



VI-031 - DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS E EM RAÍZES DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS (*EICHHORNIA AZUREA*) NA LAGOA DOS PATOS-MS

Júlio César Rodrigues de Azevedo⁽¹⁾

Formado em Licenciatura e Bacharelado em Química pela PUC/PR, doutorado em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais – UEM/PR. Professor de Química Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Desenvolve pesquisa em ambientes aquáticos, com determinação de metais, caracterização da matéria orgânica natural (MON) e o efeito da radiação solar na MON.

Fernanda Dittmar Cardoso

Graduanda do curso de Tecnologia em Processos Ambientais e aluna voluntária de iniciação científica.

Endereço⁽¹⁾: Av. Sete de Setembro, 3165 - Bairro Rebouças- Curitiba - Paraná - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: +55 (41) 3310-4666 - e-mail: jcrazevedo@utfpr.edu.br.

RESUMO

Nas raízes da macrófita aquática (*Eichhornia azurea*) da região litorânea e em águas da região pelágica e profunda da lagoa dos Patos – MS, foram investigados os íons metálicos dos elementos (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) através da análise espectroscópica de absorção atômica. Verificou-se que alguns fatores influenciam na quantidade de metais na água e nas raízes de macrófitas como: a matéria orgânica natural e a biomassa fitoplanctônica influenciando a concentração dos metais Al, Co e Cu; a ação de ventos (períodos de águas baixas) provoca a ressuspensão do sedimento, aumentando a quantidade de metais dissolvidos e totais na água; no início do período de chuvas (nov/02) e de cheia (jan/03 e mar/03) ocorre aumento na concentração de Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn através da entrada de material alóctone. Variações abióticas na água (pH, OD, CO₂, HCO₃⁻) e bióticas (biomassa do fitoplâncton) influenciam na quantidade dos metais ligados às raízes da macrófita aquática, principalmente, o aumento de COD alóctone. A quantidade de metais acumulada nas raízes de macrófitas está relacionada à concentração dos metais dissolvidos e, conseqüentemente, aos efeitos da sazonalidade provocados pelos ventos e pela entrada de material alóctone. Para o Co e o Zn, as raízes da macrófita aquática atuam, temporariamente, como controladores da quantidade de metal dissolvido. A concentração de cádmio (40 vezes) e chumbo (4 vezes) encontra-se acima das concentrações normais encontradas em águas naturais, indicando provável contaminação proveniente da atividade antropogênica.

PALAVRAS-CHAVE: metais, macrófitas aquáticas, sazonalidade, planície de inundação.

INTRODUÇÃO

O rio Paraná, principal rio da bacia da Prata, é o décimo maior do mundo em descarga ($5,0 \cdot 10^8$ m³/ano), e o quarto em área de drenagem ($2,8 \cdot 10^6$ km²), drenando todo o centro-sul da América do Sul, desde as encostas dos Andes até a Serra do Mar, nas proximidades da costa atlântica. O rio Ivinheima tem um curso perpendicular ao rio Paraná até sua entrada na planície, onde apresenta uma inflexão de noventa graus e passa a correr paralelamente à calha fluvial. O Rio Ivinheima não se encontra represado, comportando-se naturalmente como um sistema de transporte e distribuição de material particulado. Os trechos altos da sua bacia de drenagem são utilizados para a agricultura, o que contribui para elevar ainda mais as cargas de sólidos suspensos por ele transportados (Souza Filho e Stevaux, 1997).

Numerosas atividades humanas resultam em lançamento de significativa quantidade de metais (Co, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) para o meio ambiente. A emissão destes metais pode ser por fontes naturais ou antropogênicas através do ar, solo e água. As principais fontes naturais ocorrem por intermédio do intemperismo das rochas, e as fontes antropogênicas podem ser as mais variadas. Como exemplo pode-se citar o cádmio que pode adentrar pelos sistemas aquáticos devido ao intemperismo, à erosão do solo, à aplicação de lodos de esgotos, ao uso de fertilizantes, aos esgotos domésticos e aos efluentes industriais. Segundo Ramalho *et al.* (2000) na atividade agropecuária a utilização de agroquímicos tornou-se uma prática comum, podendo causar degradação química do solo, acumulando elementos e/ou compostos tóxicos em níveis indesejáveis na bacia hidrográfica.

Os metais em águas naturais existem na forma dissolvida, coloidal e em suspensão (particulada). A proporção destas formas varia, dependendo do metal, das características físicas e químicas da água (pH, potencial redox, agentes complexantes orgânicos ou inorgânicos), variando assim a sua toxicidade, sendo a forma iônica livre a mais tóxica. A toxicidade de alguns elementos pode ser reduzida pela complexação, por exemplo, a matéria orgânica natural, principalmente o ácido fúlvico e húmico.

