águas subterrâneas ocorrem entre 10 e 40  $\mu\text{g}$ /L (ATSDR, 2005). A água com elevada

concentração de zinco tem aparência leitosa e produz um sabor metálico ou adstringente quando aquecida (CETESB, 2001). O Zn é usado como revestimento para proteger ferro e aço, como misturas para fundições, em latão, chapas e lâminas de revestimento de baterias elétricas, coberturas e acessórios exteriores de construções e em alguns processos de impressão (Andreoli, 2001).

O ferro é segundo metal mais abundante na crosta terrestre, sendo encontrado na forma de óxidos como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NH}_2\text{O}$ ) e siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) (WHO,2003). O ferro é o mineral extraído com maior produção mundial na ordem de 500 milhões de toneladas. É comumente utilizado pelas indústrias, como material de construção e tubulações de água. Os óxidos de ferro são utilizados como pigmentos em tintas e plásticos. Vários sais de ferro são usados como coagulantes no tratamento de água e outros compostos são usados como corantes alimentares e para o tratamento da deficiência de ferro em humanos. Também é muito utilizado na fabricação de automóveis e eletrodomésticos (ATSDR, 2003). Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nas estações chuvosas devido ao carreamento de solos e a ocorrência de processos de erosão das margens. (IPCS, 1998).

O estanho é usado na produção de revestimentos na indústria alimentar e em comida enlatada. Em virtude de sua resistência a certos agentes corrosivos o metal puro é utilizado em forma de revestimento para utensílios de cozinha, na indústria farmacêuticas e na proteção de peças mecânicas. Utilizado na composição de ligas como elemento base ou aditivo devido à sua fusibilidade (soldas), resistência ao atrito (ligas antifricativas), a facilidade com que se deixa moldar (vasilhas, objetos de arte) e a ação endurecedora que exerce (bronzes) (WHO,2003).

O Mn e seus compostos tem vários usos. O Mn metálico (ferromanganês) é usado na produção de aço, o dióxido de manganês é utilizado na produção de baterias, palitos de fósforo, porcelanas e materiais a base de vidro. O sulfato de manganês é usado como fertilizante, na fabricação de cerâmicas e fungicidas. O permanganato de potássio é um oxidante utilizado como desinfetante, agente anti-algas, agente de limpeza de metais e conservante (ATSDR, 2000). A descarga de esgotos municipais, atividade de mineração e

siderúrgica, o consumo de combustíveis fósseis e a lixiviação agrícola são as principais fontes antropogênicas para o ambiente (Hernández, 2009).

O cobre é um dos poucos metais que ocorrem na natureza em estado puro. É utilizado principalmente na transmissão elétrica e na telefonia. Do total de Cu usado anualmente no mundo, 65% é empregado na indústria elétrica e eletrônica, cerca de 15% na construção civil e os restantes 20% em equipamentos de transportes, ar condicionado e refrigeração, peças de equipamentos de engenharia e hidráulicos( IPCS, 1998). Para a ATSDR (1990) a exposição ambiental ao Cu é inevitável, onde mais de 75 mil toneladas são liberadas para a atmosfera anualmente, sendo que um quarto decorre de fontes naturais e o restante de atividades antropogênicas, estas incluem a emissão pelas atividades de mineração e fundição. Além da queima de carvão como fonte de energia (Tonani, 2008).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. AMOSTRAGEM

##### 3.1.1. Água

As amostras de água foram coletadas em dois períodos, o de estiagem (Julho de 2013) e chuvoso (Janeiro de 2014), conforme a sazonalidade climática da região. Distribuíram-se dezessete pontos de coleta na região norte do Lago Paranoá, ao longo do ribeirão Bananal, ribeirão do Torto, córrego Urubu, córrego Jerivá, córrego Palha e córrego Taquari. Na escolha dos pontos foi levado em consideração o uso e ocupação do solo, e informações recolhidas em saída de campo. Foram coletados, também, três pontos representativos na bacia do gama a fim de fechar a compilação posterior dos dados da bacia do Lago Paranoá, como mostra a ilustração a seguir. Para armazenamento das amostras de água utilizou-se fracos de polietileno de 1 l, no qual foram ambientados em cada ponto e depois dispostos contra o fluxo dos córregos a fim de evitar contaminação.

A fim de ter análise global foram utilizados dados de Carvalho (2013) da bacia do Riacho Fundo e dados de monitoramento de 6 pontos do lago cedidos pela CAESB (Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal). Os pontos estão distribuídos ao longo da bacia do lago Paranoá conforme a figura 6, localizados no Anexo 1.

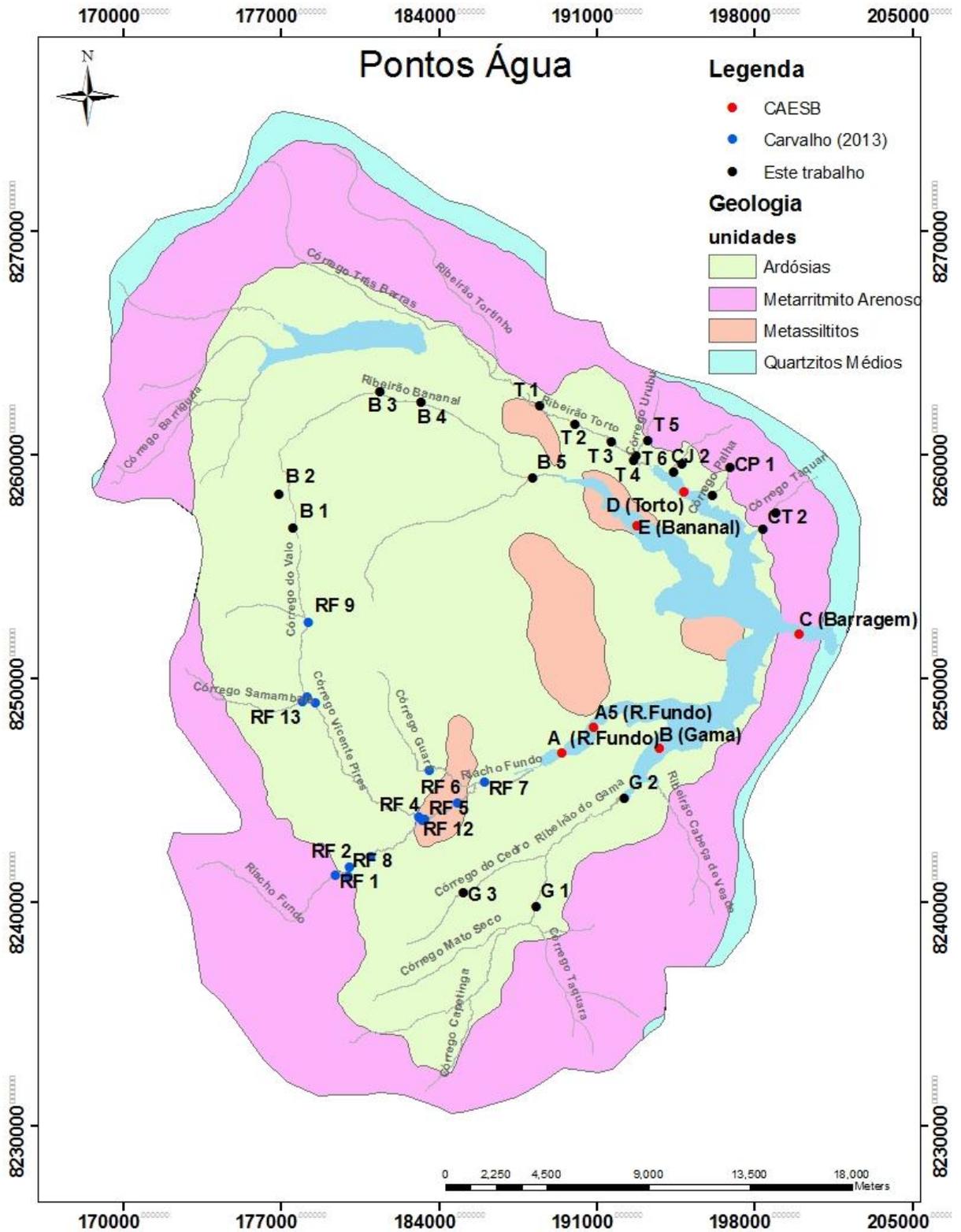


Figura 6. Distribuição dos pontos na bacia do lago Paranoá

3.1.2. Sedimento

Foram-se coletados em 2012, no período seco, vinte e oito amostras de sedimentos de fundo distribuídas ao longo do Lago e seus tributários, identificados na figura 7 e localizados no Anexo 2. Os sedimentos foram coletados com o auxílio de draga ekma e pá, armazenando-se em sacos de polietileno.

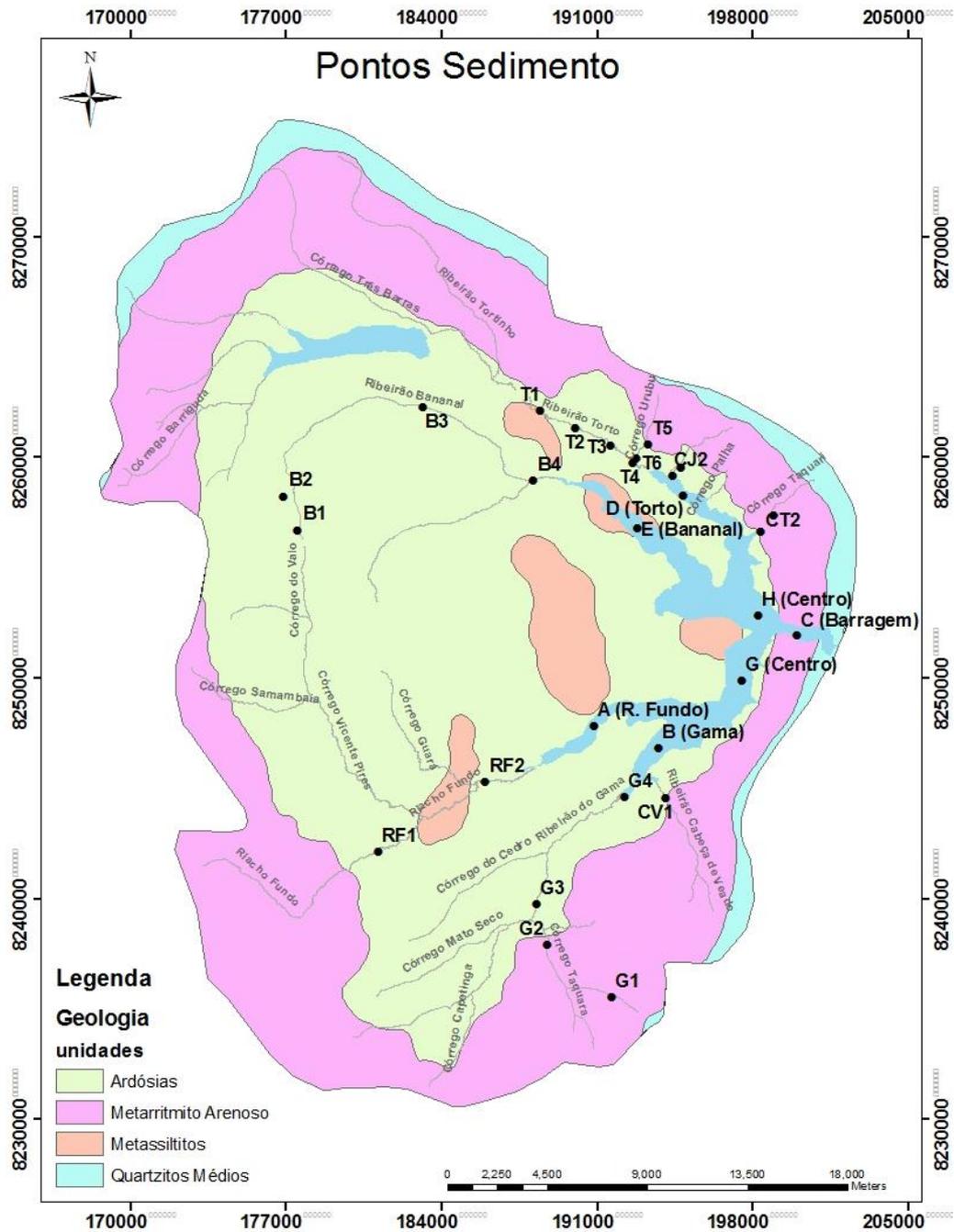


Figura 7. Localização dos pontos de coleta de sedimento

### 3.2. METODOLOGIAS ANALÍTICAS

Neste item serão descritas as técnicas usadas na determinação das amostras de água e sedimento. As análises laboratoriais foram realizadas no Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília – LaGeq e no Laboratório de Toxicologia do Instituto Evandro Chagas. Todas as metodologias utilizadas nas análises químicas foram baseadas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; edição da *American Public Health Association* (APHA), da *American Water Works Association* (AWWA), e da *Water Pollution Control Federation* (WPCF).

#### 3.2.1. Análise da Água

Filtrou-se alíquotas de 50 mL das amostras brutas, utilizando membranas de celulose Millipore 0,45 µm de porosidade para a determinação de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ . Para a determinação de pH, Condutividade elétrica (C.E.) e  $\text{HCO}_3^-$  usaram-se amostras brutas. A determinação do pH e C.E. foi realizada por multiparâmetro portátil Hach, série Sension 150. Para a determinação da alcalinidade utilizou-se o método titulométrico com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 N padronizado com NaOH 0,05 N, por titulador automático da marca Schott, modelo Titroline easy. Os parâmetros  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^-$  foram determinados por técnica de cromatografia iônica (IC) com condutividade suprimida, aparelho da marca Dionex, modelo ICS90. Para a determinação dos elementos Ca e Mg foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), aparelho da marca PERKIN ELMER, modelo SPECTROFLAME-FVMO3, utilizando nebulizador Meinhard. Os elementos Na e K foram determinados por espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA), da marca PERKIN ELMER, modelo AANALYST 200, como fonte de excitação foi utilizada chama de ar-acetileno.

O controle analítico dos resultados foi validado por amostras de padrão internacional de concentração conhecida da marca Canadá NWRI (National Water Research Institute) ION-915 e MIRAMICHI-02, lotes 0310 e 1109, respectivamente. Também foram usados como parâmetro a água destilada e os dados obtidos da água de abastecimento, cujo acompanhamento é feito pelo Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília desde 2008.

As técnicas utilizadas pela CAESB foram: cromatografia iônica para  $\text{Cl}^-$ ; condutivímetro para C.E.; observação visual para Cor aparente; método titulométrico com permanganato de potássio para DQO; Fe total por colorimetria com ortofenatrolina; P total por ácido ascórbico; Turbidez por método nefelométrico; Clorofila a por espectrofotômetro com extração por acetona e Densidade total de fitoplâncton e zooplâncton por sedimentação em câmara de utermohl.

### 3.2.2. Análise de sedimento

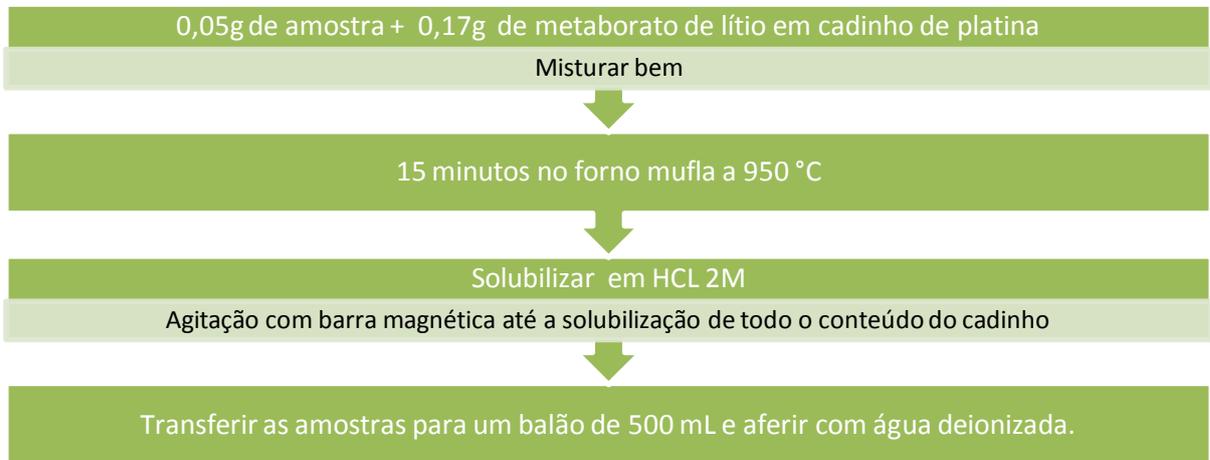
As amostras de sedimento foram secadas a temperatura ambiente. Após a secagem foram desagregadas e peneiradas em fração menor que 2 mm para a retirada de materiais grosseiros. Foi utilizada a fração argila menor que  $63\mu\text{m}$  (Silte/Argila) para a determinação dos elementos químicos, pois esta fração tem capacidade de reter metais devido à atividade de troca iônica.

#### 3.2.2.1. Decomposição das amostras

As amostras passaram por processos de abertura ácida para determinação de elementos traços e fusão para elementos maiores. Na abertura ácida foi utilizada a metodologia proposta por Bettinelli (2000), efetuada em sistema fechado, por radiação de microondas (MARSXpres, CEM Corp. Matthews, NC, USA), seguindo o esquema abaixo:



Para determinação dos elementos maiores foi utilizada a metodologia proposta por Boaventura (1991), seguindo a sequência abaixo:



A fim de fechar o balanço dos elementos maiores as amostras passaram pelo processo de perda ao fogo, onde pesou-se 1 g de amostra em cadinhos de porcelana e foram levadas ao forno à 1000 °C por 1 hora. Esfriou-se em dessecador, pesou-se novamente e realizou-se o cálculo abaixo.

$$\text{Peso inicial} - \text{Peso final} \times 100$$

Logo após a realização dos dois procedimentos, as amostras foram encaminhadas aos devidos aparelhos analíticos. Na determinação de Cr, Cu, Zn e Mn foi utilizado ICP/OES, modelo Vista- MPX CCD simultâneo, axial da VARIAN com auxílio de amostrador automático (SPS- 5) do laboratório de toxicologia do Instituto Evandro Chagas. O controle das condições operacionais realizou-se com o software ICPEXpert Vista. Para a determinação de Hg e As utilizou-se a técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma induzido e geração de hidretos (HG-ICP/OES), Modelo iCAP 6000, Visão axial (THERMO SCIENTIFIC, 2011), com condições operacionais controladas pelo software iTEVA. Para validação dos resultados utilizou-se a amostra de referência para metais no solo Montana Soil (SRM 2710a).

As análises dos elementos maiores Si, Al, Fe, Ca, Mg e Ti foram realizadas em ICP/OES, marca Perkin Elmer e modelo Spectroflame-Fvmo3 com nebulizador Meinhard no

laboratório de geoquímica da UnB. O plasma foi mantido pelo gás argônio, qualidade industrial, a um fluxo principal de de 1 L min<sup>-1</sup>, fluxo auxiliar de 0,6 L min<sup>-1</sup> e fluxo para resfriamento de 13 L min<sup>-1</sup>. Para aferição da metodologia de digestão e análise de elementos maiores foi utilizado padrão C (rocha basalto) de concentrações conhecidas.

### 3.3. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

A extração de informações de grandes quantidades de dados químicos envolve a análise de muitas variáveis. É comum que pequeno grupo destas variáveis contenha as informações mais relevantes, enquanto que a maioria adiciona pouco à interpretação dos resultados. A decisão sobre quais variáveis são importantes na maioria das vezes é baseado em critérios subjetivos como a intuição ou experiência química. A redução de variáveis através de critérios objetivos é realizada através de técnicas estatísticas (Neto e Moita, 1998).

Para ajudar na compreensão das origens das variáveis, foi aplicado análise de componentes principais (APC) nos resultados obtidos através das análises geoquímicas, no qual foi justaposto aos valores obtidos no período de estiagem. O método utilizado foi de Farnham et al. (2003), onde os pesos dos parâmetros (*factor loading*) e os escores das amostras (*sample factor score*) são calculados em uma matriz correlação de acordo com a rotação varimax, no qual os pesos são normalizados com Kaiser no software SPSS 18 (Singh et al., 2005; Wang & Du, 2000; Pinto-coelho, 1998; Han & Liu, 2013).

Na análise dos elementos traço há certa dificuldade quando muitos valores se encontram abaixo do limite de detecção (<LD). Assim, foram testados a substituição dos valores <LD por 0 e LD/2 sobre a matriz de dados. Para análise multivariada, os resultados mostraram que a substituição por LD/2 obteve melhor aproveitamento quando comparado com a substituição por 0. No entanto, só há desempenho para o método de substituição quando os valores <LD não excederem 25% dos dados (Farnham et al., 2002). Neste contexto, os valores <LD foram substituídos por LD/2 e os parâmetros que possuíam mais que 75% dos valores <LD foram deixados de fora da compilação dos dados por APC.

### 3.3.1. *Análise de componentes principais*

Análise de componentes principais (ACP) é um método estatístico multivariado utilizado na redução de dados e para interpretação de padrões dentro de grandes conjuntos (Wold, 1987). Os componentes principais são calculados com base nas correlações presentes nos dados originais, mas que não são correlacionadas (ortogonais) entre si (Stetzenbach et al., 1998). Normalmente, os dados podem ser reduzidos a duas ou três dimensões (componentes), que representam a maior parte da variância do conjunto de dados original. A componente 1 detém mais informação estatística que a 2, que por sua vez tem mais informação que a 3 e assim por diante (Farnham et al., 2003).

### 3.3.2. *Agrupamento hierárquico*

A classificação hierárquica agrupa os dados de acordo com o grau de proporcionalidade entre os objetos nos diferentes níveis, produzindo um dendograma onde amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A interpretação é que quanto menor a distância dos pontos, maior a semelhança entre as amostras. Dentre os métodos de classificação utilizou-se o Ward (1993), o qual parte de uma análise de variância para avaliar as distâncias entre os grupos. Esse método minimiza a soma dos quadrados de dois grupos hipotéticos quaisquer que poderão se formar em cada etapa. Desta forma, minimiza a perda de informação de cada etapa no processo de agrupamento (Landim, 1998).

### 3.3.2. *Índice de estado trófico*

O Índice do Estado Trófico avalia a qualidade da água quanto ao enriquecimento por nutrientes e seu efeito relacionado ao crescimento excessivo das algas e o aumento de macrófitas aquáticas, classificando em diferentes graus de trofia. Neste índice, os resultados de fósforo (IET(P)) é entendido como medida do potencial de eutrofização, já que este nutriente atua como o agente causador do processo de eutrofização. Os resultados de clorofila a (IET(CL)) é considerado como medida de resposta ao agente causador, indicando o nível de crescimento de algas. Desta forma o índice médio engloba a causa e o efeito do processo do processo de eutrofização (Lamparelli, 2004). O Índice do Estado Trófico apresentado será

composto pelo Índice do Estado Trófico para o fósforo – IET(PT) e o Índice do Estado Trófico para a clorofila a – IET(CL), sendo estabelecidos para reservatórios, segundo as equações:

$$IET(\text{Clorofila } a) = 10 \times \left( 6 - \left( \frac{0,92 - 0,34 \times (\log[\text{Clorofila } a])}{\log 2} \right) \right)$$

$$IET(PT) = 10 \times \left( 6 - \left( \frac{1,77 - 0,42 \times (\log[\text{Fósforo Total}])}{\log 2} \right) \right)$$

Observação: Todas as concentrações em  $\mu\text{g.L}^{-1}$

$$IET \text{ Total} = \frac{IET(PT) + IET(\text{Clorofila } a)}{2}$$

**Tabela 2.** Classificação do estado trófico de acordo com IET Total

<b>Classificação Trófica</b>	<b>IET Total</b>
Ultraoligotrófico	$IET \leq 47$
Oligotrófico	$47 < IET \leq 52$
Mesotrófico	$52 < IET \leq 59$
Eutrófico	$59 < IET \leq 63$
Supereutrófico	$63 < IET \leq 67$
Hipereutrófico	$IET > 67$

### 3.3.3. Índice de geoacumulação

Para avaliar a intensidade da contaminação do sedimento empregou-se o índice de geoacumulação, proposto por Müller (1979), o qual é calculado de acordo com fórmula abaixo. Este índice consiste em sete classes distintas que variam de 0 a 6 e estão relacionados com um grau crescente de contaminação. O valor mais alto corresponde a um enriquecimento de aproximadamente 100 vezes em relação ao nível de *background*. O  $I_{geo}$  foi determinado por meio da fração do sedimento  $<0,045\text{mm}$  e a concentração dos elementos no ponto de

referência determinado por Moreira e Boaventura (2006), de modo a considerar a contribuição litológica da área em estudo (Rodrigues, 1997).

