



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

**TESE DE DOUTORADO**

**CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DE ECOSSISTEMAS  
AMAZÔNICOS: RIOS E LAGOS SELECIONADOS DAS  
MICRORREGIÕES BRAGANTINA, DO SALGADO E GUAJARINA - PA.**

**LUCIA BECKMANN DE CASTRO MENEZES**

Belém  
1999

Aos meus pais, pelo exemplo de vida que me deram.  
Aos meus filhos, por serem minha fonte de inspiração.  
Ao meu marido, pelo apoio constante.

## AGRADECIMENTOS

- . Ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica e ao Departamento de Geoquímica do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará, pela oportunidade concedida para a execução deste trabalho, pelo suporte financeiro e por fornecerem a infra-estrutura necessária ao desenvolvimento da parte experimental.
- . Ao Departamento de Engenharia Química do Centro Tecnológico da UFPA por permitirem e apoiarem a realização deste trabalho.
- . Ao Prof. Dr. Waterloo N. de Lima, meu orientador, que com sua competência e dedicação, ajudou-me a transformar uma idéia em realidade.
- . Ao Laboratório de Controle Ambiental e ao Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais, ambos do DEQ/UFPA, ao Laboratório de Fitoquímica do Museu Emílio Goeldi e ao Laboratório de Solos da Embrapa, por cederem suas instalações e equipamentos para a realização de diversos procedimentos analíticos.
- . Aos colegas Renata Portugal e Elias Fagury Neto, companheiros e auxiliares em todos os momentos da execução deste trabalho, que se tornaram grandes amigos.
- . Aos técnicos do CG/UFPA, Afonso Lima e Walmeire Costa, o primeiro pela participação fundamental nas viagens de campo, e a segunda pela presteza na obtenção dos espectros de infravermelho.
- . Aos colegas Profs. Alberdan Santos (DEQ/UFPA) por viabilizar a liofilização das amostras e Antônio Vaquera (CG/UFPA) pela realização das análises de absorção atômica.
- . Aos colegas Profs. Lênio Faria e Cristiane Costa, ambos do DEQ/UFPA, pela colaboração dada à utilização de equipamentos necessários à obtenção dos espectros UV-VIS.
- . Às bibliotecárias Lucia Souza (CG/UFPA) e Ivone Costa (DEQ/UFPA), às secretárias Gladys Pimentel e Nilza Moreira do Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CG/UFPA), à bolsista Amélia Sadalla (LEPRON/DEQ), à técnica Vitória Roma (DICA/DEQ) e aos colegas de pós-graduação Odilon Teixeira e Tereza Primo.
- . Aos meus colegas do Departamento de Engenharia Química da UFPA.
- . Ao meu irmão Fernando Beckmann e à amiga Vera Braz, que em qualquer circunstância sempre torcem por mim.
- . A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Os caminhos que conduzem o homem ao saber são tão maravilhosos quanto o próprio saber”.

Kepler

## SUMÁRIO

	pag.
DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
EPÍGRAFE.....	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	vii
RESUMO.....	01
ABSTRACT.....	02
<b>1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>03</b>
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>06</b>
2.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS MICRORREGIÕES BRAGANTINA, DO SALGADO E GUAJARINA.....	06
2.1.1 - <b>Localização.....</b>	06
2.1.2 - <b>Principais características geológicas.....</b>	10
2.1.3 - <b>Aspectos da geomorfologia.....</b>	12
2.1.4 - <b>Hidrografia.....</b>	17
2.1.5 - <b>Clima.....</b>	22
2.1.6 - <b>Vegetação.....</b>	26
2.1.7 - <b>Solos.....</b>	28
2.2 - <b>ÁGUAS AMAZÔNICAS: SUBSÍDIOS PARA UM ESTUDO BIOGEOQUÍMICO.....</b>	<b>30</b>
2.2.1 - <b>Características gerais.....</b>	30
2.2.2 - <b>Relações com o ambiente geológico.....</b>	34
2.2.3 - <b>Áreas inundáveis e solos.....</b>	37
2.3 - <b>CLOROFILA E PRODUTIVIDADE AQUÁTICA.....</b>	<b>39</b>
2.4 - <b>SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....</b>	<b>43</b>
2.4.1 - <b>Considerações gerais e importância.....</b>	43
2.4.2 - <b>Origem e formação das substâncias húmicas.....</b>	47
2.4.3 - <b>Geoquímica de substâncias húmicas de águas de lagos e rios.....</b>	50