Alguns elementos em quantidades traço são essenciais para a biota (Cu, Zn, Co), podendo ser um fator limitante, mas em concentrações excessivas são tóxicos. Outros elementos podem ser tóxicos, quando a biota absorve o elemento no lugar do essencial, por apresentar propriedades químicas semelhantes, mas que bloqueiam atividades funcionais essenciais da biomolécula. Por outro lado, a produção primária pode eliminar da coluna de água metais para o sedimento, especialmente nos casos em que o metal tem preferência em ligar-se à superfície de material biológico (Sigg, 1987).

Neste estudo, considerando que o Rio Ivinheima passa por uma região onde predomina a atividade agropecuária, foi analisada a concentração dos metais (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) dissolvidos e totais na água e nas raízes de macrófitas aquáticas *Eichhornia azurea*, com a finalidade de verificar possíveis contaminações na água da lagoa dos Patos – MS provenientes de fontes naturais ou das atividades antropogênicas e, o efeito da sazonalidade nas concentrações destes metais.

ÁREA DE ESTUDO

As coletas foram realizadas na Lagoa dos Patos/MS (Figura 1), localizada a 22°43'12"S; 53°17'37"W. É uma lagoa pequena (1,14 km²), com profundidade média de 3,50 m, comprimento de 2.065,6 m e perímetro de 14.783,8 m. Distancia-se do rio Ivinheima por 10 m, com dique de apenas 0,5 m de altura. Apresenta conexão com o rio por um canal com 8 m de largura e a sua margem é composta por vegetação arbórea, herbácea e macrófitas aquáticas, especialmente a *Eichhornia crassipes* e *Eichhornia azurea* (Souza Filho e Stevaux, 1997). As coletas de água e raízes de macrófitas aquáticas foram realizadas bimestralmente. Foram amostrados 3 pontos, três na região pelágica (P-01, P-02 e P-03) na superfície e fundo (10 cm acima da camada superficial do sedimento) de mai/02 a mar/03. As amostras de raízes de macrófitas aquáticas (*Eichhornia azurea*) foram coletadas nos pontos P-05, P-07 e P-08, próximos dos pontos de coleta de água.

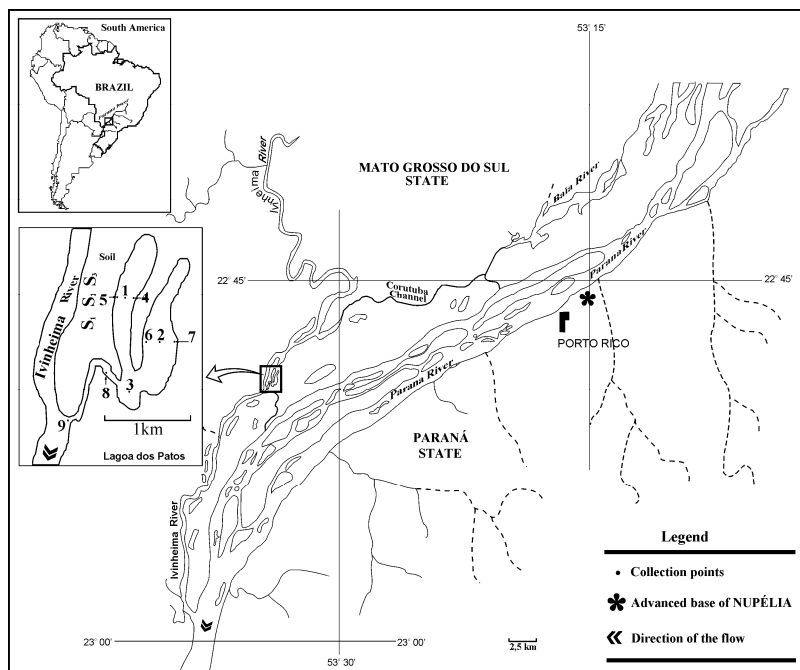


Figura 1. Localização da Lagoa dos Patos-MS e respectivos pontos de coleta.



MATERIAIS E MÉTODOS

Em campo, foram obtidos os perfis térmicos (superfície e fundo) da coluna de água ($^{\circ}\text{C}$) e oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) com o oxímetro digital portátil marca YSI-55. Também foram medidos o pH, a condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$), o potencial redox (mV), a turbidez (NTU). A transparência da coluna de água (m) foi determinada com um disco de Secchi de 0,30 m de diâmetro e a profundidade da lagoa (m) através de régua graduada fixa, localizada no canal (P-08).

As amostras de água da superfície de cada ponto foram coletadas manualmente e as de fundo com uma garrafa do tipo Van Dorn de 5 L, do período de maio/02 a março/03. As análises físicas e químicas da água foram realizadas de acordo com os métodos descritos em APHA (1998).