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5.C_b}$$

Onde,

$C_n$  é a concentração do elemento na fração argila ( $< 2\mu\text{m}$ ) do sedimento a ser classificado  
 $C_b$  é a concentração média de *background* para argila na crosta terrestre (folhelho médio padrão).

1,5 é o fator de correção para possíveis variações do *background* causado por diferenças litológicas.

**Tabela 3.** Classificação do  $I_{geo}$

Classificação	Classes do $I_{geo}$	$I_{geo}$
Praticamente não poluído	0	$< 0$
Não poluído a moderadamente poluído	1	$> 0$ a 1
Moderadamente poluído	2	$> 1$ a 2
Moderadamente à fortemente poluído	3	$> 2$ a 3
Fortemente poluído	4	$> 3$ a 4
Fortemente à Extremamente poluído	5	$> 4$ a 5
Extremamente poluído	6	$> 5$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

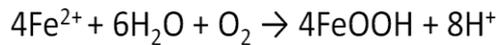
Neste item são abordados os resultados alcançados de acordo com cada matriz de amostra e as informações geradas por meio do tratamento estatístico aplicado.

### 4.1. RESULTADOS DE ÁGUA

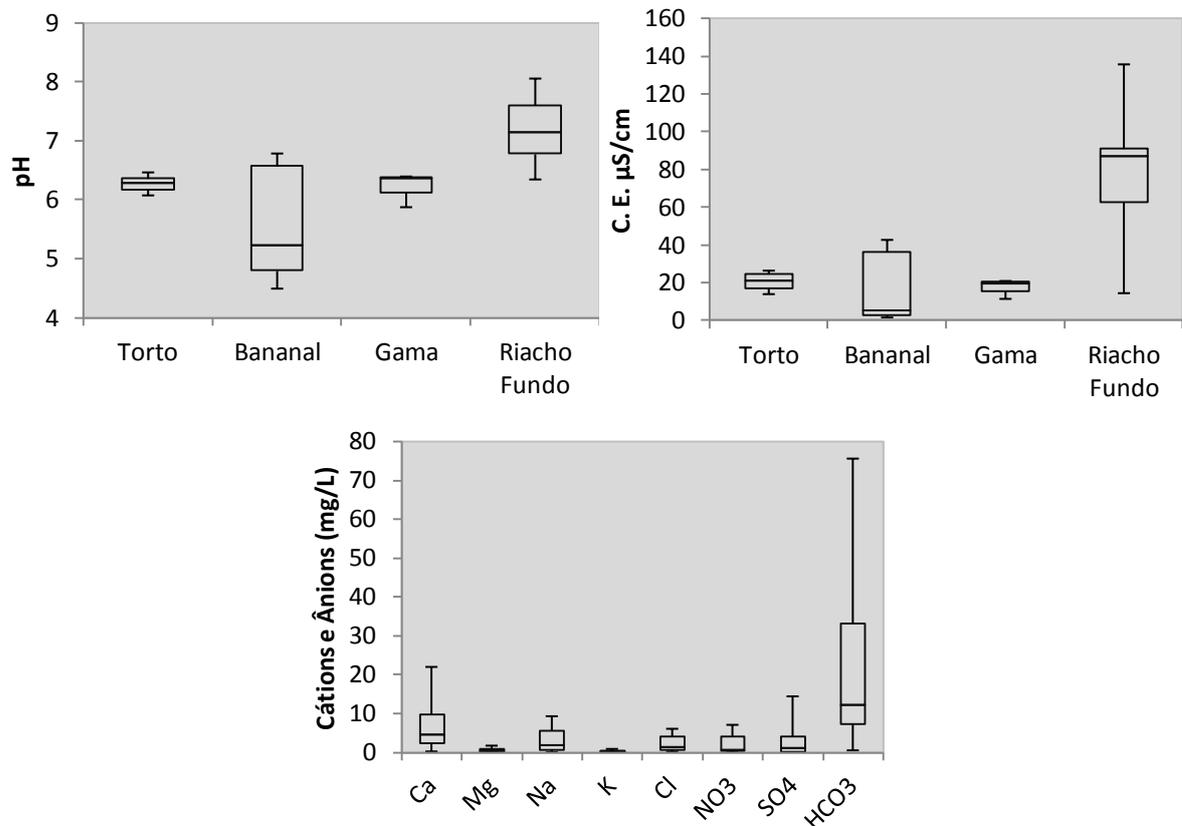
#### 4.1.1. Dados Geoquímicos

Os resultados obtidos nas análises geoquímica da água são apresentados no anexo 3 e 4. A Tabela 4 apresenta os parâmetros determinados por unidade hidrográfica estudada. A maioria dos principais tributários do lago Paranoá possuem pH levemente ácido com médias de 6,27, 5,58 e 6,22 bacia do ribeirão do Torto, bacia do ribeirão Bananal e bacia do ribeirão

do Gama, respectivamente, com exceção da bacia do Riacho fundo, que apresentou valores neutros a básicos (média 7,19). A bacia do Riacho fundo e bacia do ribeirão Bananal tiveram maiores variabilidades de pH em relação aos demais, conforme mostra a figura 8. A variabilidade na bacia do Bananal está atribuída aos pontos próximos a nascente, no qual estão sobre o efeito do processo de acidificação das águas subterrâneas do DF, chamado ferrólise, conforme a equação abaixo:



A maioria das bacias estudadas tem características oligotróficas, pouco mineralizadas, com baixas concentrações de nutrientes, exceto a do Riacho fundo. A figura 8 mostra a variabilidade dos cátions e ânions, no qual  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  são os mais abundantes na bacia do lago e que a C.E. apresentou maior variabilidade nas bacias do Riacho Fundo e Bananal, atribuído a concentrações mais elevadas de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  nas duas bacias em detrimento as demais.



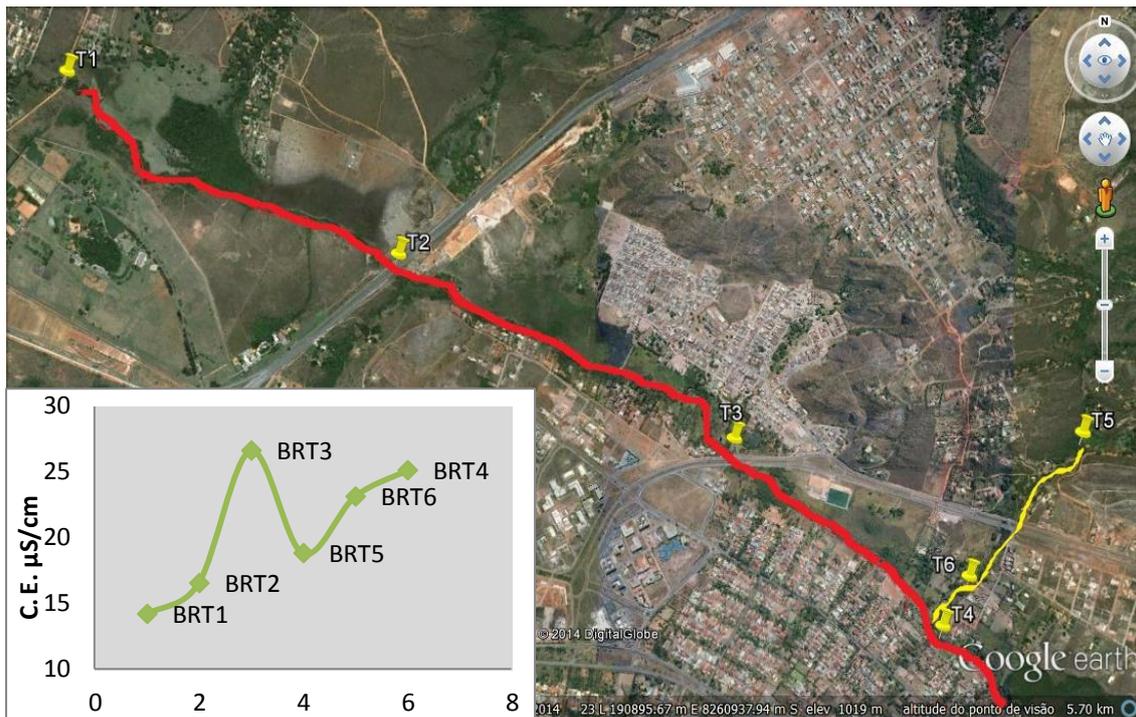
**Figura 8.** Variabilidade de íons na bacia do Lago Paranoá e variabilidade do pH e C.E. por sub-bacia.

**Tabela 4.** Médias e desvios padrões dos dados geoquímicos por sub-bacia do lago Paranoá

Variáveis	Tributários Norte					Tributários Sul		Comparações			
	Torto	Jerivá	Palha	Taquari	Bananal	Gama	Riacho Fundo*	Santa Catarina <sup>1</sup>	Descoberto <sup>2</sup>	Gomti <sup>3</sup>	São Johns <sup>4</sup>
<b>pH</b>	6,27±0,13	6,13±0,11	5,11±1,10	5,70±0,18	5,58±1,04	6,22±0,29	7,15±0,50	7,58	5,90	8,2	8,08
<b>C.E.</b> (µS/cm)	20,71±4,54	9,79±2,44	3,88±0,02	4,11±1,87	17,82±20,02	17,43±5,07	82,07±31,39	168,00	125,50	409,9	-
<b>Cl</b> (mg/L)	0,67±0,19	1,06±1,06	<0,02	<0,02	0,29±0,18	1,31±0,01	4,32±1,8	3,86	22,00	8,11	-
<b>NO<sub>3</sub></b> (mg/L)	0,42±0,14	0,19±0,05	0,08±0,11	0,06±0,08	0,26±0,18	0,69±0,3	3,84±1,97	0,37	2,00	0,42	0,10
<b>SO<sub>4</sub></b> (mg/L)	0,22±0,15	0,66±0,91	0,25±0,33	<0,02	<0,02	1,21±0,14	6,25±6,28	0,60	8,00	12,88	-
<b>HCO<sub>3</sub></b> (mg/L)	9,87±2,22	3,11±1,46	0,77±0,37	2,22±0,47	9,68±12,11	5,89±2,41	32,33±18,56	99,90	39,00	204,11	80,82
<b>Ca</b> (mg/L)	2,49±0,52	1,17±0,1	0,19±0,12	0,52±0,28	2,85±3,58	2,57±1,12	10,23±5,12	20,49	4,18	40,14	95,95
<b>Mg</b> (mg/L)	0,28±0,16	0,09±0,11	<0,01	<0,01	0,31±0,37	0,24±0,14	0,83±0,47	8,39	1,76	18,98	198,70
<b>Na</b> (mg/L)	0,99±0,40	0,42±0,16	0,09±0,05	0,09±0,04	0,10±0,06	1,17±0,7	6,13±2,56	1,00	17,98	36,88	-
<b>K</b> (mg/L)	0,19±0,07	0,10±0,01	0,03±0,04	0,04±0,02	0,05±0,09	0,30±0,2	0,43±0,35	1,24	4,09	5,76	-
<b>n</b>	6	2	2	2	5	3	14	-	-	-	-

**Nota:** 1. Mulholland et al., 2010; 2. Carmo et al., 2005; 2. Singh et al., 2005; 3. Ouyang, 2005; \*Dados de Carvalho (2013).

As bacias do Bananal, Torto e Gama são as mais preservadas, pois seus limites estão em áreas como o Parque Nacional, a Reserva do IBGE e o Jardim Botânico, contudo com o crescimento imobiliário em áreas próximas, já se inicia processo de alteração desses corpos d'água. A figura 9 exemplifica este quadro mostrando o aumento de íons dissolvidos na bacia do Torto, nos pontos 3, 4, 5 e 6 sob a influencia da região administrativa XVIII (Lago Norte), vila Varjão, núcleos rurais e condomínios.



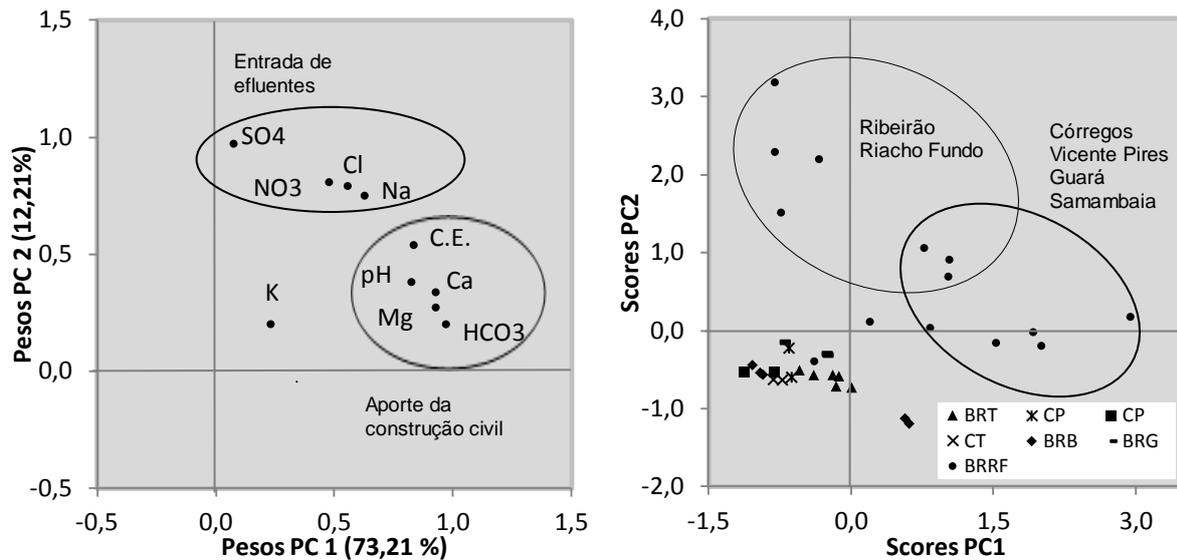
**Figura 9.** Aumento da C.E. na bacia do Torto

Na bacia do Bananal os maiores valores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$  foram nos pontos 4 e 5 que estão sobre influencia da lixiviação da obra do aterro sanitário da estrutural e das construções imobiliárias do setor Noroeste. Os maiores valores desses parâmetros na bacia do Torto são relativamente baixos em relação a duas cidades anteriormente.

A ACP resumiu todos os dados em duas componentes principais (PC), representando 85,42 % da variância total. O PC1 obteve 73,21 % da variância, com pesos elevados ( $>0,7$ ) para as variáveis pH, C.E., Ca, Mg, e  $\text{HCO}_3^-$ . O PC2 obteve 12,21% da variância para os parâmetros  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ , Cl e Na, como mostra a figura 10. A PC1 normalmente seria explicada com a dissolução de rochas carbonáticas presentes na geologia local por meio do intemperismo dos minerais calcita e dolomita, conforme mostra as equações 1, 2 e 3 (Carvalho, 1995). No entanto, as águas de escoamento superficial e de fluxo de base do aquífero, não têm contato com rochas carbonáticas, presentes na unidade geológica S, que está a 150 metros de profundidade, abaixo de um manto de intempérico (Campos & Freitas-Silva, 1998).



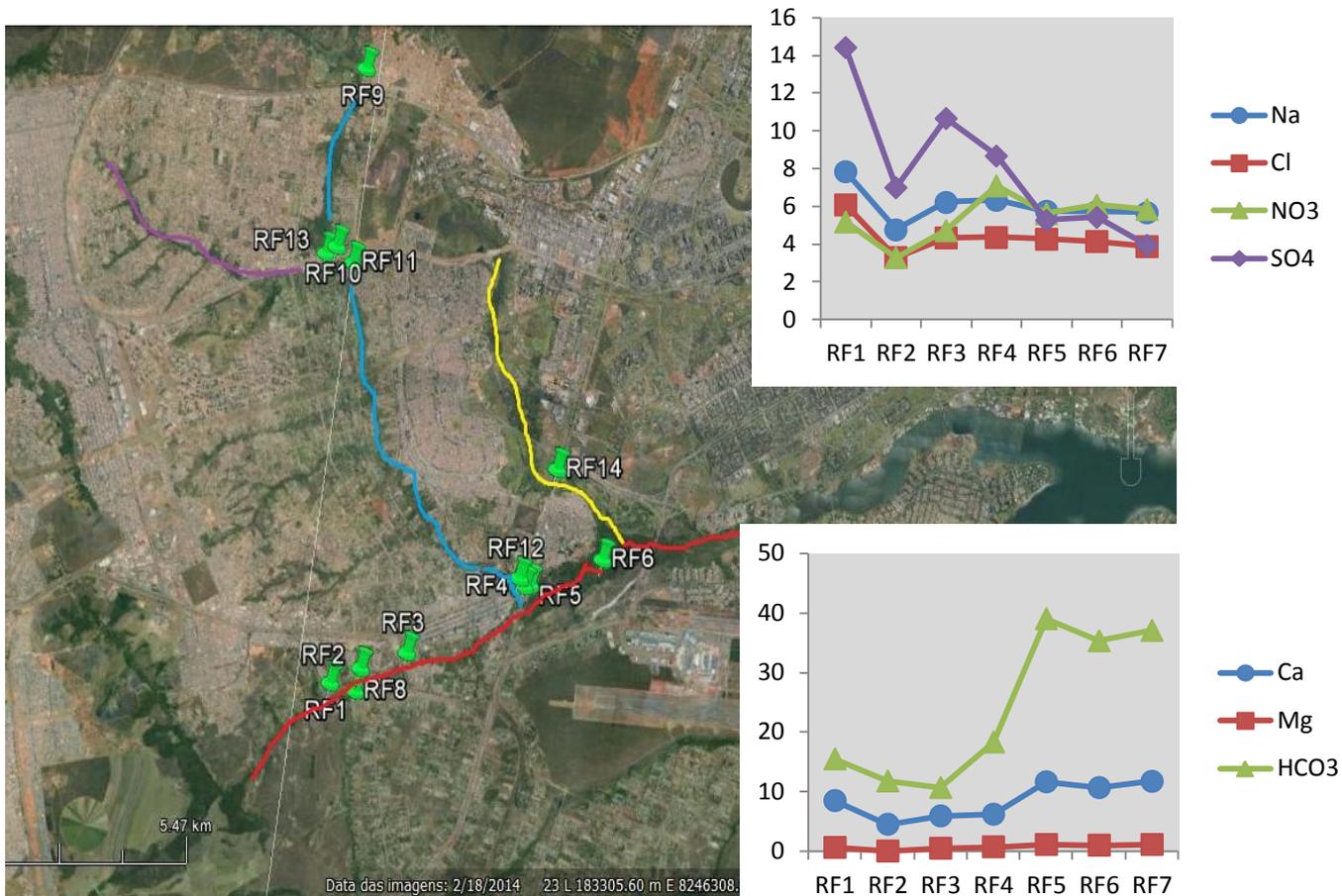
No Brasil, a matéria prima mais utilizada para a construção civil é o calcário, onde os principais constituintes mineralógicos são calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). O cimento, principal material utilizado nesta atividade, é constituído em média por uma mistura de 96% de cliquer (80% de  $\text{CaCO}_3$ ) e 4% de gesso (MME, 2009). A dissolução do  $\text{CaCO}_3$  de acordo com a equação 3. A maior parte dos agregados da construção civil (brita para concreto de obras, pavimentação asfáltica, calçadas, meios-fios, galerias de águas pluviais, etc.) em Brasília é oriundo de calcários explorados na região norte do DF.



**Figura 10.** Agrupamento dos pesos das variáveis obtidas pela ACP (a) e agrupamento dos scores das amostras obtidos pela ACP

Nesse contexto, o PC1 está ligado ao aporte de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  oriundos de lixiviados da construção civil, tendo por consequência o aumento do pH e C.E. (Moura et al., 2010). Se comparar o ponto 1 da bacia do Bananal, que está situado no parque nacional, próximo a nascente (pode ser considerado como background) - com a maior concentração de bicarbonato encontrada, observa-se que é 140 vezes menor, indicando forte enriquecimento na bacia do riacho fundo.

O aumento de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  oriundos dos materiais da construção civil pode ser evidenciado na sub-bacia do Vicente Pires, em especial no córrego Samambaia, que recebe as águas da cidade Águas Claras, onde há grande número de empreendimentos imobiliários em construção, logo, tendo os maiores valores de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $22 \text{ mg.L}^{-1}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $1,75 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e  $\text{HCO}_3^-$  ( $75,60 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e os maiores scores das amostras para PC1. Com o deságue do córrego Vicente Pires no ribeirão Riacho Fundo as concentrações aumentam em relação aos pontos a montante, conforme mostra a figura 11.



**Figura 11.** A diferença nas concentrações dos cátions e ânions ao longo do ribeirão Riacho Fundo

O PC2 aponta contribuição antrópica associado à entrada de efluentes com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , tendo como consequência elevada C.E., sendo evidenciado nos pontos de 1 a 4 a jusante das cidades Recanto das Emas, Riacho fundo e Núcleo bandeirantes, que obtiveram os maiores scores para a PC2. Segundo von Sperling (2005) e Panda et al. (2006) o aporte desses parâmetros em águas superficiais se dá por meio de despejos de esgotos domésticos e industriais, assim como lixiviados de resíduos sólidos. Sendo que o ribeirão riacho fundo nos primeiros pontos de 1 a 4 tem a sua principal fonte de alteração a entrada de efluentes domésticos *in natura* das cidades Recanto das emas, Riacho fundo e Núcleo bandeirantes, evidenciadas no PC2.

O  $\text{Na}^+$  faz parte da composição de sabão, detergentes, xampus e produtos de limpeza em geral, além de estar presente na urina, portanto, o enriquecimento desse composto está associado a descargas de efluentes domésticos (Singh et al., 2004). As concentrações de  $\text{Na}^+$  em toda a bacia do Riacho Fundo se apresentou alta em

comparação com as demais, com exceção do córrego Ipê, situado no ponto 8, no qual é a área menos urbanizada da bacia.

As principais fontes antrópicas de  $\text{SO}_4^{2-}$  são as descargas de esgotos domésticos e efluentes industriais, assim, como o uso de coagulantes na água tratada para abastecimento público (CETESB, 2001). O sulfato de amônio, adubo muito difundido entre os agricultores brasileiros, aponta-se como fonte deste parâmetro, levando em consideração à concentração anômala no ponto 1 a jusante de áreas de cultivo.

Nas águas superficiais a principal fonte de  $\text{Cl}^-$  é descarga de esgotos sanitários, pois cada indivíduo excreta em média cerca 4 g de cloreto por dia pela urina além de fazer parte da composição de diversos materiais de limpeza (WHO, 2009; Singh et al., 2005). O  $\text{Cl}^-$  assim com o  $\text{SO}_4^{2-}$  é utilizado como fertilizante, tais como: cloreto de potássio e cloreto de magnésio. E também apresentou concentração anômala no ponto 1, no qual além da contribuição efluente domésticos pode-se atribuir também ao uso de fertilizantes em áreas de agricultura extensiva a montante do ponto.