2.5 - OCUPAÇÃO DO ESPAÇO FÍSICO: COMPORTAMENTO DOS RECURSOS FACE AS AÇÕES ANTRÓPICAS.....	56
2.5.1 - A faixa costeira do NE do Pará.....	56
2.5.2 - O rio Guamá .....	58
<b>3 - METODOLOGIA.....</b>	<b>61</b>
3.1 - AMOSTRAGEM PRELIMINAR DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS VISANDO A COLETA SISTEMÁTICA.....	61
3.2 - LOCAIS DE COLETA DE AMOSTRAS.....	61
3.3 - DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE COLETA DE AMOSTRAS.....	63
3.3.1 - <b>Descrição das áreas na primeira amostragem - período de estiagem.....</b>	<b>63</b>
3.3.2 - <b>Descrição das áreas na segunda amostragem - período chuvoso.....</b>	<b>66</b>
3.3.3 - <b>Descrição das áreas na terceira amostragem - período de estiagem.....</b>	<b>67</b>
3.4 - COLETA SISTEMÁTICA DAS AMOSTRAS SEGUNDO AS VARIAÇÕES SAZONAIS.....	68
3.4.1 - <b>Coleta de amostras de água.....</b>	<b>68</b>
3.4.2 - <b>Coleta de amostras de material húmico.....</b>	<b>72</b>
3.5 - TRABALHOS DE LABORATÓRIO.....	74
3.5.1 - <b>Parâmetros determinados nas águas.....</b>	<b>74</b>
3.5.2 - <b>Parâmetros determinados no material húmico.....</b>	<b>75</b>
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>83</b>
4.1 - RESULTADOS ANALÍTICOS DAS ÁGUAS DA ÁREA DE ESTUDO.....	83
4.1.1 - <b>Parâmetros físicos e físico-químicos.....</b>	<b>83</b>
4.1.2 - <b>Análises químicas.....</b>	<b>95</b>
4.1.3 . <b>Composição das águas superficiais e suas relações iônicas.....</b>	<b>118</b>
4.1.4 - <b>Determinação de clorofila.....</b>	<b>125</b>
4.2 - RESULTADOS ANALÍTICOS DO MATERIAL HÚMICO DA ÁREA DE ESTUDO.....	131
4.2.1 - <b>Análise de carbono orgânico, nitrogênio orgânico e de grupos funcionais.....</b>	<b>131</b>
4.2.2 - <b>Razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> dos espectros UV-VIS para os ácidos húmicos e fúlvicos.....</b>	<b>136</b>

4.2.3 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os ácidos húmicos e fúlvicos.....	140
4.2.4 - Determinação de ferro, manganês, cobre, cromo, zinco e chumbo nas substâncias húmicas.....	146
4.3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS . UMA BREVE ABORDAGEM BIOGEOQUÍMICA .....	152
5 - CONCLUSÃO.....	157
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>FIGURAS</b>	<b>pag.</b>
Figura 1 - Mapa da região nordeste do estado do Pará.....	07
Figura 2 - Mapa da microrregião do Salgado . Salinópolis.....	08
Figura 3 - Microrregião do Salgado . Salinópolis - Imagem de satélite.....	09
Figura 4 - Microrregião Guajarina . Imagem de satélite..	10
Figura 5 - Curso do rio Guamá . Imagem de satélite.....	20
Figura 6 - Estrutura química da clorofila a.....	40
Figura 7 - Estrutura química da clorofila b .....	40
Figura 8 - Espectros de absorção das clorofilas <u>a</u> e <u>b</u> .....	42
Figura 9 - Caminhos de formação das substâncias húmicas .....	46
Figura 10 - Modelo estrutural para o húmus aquático.....	47
Figura 11 - Modelo estrutural para o ácido húmico de acordo com Flaig.....	49
Figura 12 - Estrutura hipotética do ácido húmico de Dragunov.....	49
Figura 13 - Modelo proposto por Schultzen e Schnitzer para o ácido húmico.....	50
Figura 14 - Estrutura hipotética para o ácido fúlvico .....	51
Figura 15 - Distribuição do carbono orgânico dissolvido.....	52
Figura 16 - Locais de coleta no rio Guamá - Imagem de satélite.....	62
Figura 17 - Localização de Ourém no rio Guamá - Imagem de satélite .....	62
Figura 18 - Localização do Atalaia, Arapepó, Cuiarana e Portinho . Imagem de satélite.....	62
Figura 19 - Lago I (praia do Atalaia) . Período de estiagem .....	63
Figura 20 - Rio Guamá em Ourém. Período de estiagem .....	64
Figura 21 - Lago II ( lago da coca-cola). Período de estiagem.....	65
Figura 22 - Canal de maré formado pelo rio Arapepó, Cuiarana .....	65
Figura 23 - Lago I (período chuvoso).....	66
Figura 24 - Rio Guamá em Ourém. Período chuvoso.....	67
Figura 25 - Local de coleta no rio Guamá, em Ourém - Período chuvoso.....	69
Figura 26 - Rio Guamá, próximo a foz.....	70
Figura 27 - Local de coleta no rio Arapepó, na foz. Estiagem .....	70
Figura 28 - Local de coleta no rio Arapepó - Corema (Portinho) .....	71
Figura 29 - Local de coleta no rio Arapepó - Cuiarana. Estiagem .....	71
Figura 30 - Local de coleta do material húmico (rio Guamá - Ourém) .....	72
Figura 31 - Local de coleta de material húmico (rio Guamá - Bujaru) .....	73
Figura 32 - Fluxograma para determinação de metais no material húmico.....	78
Figura 33 - Fluxograma para determinação de metais (fração móvel) .....	79
Figura 34 - Fluxograma de extração dos ácidos húmicos e fúlvicos.....	80
Figura 35 - Fluxograma de purificação dos ácidos húmicos.....	81
Figura 36 - Fluxograma de purificação dos ácidos fúlvicos.....	82
Figura 37 - Cor e turbidez no rios Guamá e Arapepó e lagos I e II.....	85
Figura 38 - pH, turbidez e condutância no rio Arapepó. Esquema do ecossistema do rio Arapepó.....	88