Para a análise de metais, três sub-amostras de 500 mL de água não filtrada (concentração total dos metais) e três de água filtrada (íons metálicos dissolvidos) foram acidificadas com HNO_3 ($\text{pH} < 2,0$), estocadas em frascos de polietileno e conservadas a 4°C . As sub-amostras e o branco foram submetidos a banho-maria (60°C) até a redução do volume (2 mL), transferidos para balões volumétricos de 25 mL e completados com água deionizada. Estas amostras foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas a 4°C até as análises dos metais Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

As amostras de raízes de macrófitas aquáticas, *Eichhornia azurea*, foram lavadas para a remoção do sedimento e secadas a 60°C . As amostras foram trituradas e três sub-amostras de $0,5 \pm 0,0001\text{g}$ foram colocadas em tubo de digestão, onde foi realizada a digestão com adição de 20 mL de HNO_3 e 4 mL de HClO_4 , até reduzir o volume a 3 mL.

Para resumir a dimensionalidade dos dados e avaliar a possível ordenação dos resultados, foram realizadas a Análise de Componentes Principais (PCA) entre as características físicas e químicas da água e as concentrações dos metais.

RESULTADOS

Na Tabela 1, constam os valores médios, considerando todas as coletas e pontos, da concentração total e dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos metais (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e nas raízes de macrófitas aquáticas (mg kg^{-1}). Pela Tabela 1 observa-se que nenhum dos metais apresenta valores elevados de concentração, estando dentro dos limites estabelecido pela Resolução Conama 357.

Tabela 1. Valor médio (N = 36) e desvio padrão, considerando todas as coletas, da concentração de metais dissolvido e total ($\mu\text{g L}^{-1}$) na água e nas raízes de macrófitas aquáticas (mg kg^{-1}) da lagoa dos Patos – MS.

Metal	Dissolvido		Total		Raízes de macrófitas	
Fe	583	± 319	3059	± 1553	13062	± 7894
Mn	9,4	$\pm 8,2$	36,3	$\pm 19,2$	1021	± 735
Al	306	± 230	1436	± 1206	5311	± 2642
Cu	4,0	$\pm 0,9$	4,5	$\pm 1,7$	14,5	$\pm 7,5$
Co	2,9	$\pm 1,6$	5,0	$\pm 2,5$	19,9	$\pm 15,6$
Cd	1,6	$\pm 1,4$	3,8	$\pm 1,9$	0,6	$\pm 0,4$
Cr	3,1	$\pm 2,0$	7,5	$\pm 3,3$	16,5	$\pm 8,6$
Ni	2,8	$\pm 1,7$	4,9	$\pm 2,5$	7,8	$\pm 5,5$
Pb	4,6	$\pm 3,8$	7,4	$\pm 5,1$	4,4	$\pm 3,1$
Zn	8,5	$\pm 5,5$	16,9	$\pm 12,2$	28,1	$\pm 10,0$

Pela Figura 2 (A e B), observa-se que a concentração de cobre apresentou aumento no período de águas altas, influenciada pela entrada de material arrastado pelas águas do Rio Ivinheima. O íon cobre apresentou correlação negativa com a transparência da coluna de água ($r = -0,5887$, $p = 0,005$) e positiva com absorvância em 254 nm ($r = 0,5307$, $p = 0,043$), índice pluviométrico ($r = 0,4264$, $p = 0,019$) e alcalinidade ($r = 0,6513$, $p < 0,001$). A principal fonte de contaminação, de ambientes aquáticos, pelo cobre é proveniente da

lixiviação do solo provocada pelas chuvas ou arraste de partículas pelos ventos, pois o cobre é constituinte natural do solo. A biodisponibilidade do cobre geralmente é pequena, pois o mesmo é disponível na forma de íon livre e, normalmente, encontra-se complexado com a matéria orgânica, o que foi observado neste ambiente, onde a correlação do íon cobre com a absorvância em 254 nm, indica que boa parte do íon encontra-se complexado pela matéria orgânica natural, principalmente pelas substâncias húmicas.