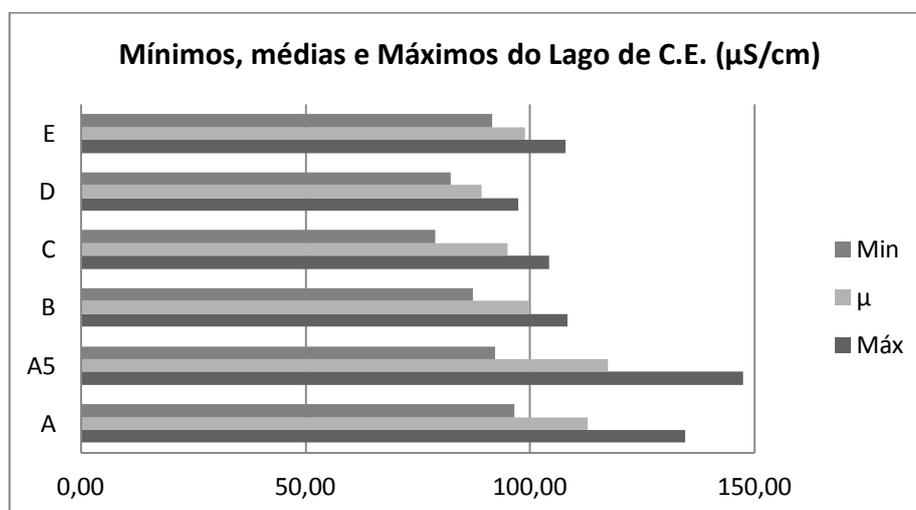
As fontes de  $\text{NO}_3^-$  podem estar associadas à degradação da matéria orgânica local, descarga de efluentes domésticos, lixiviação de lixos e entulhos e fertilizantes do uso agrícola (Shrestha & Kazama, 2006; Ouyang et al., 2006). O ribeirão Riacho Fundo teve maiores concentrações de  $\text{NO}_3^-$  que seus afluentes e as demais bacias estudadas. Deste modo, como os outros parâmetros estão associados a despejos de esgoto domésticos, onde a maior concentração foi no ponto 4, localizado a jusante das cidades Riacho Fundo I e II.

Nas regiões em que não há influência antrópica o  $\text{K}^+$  está presente na água em virtude da dissolução de feldspatos e filossilicatos que o contêm em sua estrutura, dos quais se destacam as muscovitas, presente em quartzitos, em fengitas nas ardósias e em ilitas nos argilitos (Mizuno, 2013). Os filossilicatos possuem capacidade de troca iônica, no entanto, a capacidade de retenção para o  $\text{K}^+$  é menor em relação aos principais cátions, deixando-o disponíveis a troca (Hochella & White, 1990; Martins et al., 2004).

#### 4.1.2. Dados Limnológicos

Na tabela 6, são apresentados as médias e os desvios padrões dos dados limnológicos do Lago Paranoá (pH, C.E.,  $Cl^-$ , P total, Fe total,  $NH_3$ , OD, Tur.,  $Cor_{ap}$ , clorofila a, DQO, DTzooplanton e DTfitoplancton) em 8 meses de monitoramento realizado pela CAESB (Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal), dispostos no anexo 5.

A maioria dos parâmetros estudados obtiveram os maiores valores no braço A (Riacho Fundo), com exceção do Fe, pH e OD. A baixa de OD é devido a A oxidação de elevada quantidade de matéria orgânica (von Sperling, 2005). Como se pode observar com os dados anteriores, o aporte de íons dissolvidos na bacia do riacho fundo é maior que os demais, logo, reflete-se no braço A, tendo os maiores valores de condutividade elétrica do Lago, como mostra a figura 12. Nos demais braços as médias são na mesma faixa de valores. O pH manteve-se homogêneo, média de 7,11, ao longo do período monitorado com exceção do mês de janeiro em que não ultrapassou 6,20.



**Figura 12.** Mínimos, médias e máximos de C.E. no lago Paranoá.

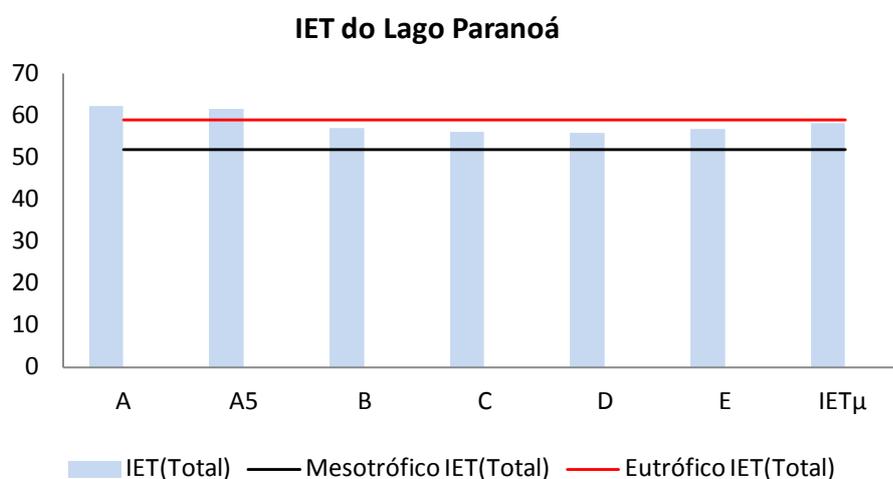
**Tabela 5.** Número de amostras (n), médias ( $\mu$ ), desvios padrões ( $\sigma$ ), máximos e mínimos do monitoramento no Lago Paranoá.

Pontos Variáveis	n	A (Riacho Fundo)			A5 (Riacho Fundo)			B (Gama)		
		$\mu \pm \sigma$	Máx	Min	$\mu \pm \sigma$	Máx	Min	$\mu \pm \sigma$	Máx	Min
pH	8	7,09 ± 0,66	7,50	5,50	7,21±0,71	7,70	5,50	7,29±0,77	7,70	5,40
C.E. (uS/cm)	8	112,86±13,23	134,50	96,50	117,33±16,89	147,40	92,20	99,8±8,50	108,40	87,30
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	8	7,64±1,19	9,71	6,30	7,6±1,43	10,73	6,54	6,15±0,33	6,60	5,50
P Total (mg/L)	8	0,03±0,01	0,05	0,02	0,03±0,01	0,06	0,02	0,01±0,00	0,02	0,01
Fe Total (mg/L)	8	0,15±0,11	0,38	0,00	0,13±0,07	0,23	0,00	0,05±0,03	0,08	0,00
NH <sub>3</sub> (mg/L)	8	1,66±0,95	3,21	0,36	1,68±0,97	3,07	0,31	1,03±0,49	1,58	0,22
OD (mg/L)	8	6,38±0,71	7,20	5,20	6,76±0,43	7,40	6,20	6,98±0,38	7,80	6,60
TUR. (NTU)	8	6,76±2,67	12,50	3,80	5,29±1,57	7,70	2,50	2,11±0,53	3,20	1,50
COR <sub>AP</sub> (uH)	8	15,25±4,83	25,00	7,00	12,25±4,20	20,00	7,00	7,62±3,07	12,00	3,00
Clorofila a (ug/L)	8	8,49±8,16	23,80	0,80	7,49±6,84	19,00	0,00	3,3±2,33	6,70	0,30
DQO (mg/L)	8	5,45±3,62	14,00	3,10	5,66±2,99	12,60	2,70	3,24±1,03	5,40	1,90
Zooplâncton (Ind/L)	8	488,75±330,62	1060,00	105,00	441,88±375,81	935,00	75,00	115,62±149,39	420,00	0,00
Fitoplâncton (Ind/L)	8	3675360±2096164,62	7525090,00	1420850,00	3027902,5±928699,01	4320250,00	1445320,00	1689160±1583929,52	5388530,00	455300,00

Tabela 6. Continuação

Pontos	N	C (Barragem)			D (Torto)			E (Bananal)		
		$\mu \pm \sigma$	Máx	Min	$\mu \pm \sigma$	Máx	Min	$\mu \pm \sigma$	Máx	Min
pH	8	7,11±0,76	7,70	5,40	7,36±0,57	7,80	6,00	7,31±0,49	7,80	6,20
C.E. (uS/cm)	8	94,93±8,89	104,30	78,80	89,28±5,34	97,30	82,40	98,94±5,67	107,90	91,60
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	8	6,06±0,46	6,59	5,28	5,43±0,66	6,23	4,31	6,41±0,52	7,16	5,40
P Total (mg/L)	8	0,01±0,01	0,02	0,01	0,01±0,00	0,02	0,01	0,02±0,01	0,02	0,01
Fe Total (mg/L)	8	0,27±0,61	1,77	0,00	0,05±0,04	0,11	0,00	0,03±0,03	0,06	0,00
NH <sub>3</sub> (mg/L)	8	0,97±0,49	1,93	0,20	0,71±0,37	1,27	0,22	0,98±0,45	1,71	0,25
OD (mg/L)	8	6,43±1,44	7,50	3,00	7,09±0,29	7,60	6,60	7,06±0,22	7,50	6,80
TUR. (NTU)	8	2,51±3,80	11,90	0,90	2,11±0,46	2,90	1,30	1,7±0,47	2,50	1,10
COR <sub>AP</sub> (uH)	8	9,38±8,96	30,00	1,00	8±4,38	15,00	3,00	7,88±3,00	12,00	4,00
Clorofila a (ug/L)	8	2,19±1,85	4,30	0,00	2,28±1,88	5,10	0,30	2,23±1,97	5,30	0,50
DQO (mg/L)	8	3,59±1,63	6,30	1,90	4,19±3,12	11,70	1,50	4,51±3,68	13,50	2,20
Zooplâncton (Ind/L)	8	71,25±75,82	230,00	0,00	100,63±130,23	310,00	0,00	186,88±237,37	705,00	0,00
Fitoplâncton (Ind/L)	8	1743123,75±1602768,24	5325690,00	15700,00	1865877,5±1054236,04	3864660,00	628000,00	2109391,25±1632962,81	5749860,00	675100,00

Com os dados de clorofila *a* e fósforo total, foi possível avaliar o estado trófico ao longo do período estudado, tendo em conta, que os processos ambientais que influenciam o grau de eutrofização de um corpo hídrico sofrem variação no decorrer do tempo, onde há épocas em que a biomassa se desenvolve de forma mais intensa e outras. Os pontos A e A5 se classificaram, de acordo com o modelo Lamparelli (2004), eutrofizados e os demais mesotróficos, como pode ser observado na figura 13. Observando-se a média dos pontos para o (índice de estado trófico) IET total verifica-se que o lago pode ser considerado mesotrófico com IET de 58,28.



**Figura 13.** Índice de estado trófico (IET-Total) para cada ponto estudado no lago e a média entre todos (IET $\mu$ ).

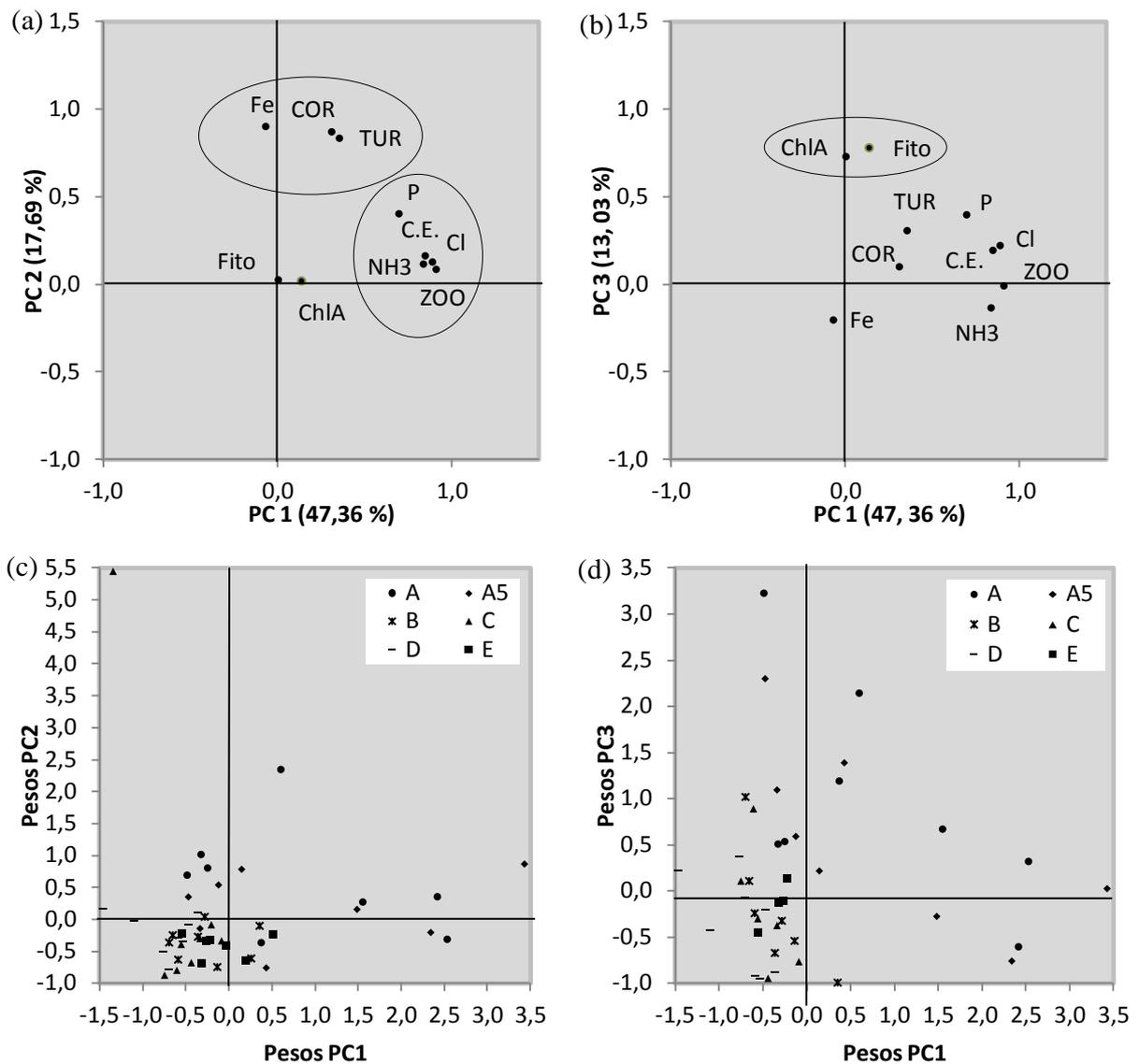
Em 2001 já havia indícios, com base nas concentrações de clorofila A, que o braço do riacho fundo possuía probabilidade de entrar em processo de eutrofização (Starling et al., 2003), como o quadro apresentado hoje. No entanto, as densidades de fitoplâncton e zooplâncton se encontram cerca de 13 e 7,6 vezes menor, respectivamente, quando comparados a anos eutrofizados (1988/89) (Branco & Senna, 1996).

Para auxiliar nas discussões também utilizou-se a análise de componentes principais, nos quais foram utilizados apenas os parâmetros que obtiveram valores maiores que 0,5 na correlação de *Pearson*, uma vez que a ACP utiliza matriz de correlação para o método de rotação (Farnham et al., 2003; Singh et al., 2005). A ACP resumiu todos dados em três componentes principais, representando 78,08 % da

variância total. O PC1 obteve 47,36 % da variância, com pesos elevados (>0,7) para as variáveis  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , C.E., Zooplanton e P. O PC2 obteve 17,69 % da variância, com pesos elevados para Fe, Turbidez e Cor. O PC3 obteve 13,03 % da variância com pesos altos para Clorofila A e Fitoplancton, conforme a figura 14.

O PC 1 está associado ao processo de entrada de matéria orgânica no lago Paranoá. O  $\text{Cl}^-$  é um indicador de entrada de efluentes domésticos e os efluentes são compostos por sólidos suspensos e dissolvidos, matéria orgânica, nutrientes e microorganismos. A decomposição da matéria orgânica de origem antrópica aumenta a quantidade de fósforo e nitrogênio no meio. A comunidade zooplanctônica tem sido usada como indicadora de estado trófico, sendo o aumento diretamente proporcional com o grau de eutrofização do ambiente (Hall et al., 1970; Gannon & Stemberger 1978; Dantas-Silva & Dantas, 2013), o que explica a alta densidade de zooplanton nos pontos do braço A além, é claro, da disponibilidade de fitoplancton na área.

O PC 2 ligado aos solos da região (Latosolos Vermelho-Escuro, Latossolos Vermelho-Amarelo e Cambissolo), que são ricos em Fe (EMBRAPA, 1999). Como a cor aparente é determinada em amostras com turbidez (CETESB, 2001), há correlações. O PC 3 está associada ao fato de que a Clorofila A expressa a biomassa fitoplanctônica (Loeb & Spacie, 1994). Como pode-se observar com os índices de eutrofização, o Lago pode ser considerado mesotrófico, ou seja, média biomassa de fitoplancton, com exceção dos pontos no braço A que apresentou alta concentração de clorofila A e alta densidade de fitoplancton que está atribuído a disponibilidade de nutrientes advindos da bacia do Riacho Fundo e da reciclagem na área de *wetland*, por meio das macrófitas aquáticas (Dias, 2013), que fornecem substrato a comunidade fitoplanctônica (Esteves, 2011).



**Figura 14.** Agrupamento das variáveis obtidas pela ACP (a,b) e agrupamento dos pesos das amostras obtidos pela ACP (c,d).

#### 4.2. RESULTADOS DE SEDIMENTO

Para complementar a avaliação da qualidade ambiental do lago Paranoá são apresentados na Tabela 6 os dados de sedimento por sub-bacia. Os resultados das análises estão dispostos no Anexo 5. Além dos metais apresentados foi determinado As, no qual as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção em todas as amostras. A perda ao fogo (PF) foi utilizada como indicadora de matéria orgânica, que no sedimento do lago Paranoá apresentou correlação de 0,95 (Maia, 2002).

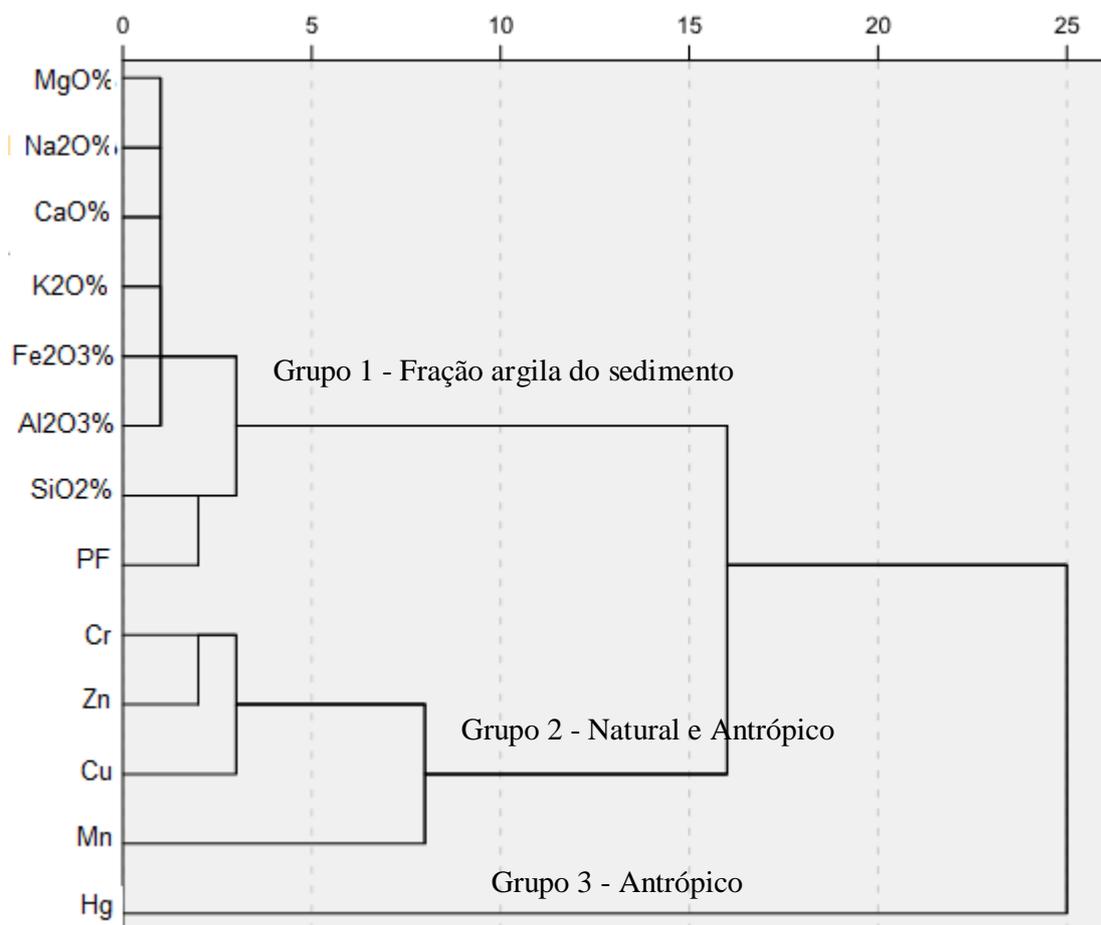
As concentrações estão de acordo com a crosta terrestre  $Si > Al > Fe$  e com a mineralogia apontada por vários estudos (Araújo, 2012; Echeverria, 2007; Maia, 2003). Foram consideradas anomalias as concentrações acima de dois desvios padrões acima da média no qual o ponto 1 do Bananal apresentou anômalos os elementos Al (16,36 %), Ti (1,12 %) e Cr (96 ppm), no qual a alta de Al é associado a gibbsita, além de apresentar boas correlações com Ti e Cr. O ponto 3 do Torto apresentou anomalias para Ca (2,47 %), Mg (1,07 %), Cu (214 ppm) e Mn (379 ppm), que está situada na região da vila Varjão e apresenta alterações na qualidade da água. O ponto B teve anomalias de Na (0,70 %) e K (2,12). O ponto E obteve para K (2,11 %) e Zn (137 ppm), relacionado ao escoamento superficial e ETE norte. O ponto 6 do Torto teve para o Cu (154 ppm). O Hg apresentou anomalias para os pontos A (Riacho Fundo) (578 ppb) e H (Centro do lago) (636), que pode ser explicado pela afinidade com matéria orgânica relacionados às contribuições antrópicas provenientes principalmente dos efluentes de esgoto. Para auxiliar nas interpretações aplicou-se a análise de cluster nas principais variáveis, agrupando as que possuem mais semelhanças entre si, seguindo o método de Ward, conforme a figura 15.

O grupo 1 está associado a fração argila do sedimento, inferior a 0,005 mm (2  $\mu$ m), formada por substâncias inorgânicas e orgânicas tais como: argilominerais, hidróxidos de Fe e Al, quartzo, mica, feldspatos, calcita, húmus e etc (Martins et al., 2004). Os argilominerais tem a capacidade de reter os metais nesta ordem de força:  $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$ , explicando a associação entre eles. Todos os elementos que compõe o grupo 1 são produtos do sistema geológicos do grupo Paranoá (Mizuno, 2012), no entanto sabe-se que há enriquecimento de Na, K, Ca e Mg nos sedimentos do lago oriundos de áreas urbanas, indicando obras de infraestrutura e despejo de esgotos como fontes complementares à contribuição de processos naturais (Franz et al., 2012).