Figura 39 - Diagrama Eh - pH.....	90
Figura 40 - Condutância específica e cloretos no rio Arapepó.....	92
Figura 41 - Condutância e cloretos no rio Guamá. Esquema do ecossistema do rio Guamá.....	93
Figura 42 - Condutância específica e cloretos nos lagos I e II. Esquema do ecossistema dos lagos.....	94
Figura 43 . Teores de sulfato no rio Guamá.....	100
Figura 44 . Teores de sulfato nos lagos I e II.....	100
Figura 45 - Oxigênio consumido e dissolvido nos lagos e rio Arapepó.....	102
Figura 46 - Oxigênio consumido e dissolvido no rio Guamá.....	103
Figura 47 - pH e oxigênio consumido no rio Arapepó.....	105
Figura 48 - Carbono orgânico e nitrogênio amoniacal nos lagos I e II.....	110
Figura 49 - Carbono orgânico e nitrito nos lagos I e II.....	110
Figura 50 - Carbono orgânico e nitrato nos lagos I e II.....	111
Figura 51 - Teores de $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ no rio Guamá.....	112
Figura 52 - Teores de $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ nos lagos I e II e rio Arapepó.....	112
Figura 53 - Teores dos cátions $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Na^+$ e $K^+$ no lago I.....	117
Figura 54 - Teores dos cátions $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Na^+$ e $K^+$ no rio Arapepó.....	117
Figura 55 - Correlação entre os teores de $Cl^-$ e $Na^+$ no rio Guamá . estiagem....	122
Figura 56 - Correlação entre os teores de $Cl^-$ e $Na^+$ no rio Guamá . chuvoso.....	122
Figura 57 - Correlação entre os teores de $SO_4^{2-}$ e $Ca^{2+}$ no rio Guamá em período de estiagem.....	123
Figura 58 - Correlação entre os teores de $SO_4^{2-}$ e $Ca^{2+}$ no rio Guamá em período chuvoso.....	124
Figura 59 - Correlação entre os valores de condutância e a somatória de cátions e ânions no rio Guamá e lagos I e II (estiagem).....	124
Figura 60 - Correlação entre os valores de condutância e a somatória de cátions e ânions no rio Guamá e lagos I e II (chuvoso).....	125
Figura 61 - Valores de clorofila (a, b, c) obtidos para o rio Arapepó.....	129
Figura 62 - Espectros de absorção UV-VIS da clorofila no rio Arapepó.....	130
Figura 63 - Carbono orgânico e nitrogênio orgânico no material húmico.....	132
Figura 64 - Acidez total, carboxílica e fenólica no material húmico... ..	135
Figura 65 - Razão $E_4/E_6$ dos espectros UV-VIS para os ácidos húmicos e fúlvicos.....	137
Figura 66 - Espectros UV-VIS para os ácidos húmicos.....	138
Figura 67 - Espectros UV-VIS para os ácidos fúlvicos.....	139
Figura 68 - Espectros IV para os ácidos húmicos.....	143
Figura 69 - Espectros IV para os ácidos fúlvicos.....	144
Figura 70 - Fe, Mn, Cu, Cr e Zn no material húmico.....	149
Figura 71 - Fe, Mn, Cu, Cr e Zn no material húmico (fração móvel).....	149