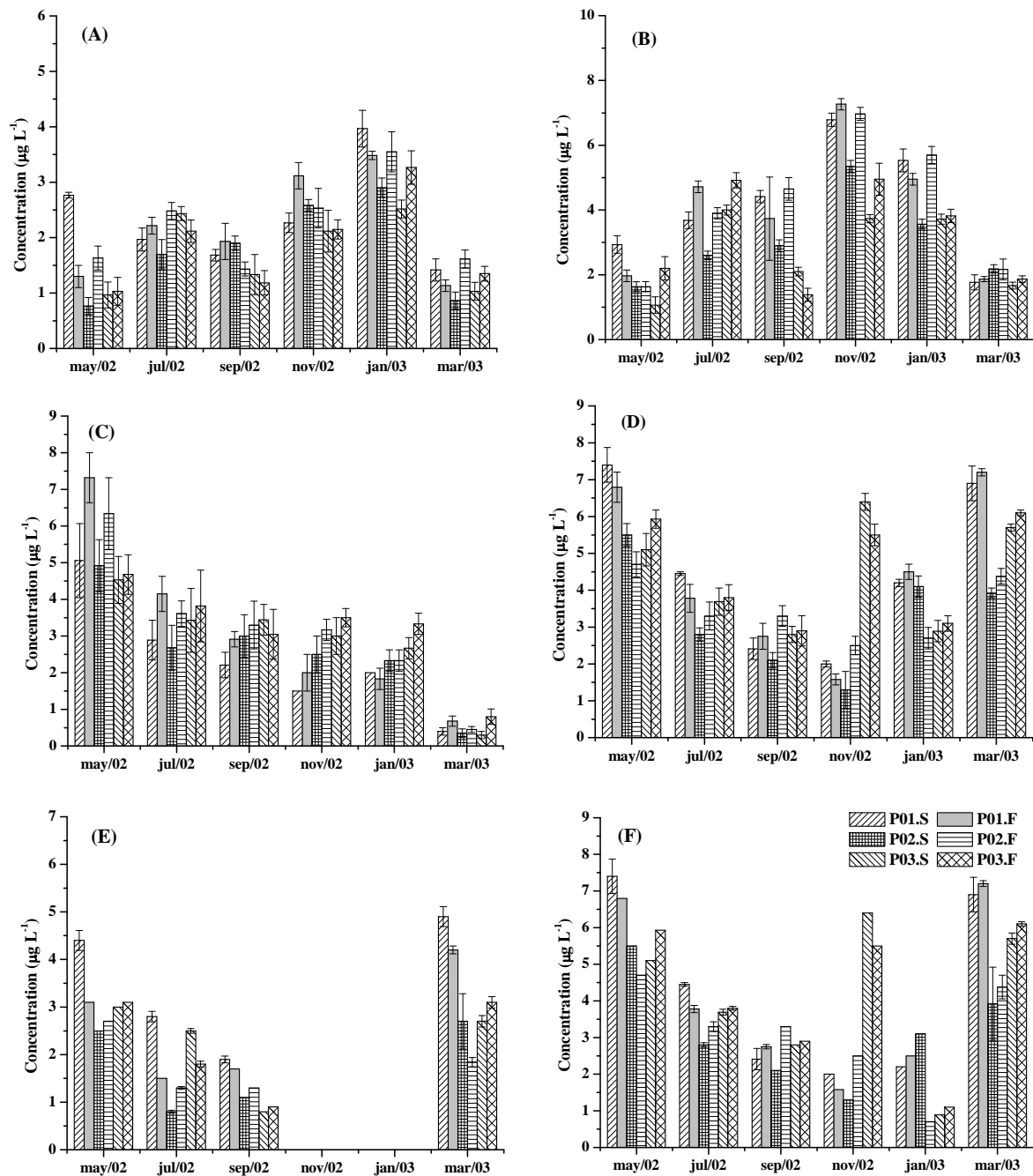


Figura 2. Distribuição sazonal das concentrações de cobre dissolvido (A) e total (B), cobalto dissolvido (C) e total (D) e cádmio dissolvido (E) e total (F) nas águas da lagoa dos Patos – MS, de mai/02 a mar/03.

Pela Figura 2 (C e D), é possível verificar que houve um aumento acentuado na concentração do cobalto dissolvido em mai/02 e gradativa redução com o tempo. Esta diminuição pode ter ocorrido pela sua sedimentação, incorporado a carbonatos, óxidos, matéria orgânica, e/ou a sua assimilação pelas macrófitas aquáticas. confirmada pelas correlações ($p < 0,001$) entre as quantidades de cobalto dissolvido com: o dióxido



de carbono ($r = -0,7018$), o COD ($r = -0,4882$) e com absorvância 254 nm ($r = -0,5003$). Estas correlações indicam que o aumento do carbono orgânico (fonte alóctone) e/ou o aumento do dióxido de carbono provocam a sua sedimentação, que pode ser confirmada pelo aumento da concentração de cobalto particulado. Correlações positivas foram verificadas com: o índice pluviométrico ($r = 0,6535$), o fósforo dissolvido ($r = 0,4924$), nitrogênio orgânico ($r = 0,5118$) e a clorofila *a* ($r = 0,7342$), indicando que a concentração de cobalto total, provavelmente, está sendo agregado ao material biológico, como fitoplâncton.