Tabela 6. Média e desvio padrão dos sedimentos por bacia

Bacias	Bananal	Torto	Jerivá	Taquari	Gama	Riacho Fundo	Lago Paranoá	Ardósia*
Variáveis	$\mu \pm \sigma$							
SiO <sub>2</sub> (%)	49,92±22,48	76,54±4,69	69,40±8,50	76,21±0,90	30,51±14,81	61,93±14,78	34,29±11,17	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	22,23±5,91	11,14±0,88	12,63±3,74	11,55±0,41	15,07±5,69	10,48±1,40	22,10±1,93	12,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	6,83±3,22	5,83±1,72	9,15±1,04	6,02±0,49	4,28±4,45	3,77±0,38	8,48±3,16	2,73
CaO (%)	0,43±0,17	1,34±1,45	0,47±0,06	0,49±0,07	0,12±0,11	0,41±0,18	0,21±0,33	0,02
Mg (%)	0,29±0,21	0,78±0,70	0,37±0,01	0,36±0,13	0,05±0,08	0,01±0,00	0,01±0,00	0,77
TiO <sub>2</sub> (%)	1,39±0,32	0,80±0,03	0,83±0,18	0,84±0,05	0,89±0,26	0,65±0,04	1,19±0,18	-
Na <sub>2</sub> O (%)	0,52±0,01	0,55±0,10	0,51±0,05	0,53±0,05	0,24±0,39	0,20±0,10	0,54±0,22	-
K <sub>2</sub> O (%)	0,86±0,60	1,20±0,18	1,26±0,54	1,00±0,03	0,88±0,53	1,04±0,06	1,69±0,82	-
Cr (ppm)	73,37±16,99	40,15±5,56	41,83±19,57	40,15±0,89	52,52±17,67	35,94±0,27	73,34±5,08	97,6
Cu (ppm)	33,17±12,93	106,62±73,10	46,95±47,76	89,41±53,58	17,67±7,48	15,59±1,25	37,63±8,61	5,2
Mn (ppm)	94,17±72,04	199,96±130,27	151,14±58,15	137,48±97,33	33,65±9,04	56,38±14,18	159,19±67,47	28,7
Zn (ppm)	82,78±13,18	94,43±25,51	64,64±14,00	97,45±1,37	57,78±16,00	44,67±4,91	85,75±26,24	24,6
Hg (ppb)	352,57±54,36	273,23±154,41	120,02±90,90	198,04±71,03	166,36±40,65	195,28±60,33	360,51±198,99	-
PF (Perda ao fogo)	49,92±22,48	76,54±4,69	69,40±8,50	76,21±0,90	30,51±14,81	61,93±14,78	34,29±11,17	-

Nota:\* Motta, 2003 in Maia, 2003.



**Figura 15.** Agrupamento hierárquico das variáveis determinadas no sedimento

O grupo 2 do Cr, Zn, Cu e Mn, embora agrupados sugere que estejam associados a duas fontes distintas, oriundas de processos intempéricos na bacia, como por exemplo o Cu oriundos de dolomitos e Mn das ardósias. Araújo (2012) sugere que Cu e Zn são adsorvidas pelos óxidos/hidróxidos de Fe, Al e Mn. O Cr também pode ter origem geológica, pois há presença na fase residual após extrações sequenciais em amostras do lago (Pinelli, 1999). A origem antrópica está relacionada ao escoamento superficial de áreas agrícolas e urbanas (Menezes, 2010). A presença de Cu nas amostras do lago está associado ao sulfato de cobre utilizado como algicida (Maia et al., 2006). As concentrações de Hg aumentaram em relação ao estudo de Maia (2003), que apresentou associação com Cu e Zn, indicando atividades antrópicas. Neste trabalho o Hg não associou-se diretamente a nenhum elemento, porém o aporte continua unicamente antrópico, pois não tem origem geológica.

**Tabela 7.** Classificação das amostras de acordo com o índice de geoacumulação

Pontos	Índice de geoacumulação				
	0	1	2	3	4
<b>Bananal 1</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO e K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, TiO <sub>2</sub> , Cr, Cu e Mn	Zn e Hg	Na <sub>2</sub> O	
<b>Bananal 2</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, K <sub>2</sub> O, Cr, Cu e Mn	CaO, TiO <sub>2</sub> e Zn	Hg	Na <sub>2</sub> O	
<b>Bananal 3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr e Cu	TiO <sub>2</sub> , Mn e Zn	CaO, MgO e K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
<b>Bananal 4</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr e Cu	TiO <sub>2</sub> e Zn	CaO, MgO e K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O, Mn e Hg	
<b>Torto 1</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Cr e Cu	CaO, MgO, K <sub>2</sub> O e Zn	Mn	Na <sub>2</sub> O e Hg	
<b>Torto 2</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	CaO, MgO, K <sub>2</sub> O, Mn e Zn	Cu e Hg	Na <sub>2</sub> O	
<b>Torto 3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	Hg	K <sub>2</sub> O e Zn	Cu	CaO, MgO, Na <sub>2</sub> O e Mn
<b>Torto 4</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	Cu, Zn e Zn	K <sub>2</sub> O e Mn	CaO, MgO e Na <sub>2</sub> O	
<b>Torto 5</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	K <sub>2</sub> O	CaO, MgO, Cu, Zn e Hg	Na <sub>2</sub> O e Mn	
<b>Torto 6</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO, MgO, K <sub>2</sub> O e Zn	Na <sub>2</sub> O, Cu, Mn e Hg	
<b>Jerivá 1</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	CaO, Zn e Hg	MgO, K <sub>2</sub> O, Cu e Mn	Na <sub>2</sub> O	
<b>Jerivá 2</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	K <sub>2</sub> O e Zn	CaO, MgO e Hg	Na <sub>2</sub> O e Mn	
<b>Taquari 1</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	MgO, K <sub>2</sub> O e Cu	CaO, Zn e Hg	Na <sub>2</sub> O e Mn	
<b>Taquari 2</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	K <sub>2</sub> O, Mn e Hg	CaO, MgO, Cu e Zn	Na <sub>2</sub> O	
<b>Gama 1</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, TiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, Cr, Cu, Mn e Zn	Hg	K <sub>2</sub> O		
<b>Gama 2</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, TiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, Cr, Cu e Mn	Zn e Hg	K <sub>2</sub> O		
<b>Gama 3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Cr, Cu e Mn	TiO <sub>2</sub> e Zn	Hg		Na <sub>2</sub> O
<b>Gama 4</b>	TiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, Cr, Cu e Mn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, Na <sub>2</sub> O e Zn	Hg		
<b>R. Fundo 1</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, TiO <sub>2</sub> , Cr e Cu	K <sub>2</sub> O, Mn e Hg	Hg		
<b>R. Fundo 2</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, TiO <sub>2</sub> , Cr, Cu e Zn	CaO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Mn e Zn	CaO e Na <sub>2</sub> O		
<b>C. Veado</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, TiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, Cr, Cu, Mn e Zn		Hg	Na <sub>2</sub> O	

<b>Índice de geoacumulação</b>					
<b>Pontos</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Braço A</b>	CaO, MgO e Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Cu e Zn	K <sub>2</sub> O e Zn	Na <sub>2</sub> O e Hg	
<b>Braço B</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO e Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Cr e Zn	Mn e Hg	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
<b>Braço C</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO e Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e Cr	K <sub>2</sub> O, Mn, Zn e Hg	Na <sub>2</sub> O	
<b>Braço D</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO, TiO <sub>2</sub> , Cr e Cu	Na <sub>2</sub> O, Zn e Hg	Mn	Na <sub>2</sub> O	
<b>Braço E</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO e Cr	TiO <sub>2</sub> e Cu	CaO e Mn	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Mn e Hg	
<b>Central G</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO e MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Cr, Cu e Zn	K <sub>2</sub> O, Mn e Hg		Na <sub>2</sub> O
<b>Central H</b>	MgO, TiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O e Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu e Zn	CaO, Na <sub>2</sub> O e Mn	Hg	

A Tabela 8 classifica os pontos amostrados de acordo com o índice de geoacumulação obtido para cada elemento. Observando a Tabela em questão, percebe-se um comportamento distinto entre as bacias estudadas. No entanto, de maneira geral os sedimentos do Lago Paranoá e tributários encontram-se, moderadamente à fortemente poluídos para os elementos Ca, Mg, K, Na, Zn, Mn e Hg. O ponto Torto 3 apresentou anomalias tanto na água quanto nos sedimentos, indicando poluição recente ocasionada por ocupação urbana. Nas amostras do lago houve acumulação dos elementos Na, K e Hg.

### 5. CONCLUSÕES

Com a utilização das técnicas estatísticas aplicadas foi possível identificar os principais processos de alteração da qualidade da água dos tributários e do lago, além de diferenciar a contribuição dos parâmetros de origem geológica dos antrópicos. Apontou-se que a maior contribuição de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  são oriundos da lixiviação da construção civil, principalmente na bacia do Riacho Fundo, indicado pelos valores escores das amostras nas regiões de Vicente Pires e Águas Claras que possuem grande número de empreendimentos em construção. Foi possível identificar a entrada de efluentes domésticos por meio de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , presente em todos os tributários, não obstante, com o adensamento populacional da bacia do Riacho Fundo é maior que as demais, também, evidenciadas nos valores escores na região do Recanto das Emas.

Portanto, nota-se claramente que a bacia do Riacho Fundo está fora do normal em comparação aos demais tributários do lago, e a atividade de construção civil afeta diretamente a mineralização da água. Foi possível identificar o estado trófico atual do lago, no qual a ponderação total classificou-o como mesotrófico, porém o braço da bacia do Riacho Fundo encontra-se eutrofizado e com alta contribuição de matéria orgânica. A análise de componentes principais permitiu identificar a relação entre litologia, cor e turbidez e a entrada de matéria orgânica, que refletem a distribuição da comunidade zooplactônica e fitoplanctônica no lago. Nos sedimentos a ACP associou elementos como Fe, Al, Ca, Mg, K, Na a argilominerais e os elementos traço tanto a fontes antrópicas quanto geológicas, com exceção do Hg. As amostras de sedimento

encontram-se moderadamente a fortemente poluídas para os metais Ca, Mg, K, Na, Zn, Mn e Hg. O que reforça a entrada de poluentes advindos da construção civil e efluentes domésticos. Foi possível identificar com as amostras de água e sedimento que o ribeirão do torto está sofrendo alteração, devido áreas de ocupação (vila Varjão e setor habitacional Taquari). O ribeirão do bananal também está sofrendo alteração em relação aos elementos Ca, Mg e Na nos pontos sob a influência do setor Noroeste e aterro da estrutural.

CAPÍTULO IV - ESTUDO DE CONTAMINANTES

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe especial atenção à presença de contaminantes emergentes em mananciais utilizados para abastecimento público, pois na rota do ciclo urbano da água acabam acumulando-se ou transformando-se em metabólitos persistentes. Neste contexto, é importante o estudo destes compostos, pois pesquisas comprovam que são persistentes ao tratamento de esgoto e de água podendo causar ao longo do tempo diversos efeitos a saúde ambiental e humana. Para La Farré et al. (2008) contaminantes emergentes são substâncias químicas presentes em medicamentos, produtos veterinários, embalagens de alimentos, produtos de higiene, etc., ou qualquer micro-organismo, que pode ser encontrado em matrizes ambientais e biológicas, que não são usualmente monitorados ou que ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas que apresentam risco potencial à saúde humana e ambiental.

Para Raimundo (2007) os contaminantes ou poluentes emergentes são substâncias que ocorrem no ambiente ou em alimentos que podem possuir características toxicológicas importantes e que ainda não são legislados. Também pode ser definido pelo termo "emergente", pois são substâncias que despertaram o interesse recentemente com o avanço das técnicas analíticas. Pertence a este grupo os fármacos de diferentes classes (de uso humano ou veterinário), contrastes de raio X, hormônios, esteroides, além de componentes presentes em protetores solares, produtos de higiene pessoal, inseticidas, repelentes, antissépticos e surfactantes, que são amplamente utilizados no consumo doméstico. Dentre esses compostos destacam-se as substâncias que podem causar distúrbios endócrinos em animais e humanos mesmo que em concentrações traços. O interesse nesses compostos se dá devido a alterações crônicas no desenvolvimento e reprodução de diversas espécies em vários níveis ambientais, principalmente nos ambientes aquáticos, pois estes compostos estão presentes em amostras de águas superficiais de todos os continentes, sendo utilizados como indicadores de alterações antrópicas (Ghiselli, 2006). O objetivo deste estudo foi verificar a ocorrência de compostos emergentes no Lago Paranoá e no efluentes das estações de tratamento de esgoto.

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para o entendimento adequado dos dados que serão apresentados nos capítulos posteriores, devem-se conhecer os principais aspectos que influenciam as concentrações desses compostos na água, suas interações e dispersão em meios aquáticos. Neste item serão apresentadas as principais características relacionadas aos alquilfenóis, fármacos, ftalatos e bisfenol A, abordando as propriedades físico-químicas e endócrinas, fontes e ocorrências em meios aquáticos.

#### 2.1. INTERFERENTES ENDÓCRINOS

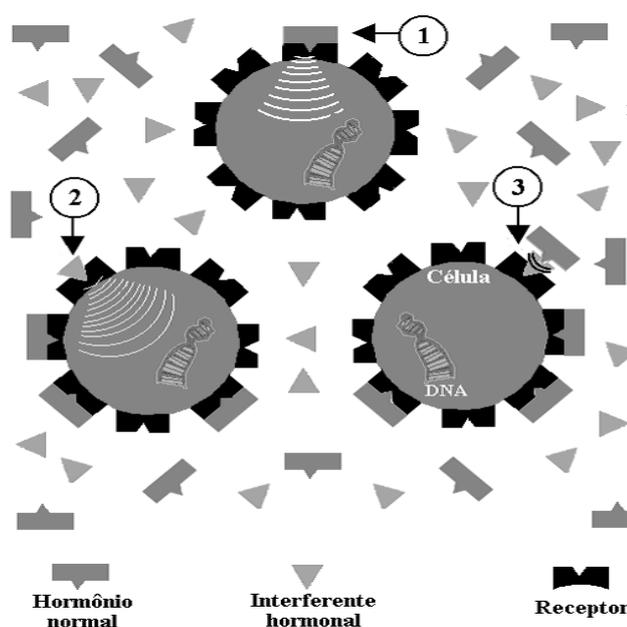
São substâncias denominadas mundialmente como *endocrine disruptors* (EDs) ou *endocrine disrupting compounds or chemicals* (EDCs). A tradução do termo tem gerado alguns conflitos, já que o tema ainda é pouco estudado no Brasil, sendo apresentados como "perturbadores endócrinos", "disruptivos ou disruptores endócrinos", "estrogênios ambientais", "desreguladores endócrinos", "alterador endócrino" e "interferentes endócrinos". Em maio de 1997, a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) definiu tais substâncias como agente químico exógeno que altera uma ou mais funções do sistema endócrino, bem como a sua estrutura causando efeitos adversos, tanto sobre um organismo e sua descendência, baseados em estudos científicos, dados, evidências e precaução. No Brasil, grupos de pesquisa na optaram pelo termo "interferentes endócrinos", devido à concordância de que tais substâncias alteram de alguma forma o sistema endócrino de espécies animais (Ghiselli e Jardim, 2007).

A interferência no sistema endócrino ocorre quando essas substâncias interagem com os receptores hormonais modificando sua resposta causando efeitos como, por exemplo, diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas, feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos e declínio de populações de diversos ecossistemas (EPA, 1998). Em seres humanos, suspeita-se que esses contaminantes possam exercer efeitos como a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer (de mama, de testículo e de próstata) e a endometriose. Essas substâncias podem interferir nos sistemas endócrinos de três formas (figura 16).

1°. Imitando o hormônio endógeno, produzido naturalmente como, por exemplo, a testosterona e produzindo reações químicas semelhantes no corpo (efeito agonista);

2°. Bloqueando receptores de hormônios, impedindo a ação dos mesmos (efeito antagonista);

3°. Alterando as concentrações normais nos sistemas devida a distúrbios na síntese, transporte, metabolismo e excreção.



Fonte: [http://www.acpo.org.br/int\\_hormonais.htm](http://www.acpo.org.br/int_hormonais.htm)

**Figura 16.** 1- Metabolismo normal; 2- Mimetismo; 3- Bloqueio hormonal

Alguns interferentes competem com hormônios endógenos, como o estradiol (feminino), por receptores de estrogênios, outros competem pelos receptores da dihidrotestosterona (masculino), tendo como efeito a feminização ou masculinização de sistemas endócrinos. Portanto, compostos que produzem feminização são chamados de estrogênicos e os que produzem masculinização são androgênicos. Há também compostos denominados de anti-androgênicos que inibem a ação biológica dos androgênios, inativando receptores, acontece o mesmo para as substâncias anti-estrogênicas (Ghiselli e Jardim, 2006). A maioria dos compostos que causam efeitos adversos no sistema endócrino de animais e de seres humanos são de origem antrópica. Essas substâncias designadas de xenoestrógenos, compreendem substâncias sintetizadas pelo Homem (xenobióticos) que não apresentam

estrutura esteróide, mas possuem mecanismo de ação similar aos estrogênios endógenos (Goloubkova e Spritzer, 2000).

As substâncias classificadas como interferentes endócrinos podem ser agrupadas em duas classes: 1º Substâncias sintéticas: representadas pelos fármacos – hormônios sintéticos utilizados em contraceptivos, tratamentos de reposição hormonal ou drogas com aplicação veterinária; agrotóxicos – inseticidas, herbicidas, fungicidas e moluscicidas; e produtos industriais, como as matérias-primas – plastificantes e alquilfenóis, e subprodutos - dioxinas, bifenilas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). 2º Substâncias naturais: hormônios naturais femininos - estrógenos e progestógenos; e masculinos – andrógenos; e os hormônios vegetais – fitoesteróides (Souza, 2011). A tabela 8 mostra algumas substâncias consideradas alteradoras endócrina.

**Tabela 8.** Substâncias consideradas interferentes endócrinos

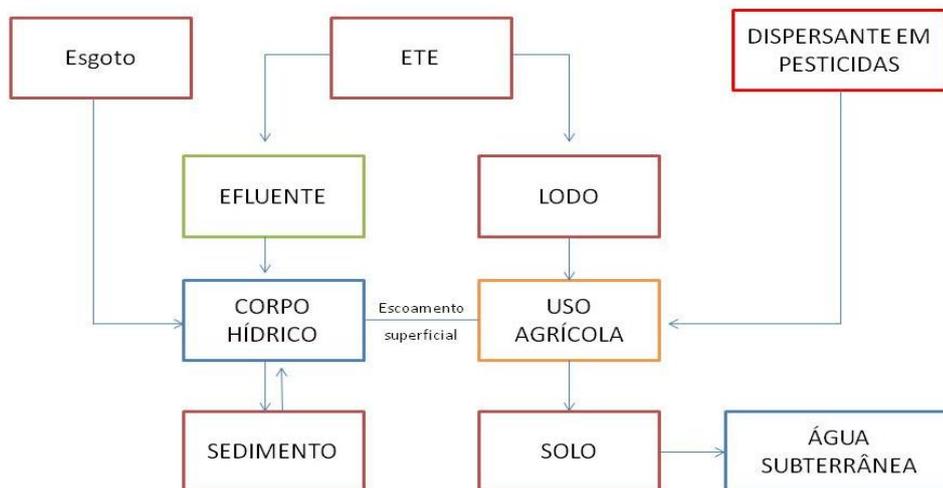
<b>Tipo de substâncias</b>	
Ftalatos	Retardantes de chama bromado
Fitoestrogênios	Agentes terapêuticos e farmacêuticos
Parabenos	Policlorados de bifenilas
Alquilfenóis	Compostos orgânicos de estanho
Pesticidas	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

### *2.1.1. Alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados*

Os alquilfenóis (APs) são substâncias formadas por um grupamento fenólico ligado a uma cadeia carbônica, sendo utilizados principalmente na produção dos alquilfenóis etoxilados (APEs), que são de origem industrial e doméstica, estando presentes em antioxidantes, poliestirenos modificados, surfactantes e PVC (EPA, 2007b). São compostos de origem unicamente antrópica encontrados em quase todas as matrizes ambientais.

Os alquilfenóis e seus etoxilados denominados de surfactantes, que dependendo da polaridade da parte hidrofílica podem ser classificados como catiônicos, aniônicos e não iônicos. Os principais compostos pertencentes ao grupo dos alquilfenóis são o nonilfenol e octilfenol, assim como seus derivados etoxilados hidrofílicos. Estes surfactantes não iônicos são usados em detergentes, agentes emulsificadores, praguicidas e lubrificantes, sendo que a principal fonte de contaminação dos corpos hídricos consiste no lançamento de efluentes domésticos e industriais (Corvini et al., 2006).

A degradação desses compostos se dá pela perda dos grupos etoxilados, resultando em cadeias mais curtas de etoxilados e alquilfenóis, sendo os principais produtos octilfenóis e o nonilfenóis, considerados os mais tóxicos para os organismos aquáticos (EPA, 2005). O NP adsorve-se preferencialmente na matéria orgânica e sedimentos, não estando prontamente submetido à biodegradação anaeróbica. Todavia, o acúmulo de metabólitos lipofílicos de nonilfenóis etoxilados (NPEs) em sedimentos é uma preocupação ambiental, pois pode se tornar uma fonte secundária de contaminação através da ressuspensão deste sedimento pelo alto fluxo das águas (Bennie et al., 1997). Apresenta-se na figura 17 uma proposta de dispersão dessas substâncias solo-água.



**Figura 17.** Dispersão solo-água

O nonilfenol é o metabólito mais comum, sua estrutura é constituída por um anel fenólico e uma cadeia de nove carbonos. Em meio aquático o comportamento do NP é afetado

por processos físico-químicos (temperatura, pH, luminosidade, matéria orgânica) e biológicos (ação de microrganismo) (Ahel e Giger, 1993). Estudos mostram que as concentrações de NP e NPE's em águas superficiais sofrem variação ao longo do dia, além da influência sazonal, por conta da temperatura, fotodegradação e atividade biológica (Ahel et al., 1994a). Logo maiores concentrações do NP podem ser encontradas no verão, onde há maior atividade dos microrganismos e as altas temperaturas favorecendo a degradação dos NPE's em nonilfenol (Soares *et al.*, 2008). A Tabela 9 mostra concentrações de alquilfenóis em água superficial de alguns países.

**Tabela 9.** Concentrações do principal grupo de alquilfenóis em água superficial

País	Matriz	Nonilfenol	Nonilfenol Monoetoxilado	Nonilfenol Dietoxilado	Octilfenol
Brasil	Água superficial	0,10 - 20 µg L <sup>-1</sup>	n.d.	n.d.	<LD - 1,47 µg L <sup>-1</sup>
Espanha	Água superficial	<LD - 664 µg L <sup>-1</sup>	n.d.	n.d.	n.d.
Canadá	Água superficial	<LD - 0,92 µg L <sup>-1</sup>	<LD - 7,8 µg L <sup>-1</sup>	<LD - 10 µg L <sup>-1</sup>	<LD
Japão	Água superficial	<LD - 3,08 µg L <sup>-1</sup>	0,04 - 0,81 µg L <sup>-1</sup>	n.d.	<LD - 0,18 µg L <sup>-1</sup>
USA	Água superficial	<LD - 95 µg L <sup>-1</sup>	0,056 - 0,326 µg L <sup>-1</sup>	0,038 - 0,398 µg L <sup>-1</sup>	0,001 - 0,007 µg L <sup>-1</sup>

Fonte: Ying et al., 2002; Ghiselli e Jardim, 2006; Bergé et al., 2012

n.d. (não determinado)

LD (limite de detecção)

### 2.1.2 Bisfenol a (BPA)

No ambiente o bisfenol A é um sólido branco com solubilidade, em água, moderadamente alta e com elevada tendência a se adsorver em matéria orgânica (Lintelmann *et al.*, 2003). A aplicação de um modelo de distribuição sugere que 48% do BPA lançado no ambiente tem tendência de ligar-se ao solo e sedimento, enquanto 50% permaneceriam na água (Staples et al., 1998). É obtido pela combinação de duas moléculas de fenol com uma de acetona em pH ácido, à alta temperatura. Atualmente as duas principais aplicações para o bisfenol A são a produção de resinas epóxi e polimerizado que dá origem a um plástico rígido, denominado policarbonato, que fazem deste um dos compostos químicos de maior produção mundial (Azevedo, 2001).

Na aplicação das resinas epóxi pode-se citar: revestimento de latas de alimentos, embalagens para fármaco, adesivos e selantes dentários. Os policarbonatos são utilizados em produtos eletro-eletrônicos (celulares e peças para computadores), equipamentos automotivos, discos compactos (CDs e DVDs), embalagens para alimentos, como as garrafas plásticas para água, mamadeiras e equipamentos médicos e laboratoriais. Outros usos empregados ao BPA são a manufatura de outros tipos de resinas e a produção de cloreto de polivinila (PVC), no entanto, não sendo os mais significativos (Goloubkova e Spritzer, 2000; Vogel, 2009).

O bisfenol A pode ser encontrado em diversas matrizes ambientais, como em fluidos biológicos, águas superficiais, sedimento, solo e ar. A USEPA estabeleceu o limite específico de exposição oral crônica 50 µg/Kg por dia para seres humanos. Os países do MERCOSUL estipularam em comum acordo 3 mg / Kg de alimento, no entanto com valor mais baixo a União Europeia estabeleceu 0,6 mg/g. No dia 13 de abril de 2013 entrou para a lista de substâncias cancerígenas, no entanto por influencia econômica, no dia 14 de abril do mesmo ano foi retirada, acredita-se que por conta do uso industrial há certos embates.

### 2.1.3. Ftalatos

Os ftalatos também são uns dos plastificantes mais utilizados industrialmente no mundo, estão disseminados em todos os ecossistemas, encontrados em águas superficiais e subterrâneas. Os ftalatos possuem várias aplicações e alguns são citados pela União Européia como possíveis causadores de perturbação endócrina (COM, 1999). Um destes compostos é o dietilftalato (DEP), uma substância sintética comumente usada para aumentar a flexibilidade de plásticos usados na manufatura de brinquedos, utensílios, parte de automóveis dentre outros. Este ftalato também é utilizado em cosméticos e inseticidas (USEPA, 2001).

São classificados como interferentes endócrinos e substâncias químicas antrópicas de risco potencial, devido à sua ampla gama de utilização na fabricação de policloreto de vinila (PVC) e outras resinas, plastificantes, além de repelentes de insetos (Phama et al., 2011). Ftalatos podem ser introduzidos no ambiente através da lixiviação, sobretudo dos plastificantes utilizados na fabricação de plásticos de uso comum. Tais ftalados são encontrados não apenas na água lixiviada como também nos lodos provenientes dos esgotos,

na água superficial, no sedimento e em algumas espécies aquáticas, inclusive peixes (Bjorklund et al., 2009)

### 2.2. PRODUTOS FARMACÊUTICOS E DE HIGIENE PESSOAL

Dentre os poluentes ambientais considerados emergentes, os fármacos têm recebido atenção especial, pois são utilizados em grandes quantidades. Os fármacos são considerados poluentes ambientais emergentes, devido serem biologicamente ativos, possuindo características lipofílicas com frequentemente baixa biodegradabilidade no meio ambiente e logo grande potencial para sua bioacumulação e persistência (Zhu et al., 2013).

A principal fonte de entrada destas substâncias no sistema aquático é por meio de efluentes de indústrias farmacêuticas, descarte de fármacos com prazos de validade vencidos, efluentes hospitalares (Terabe et al., 1984; Khaledi, 1997). No entanto, é importante ressaltar que a maior porta de entrada desses compostos é por meio de excreção, como resultado do uso em medicina humana e veterinária. Após o consumo, os compostos ativos são na maioria das vezes parcial ou completamente metabolizados, entretanto uma significativa quantidade dessas substâncias é excretada na urina, fezes ou esterco animal em sua forma inalterada. Logo são encontrados no esgoto bruto e no meio ambiente, pois são persistentes ao tratamento de esgoto (Tagliaro & Bortolotti, 2002). As principais rotas de exposição dos diferentes tipos de fármacos no ambiente podem ser visualizadas na figura 18.

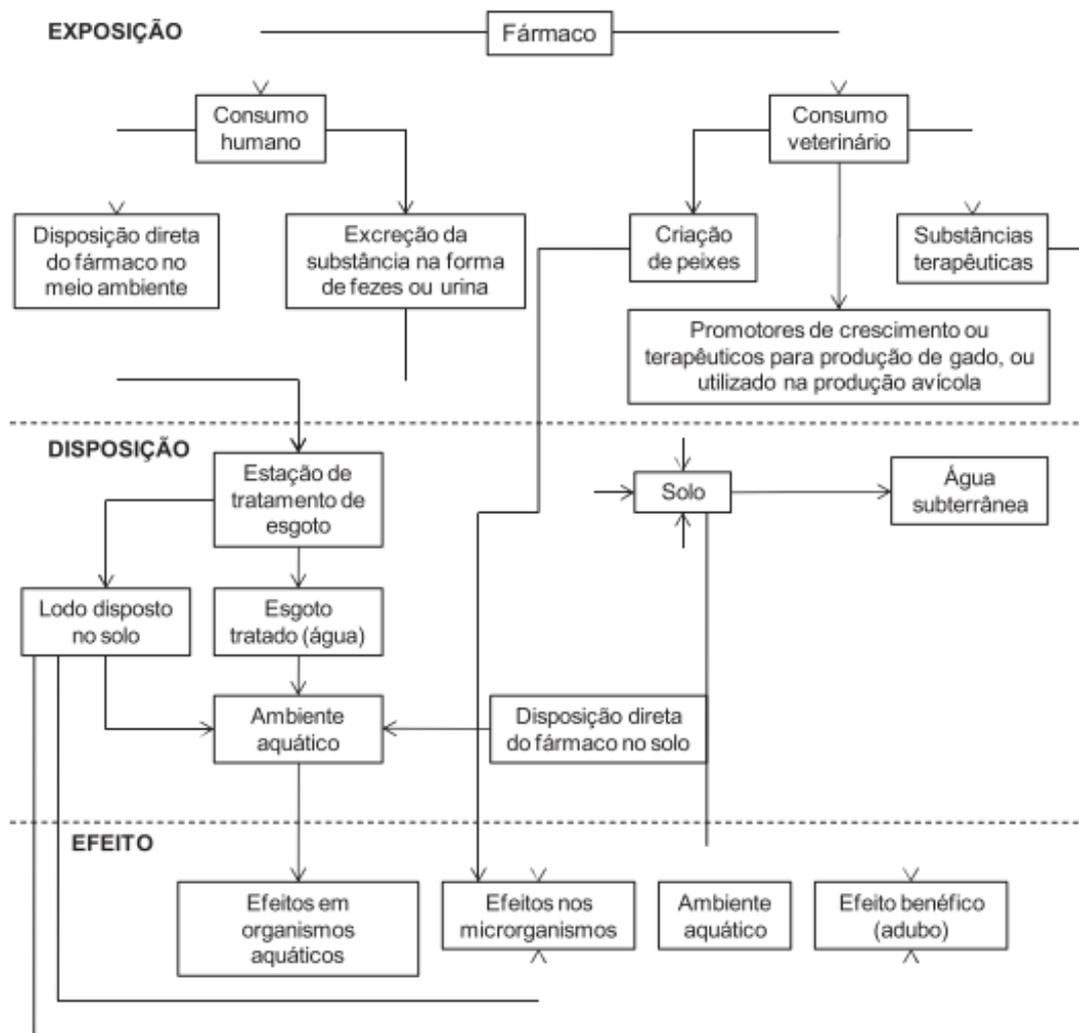


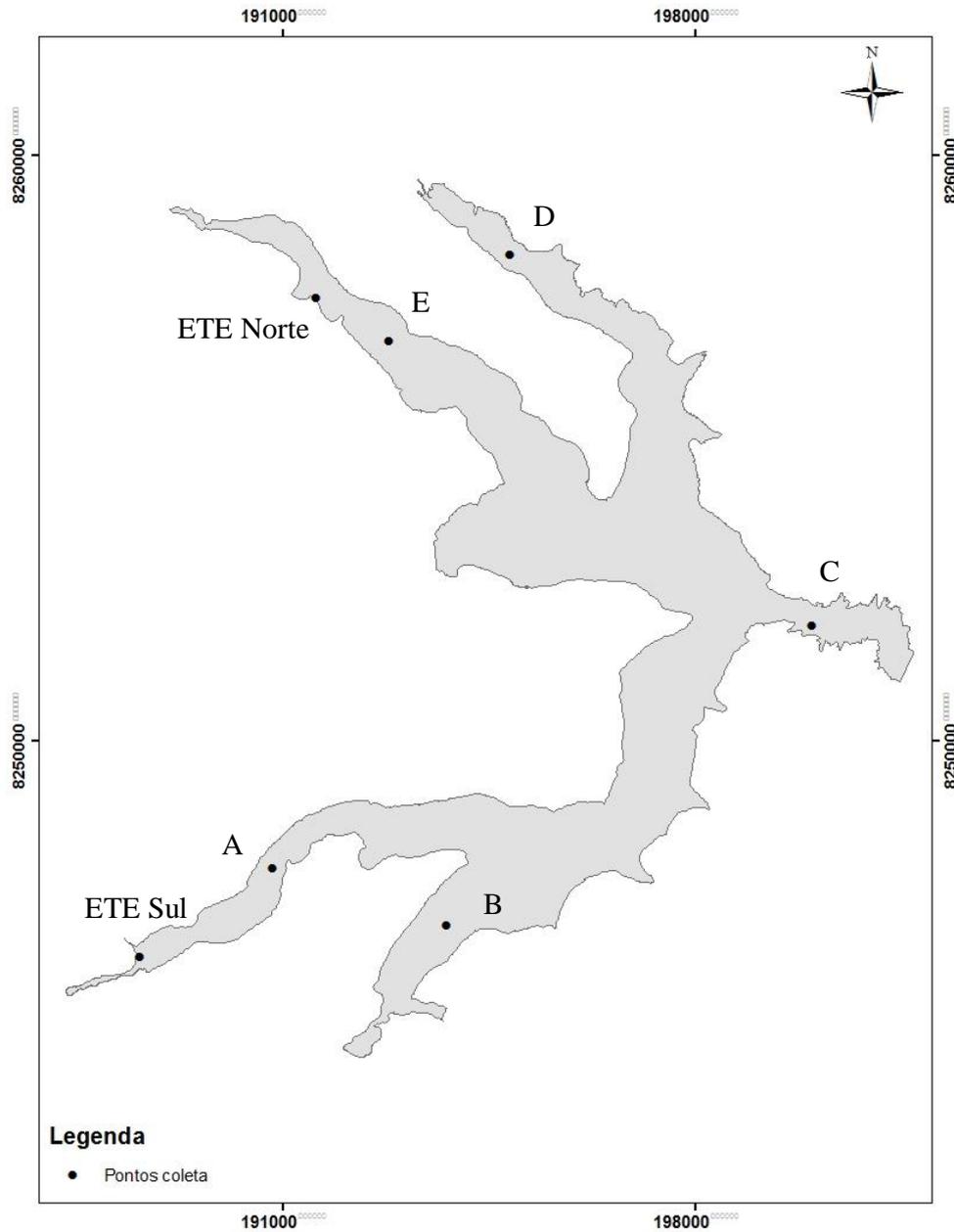
Figura 18. Rotas de exposição (Costa, 2009)

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Como houve a impossibilidade técnica de gerar dados novos de contaminantes emergentes, utilizou-se dados adquiridos através de consultoria realizada pela UFOP (Universidade Federal de Ouro Preto/ICEB) a pedido da CAESB (Companhia de saneamento ambiental do distrito federal) em outubro de 2009.

## 3.1. AMOSTRAGEM

Coletou-se amostras nos 5 pontos de monitoramento da Caesb, em duas profundidades diferentes, e no efluente das duas estações de tratamento de esgoto do lago. Como mostra a Figura 19. A tabela 10 mostra as coordenadas UTM dos pontos de coleta.



**Figura 19.** Localização dos pontos de coleta

**Tabela 10.** Coordenadas dos pontos de coleta em UTM

Pontos	Longitude	Latitude	Profundidades
Ponto A	190839	8247816	1 e 10 m
Ponto B	193776	8246850	1 e 12 m
Ponto C	199978	8251969	1 e 15 m
Ponto D	194851	8258302	1 e 8 m
Ponto E3	192799	8256821	1 e 10 m
ETE Norte	191562	8257561	-
ETE Sul	188587	8246314	-

### 3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS

#### 3.1.1. Filtração

As amostras foram filtradas em filtros de 25  $\mu\text{m}$ , posteriormente em filtros de 8  $\mu\text{m}$  e em seguida em filtros de 1,2  $\mu\text{m}$ . Preparou-se uma fração ácida para a análise dos seguintes analitos: ibuprofeno, diclofenaco, Bezafibrato, cafeína, etinilestradiol, estradiol, bisfenol A, 4-nonilfenol, octilfenol, dietilhexilftalato e dietilftalato. Uma fração básica foi preparada para a análise de cimetidina.

#### 3.1.2. Extração e Concentração de Amostras por Extração em Fase Sólida (EFS)

##### 3.1.2.1. Fração Ácida

Para obtenção da fração ácida utilizou-se 500 mL de amostra filtrada de cada ponto e ajustou-se o pH para  $2,0 \pm 0,5$  com uma solução de HCl. Posteriormente adicionou-se 50 mg de EDTA. Após homogeneização, a solução foi deixada em repouso por 2 horas sendo agitada ocasionalmente. A concentração dos analitos foi realizada no cartucho Strata-X (Phenomenex). O mesmo foi condicionado com 10 mL de metanol, 10 mL de água e 6 mL de água acidificada com HCl (pH  $2,0 \pm 0,5$ ). Após o condicionamento passou-se os 500 mL de amostra pelo cartucho a uma vazão de 5-10 mL / min. Após, lavou-se o cartucho com 10 mL de água para remoção do EDTA. Eluiu-se o cartucho com 6 mL de metanol e 3 mL de uma

mistura acetona e metanol (1:1). Concentrou-se o eluído até próximo de sua secura sob uma ligeira corrente de nitrogênio. Ressuspendeu-se a amostra com 500 µL de uma mistura de ácido fórmico e metanol (1:3).

### 3.1.2.2. Fração Básica

Para obtenção da fração básica utilizou-se 500 mL de amostra filtrada de cada ponto e ajustou-se o pH para  $10,0 \pm 0,5$  com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Para concentração dos analitos utilizou-se também o cartucho Strata-X (Phenomenex). Condicionou-se o cartucho com 10 mL de metanol e 10 mL da água. Após o condicionamento do mesmo, passou-se 500 mL de amostra pelo cartucho a uma vazão de 5-10 mL / min. Eluiu-se o cartucho com 3 mL de metanol e 4,5 mL de uma solução de ácido fórmico a 2 %. Concentrou-se o eluído até próximo de sua secura sob uma ligeira corrente de nitrogênio. Ressuspendeu-se a amostra com 500 µL de uma mistura de ácido fórmico e metanol (1:3).

## 3.2. MÉTODO ANALÍTICO

Para a determinação dos microcontaminantes cafeína, bezafibrato, bisfenol A, etinilestradiol, estradiol, dietilftalato, 4-nonilfenol, cimetidina, diclofenaco, ibuprofeno, octilfenol e dietilhexilftalato foi utilizado Aparelho Shimadzu LCMS-IT-TOF, com pré-coluna Phenomenex - Cartucho Carbo - H (4 mm × 3,0 mm) e Coluna Shimadzu C18 (100 mm x 3 mm x 3,2 µm). O método obedeceu as condições abaixo:

- **Vazão da fase móvel:** 0,2 mL / min
- **Volume de injeção da amostra:** 5 µL
- **Gases utilizados:** Argônio e Nitrogênio (100 kPA)
- **Temperatura do CDL:** 200 °C
- **Voltagem do detector :** 1,70 kV
- **Interface:** *Eletronspray ionization (ESI)* - modo positivo e negativo
- **Intervalo de varredura m/z:** 200 a 1050

### Íons monitorados:

Cafeína :  $m/z = 195,0881(\text{M} + \text{H})^+$

Bezafibrato:  $m/z = 360,1011(M - H)^-$

Ibuprofeno:  $m/z = 205,1235(M - H)^-$

Etinilestradiol:  $m/z = 295,1704(M - H)^-$

Estradiol:  $m/z = 271,1704(M - H)^-$

Bisfenol:  $m/z = 227,1070(M - H)^-$

Dietilftalato:  $m/z = 245,0786(M + Na)^+$

Cimetidina:  $m/z = 253,1281(M + H)^+$

Diclofenaco:  $m/z = 294,0091(M - H)^-$

Octilfenol:  $m/z = 205,1598(M - H)^-$

4-nonilfenol:  $m/z = 219,1754(M - H)^-$

Dietilhexilftalato:  $m/z = 413,2668(M + Na)^+$

- **Tempo de acumulação de íons:** 100 milissegundos
- **Temperatura do forno:** 40 °C

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados dados referentes a alguns contaminantes emergentes (Tabela 11) presentes no lago Paranoá e nos efluentes de suas estações de tratamento de esgoto. Pode-se observar que octilfenol e dietilhexilftalato foram detectáveis com valores abaixo do limite de quantificação ( $<50 \text{ ng.L}^{-1}$ ) da técnica utilizada, indicando de forma qualitativa a presença nas amostras coletadas, diferente dos hormônios: etinilestradiol e estradiol e dos fármacos: cimetidina, diclofenaco e ibuprofeno que não foram detectáveis. Dentre esses compostos destacam-se as substâncias que podem causar distúrbios endócrinos em animais e humanos, ainda que em concentrações traços, como o bisfenol A, dietilftalato e nonilfenol.

**Tabela 11.** Dados de contaminantes emergentes do lago Paranoá e suas Estações de Tratamento de Esgoto em ng/L

Pontos/ Profundidade	cafeína	bezafibrato	bisfenol A	dietilftalato	nonilfenol
<b>A (1 m)</b>	67,9	<5	47,04	60,61	16,17
<b>A' (10 m)</b>	248,2	<5	118,27	60,61	24,84
<b>B (1 m)</b>	81,86	16,55	193,99	130,37	<5

## ESTUDO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

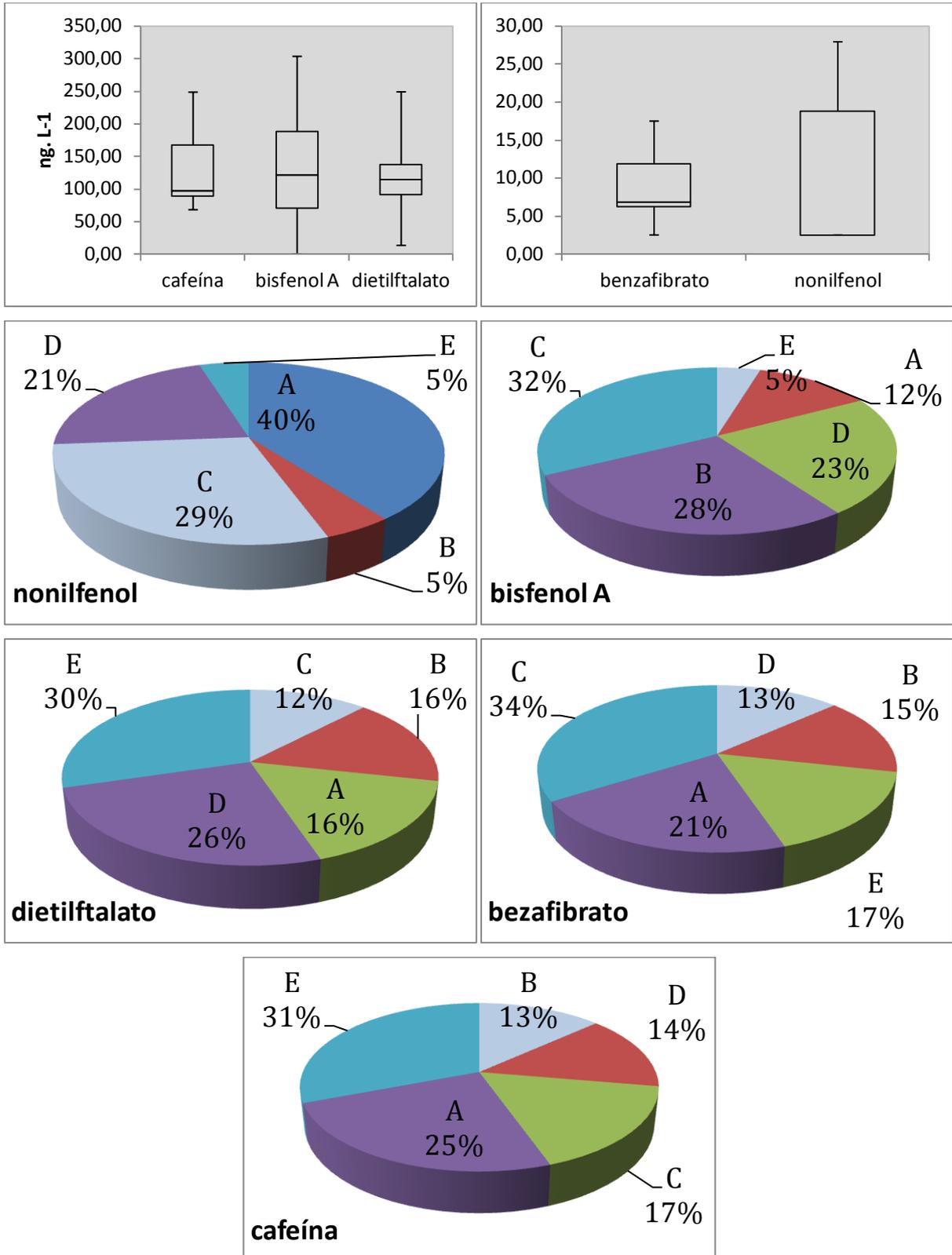
Pontos/ Profundidade	cafeína	bezafibrato	bisfenol A	dietilftalato	nonilfenol
<b>B' (12 m)</b>	89,09	6,66	169,61	100,21	<5
<b>C (1 m)</b>	98,22	7,02	125,24	89,61	27,89
<b>C' (15 m)</b>	118,95	13,16	303,11	13,17	<5
<b>D (1 m)</b>	90,04	17,47	204,15	127,93	<5
<b>D' (8 m)</b>	95,37	6,17	99,08	140,37	19,67
<b>E (1 m)</b>	211,89	5,82	61,33	155,74	<5
<b>E' (10 m)</b>	184,56	8,22	-	96,21	<5
<b>Média</b>	128,61	6,56	132,18	248,65	10,36
<b>DesvPad</b>	62,73	9,01	83,63	116,29	10,58
<b>ETE – Sul</b>	1056,72	82,07	<5	201,24	<5
<b>ETE – Norte</b>	3190,89	<5	12,6	204,57	<5

**Notas:** - não detectável.

Estas substâncias apresentam concentrações que podem variar de  $\text{ng.L}^{-1}$  a  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , como mostram a figura 20. A variação nos níveis de concentração pode ser explicada através de três pontos-chaves. O primeiro envolve as condições das ETE's e nas técnicas remoção empregadas. O segundo se dá pela presença de atividades industriais nas regiões próximas e o terceiro pela presença de atividades agrícolas que utilizam produtos químicos na plantação.