A concentração de cádmio Figura 2 (E e F), em águas naturais, normalmente é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Estas concentrações podem ser provenientes de fontes naturais (intemperismo de rochas e pelas erupções vulcânicas) ou antropogênicas (mineração, fabricação de baterias, pigmentos, emprego de fertilizantes fosfatados). Neste estudo, a concentração de cádmio esteve 40 vezes acima do encontrado em águas naturais, indicando uma alteração pela atividade antropogênica, provavelmente pelo uso de agroquímicos.

O íon cádmio apresenta significativa mobilidade na água, podendo ocorrer como um íon hidratado ou complexado. As formas insolúveis ou adsorvidas nos sedimentos são relativamente imóveis, como ligados a carbonatos e a óxido de ferro hidratado, tornando mais difícil a sua disponibilidade pela ressuspensão do sedimento. Por outro lado, quando adsorvido à superfície de minerais, como a argila ou matéria orgânica, é mais facilmente biodisponível, principalmente se ocorrerem distúrbios no ambiente, como variações de pH, salinidade e potencial redox.

Os teores de chumbo no solo e água podem ser de fontes naturais (emissões vulcânicas e intemperismo geoquímico) ou antropogênica. As atividades naturais não são consideradas relevantes na contribuição do aumento de Pb. Atualmente, as maiores contribuições antropogênicas são provenientes das indústrias de fundição de metais, fábricas de baterias e indústrias químicas. Anteriormente, a maior fonte de Pb era proveniente da combustão de gasolina aditivada com Pb. O chumbo da atmosfera ou de escoamento superficial do solo é depositado nos lagos, rios e oceanos, sendo adsorvido nos sólidos suspensos e sedimentos. Após a deposição, o Pb se dissolve para a coluna de água, dependendo do pH, dos sais dissolvidos e dos agentes complexantes orgânicos.

A concentração de Pb dissolvido pode ser limitada pela presença de sulfato. Em $\text{pH} > 5,4$, o carbonato também é limitante através da formação de PbCO_3 e $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. A presença de compostos orgânicos naturais (ácidos húmico e fúlvico) pode aumentar de 10 a 60 vezes a quantidade de Pb dissolvido, o que foi observado quando ocorre um aumento de substâncias húmicas alóctone (nov/02 e jan/03).

As concentrações de chumbo dissolvido apresentaram-se superiores ($13,30 \mu\text{g L}^{-1}$) às encontradas em ambientes que não apresentam alterações provenientes da atividade antropogênica, indicando uma provável contaminação do meio. O Pb correlacionou-se positivamente com o índice pluviométrico ($0,6943$, $p < 0,001$), assim, as variações nas concentrações de Pb sugerem uma entrada antropogênica de materiais contendo Pb, diretamente para a lagoa, pelas chuvas localizadas e/ou através do rio Ivinheima.

Pela Figura 3, é possível verificar que tanto a PCA da quantidade dos metais (Figura 3A) como as características limnológicas (Figura 3B) agruparam os dados em termos de coletas, sendo semelhantes em relação aos eixos. No final do período de águas altas (mai/02) e de águas baixas (jul/02, set/02), ocorreu uma maior turbidez no meio (ressuspensão do sedimento), maior quantidade de oxigênio dissolvido, provenientes da produtividade primária do fitoplâncton e da diminuição da temperatura. Neste mesmo período, ocorreu uma maior quantidade dos metais Al, Ni, Pb, Co e Zn, indicando, assim, que os mesmos são provenientes da ressuspensão do sedimento.

No período de águas altas, ocorre a entrada de material alóctone da bacia hidrográfica ou da decomposição de matéria orgânica, comprovada pelo aumento do dióxido de carbono dissolvido, COD, absorvância e da intensidade de fluorescência. Observa-se um aumento nas concentrações dos íons cádmio, manganês, ferro e cobre, caracterizando-os como fonte alóctone.

Os valores das concentrações dos metais dissolvidos (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) apresentam-se praticamente dentro da faixa encontrada por Barreto (2001) na lagoa do Ipê, pertencente à planície de inundação do alto rio Paraná, sendo considerada uma lagoa que não apresenta importantes sinais de poluição. A lagoa dos Patos – MS apresentou uma concentração superior referente aos metais Al (8 vezes), Pb (2 vezes), Co (15 vezes) e Cd (5 vezes) ao comparar-se com os resultados obtidos na lagoa do Ipê. Já a lagoa das Garças (Kimura, 2004),

também pertencente à planície de inundação do alto rio Paraná, apresentou valores bem superiores aos encontrados na Lagoa dos Patos.

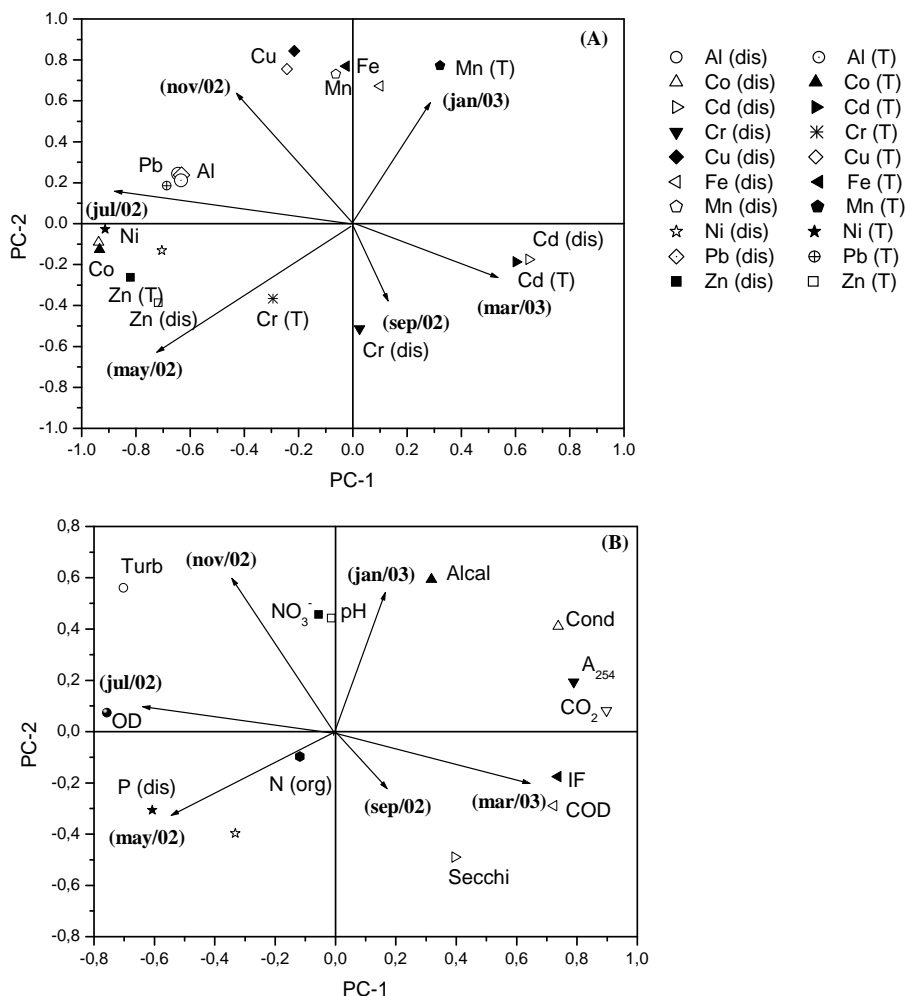


Figura 3. Representação das correlações obtidas através do agrupamento dos dados da análise de componentes principais: (A) da concentração dos metais dissolvidos e totais, (B) das características limnológicas, de acordo com o período coletado.

As macrófitas aquáticas, quando são as principais produtoras de biomassa, podem interferir de diferentes maneiras na dinâmica do ecossistema (Esteves, 1988). A acumulação de metais em macrófitas aquáticas depende da espécie de planta e, principalmente, das condições químicas da água, sendo as grandes variações associadas a alterações de pH e ao COD (Vincent, *et al.*, 2001). A adsorção de metais pesados por macrófitas aquáticas, não significa que os metais foram eliminados da ciclagem do ecossistema, uma vez que quando a biomassa for decomposta os elementos podem tornar-se biodisponíveis.

Pela Figura 4 é possível verificar a variação da concentração Cu, Co, Cd e Pb. O fator de enriquecimento (FE = razão da quantidade total de metal na planta, pela quantidade do metal dissolvido na água) foi determinado para verificar a variação na quantidade de metal existente nas raízes das plantas em função da concentração dissolvida. Na Tabela 2 constam os valores, em ordem decrescente, do log (FE), expressos em L kg⁻¹, obtidos neste estudo (N = 54) para *Eichhornia azurea*. Os valores estão dentro da faixa dos obtidos em estudos realizados com briófitas (*Scapania undulata*, *Rhynchostegium ripariodes*, *Sphagnum papillosum*, *Nardia compressa*, *Fontinalis antipyretica*) por outros autores relatados no trabalho de Vincent *et al.* (2001). Para os metais estudados foi verificada a diminuição no log (FE) para o Al com o aumento do pH, que está de acordo com os resultados obtidos por Vincent *et al.* (2001). Observaram-se variações inversas do log (FE) em função do pH nos metais Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, ao comparar com os resultados obtidos com Vincent *et al.* (2001). Indicou-se, assim, que o pH não é o principal fator que está determinando a assimilação do metal pelas raízes das macrófitas aquáticas.