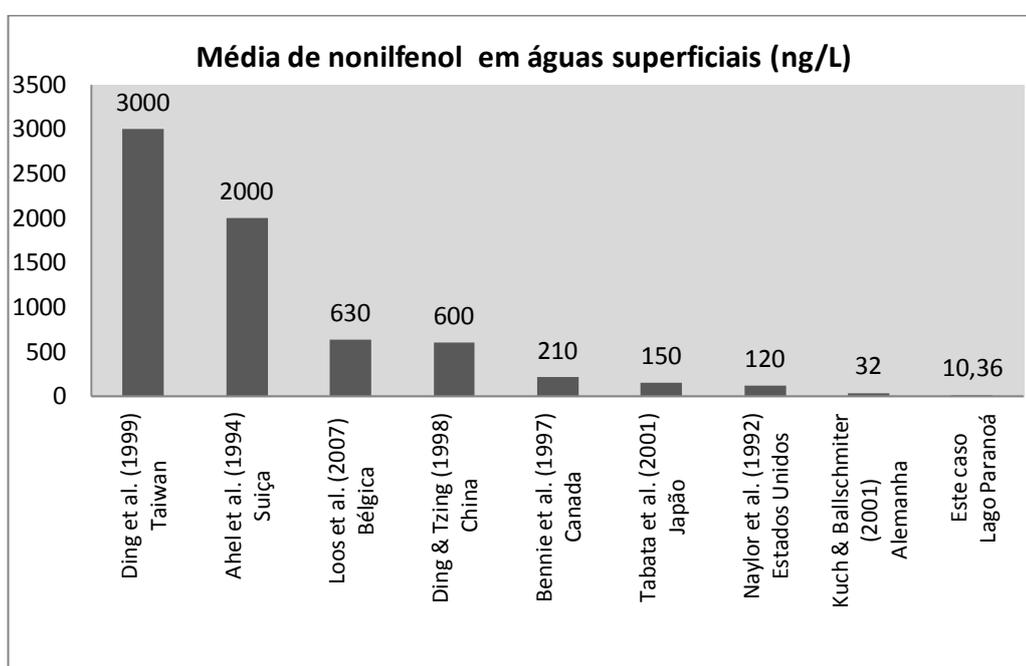
O nonilfenol apresentou concentrações quantificáveis em 4 pontos (A, A', C e D') e foi menor que o limite de quantificação em 6 pontos e nas estações de tratamento. Nos Estados Unidos foram verificadas as concentrações ambientais de nonilfenóis e etoxilados em 30 rios, cuja maioria foi abaixo do limite de detecção (60 - 75% das amostras) (Naylor et al., 1992), como ocorreu nas amostras do lago. O braço A sofre forte pressão urbana no seu principal tributário, que está sujeito a despejo de esgoto doméstico ao longo de toda a bacia do Riacho Fundo, além de conter em seus limites, áreas de agricultura extensiva, o que pode explicar a presença dessa substância que compõem detergentes, agentes emulsificadores, lubrificantes e praguicidas (Fernández-Sanjuan et al., 2009).

## ESTUDO DE CONTAMINANTES EMERGENTES



**Figura 20.** Variabilidade do bezafibrato, cafeína, dietilftalato, bisfenol A e nonilfenol ng. L-1

A média no lago Paranoá ficou abaixo de vários estudos em outros países, conforme mostra a figura 21. Em comparação a região metropolitana de São Paulo, que possui um dos maiores parques industriais da América Latina, a média é cerca de 22 vezes menor. No entanto, o Japão estudou a influência urbana e industrial em relação à concentração de nonilfenol, onde as maiores concentrações tiveram origem do sistema de esgotamento sanitário e esgotos clandestinos no rio Sakagawa de  $0,87 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Watanabe et al., 2007). Apesar das concentrações terem ficado entre as mais baixas do mundo, já pôde-se identificar a presença dessa substância, no qual requer atenção, considerando-se, que apresenta toxicidade aguda e crônica em organismos aquáticos (Soares et al., 2008).

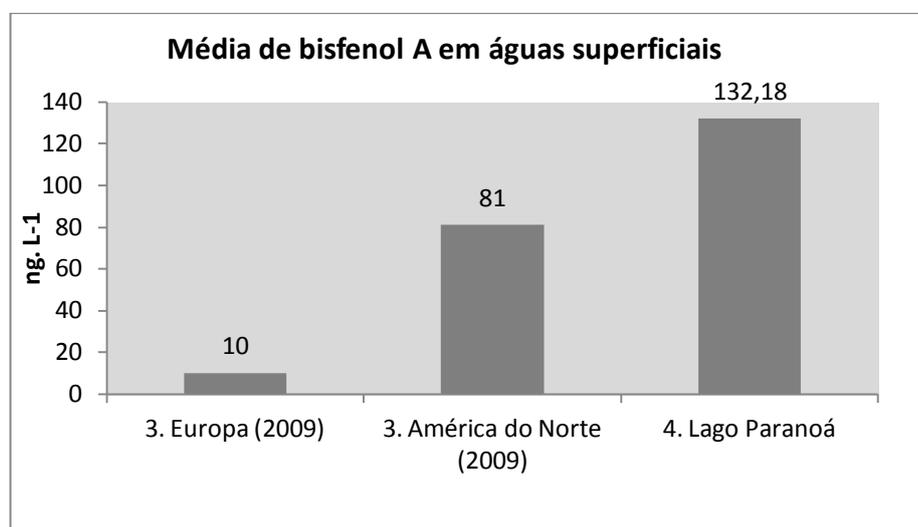


**Figura 21.** Concentrações médias de nonilfenol

Indicado pela presença de nonilfenol no braço A e D e da insignificante contribuição das ETE's para Lago, aponta-se que a principal fonte de contaminação é o lançamento de esgoto doméstico (sem tratamento prévio), seguido do escoamento superficial, tendo em vista que não há contribuição de efluentes industriais (Corvini et al., 2006). Como não houve descarga quantificável de nonilfenol pelas estações de tratamento de esgoto Norte e Sul, aponta-se que o tratamento ainda é favorável para a carga de nonilfenol recebida. Tanghe et al. (1998) demonstra que a remoção de nonilfenol das águas residuárias por meio de lodos

ativados é extremamente dependente da temperatura, comprovando a eficiência do tratamento para esse composto em países tropicais.

O bisfenol A apresentou as maiores concentrações e a maior variabilidade em relação às demais substâncias estudadas. A média do lago Paranoá foi maior que as médias da Europa e América do norte cerca de 1,70 e 13,20, respectivamente, como mostra a figura 22. A média entre as profundidades dos braços foram na ordem de E(30,67) < A(82,66) < D(151,62) < B(181,80) < C(214,18) em  $\text{ng.L}^{-1}$ . Quando a média do lago é comparada com alguns rios de SP e regiões, nota-se a semelhança na concentração com o rio Atibaia, que recebe efluentes da população e de Estação de Tratamento de Esgoto (Raimundo, 2007).

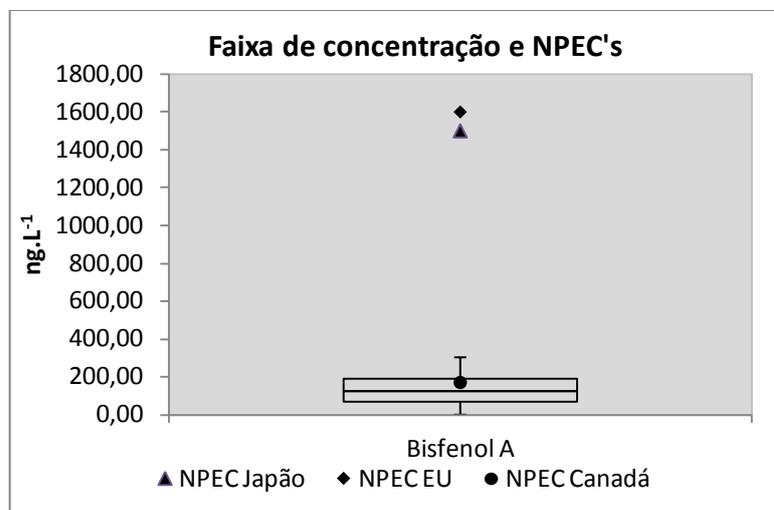


Fonte: 1. Staples et al (2009); 2. Este caso

Figura 22. Média de bisfenol A

Para avaliar o risco ecológico do bisfenol A a União Européia, Canadá e Japão criaram as chamadas PNEC's ou NPEC's do inglês *predicted no effect concentration*, que corresponde a concentrações sem efeitos previsíveis, ou seja, um limiar de risco ecológico (USEPA, 2010). Para calcular a PNEC, considera-se a maior concentração sem nenhum efeito (NOEC) ou a menor concentração em que pode se observar algum efeito (LOEC) nas espécies mais sensíveis, aplicando um fator de incerteza que corresponde a variação dos dados de toxicidade, a variação biológica dos organismos e a toxicidade a curto e longo prazo a partir dos dados laboratoriais (Fromme et al., 2002). A maior concentração de bisfenol A no lago (0,30  $\mu\text{g.L}^{-1}$  no ponto C') ficou abaixo das PNEC's de água doce do Japão e União Europeia,

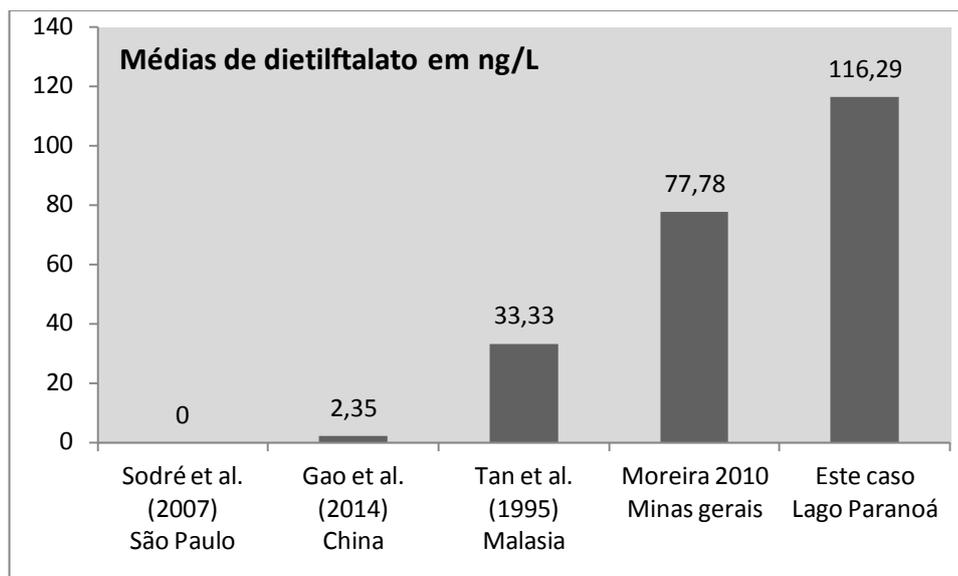
1,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 1,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. No entanto ficou acima da PNEC Canadá que é 0,17  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , assim como os pontos B e D, como mostra a figura 23.



**Figura 23.** Faixa de concentração de bisfenol A no lago com NPEC's em  $\text{ng/L}$

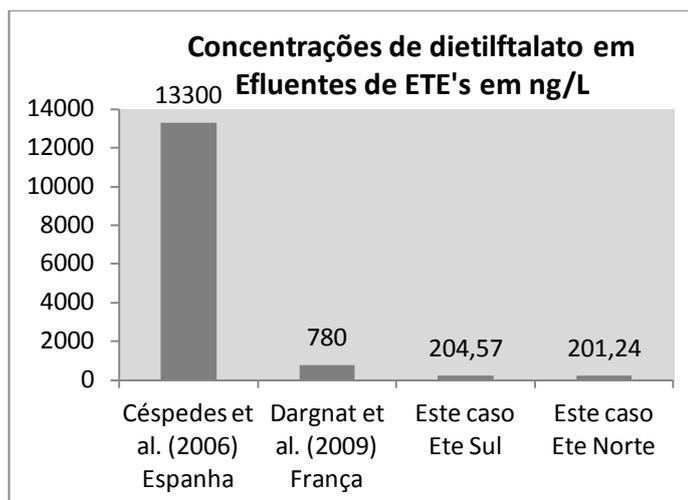
A contribuição de bisfenol A pelas ETES's foi de  $<LQ$  e 12,6  $\text{ng.L}^{-1}$ . Embora o processo de lodos ativados possa eliminar esse composto, a eficiência de remoção pode variar consideravelmente em estações de tratamento de esgoto. A variação na eficiência é resultado das diferenças nos tipos das estações, condições operacionais e principalmente a composição dos efluentes. A remoção de bisfenol A em sistemas de lodos ativados na Alemanha esteve na faixa de 70% a 91% de eficiência (Körner et al, 2000), o que pode explicar as baixas concentrações encontradas.

O dietilftalato é um plastificante que pode ser lixiviado para água. Teve a segunda maior variabilidade dos compostos apresentados no Lago Paranoá. Quando comparados a níveis no Brasil nota-se que ultrapassou São Paulo e Minas Gerais, tanto quanto países como China e Malásia em águas superficiais, na figura 24. De acordo com a literatura, a maior fonte de dietilftalato são efluentes industriais, no entanto, como é observado as concentrações no lago foram altas, pois não há despejos industriais.



**Figura 24.** Médias em água superficiais de dietilftalato em águas superficiais

As concentrações médias nos braços foram na ordem de C ( $70,55 \text{ ng.L}^{-1}$ ) < B ( $94,91 \text{ ng.L}^{-1}$ ) < A ( $95,49 \text{ ng.L}^{-1}$ ) < D ( $148,05 \text{ ng.L}^{-1}$ ) < E ( $172,43 \text{ ng.L}^{-1}$ ). A maior concentração obtida no lago não superou a NPEC dos Estados Unidos e Holanda,  $1173 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $990 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Porém, as concentrações também requerem atenção, pois os ftalatos apresentam toxicidade para organismos aquáticos, desregulação endócrina e afetam o sistema reprodutivo humano (Jobling et al., 1995; Bjorklund et al., 2009). Ao compararmos a descarga de dietilftalato nas ETE's do lago com as de ETE's com as mesmas características de esgoto bruto, nota-se que os valores ficaram abaixo, como mostra a figura 25. Na ETE da bacia do rio Ter, na Catalunha (Espanha), a carga de dietilftalato da estação é cerca de 65 vezes maior que as das estações do lago, algo explicado pela vazão de esgoto recebido e tratado, que é maior, e o tipo de tratamento utilizado.



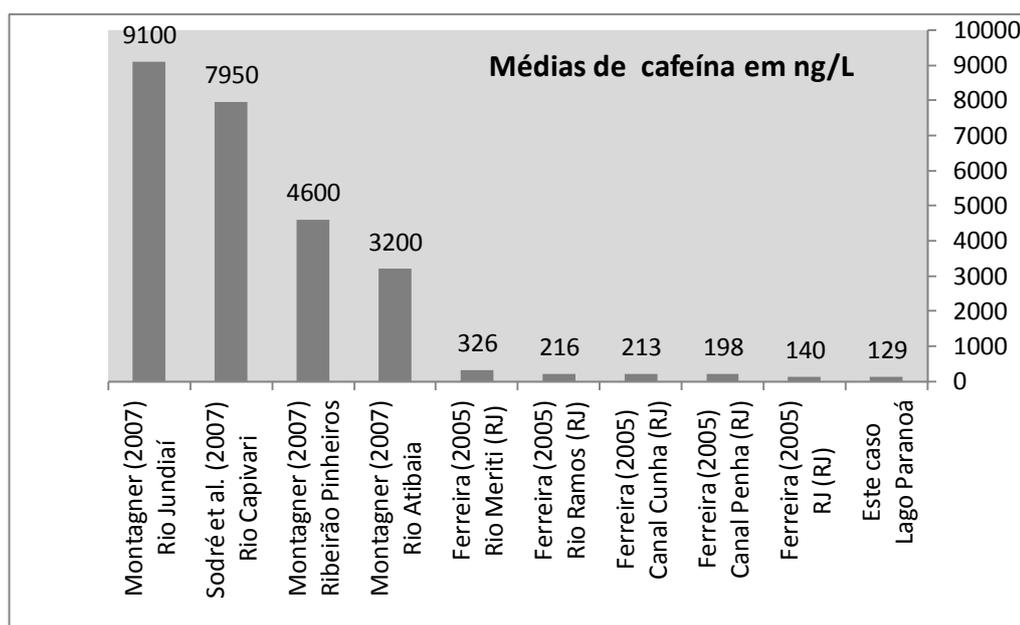
**Figura 25.** Concentrações de dietilftalato em efluentes de ETE's municipais.

Em Montreal, no Canadá, a concentração encontrada de bezafibrato foi  $8 \text{ ng.L}^{-1}$  (Garcia-Ac et al., 2009). No Reino Unido a faixa de concentração, no sul do país de Gales, foi de  $<10$  a  $3 \text{ ng.L}^{-1}$  (Kasprzyk-Hordern et al., 2008). Desta forma a faixa de concentração de bezafibrato no lago é comparável com águas de superficiais no mundo (Gross et al., 2006; Vieno et al., 2005; Lindqvist et al., 2005; Kolpin et al., 2004; Glassmeyer et al., 2005), tendo a média dos braços na ordem em  $\text{ng.L}^{-1}$  D (6,00) < B (6,84) < E (7,39) < A (9,53) < C (15,32). O estudo indicou que a presença do fármaco está predominantemente relacionada com a poluição por efluentes domésticos (Stumpf et al., 1999).

Em Minas Gerais a faixa de concentração em efluentes de ETE foi de  $< 4,3$  a  $278 \text{ ng.L}^{-1}$  (Brandt, 2012). Em ETE's do Rio de Janeiro o maior valor médio foi de  $1000 \text{ ng.L}^{-1}$  (Stumpf et al., 1999). A descarga de bezafibrato foi de  $< 2,5$  a  $82 \text{ ng.L}^{-1}$  nas estações de tratamento. Acredita-se que a maior responsável de remoção do bezafibrato de águas residuárias em sistemas de tratamento biológico seja a adsorção no lodo. Os sistemas de lodos ativados remove cerca de 48% do bezafibrato (Leite et al., 2010).

A cafeína é uma substância que compõe varias bebidas, como: café, chá e refrigerantes, assim como de vários produtos alimentícios, por exemplo, chocolate, massas e sobremesas lácteas. O organismo humano metaboliza bem esse coposto e excreta cerca de 0,5 a 10 % de cafeína consumida na urina. Portanto, pode ser vista como uma boa indicadora de contaminação por esgoto doméstico (Ferreira, 2005; Santana, 2013).

A cafeína teve média nos braços na ordem B (85) < D (92) < C (108) < A (158) < E (198) em  $\text{ng.L}^{-1}$ , que indica que a maior contribuição é das estações de tratamento. A média de cafeína no lago foi 128, 61  $\text{ng.L}^{-1}$  menor que as concentrações médias encontradas no Rio de Janeiro e São Paulo, como mostra a figura 26. Na china as concentrações médias variam de 97 a 135  $\text{ng.L}^{-1}$ , essa variação se dá devido aos diferentes fluxos de consumo e densidades populacionais na área ao longo das bacias (Zhu et al., 2013), aplicado também ao lago Paranoá.



**Figura 26.** Médias de cafeína em ng/L

Muitos estudos mostram que a ocorrência de cafeína está associada à presença de diversos tipos de contaminantes emergentes (Ferreira, 2005; Froehner et al., 2011; Sodré et al., 2010a), que pode ser observado nos pontos que tiveram concentrações acima de  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ , onde quase todos os pontos apresentaram os maiores valores de bifenol A, dietilftalato, bezafibrato e presença de nonilfenol.

A contribuição de carga de cafeína das ETE's do lago é consideravelmente maior que as dos outros contaminantes emergentes. A ETE sul e norte contribuem com 1056 e 3190  $\text{ng.L}^{-1}$ , respectivamente. Por conta da lenta degradação, é utilizado como marcador químico para avaliação do aporte de esgotos brutos ou tratados (Heberer et al., 2002; Ratola et al., 2012). A maioria dos tratamentos secundários em conjunto com terciários em estações de

tratamento de esgoto, podem remover cerca de 84 a 94 % da carga de cafeína (Heberer et al., 2002; Dalmazio et al., 2005; USEPA, 2010; Behera et al., 2011). Com os valores apresentados já pode se indicar que há necessidade de verificar as condições operacionais nas ETE's do lago quanto a remoção de cafeína. A cafeína, bezafibrato e nonilfenol concentrados no ponto C associado a afinidade com matéria orgânica, situada na região central do lago (Maia, 2003).

### 5. CONCLUSÕES

Indica-se que a principal fonte desses compostos são os esgotos domésticos e os efluentes das ETE's. A presença de nonilfenol e as concentrações consideráveis de bisfenol A e dietilftalato requerem estudos mais completos, com a avaliação do balanço de massa das estações de tratamento, análise de água conjunta a de sedimento, testes de toxicidade a fim de estabelecer NPEC próprias, possibilitando a avaliação de risco ecológico. Todos os compostos estão dentro das faixas mundiais e dentro de um limiar de toxicidade, exceto o bisfenol A que apresentou-se acima da NPEC do Canadá. No entanto, é importante ressaltar que a presença de interferentes endócrinos, não necessariamente, significa existência de risco associado, já que não possui dados de exposição crônica a seres humanos.

Devido à descarga de cafeína, bisfenol A, dietilftalato e bezafibrato das estações, indica-se técnicas de remoção mais adequadas a esses compostos a fim evitar exposição futura da população a esses compostos, tendo em vista a utilização do Lago Paranoá como manancial de abastecimento. A Agência Ambiental Americana (USEPA 2001) realizou estudo para avaliar quais os melhores processos de tratamento de água para remoção de contaminantes emergentes, onde concluiu que a filtração em CAG (Carvão Ativado Granular) remove pesticidas, ftalatos, alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados satisfatoriamente.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES GERAIS E  
PERSPECTIVAS

### 1. CONCLUSÕES GERAIS

Com a utilização de técnicas estatísticas foi possível identificar os principais processos de alteração da qualidade da água dos tributários e do lago, além de diferenciar a contribuição dos parâmetros de origem geológica dos antrópicos. Apontou-se que a contribuição de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  podem ser oriundas da lixiviação da construção civil enquanto que a entrada de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  indica efluentes domésticos. A bacia do Riacho Fundo está bastante impactada em comparação as demais bacias, onde a atividade de construção civil está afetando diretamente a mineralização da água. Concluiu-se que processos litológicos controlam cor e turbidez e que a entrada de matéria orgânica reflete na distribuição da comunidade zooplactônica e fitoplanctônica no lago, o qual encontra-se mesotrófico, porém o braço A é classificado como eutrofizado, devido a maior contribuição de matéria orgânica da bacia tributária. As amostras de sedimento encontram-se moderadamente a fortemente poluídas para os metais Ca, Mg, K, Na, Zn, Mn e Hg. O que reforça a entrada de poluentes advindos da construção civil e efluentes domésticos. Foi possível identificar com as amostras de água e sedimento que o ribeirão do torto está sofrendo alteração, devido áreas de ocupação (vila Varjão e setor habitacional Taquari). O ribeirão do bananal também está sofrendo alteração em relação aos elementos Ca, Mg e Na nos pontos sob a influência do setor Noroeste e aterro da estrutural.

Todos os compostos emergentes estão dentro das faixas mundiais e dentro de um limiar de toxicidade, exceto o bisfenol A que está acima da NPEC do Canadá, onde as principais fontes são os esgotos domésticos e os efluentes das ETE's. Indica-se que a cafeína, bezafibrato e nonilfenol podem estar associados a matéria orgânica. Indica-se técnicas de remoção mais adequadas para estações de tratamento, como por exemplo processo de filtração em CAG (Carvão Ativado Granular) utilizado na remoção de pesticidas, ftalatos, alquilfenóis, alquilfenóis etoxilados e PCB. A presença de NP e as concentrações consideráveis de BPA e DEP requerem estudos mais completos, com a avaliação do balanço de massa das estações de tratamento, análise de água conjunta a de sedimento, testes de toxicidade a fim de estabelecer NPEC próprias, possibilitando a avaliação de risco ecológico. No entanto, é importante

## CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

---

ressaltar que a presença de interferentes endócrinos, não necessariamente, significa existência de risco associado, já que não há dados de exposição crônica a seres humanos.