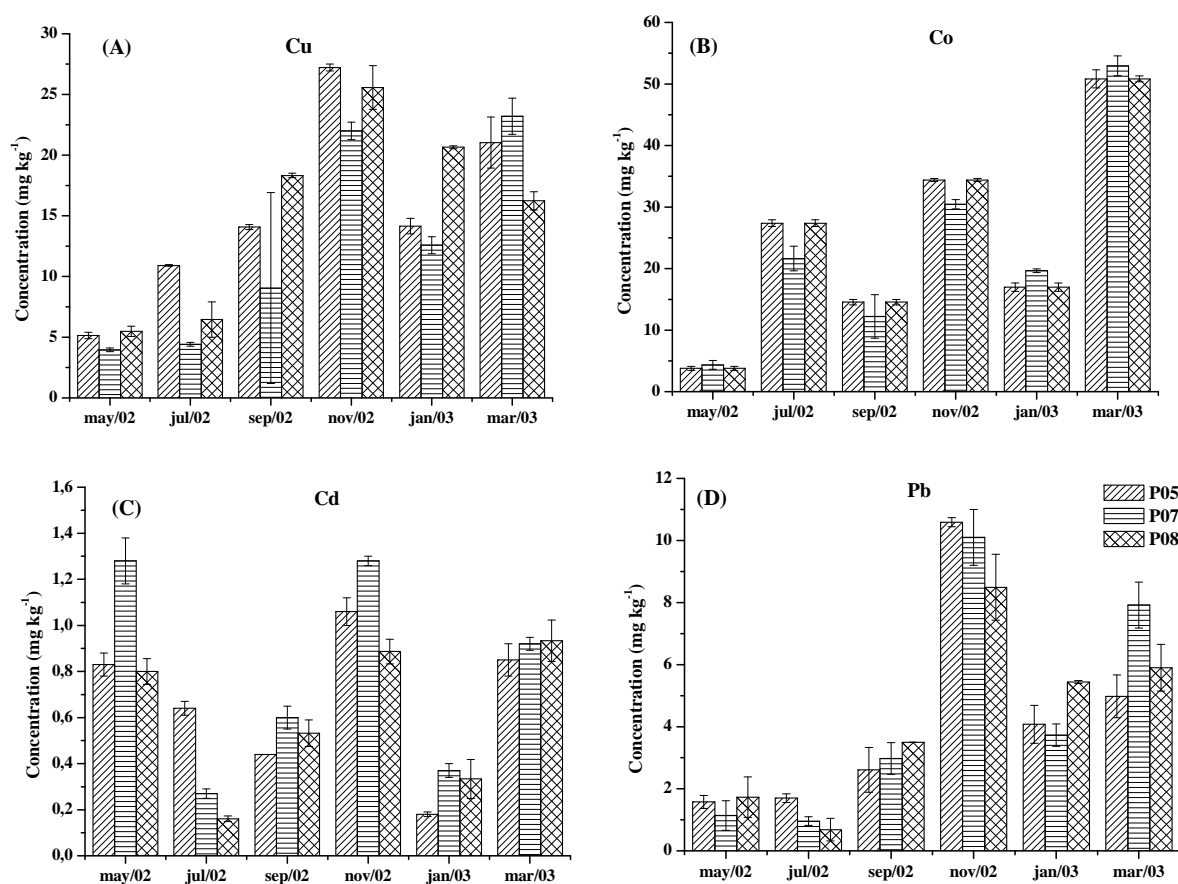


Figura 7. Variação da quantidade de Cu (A), Co (B), Cd (C) e Pb (D) nas raízes de macrófitas aquáticas coletadas de mai/02 a mar/03.

Tabela 3. Fator de enriquecimento do metal, log (FE), nas raízes de *Eichhornia azurea*.

	Mn	Fe	Al	Cu	Cr	Zn	Co	Ni	Cd	Pb
log (FE)	5,18	4,38	4,35	3,83	3,80	3,71	3,52	3,32	3,06	3,03
	(0,30)	(0,19)	(0,24)	(0,23)	(0,26)	(0,26)	(0,39)	(0,42)	(0,28)	(0,41)

Entre parênteses o desvio padrão (N = 54).

Foi observada uma correlação significativa ($P < 0,001$) entre a concentração do metal dissolvido e a quantidade existente nas raízes de macrófitas aquáticas. Para o cobalto, a correlação foi de $-0,8646$, para o níquel de $-0,8018$ e para o alumínio de $0,4472$, indicando que a diminuição na quantidade de cobalto e níquel dissolvido pode estar relacionada à concentração sorvidas pelas raízes de macrófitas aquáticas. A quantidade de alumínio nas raízes está, em parte, relacionada à concentração de alumínio dissolvido na água.

O efeito pode ser temporário devido à possibilidade de serem liberados novamente quando ocorrer à decomposição destas raízes. Fatores, como características abióticas da água (pH, OD, CO_2 , HCO_3^-) e bióticas (biomassa do fitoplâncton) também influenciam na quantidade dos íons metálicos ligados às raízes das macrófitas aquáticas, principalmente, o aumento de COD alóctone nos períodos de águas altas. Entre as quantidades de metais existentes nas raízes das macrófitas aquáticas, foi observada uma correlação significativa entre alguns metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni e Pb), indicando que as condições abióticas da água da lagoa favorecem a assimilação dos mesmos.

A interação entre os íons metálicos e o material particulado (óxidos de ferro e manganês hidratados, carbonatos insolúveis, matéria orgânica, algas, sulfetos), provoca sua sedimentação e diminuição da concentração dissolvida, tornando-se necessário determinar as quantidades existentes no sedimento que podem ser biodisponíveis ao ecossistema.



CONCLUSÕES

As quantidades de íons metálicos dissolvidos e totais na Lagoa dos Patos – MS, sofrem influência de dois fatores principais: a ação de ventos nos períodos de águas baixas, ocorrendo a ressuspensão de Fe, Mn, Al, Cu, Cr, e Zn e, conseqüentemente, o aumento na quantidade do íon metálico dissolvido e particulado. No início do período de chuvas (nov/02) e de cheia (jan/03 e mar/03) ocorreu um aumento na concentração das espécies Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn através da entrada de material alóctone, com uma diminuição logo após, proveniente do efeito da diluição ou agregação dos íons metálicos a partículas (óxidos, carbonatos, sulfetos e matéria orgânica) com a sua sedimentação.

Neste estudo, tanto a concentração de cádmio como a de chumbo encontraram-se acima das concentrações em águas naturais, indicando uma contaminação proveniente da atividade antropogênica, provavelmente pelo uso de agroquímicos. Também foi verificada a influência que a matéria orgânica natural e o fitoplâncton têm nas quantidades dissolvidas de Al, Co e Cu.

Em relação às concentrações de íons metálicos existentes nas raízes das macrófitas aquáticas *Eichhornia azurea*, foi observado que a quantidade acumulada está relacionada à concentração dos íons dissolvidos, ou seja, aos efeitos provocados pelos ventos no período de águas baixas e à entrada de material alóctone em águas altas. Verificou-se que a assimilação de Co e Zn pelas raízes das macrófitas aquáticas estão relacionadas à diminuição da concentração dos mesmos na água, indicando que as macrófitas aquáticas, temporariamente, atuam como controladores destas espécies na água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – American Public Health Association. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed., AWWA, WPCF, Washington, D.C.
2. Barreto, S. R. G., 2001. Estudo da variabilidade temporal dos parâmetros físico-químicos e dos metais na caracterização de uma lagoa de inundação na planície do alto rio Paraná. *Tese de doutorado*. Universidade Estadual de Maringá. Maringá.
3. Esteves, F.A., 1998. Fundamentos de Limnologia. Interciência/FINEP, Rio de Janeiro.
4. Gimeno-Garcia, E.; Andreu, V.; Boluda, R., 1996. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides of rice farming soils. *Environ. Pollut.* **92** (1), 19-25.
5. Kimura, C. C. M., 2004. Estudos de substâncias húmicas por métodos espectroscópicos e a biodisponibilidade de metais-traço na Lagoa das Garças-MS. *Tese de doutorado*. Universidade Estadual de Maringá. Maringá.
6. Ramalho, J. F. G. P.; Sobrinho, N. M. B. A.; Velloso, A. C. X., 2000. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesq. Agropec. Bras.*, **35** (7), 1289-1303.
7. Sigg, L., 1987. Surface chemical aspects of the distribution and fate of metal ions in lakes. In: *Aquatic surface chemistry. Chemical processes at the particle – water interface* (Edited by Stumm, W.). John Wiley & Sons, USA, 319-349 p.
8. Souza, Filho E. E.; Stevaux J. C., 1997. Geologia e geomorfologia do complexo rio Baía, Curutuba, Ivinhemima. In: Vazzole A.E.A.M., Agostinho A. A. and Hahn, N. S. A planície de inundação do alto rio Paraná. Aspectos físicos, biológicos e socioeconômicos. EDUEM, Nupélia, Maringá, 3-46 p.
9. Vincent, C. D.; Lawlor, A. J.; Tipping, E., 2001. Accumulation of Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb by the bryophyte *Scapania undulata* in three upland waters of different pH. *Environ. Pollut.* **114**, 93-100.