A qualidade da água do Lago Paranoá é diretamente afetada com base no uso e ocupação do solo nas bacias dos seus tributários. Baseado em estudos anteriores, observa-se aumento gradativo das alterações da qualidade das águas da bacia do Lago Paranoá desencadeado por atividades antrópicas ao longo das principais drenagens. Dessa forma, recomenda-se contínuo monitoramento dos tributários, principalmente das bacias do Torto e Gama que ainda encontram-se menos alteradas, a fim de evitar contaminação do Lago Paranoá por cargas poluidoras e materiais transportados. A análise do monitoramento deve-se dar de forma conjunta, baseada no background da bacia, além dos padrões estabelecidos por legislação. Recomenda-se, também, monitorar os contaminantes emergentes, principalmente o bisfenol A e dietilftalato, uma vez que sua ocorrência requer controle e atenção. Aponta-se a utilização de cafeína como parâmetro indicador de contaminantes emergentes.

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### 1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological Profile for Barium and Compounds*. Atlanta, GA: U.S. 2007.
- \_\_\_\_\_. *Toxicological Profile for Iron*. Atlanta, GA: EUA. 2003.
- \_\_\_\_\_. *Toxicological Profile for Copper*. Atlanta, GA: EUA. 1990.
- \_\_\_\_\_. *Toxicological Profile for Zinc*. Atlanta, GA: EUA. 2005.
- \_\_\_\_\_. *Toxicological Profile for Manganese*. Atlanta, GA: EUA. 2000
- Ahel, M.; Giger, W.; *Chemosphere* **1993**, 26,1461.
- Ahel, M.; Giger, W.; Koch, M.; *Water Res.* **1994a**, 28, 1131.
- Ahel, M.; Giger, W.; Schaffner, C.; *Water Res.* **1994b**, 28, 1143.
- Alkylphenols. Disponível em: <http://toxnet.nlm.nih.gov/> t. Acessado em 22 Abril de 2013.
- Aloupi, M., Angelidis, M. O, Scoullou, M., *Environment International* **2000**, 26, 29.
- Andreoli, C.V.; Von Sperling, M.; Ferdandes, F. *Lodo de esgotos: tratamento e disposição final* 1ª ed. Belo Horizonte. UFMG. 2001.
- Araújo, D. F. *Dissertação de mestrado*. Universidade de Brasília. Brasil, 2012.
- Azevedo, D. A.; Lacorte, S.; Barceló, D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 532.
- Baird, C. *Química Ambiental*. 2ª ed. Porto Alegre. Bookman. 2002.
- Behera, S. K.; Kim, H. W.; Oh, J. E.; Park, H. S.; *Sci. Total Environ.* **2011**, 409, 4351.
- Bengraïne, K., Marhaba, T.F., *J. Hazard. Mater.* **2003**, 100, 179.
- Bennie, D. T.; Sullivan, C. A.; Lee, H.; Peart, T. E.; Maguire, R. J.; *Sci. Total Environ.* **1997**, 193, 263.
- Bergé, A.; Cladière, M.; Gasperi, J.; Coursimault, A.; Tassin, B.; Moilleron, R.; *Environmental Science and Pollution Research* 2012, 19, 3798.
- Bettinelli, M.; Beone, G. M.; Spezia, S.; Baffi, C.; *Analytica Chimica Acta* **2000**, 424, 289.
- Björklund, K.; Cousins, A. P.; Strömvall, A. M.; Malmqvist, P. A.; *Sci. Total Environ.* **2009**, 407, 4665.
- Boaventura, G. R. ; Brito, V. E. B. ; Bispo, R. S. *Revista da Escola de Minas.* 1998. 51, 57.
- Boaventura, G. R. *Resumo em III Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 1991, São Paulo.
- Boaventura, G. R.; Carvalho Jr, O. A.; Martins, É. S.; Pereira, F. J.; Brito, V. E. B.; Bispo, R. S. *Anais do XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador.* 1996.

- Boening, D. W.; *Chemosphere* **2000**, 40, 1335.
- Branco, C. W. C.; Senna, P. A. C.; *Hydrobiologia* **1996**, 337, 171.
- Brandt, E. M. F.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, Brasil, 2012.
- Brasil, *Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011*. Ministério da Saúde.
- Burnett, J. A. B.; Mattos, S. P.; Azzolin, N. M. P.; *Intervenções da Companhia de Saneamento-Olhares sobre o Paranoá Lake*. Brasília: Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos; 2001.
- Caldas, E. D., Coelho, R., Souza, L. C. K. R. e Silva, S. C. *Bull. Environm. Comtam. Toxicol.* **1999**, 62, 199.
- Campos, J. E. G.; Freitas-Silva, F. H.; *Inventário Hidrogeológico e dos Recursos Hídricos Superficiais do Distrito Federal. Relatório Técnico, Hidrogeologia do Distrito Federal, IEMA/UnB: Brasília 1998*, vol. IV.
- Carmo, M. S.; Boaventura, G. R.; Oliveira, E. C.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 565.
- Carvalho, I. G. *Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos*. Salvador: Bureau, 1995, 239p.
- Carvalho Júnior, O. A. C. ; Boaventura, G. R. ; Martins, E. S. ; Pereira, F. J. ; Brito, V. E. B. ; Bispo, R. S. .*REM, Rev. Esc. Minas* 1998, 51, 47.
- Carvalho, A. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2013.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Variáveis de qualidade das águas*. São Paulo, 2001.
- CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo. *Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo*. Relatórios CETESB, São Paulo, 2009.
- CODEPLAN. *Atlas do Distrito Federal 1984*.
- COM- Commission of the European Communities. *Community strategy for endocrine disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. Communication from the commission to the council and the European parliament*. Bruxelas, Bélgica, 706, 1999.
- Corvini, P. F. X.; Schäffer, A.; Schlosser, D.; *Appl Microbiol. Biotechnol.* **2006**, 72, 223.
- Costa, A. C. O. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo, Brasil, 2009.
- Costa, N. Y. M.; Silva, A. S.; Silva, L. C. F.; Mendonça, N. M. *Anais do XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*. Bento Gonçalves-RS, 2013.

- Dalmázio, I.; Santos, L. S.; Lopes, R. P.; Eberlin, M. N.; Augusti, R.; *Environmental Science & Technology* **2005**, 39, 5982.
- Dantas-silva, L. T.; Dantas, E. W.; *Oecologia Australis* **2013**, 17, 53.
- Dianese, J. C., Pigati, P., Kitauama, K., 1976. *Residues of chlorinated hydrocarbon pesticide in the lake of Brasília*. *Biologico* XLII: 151-154.
- Dias, L. T.; *Dissertação de mestrado*. Universidade de Brasília, Brasil, 2011.
- Dias, R. Z.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2013.
- Ding, W. H.; Tzing, S. H., Lo, J. H.; *Chemosphere* **1999**, 38, 2597.
- Ding, W. H.; Tzing, S. H.; *J. Chromatogr.* **1998**, 824, 79.
- Durães, A. M. M.; Sousa, F. A. R.; Guimarães, M. R. P. D.; *Tóxicos: Níquel*. Faculdade do Porto, Portugal, 2007.
- Echeverria, R, M.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
- EMBRAPA. *Levantamento de reconhecimento dos solos do distrito federal*. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1978.
- EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1999.
- EPA - United States Environmental Protection Agency. *Research Plan for Endocrine Disruptors*, Washington, 1998.
- Esteves, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. 3º ed. Rio de Janeiro. Interciência. 2011.
- Farnham, I. M.; Johannesson, K. H.; Singh, A. K.; Hodge, V. F.; Stetzenbach, K. J.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 490, 123.
- Farnham, I. M.; Singh, A. K.; Stetzenbach, K. J.; Johannesson, K. H.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2002**, 60, 265.
- Fernández-Sanjuan, M.; Rigol, A.; Sahuquillo, A.; Rodríguez-Cruz, S.; Lacorte, S.; *Analytical and bioanalytical chemistry* 2009, 394,1525.
- Ferrante, J. E. T.; Rancan, L.; Netto, P. B.; in: Fonseca, F. O.; Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos: Brasília., 2001
- Ferreira, A. P.; *Cad. Saúde Pública* **2005**, 21, 1884.
- Fonseca, F. O. Olhares sobre o Lago Paranoá. Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos – SEMARH, Brasília-DF. (2001). 425 p.
- Förstner, U.; Salomons, W.; *Environ. Technol.* **1980**, 1, 494.

- Franz, C.; Makeschin, F.; Weiß, H.; Lorz, C.; *The Science of the total environment* **2013**, 452, 411.
- Freitas-Silva, F. H.; Campos, J. E. G.; *Boletim de Geociências do Centro-Oeste* **1995**, 18, 32.
- Froehner, S.; Piccioni, W.; Machado, K. S.; Aisse, M. M.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2011**, 216, 463.
- Fromme, H.; Kuchler, T.; Otto, T.; Pilz, K.; Muller, J.; Wenzel, A.; *Water Res.* **2002**, 36, 1429.
- Gannon, J. E.; Stemberger, R. S.; *Trans. American. Micros. Soc.* **1978**, 97, 16.
- Gao, D.; Li, Z.; Wen, Z.; Ren, N.; *Chemosphere* **2014**, 95, 25.
- Ghiselli, G. *Tese de doutorado*. Universidade de Campinas. Brasil, 2006.
- Ghiselli, G.; Jardim, W. F.; *Quím. Nova* 2007, 3, 695.
- Gibbs, R.J., *Science* **1973**, 180, 71.
- Giustina, C. C. D.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil. 2006.
- Glassmeyer, S. T.; Furlong, E. T.; Kolpin, D. W.; Cahill, J. D.; Zaugg, S. D.; Werner, S. L.; Meyer, M. T.; Kryak, D. D.; *Environ. Sci. Technol.* **2005** 39, 5157.
- Goloubkova, T.; Spritzer, P. M.; *Arq. Bras. Endocrinologia Metab.* **2000**, 44, 323.
- Governo do Distrito Federal – GDF. *Revisão e Atualização do Plano de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos do Distrito Federal –Volume I Diagnóstico*. Brasília, 2012.
- Goyer, R. A; Clarkson, T. W.; *Tóxic effects of metals. In toxicology, the science of poisons*. 1ª ed. McGraw-hill Co. New York. 2001.
- Gross, M.; Petrovic, M.; Barcelo, D.; *Talanta* **2006**, 70, 678.
- Hall, J. D.; Cooper, W.; WERNER, E.; *Limnol. Oceanogr.* **1970**, 15, 839.
- Han, F.; Liu, H.; *30º International Conference on Machine Learning*, Atlanta, Georgia, USA, 2013.
- HEALTH CANADA. *Health Risk Assessment of Bisphenol A from Food Packaging Applications*. Bureau of Chemical Safety Food Directorate Health Products and Food Branch, 2008. Ottawa, Ontario.
- Heberer, T.; Reddersen, K.; & Mechlinski, A.; *Water Sci. Technol.* **2002**, 46, 81.
- Hernández, R. B. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo, Brasil, 2009.

- Hochella J. R.; White, A. *Mineral-water interface geochemistry*. Washington: Mineralogical Society of American, 1990.
- INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS). *Document for preparation of WHO*. Geneva, 1992.
- \_\_\_\_\_. *Cadmium*. Geneva, 1992 (Environmental Health Criteria, 134)
- \_\_\_\_\_. *Arsenic*. Geneva, 1981 (Environmental Health Criteria, 18).
- \_\_\_\_\_. *Arsenic and arsenic compounds*. Geneva, 2001
- \_\_\_\_\_. *Copper*. Geneva, 1998 (Environmental Health Criteria 200).
- \_\_\_\_\_. *Barium*. Geneva, 1990 (Environmental Health Criteria, 107).
- \_\_\_\_\_. *Nickel*. Geneva, 1991 (Environmental Health Criteria, 108).
- \_\_\_\_\_. *Iron. 571*. Geneva, 1998 (WHO Food Additives Series 18).
- Jobling, S., Reynolds, T., White, R., Parker, M.G., and Sumpter, J.P.; *Environ. Health Perspect.* **1995**, 103, 582.
- Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R. M.; Guwy, A. J.; 2008. *Water Res.* **2008**, 42, 3498.
- Khaledi, M. G. *Journal of Chromatography A* **1997**, 780, 3.
- Kolpin, D. W.; Skopec, M.; Meyer, M. T.; Furlong, E. T.; Zaugg, S. D.; *Sci. Total Environ.* **2004**, 328, 119.
- Korner, W.; Bolz, U.; Submuth, W.; Hiller, G.; Schuller, W.; Hanf, V.; Hagenmaier, H.; *Chemosphere* **2000**, 40, 1131.
- Kralik, M.; *Appl. Geochesm.* **1999**, 14, 807.
- Kuch, H. M.; Ballschmiter, K.; *Environ Sci Technol.* **2001**, 35, 3201.
- La Farré, M.; Ferrer, I.; Ginebreda, A.; Figueras, M.; Olivella, L.; Tirapu, L.; Vilanova, M.; Barceló, D.; *Fischeri J. Chromatogr.* **2001**, 938, 187.
- Lamparelli, M. C. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo. Brasil, 2004.
- Landim, P. M. B. *Análise Estatística de Dados Geológico*. São Paulo. UNESP. 1998.
- Leite, G. S.; Afonso, R. J. C. F.; Aquino, S. F.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 734.
- Licht, O. A. B.; *Prospecção Geoquímica – Princípios, Técnicas e Métodos*, CPRM: Rio de Janeiro, 1998.
- Lindqvist, N.; Tuhkanen, T.; Kronberg, L.; *Water Res.* **2005**, 39, 2219.
- Lintelmann, J.; Katayama, A.; Kurihara, N.; Shore, L.; Wenzel, A.; *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 631.
- Loeb, S. L.; Spacie, A. *Biological monitoring of aquatic systems*. p. 31-46. Florida, 1994.

- Loos, R.; Hanke, G.; Umlauf, G.; Eisenreich, S. J.; *Chemosphere* **2007**, 66, 690.
- Loring, D.H.; Rantala, R.T.T.; *Earth Science* **1992**, 32, 235.
- Maia, P. D. *Dissertação de mestrado*. Universidade de Brasília. Brasil, 2003.
- Maia, P. D.; Boaventura, G. R. ; Pires, A. C. B. *Geochimica Brasiliensis* **2006**, 20, 158.
- Maia, P. D; Guimarães, E. M.; Moreira, R. C. A.; Boaventura, G. R.; *Revista Brasileira de Geociências* **2005**, 35, 535.
- Martins, J. C.; Martins, E. S.; Reatto, A.; *Revisão de intemperismo de micas*. Planaltina-DF, Brasil. 2004.
- Menezes, P. H. B. J. *Dissertação de mestrado*. Universidade de Brasil, 2010.
- Metcalf; Eddy. *Wastewater Engineering Treatment e Reuse*. 4ª ed. York,USA. McGraw Hill. 2003.
- Ministério de Minas e Energia (MME), *Perfil do calcário agrícola*. 2009.
- Mizuno, M.G. M.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2012.
- Montenegro, M. I. P.; Araújo, S. S. V.; Pereira, T. C. T. M.; *Tóxicos: Chumbo*. Faculdade do Porto, Portugal 2008.
- Moreira, M. A. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2010.
- Moreira, R. C. A.; Boaventura, G. R. *Quim. Nova* 2003, 26, 812.
- Moura, L. H. A.; Boaventura, G. R.; Pinelli, M. P.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 97.
- Mulholland, D. S.; Boaventura, G. R.; Araújo, D. F.; *Environ. Earth Sci.* **2012**, 67, 1307.
- Naylor, C. G.; Mieure, J. P.; Adams, W. J.; Weeks, J. A.; Castaldi, F. J.; Ogle, L. D.; Romano, R. R.; *J Am Oil Chem Soc.* **1992**, 69, 695.
- Neto, J. M. M.; Moita, G. C.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 467.
- Ornelas, R. B.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 1991.
- Ouyang, Y.; Nkedi-Kizza, P. Wu, Q. T.; Shinde, D.; Huang, C. H.; *Water Res.* **2006**, 40, 3800.
- Ouyang, Y.; *Water Res.* **2005**, 39, 2621.
- Padovesi-Fonseca, C.; Philomeno, M. G.; Andreoni-Batista, C.; *Acta Limnol. Bras.* **2009**; 21, 277.
- Padovesi-Fonseca, C.; Philomeno, M. G.; *Braz. J. Biol* **2004**, 64, 819.
- Panda, U. C.; Sundaray, S. K.; Rath, P.; Nayak, B. B.; Bhatta, D.; *J. Hydrol.* **2006**, 331, 434.

- Pendias, H. *Trace Elements in Soils and Plants*; CRC Press: Florida, 1986.
- Pereira, F. J.; Brito, V.E.B.; Bispo, R.S.; *REM, Rev. Esc. Minas* **1998b**, 51, 76.
- Pereira, L. P. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasil, 2006.
- Phama, T.T.H.; Tyagi, R.D.; Brara, S.K.; Surampallib, R.Y.; *Chemosphere* **2010**, 82, 923.
- Pinelli, M.P. *Dissertação de Mestrado*. Universidade de Brasília, Brasil, 1999.
- Pinto-coelho, R. M.; *Freshwater Biol.* **1998**, 40, 159.
- Press, F, Siever R.,Grotzinger, J.; Jordan, T. H., *Para Entender a Terra*. Bookman, 2006.
- Carvalho, I. G. *Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos*. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 1995.
- Raimundo, C. C. M.; *25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ*, 2007.
- Ratola, N.; Cincinelli, A.; Alves, A.; Katsoyiannis, A.; *J. Hazard. Mater.* **2012**, 239, 18.
- Ribeiro, T. R. S.; Almeida, F. V.; *TPH em sedimentos do Lago Paranoá*. Universidade de Brasília, 2012.
- Santana, J. S., *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil, 2013.
- Shrestha, S.; Kazama, F.; *Environmental Modelling & Software* **2007**, 22, 464.
- Simeonov, V.; Stratis, J. A.; Samara, C.; Zachariadis, G.; Voutsas, D.; Anthemidis, A.; Sofoniou, M.; Kouimtzis, Th.; *Water Res.* **2003**, 37, 4119.
- Singh, A. K.; Mondal, G. C.; Singh, P. K.; Singh, S.; Singh, T. B.; Tewary, B. K.; *Environmental Geology* **2005**, 48, 1014.
- Singh, K. P.; Malik, A.; Mohan, D.; Sinha, S.; *Water Res.* **2004**, 38, 3980.
- Singh, K. P.; Malik, A.; Sinha, S.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, 538, 355.
- Soares, A.; Guieysse, B.; Jefferson, B.; Cartmell, E.; Lester, J. N.; *Environ. Int.* **2008**, 34, 1033.
- Sodré, F. F.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F.; *Water Air Soil Pollut.* 2010, 206, 57.
- Sodré, F. F.; Montagner, C. C.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F.; *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.* 2007, 2, 187.
- Souza, R. R. *Dissertação de mestrado*. Universidade de São Paulo, Brasil, 2011.
- Sperling, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 2ª ed. Belo Horizonte. UFMG. 1996.

- Staples, C. A.; Dom, P. B.; Klecka, G. M.; Sandra, T. O.; Harris, L. R.; *Chemosphere* **1998**, 36, 2149.
- Staples, C.; Parkerton, T. F.; Peterson, D. R.; *Chemosphere* **2009**, 40, 885.
- Starling, F. L. R. M.; Pereira, C. E. B.; Felizatto, M. R.; Angelini, R.; *22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Santa Catarina, 2003.
- Stetzenbach, K. J.; Farnham, I. M.; Hodge, V. F.; Johannesson, K. H.; *Hydrol. Processes* **1999**, 13, 2655.
- Stumpf, M.; Ternes, T. A.; Wilken, R.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W.; *Sci. Total Environ.* **1999**, 225, 135.
- Tabata, A.; Kashiwa, S.; Ohnishi, Y.; Ishikawa, H.; Miyamoto, N.; Itoh, M.; Magara, Y.; *Water Sci Technol.* **2001**, 43, 109.
- Tagliaro, F., Bortolotti, F. *Journal of Forensic Sciences* 2002, 47, 713.
- Tan, G. H.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1995**, 54, 171.
- Tanghe, T.; Devriese, G.; Verstraete, W.; *Water Res* **1998**, 32, 2889.
- Teixeira, W.; Toledo, M. C.; Fairchild, R. T.; Taioli, F. *Decifrando a terra*. 3ª ed. São Paulo. 2000.
- Terabe, S.; Otsuka, K.; Ichikawa, K.; Tsuciya, A.; Ando, T.; *Analytical Chemistry* 1984, 56, 111.
- Tonani, K. A. A.; *Dissertação de mestrado*. Universidade de São Paulo, Brasil, 2008.
- USEPA – Unit States Environmental Protection Agency. *Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria – Nonylphenol*. Washington, 2005.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 1698** – *Steroids and Hormones in Water, Soil, Sediment and Biosolids by HRGC/HRMS*. Washington, Dezembro, 2007b.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. *National Recommended water Quality Criteria*. Washington, 2009.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. *Removal of Endocrine Disruptor Chemicals Using Drinking Water Treatment Processes*. Washington DC. 2001
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. *Research Plan for Endocrine Disruptors*, Washington, 1998.
- Vialle, C.; Sablayrolles, C.; Lovera, M.; Jacob, S.; Huau, M.-C.; Montrejaud-Vignoles, M.; *Water Res.* **2011**, 45, 3765.

- Vieno, N. M.; Tuhkanen, T.; Kronberg, L.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 8220.
- Vogel, S. A.; *American journal of public health* 2009, 99.
- Wang, F. K.; Du, T. C. T.; *Omega* **2000**, 28, 185.
- Ward, J. H.; *Journal of American Statistics Association* **1963**, 69, 236.
- Watanabe, M.; Takano, T.; Nakamura, K.; Watanabe, S.; Seino, K.; *Environ. Health Prev. Med.* **2007**, 12, 17.
- Wedepohl K. H. *Handbook of Geochemistry*. 1978, Berlin: Springer Verlag.
- Wold, S.; Esbensen, K. I. M.; Geladi, P.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1987**, 2, 37.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. *Water Sanitation and Health (WSH). Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. 2<sup>a</sup> ed. Geneva, 1993.
- \_\_\_\_\_. *Cadmium (12 Chemical fact sheets)*. Geneva, 2003.
- \_\_\_\_\_. *Barium in Drinking-water*. Geneva, 2004.
- \_\_\_\_\_. *Boron in Drinking-water*. Geneva, 2009.
- \_\_\_\_\_. *Iron in Drinking-water*, Geneva, 2003.
- \_\_\_\_\_. *Inorganic Tin*. Geneva, 2003.
- WORLD BANK GROUP. *Pollution Prevention and Abatement Handbook*. 1998.
- \_\_\_\_\_. *Lead*. 215p. 1998
- \_\_\_\_\_. *Arsenic*. 208p. 1998.
- Ying, G.; Williams, B.; Kookana, R. *Environment International* 2002, 28, 215.
- Yuretich, R. F.; Cerling, T. E.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1983**, 47, 1099.
- Zhu, S.; Chen, H.; Li, J.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2013**, 96, 154.

## ANEXOS

Anexo 1. Coordenadas UTM dos pontos de água.

Sigla	Coordenadas UTM		Local	Sigla	Coordenadas UTM		Local
	Longitude	Latitude			Longitude	Latitude	
Torto 1	188446.67	8262151.22	Ribeirão do Torto	R. Fundo 1*	179395.00	8241165.00	Ribeirão Riacho Fundo
Torto 2	190023.88	8261356.29	Ribeirão do Torto	R. Fundo 2*	179990.00	8241535.00	Ribeirão Riacho Fundo
Torto 3	191622.63	8260555.50	Ribeirão do Torto	R. Fundo 3*	180927.00	8241988.00	Ribeirão Riacho Fundo
Torto 4	192620.29	8259731.55	Ribeirão do Torto	R. Fundo 4*	183218.00	8243625.00	Ribeirão Riacho Fundo
Torto 5	193261.00	8260605.00	Córrego Urubu	R. Fundo 5*	183334.00	8243681.00	Ribeirão Riacho Fundo
Torto 6	192743.00	8259954.00	Córrego Urubu	R. Fundo 6*	184804.00	8244405.00	Ribeirão Riacho Fundo
Jerivá 1	194739.00	8259560.00	Córrego Jerivá	R. Fundo 7*	185999.00	8245366.00	Ribeirão Riacho Fundo
Jerivá 2	194372.00	8259197.00	Córrego Jerivá	R. Fundo 8*	179948.00	8241101.00	Córrego Ipê
Palha 1	196888.00	8259424.00	Córrego Palha	R. Fundo 9*	821093.00	8252503.00	Córrego Vicente Pires
Palha 2	196112.00	8258135.00	Córrego Palha	R. Fundo 10*	820936.00	8249158.00	Córrego Vicente Pires
Taquari 1	198914.00	8257380.00	Córrego Taquari	R. Fundo 11*	821320.00	8248907.00	Córrego Vicente Pires
Taquari 2	198350.00	8256653.00	Córrego Taquari	R. Fundo 12*	183087.00	8243762.00	Córrego Vicente Pires
Bananal 1	820516.00	8256738.00	Ribeirão do Bananal	R. Fundo 13*	820723.00	8249001.00	Córrego Samambaia
Bananal 2	819930.00	8258301.00	Ribeirão do Bananal	R. Fundo 14*	183545.00	8245890.00	Córrego Guará
Bananal 3	181378.00	8262813.00	Ribeirão do Bananal	Braço A** (R.Fundo)	189435.00	8246650.00	Lago Paranoá
Bananal 4	183181.00	8262307.00	Ribeirão do Bananal	Braço A5 (R.Fundo)	190839.00	8247816.00	Lago Paranoá
Bananal 5	188124.00	8258961.00	Ribeirão do Bananal	Braço B (Gama)	193776.00	8246850.00	Lago Paranoá
Gama 1	188280.00	8239769.00	Ribeirão do Gama	Braço C (Barragem)	199978.00	8251969.00	Lago Paranoá
Gama 2	192209.00	8244597.00	Ribeirão do Gama	Braço D (Torto)	194851.00	8258302.00	Lago Paranoá
Gama 3	185091.00	8240413.00	Córrego Cedro	Braço E (Bananal)	192799.00	8256821.00	Lago Paranoá

Notas: \* Pontos de Carvalho (2013); \*\* Pontos CAESB.

**Anexo 2.** Coordenadas UTM dos pontos de sedimento.

Sigla	Coordenadas UTM		Local
	Longitude	Latitude	
Torto 1	188446.67	8262151.22	Ribeirão do Torto
Torto 2	190023.88	8261356.29	Ribeirão do Torto
Torto 3	191622.63	8260555.50	Ribeirão do Torto
Torto 4	192620.29	8259731.55	Ribeirão do Torto
Torto 5	193261.00	8260605.00	Córrego Urubu
Torto 6	192743.00	8259954.00	Córrego Urubu
Jerivá 1	194739.00	8259560.00	Córrego Jerivá
Jerivá 2	194372.00	8259197.00	Córrego Jerivá
Taquari 1	198914.00	8257380.00	Córrego Taquari
Taquari 2	198350.00	8256653.00	Córrego Taquari
Bananal 1	820516.00	8256738.00	Ribeirão do Bananal
Bananal 2	819930.00	8258301.00	Ribeirão do Bananal
Bananal 3	183181.00	8262307.00	Ribeirão do Bananal
Bananal 4	188124.00	8258961.00	Ribeirão do Bananal
Gama 1	191649.00	8235565.00	Córrego Roncador
Gama 2	188766.00	8237948.00	Córrego Taquara
Gama 3	188280.00	8239769.00	Ribeirão do Gama
Gama 4	192209.00	8244597.00	Ribeirão do Gama
C. Veado	194086.00	8244576.00	Córrego Cabeça de Veado
R. Fundo 1	181128.00	8242147.00	Ribeirão Riacho Fundo
R. Fundo 2	185973.00	8245304.00	Ribeirão Riacho Fundo
Braço A (R.Fundo)	190839.00	8247816.00	Lago Paranoá
Braço B (Gama)	193776.00	8246850.00	Lago Paranoá
Braço C (Barragem)	199978.00	8251969.00	Lago Paranoá
Braço D (Torto)	194851.00	8258302.00	Lago Paranoá
Braço E (Bananal)	192799.00	8256821.00	Lago Paranoá
G (Centro do lago)	197496.00	8249913.00	Lago Paranoá
H (Centro do lago)	198233.00	8252857.00	Lago Paranoá

**Anexo 3.** Dados utilizados na análise de componentes principais do período seco nos tributários.

PONTOS	pH	C.E.	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Torto 1	6,08	14,16	1,62	<0,01	0,76	0,12	0,63	0,57	<0,02	6,80
Torto 2	6,16	16,51	2,07	0,17	0,69	0,26	0,57	0,31	0,27	7,31
Torto 3	6,22	26,60	2,85	0,25	1,63	0,14	0,84	0,31	0,27	12,16
Torto 4	6,33	25,10	2,90	0,34	1,48	0,15	0,96	0,65	<0,02	11,33
Torto 5	6,37	18,79	2,37	0,43	0,69	0,15	0,37	0,32	0,39	9,30
Torto 6	6,47	23,10	3,14	0,48	0,71	0,30	0,64	0,33	0,36	12,30
Jerivá 1	6,05	8,06	1,10	<0,01	0,31	0,09	0,31	0,22	<0,02	4,14
Jerivá 2	6,20	11,51	1,24	0,17	0,53	0,11	1,81	0,15	1,30	2,08
Palha 1	4,33	3,89	0,11	<0,01	<0,01	<0,001	<0,02	<0,01	0,01	0,50
Palha 2	5,88	3,86	0,27	<0,01	0,12	0,05	<0,02	0,16	0,48	1,03
Taquari 1	5,57	2,78	0,32	<0,01	0,06	0,02	<0,02	<0,01	<0,02	1,89
Taquari 2	5,82	5,43	0,72	<0,01	0,12	0,05	<0,02	0,12	<0,02	2,55
Bananal 1	4,80	2,76	0,25	<0,01	0,08	<0,001	0,60	0,30	<0,02	0,54
Bananal 2	5,22	1,78	0,26	<0,01	<0,01	<0,001	0,22	<0,01	<0,02	0,64
Bananal 3	4,50	5,47	0,36	0,20	0,07	<0,001	0,19	0,40	<0,02	1,50
Bananal 4	6,79	42,90	7,73	0,44	0,13	0,06	0,23	0,44	<0,02	24,67
Bananal 5	6,57	36,20	5,66	0,89	0,19	0,20	0,19	0,17	<0,02	21,06
Gama 1	6,37	21,10	3,12	0,33	0,63	0,38	1,31	1,01	1,17	7,57
Gama 2	6,40	19,54	3,31	0,31	0,92	0,45	1,31	0,64	1,37	6,98
Gama 3	5,88	11,64	1,29	0,07	1,97	0,07	1,30	0,41	1,10	3,13
R. Fundo 1	6,72	85,80	8,47	0,61	7,85	0,30	6,09	5,19	14,43	15,47
R. Fundo 2	6,77	50,90	4,50	0,01	4,76	0,60	3,30	3,29	7,00	11,76
R. Fundo 3	6,80	61,90	5,90	0,47	6,22	0,10	4,34	4,72	10,67	10,68
R. Fundo 4	6,97	70,30	6,19	0,71	6,33	0,50	4,36	7,10	8,68	18,30
R. Fundo 5	7,62	91,40	11,62	1,10	5,75	0,30	4,27	5,62	5,27	39,00
R. Fundo 6	7,40	90,10	10,64	0,99	5,73	0,10	4,15	6,08	5,43	35,29
R. Fundo 7	7,32	88,70	11,70	1,10	5,67	0,10	3,88	5,85	3,95	37,04
R. Fundo 8	6,35	14,67	1,49	<0,01	0,59	1,30	0,51	0,49	0,17	7,41
R. Fundo 9	6,61	44,50	4,51	0,45	4,25	0,80	4,35	0,82	0,43	18,30
R. Fundo 10	6,88	64,80	9,40	0,81	5,42	0,50	3,02	2,42	1,87	32,46
R. Fundo 11	7,55	88,80	13,07	1,06	5,68	0,10	3,43	2,64	2,49	46,62

PONTOS	pH	C.E.	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
R. Fundo 12*	7,85	100,50	15,65	1,31	5,68	0,10	3,90	4,74	2,53	52,94
R. Fundo 13*	8,06	135,90	22,00	1,75	9,31	0,90	5,31	3,64	4,41	75,60
R. Fundo 14*	7,72	106,80	14,90	1,36	5,72	0,10	4,44	3,89	1,48	52,29

**Nota:** Todos os dados estão em mg/L com exceção de C.E. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e pH. \*Carvalho (2013)

**Anexo 4.** Resultados dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água do período chuvoso

	pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	C. E.
Torto 1	6,21	0,79	<0,01	n.a	n.a	0,64	0,21	<0,02	6,39	6,39	5,84
Torto 2	6,33	0,84	<0,01	n.a	n.a	0,57	<0,01	<0,02	6,83	6,83	8,23
Torto 3	6,33	1,04	<0,01	n.a	n.a	0,45	0,21	<0,02	7,42	7,42	9,31
Torto 4	6,37	0,98	<0,01	n.a	n.a	0,67	0,57	<0,02	8,25	8,25	10,58
Torto 5	6,7	2,97	0,40	n.a	n.a	1,44	0,88	<0,02	14,35	14,35	34,00
Torto 6	6,66	3,63	0,45	n.a	n.a	1,56	0,84	0,48	16,10	16,10	40,60
Palha 1	4,47	0,61	<0,01	n.a	n.a	0,46	0,28	<0,02	1,37	1,37	8,69
Palha 2	6,14	0,85	<0,01	n.a	n.a	0,28	0,23	<0,02	3,71	3,71	6,31
Jerivá 1	6,34	1,45	0,11	n.a	n.a	1,06	0,43	<0,02	6,98	6,98	15,18
Jerivá 2	6,28	1,28	0,11	n.a	n.a	1,26	0,35	<0,02	7,32	7,32	16,24
Taquari 1	6,1	1,40	0,13	n.a	n.a	0,44	0,20	<0,02	3,56	3,56	4,36
Taquari 2	6,12	0,73	<0,01	n.a	n.a	0,43	0,23	1,04	5,22	5,22	4,36
Bananal 1	5,25	0,39	<0,01	n.a	n.a	0,27	0,23	<0,02	4,59	4,59	2,92
Bananal 2	5,5	0,57	<0,01	n.a	n.a	0,23	0,25	<0,02	4,10	4,10	2,58
Bananal 3	6,52	2,35	0,06	n.a	n.a	0,37	<0,01	<0,02	12,10	12,10	18,49
Bananal 4	6,78	3,89	0,12	n.a	n.a	0,39	0,32	<0,02	18,50	18,50	33,40
Bananal 5	6,61	3,93	0,38	n.a	n.a	0,26	0,29	<0,02	16,10	16,10	33,90

## Anexo 5. Dados do monitoramento da CAESB

Data	Pontos	Clorofila a ug/L	C <sup>+</sup> mg/L	C.E. uS/cm	DQO mg/L	Fitoplancton Ind/L	Fe mg/L	NH <sub>3</sub> mg/L	OD mg/L	pH	P mg/L	SDT mg/L	Temp °C	TURB NTU	COR <sub>(AP)</sub> uH	Zooplancton Ind/L
jan/12	A	7,50	6,60	96,50	4,40	2230820	0,15	1,04	6,40	5,50	0,03	58,10	24,40	6,20	15	200
jan/12	A5	8,80	6,58	92,20	5,80	2457050	0,13	1,57	6,70	5,50	0,03	55,40	24,50	5,60	13	190
jan/12	B	5,30	6,27	90,90	3,00	1169650	0,08	1,52	6,90	5,40	0,02	54,50	24,70	3,20	10	40
jan/12	C	4,30	6,59	91,50	5,50	1279550	0,05	1,10	6,70	5,40	0,01	55,00	24,10	1,60	9	50
jan/12	D	4,30	6,23	94,60	3,60	1632800	0,05	0,96	6,90	6,00	0,01	56,80	23,70	2,10	11	35
jan/12	E	5,10	6,78	94,60	2,80	1420850	0,00	0,95	7,00	6,20	0,02	56,70	23,90	1,40	10	40
fev/12	A	5,10	7,13	114,70	4,70	7525090	0,38	2,01	5,20	7,20	0,05	68,80	26,10	12,50	25	430
fev/12	A5	7,20	6,54	122,20	5,30	1445320	0,17	1,30	6,50	7,50	0,02	73,20	26,40	6,30	15	75
fev/12	B	4,00	5,50	107,60	3,20	596600	0,06	1,00	6,80	7,50	0,01	64,40	26,20	2,20	8	60
fev/12	C	4,30	5,51	103,00	3,10	1656350	0,00	0,92	7,00	7,70	0,01	61,60	25,30	1,00	10	10
fev/12	D	5,10	4,31	85,50	3,50	2686410	0,08	0,34	7,20	7,40	0,01	51,10	26,30	2,00	12	15
fev/12	E	5,30	6,31	107,90	2,90	2859220	0,03	1,27	7,20	7,30	0,01	64,70	26,00	1,10	12	25
mar/12	A	23,80	6,30	100,60	4,20	4650160	0,13	0,76	7,10	7,50	0,04	60,40	26,10	6,40	15	345
mar/12	A5	19,00	6,64	102,20	4,10	3613300	0,10	0,79	7,00	7,50	0,03	61,20	26,20	5,60	12	185
mar/12	C	0,00	6,17	99,10	2,90	15700	1,77	1,00	3,00	6,80	0,02	59,60	23,60	11,90	30	0
mar/12	B	6,70	6,14	95,20	3,40	1460100	0,00	0,64	7,10	7,60	0,01	57,30	26,20	1,80	10	0
mar/12	D	2,40	4,95	83,70	2,90	1185350	0,04	0,46	7,00	7,60	0,01	50,40	25,80	2,30	9	0

Data	Pontos	Clorofila a ug/L	C <sup>+</sup> mg/L	C.E. uS/cm	DQO mg/L	Fitoplancton Ind/L	Fe mg/L	NH <sub>3</sub> mg/L	OD mg/L	pH	P mg/L	SDT mg/L	Temp °C	TURB NTU	COR <sub>(AP)</sub> uH	Zooplancton Ind/L
mar/12	E	0,80	6,22	91,60	4,00	1491500	0,00	0,63	6,90	7,60	0,02	55,10	25,60	1,60	10	0
abr/12	A	16,00	7,34	113,80	14,00	2120850	0,08	1,43	5,50	7,00	0,02	68,40	25,50	3,80	7	275
abr/12	A5	15,80	7,71	112,80	12,60	3069350	0,00	1,36	6,20	7,20	0,02	67,60	25,70	2,50	7	335
abr/12	B	2,90	6,09	87,30	5,40	2119500	0,00	1,03	6,60	7,30	0,01	52,30	25,60	1,50	5	5
abr/12	C	4,00	5,98	78,80	4,40	2433500	0,00	0,71	7,00	7,50	0,02	47,30	26,00	1,10	1	75
abr/12	D	3,70	5,66	87,70	11,70	2402100	0,00	0,86	7,10	7,50	0,01	52,80	26,10	1,30	3	70
abr/12	E	2,70	6,21	94,90	13,50	2347150	0,00	0,87	6,90	7,40	0,01	56,80	26,00	1,40	5	135
jun/12	A	11,50	9,71	134,50	3,40	2684700	0,06	3,21	6,40	7,30	0,03	81,20	24,10	4,40	15	795
jun/12	A5	0,00	8,48	129,40	2,70	3359800	0,17	3,07	6,50	7,70	0,03	77,90	23,80	4,30	12	855
jun/12	B	4,80	6,37	95,70	1,90	1381600	0,07	1,52	6,80	7,70	0,01	57,00	23,40	1,60	3	115
jun/12	C	2,70	6,42	85,70	2,30	1256000	0,33	1,93	6,50	7,70	0,01	51,80	23,20	1,00	7	130
jun/12	D	1,10	5,74	82,40	1,50	1106850	0,11	1,27	7,00	7,60	0,01	49,30	23,10	2,40	5	65
jun/12	E	1,60	6,67	97,20	4,00	942000	0,06	1,71	6,80	7,50	0,01	58,10	23,50	1,70	5	170
jul/12	A	0,80	8,08	112,20	3,10	5691250	0,00	2,52	6,40	7,40	0,03	67,40	22,20	7,90	15	700
jul/12	A5	0,80	7,25	120,70	5,00	3713050	0,17	2,11	6,50	7,50	0,02	72,60	22,20	6,00	12	865
jul/12	B	0,30	5,93	108,00	2,40	942000	0,05	1,58	6,70	7,60	0,01	64,50	22,10	2,20	5	260
jul/12	C	0,30	5,28	98,50	1,90	1201050	0,00	1,16	6,30	7,50	0,01	59,30	22,00	1,00	5	35
jul/12	D	0,30	4,85	90,60	3,90	1420850	0,07	0,98	7,30	7,60	0,01	54,50	21,70	2,90	5	310
jul/12	E	0,50	5,40	100,10	2,20	1389450	0,06	1,33	7,10	7,50	0,01	60,00	21,90	2,30	7	350

Data	Pontos	Clorofila a ug/L	C <sup>+</sup> mg/L	C.E. uS/cm	DQO mg/L	Fitoplancton Ind/L	Fe mg/L	NH <sub>3</sub> mg/L	OD mg/L	pH	P mg/L	SDT mg/L	Temp °C	TURB NTU	COR <sub>(AP)</sub> uH	Zooplancton Ind/L
ago/12	A	1,90	8,99	128,00	3,30	1420850	0,17	1,97	7,20	7,40	0,04	75,90	22,60	5,90	15	1060
ago/12	A5	3,50	10,73	147,40	4,10	2245100	0,23	2,91	7,30	7,20	0,06	88,70	22,50	7,70	20	935
ago/12	B	0,30	6,60	108,40	3,00	455300	0,05	0,76	7,80	7,50	0,02	65,00	22,30	2,20	12	420
ago/12	C	0,80	6,04	98,50	2,30	777150	0,00	0,74	7,50	7,00	0,02	59,40	22,20	0,90	10	230
ago/12	D	0,80	5,68	92,40	3,00	628000	0,00	0,56	7,60	7,80	0,02	55,40	22,00	1,80	15	305
ago/12	E	0,50	6,50	99,10	3,30	675100	0,05	0,80	7,50	7,80	0,02	59,50	22,40	2,50	10	705
dez/12	A	1,30	7,01	102,60	6,50	3079160	0,19	0,36	6,80	7,40	0,03	61,20	27,80	7,00	15	105
dez/12	A5	4,80	6,87	111,70	5,70	4320250	0,09	0,31	7,40	7,60	0,02	67,10	27,50	4,30	7	95
dez/12	B	2,10	6,34	105,30	3,60	5388530	0,06	0,22	7,10	7,60	0,01	63,00	27,30	2,20	8	25
dez/12	C	1,10	6,46	104,30	6,30	5325690	0,04	0,20	7,40	7,30	0,01	62,70	26,70	1,60	3	40
dez/12	D	0,50	6,04	97,30	3,40	3864660	0,07	0,22	6,60	7,40	0,01	58,30	26,10	2,10	4	5
dez/12	E	1,30	7,16	106,10	3,40	5749860	0,06	0,25	7,10	7,20	0,02	63,70	26,80	1,60	4	70

## Anexo 6. Análises químicas dos sedimentos.

Pontos	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO%	MgO%	TiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	K <sub>2</sub> O%	PF	Σ óxidos	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Hg (ppb)
Babanal 1	16,76	30,92	10,08	0,25	0,08	1,87	0,52	0,16	41,07	102	96	51	82	95	346
Babanal 2	65,32	18,06	4,02	0,34	0,16	1,33	0,51	0,58	10,05	100	70	33	30	65	302
Babanal 3	62,03	19,04	4,11	0,61	0,38	1,19	0,54	1,43	11,17	100	55	20	68	82	n.a.
Babanal 4	55,57	20,88	9,11	0,54	0,53	1,18	0,52	1,28	11,59	101	73	30	197	90	410
Torto 1	81,52	10,43	4,70	0,41	0,31	0,78	0,45	1,09	0,80	100	37	17	101	69	503
Torto 2	77,52	10,75	4,02	0,39	0,27	0,81	0,52	1,02	5,81	101	38	92	61	78	190
Torto 3	70,20	12,41	7,15	3,45	1,78	0,84	0,68	1,42	2,60	101	33	214	379	127	137
Torto 4	76,91	10,99	7,45	1,10	0,75	0,77	0,55	1,28	0,45	100	44	40	97	75	185
Torto 5	77,56	9,91	8,99	0,51	0,37	0,68	0,49	1,16	0,70	100	40	123	293	94	190
Torto 6	75,25	10,26	11,11	0,49	0,42	0,73	0,50	1,24	0,10	100	49	154	269	124	434
Jerivá 1	63,39	15,27	8,42	0,43	0,36	0,95	0,55	1,65	9,98	101	56	81	110	75	184
Jerivá 2	75,41	9,99	9,88	0,51	0,37	0,70	0,48	0,88	1,97	100	28	13	192	55	189
Taquari 1	76,85	11,83	6,37	0,45	0,27	0,80	0,49	1,02	1,68	100	40	52	206	98	248
Taquari 2	75,57	11,26	5,67	0,54	0,46	0,88	0,56	0,98	5,34	101	41	127	69	96	148
Gama 1	32,30	10,53	2,17	<0,07	<0,02	0,69	n.a	1,41	47,89	95	38	14	36	37	150
Gama 2	60,35	10,44	2,40	0,18	<0,02	0,65	n.a	1,24	22,33	98	37	12	45	61	117
Gama 3	38,99	17,11	1,63	<0,07	<0,02	1,12	0,81	0,54	40,50	101	63	15	29	58	200
Gama 4	26,41	22,21	10,94	0,26	0,18	1,10	0,13	0,33	39,60	101	72	29	25	76	200

## ANEXOS

Pontos	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO%	MgO%	TiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	K <sub>2</sub> O%	PF	Σ óxidos	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Hg (ppb)
R. Fundo 1	72,38	9,49	3,50	0,28	<0,02	0,62	0,13	1,00	12,81	100	36	15	66	48	238
R. Fundo 2	51,48	11,47	4,04	0,54	<0,02	0,68	0,27	1,08	30,43	100	36	16	46	41	153
Braço A															
(R.Fundo)	30,61	22,05	10,62	<0,07	<0,02	1,17	0,40	1,82	35,79	102	70	45	178	80	578
Braço A															
(R.Fundo)	34,01	24,55	8,55	<0,07	<0,02	1,26	0,94	2,55	28,08	100	81	34	107	54	191
Braço B (Gama)	24,61	23,55	10,09	<0,07	<0,02	1,33	0,54	1,86	37,52	99	37,52	24,61	23,55	10,09	219
Braço C															
(Barragem)	58,56	18,93	7,16	<0,07	<0,02	0,94	0,54	0,76	14,14	101	14,14	58,56	18,93	7,16	166
Braço D (Torto)	33,39	20,26	2,13	0,86	<0,02	1,44	0,40	2,54	38,60	100	38,60	33,39	20,26	2,13	484
G (Centro do lago)															
	30,97	22,55	9,12	<0,07	<0,02	1,16	0,67	1,89	34,78	101	34,78	30,97	22,55	9,12	249
H (Centro do lago)															
	27,90	22,85	11,66	0,45	<0,02	1,01	0,27	0,42	34,98	100	34,98	27,90	22,85	11,66	636
C. Veado	40,47	11,95	3,37	<0,07	<0,02	0,57	0,40	0,51	41,57	99	41,57	40,47	11,95	3,37	191