**TABELAS**

	pag.
Tabela 1 - Precipitação pluviométrica média no estado do Pará .....	25
Tabela 2 - Composição elementar de substâncias húmicas .....	54
Tabela 3 - Valores de carboxila e hidroxila fenólica nas substâncias húmicas.....	55
Tabela 4 - Médias dos parâmetros físicos e físico-químicos das águas.....	86
Tabela 5 - Médias dos parâmetros físicos e físico-químicos das águas do rio Arapepó.....	87
Tabela 6 - Médias dos parâmetros alcalinidade, acidez e gás carbônico.....	97
Tabela 7 - Médias dos ânions maiores ( $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ ).....	99
Tabela 8 - Médias dos valores de oxigênio dissolvido e consumido.....	104
Tabela 9 - Médias dos teores de oxigênio consumido no rio Arapepó.....	105
Tabela 10 - Médias dos teores de matéria orgânica oxidável pelo $\text{KMnO}_4$ .....	106
Tabela 11 - Médias dos valores de nitrogênio nas águas.....	109
Tabela 12 - Médias dos teores de ferro nas águas .....	113
Tabela 13 - Média dos valores dos cátions maiores ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ e $\text{K}^+$ ).....	116
Tabela 14 - Composição média de águas de rios e oceânicas.....	118
Tabela 15 - Relações iônicas características das águas de rios e do mar.....	119
Tabela 16 - Relações iônicas encontradas em período de estiagem.....	121
Tabela 17 - Relações iônicas encontradas em período chuvoso.....	121
Tabela 18 - Absorvâncias dos extratos de clorofila no rio Arapepó.....	126
Tabela 19 - Absorvâncias corrigidas dos extratos de clorofila.....	126
Tabela 20 - Valores de $C_a'$ , $C_b'$ e $C_c'$ .....	127
Tabela 21 - Concentrações de clorofila <u>a</u> , <u>b</u> e <u>c</u> do rio Arapepó.....	127
Tabela 22 - Médias dos teores de carbono orgânico, nitrogênio orgânico e relação C/N no material húmico.....	132
Tabela 23 - Análise quantitativa de acidez para os ácidos húmicos.....	134
Tabela 24 - Razão $E_4/E_6$ dos ácidos húmicos e fúlvicos.....	137
Tabela 25 - Principais bandas de absorção dos espectros IV de ácidos húmicos e fúlvicos.....	141
Tabela 26 - Principais bandas de absorção dos espectros IV de ácidos húmicos e fúlvicos obtidos das amostras.....	146
Tabela 27 - Concentração de metais no material húmico.....	148
Tabela 28 - Concentração de metais no material húmico (fração móvel).....	148
Tabela 29 - Matriz de correlação para os metais no material húmico.....	150
Tabela 30 - Matriz de correlação para os metais no material húmico (fração móvel).....	151
Tabela 31 - Percentuais dos metais na fração móvel em relação ao total.....	151

## RESUMO

Comparou-se parâmetros ambientais físicos, químicos, físico-químicos e hidrobiológicos de águas e de material húmico aquático em três ambientes aparentemente tipificados, por serem esses parâmetros excelentes indicadores de características biogeoquímicas e ecofisiológicas de ecossistemas aquáticos, na tentativa de caracterizar a influência dos fatores biogeoquímicos de poluição, a influência antropogênica e a produtividade dos ecossistemas estudados.

Coletou-se amostras no curso do rio Guamá, em Ourém . zona Bragantina (alto curso), em Bujaru (curso médio) e em Belém . zona Guajarina (próximo à foz), bem como em dois lagos de planície costeira localizados na ilha do Atalaia (Salinópolis) e ainda no rio Arapepó (município de Salinópolis . zona do Salgado) , este sob forte influência das águas do oceano Atlântico, nos meses de dezembro de 1996 (período de estiagem), maio de 1997 (período chuvoso) e outubro de 1997 (período de estiagem).

Os métodos utilizados na caracterização envolveram análises físico-químicas e químicas para determinação da composição química em relação aos íons dominantes e de indicadores da presença e da decomposição da matéria orgânica (material húmico) e análises hidrobiológicas, para avaliação de clorofila, nas águas naturais submetidas ou não à ação antrópica. Recorreu-se à espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível e no infravermelho para a caracterização da matéria orgânica natural, onde predominam os ácidos húmicos e fúlvicos. Os espectros no ultravioleta-visível também foram utilizados para a identificação da clorofila.

Os resultados analíticos mostraram uma clara diferenciação entre os ecossistemas estudados, sugerindo influência da ação antrópica no rio Guamá, caracterizando os lagos em Salinópolis como um ambiente com elevada quantidade de matéria orgânica (substâncias húmicas) e o rio Arapepó apresentando resultados bem diferenciados devido à influência oceânica e à ocorrência de manguezais nas suas margens, sendo o único ecossistema onde foi detectada a ocorrência de pigmentos fotossintetizantes (clorofilas). Os cálculos das relações iônicas indicaram a presença de intrusão marinha nos ambientes dos lagos I e II, rio Arapepó e rio Guamá (Belém). A sazonalidade se refletiu de forma marcante nos três ambientes estudados, através de parâmetros como cor, turbidez, condutância específica, cloreto, sulfato, matéria orgânica (oxigênio consumido), ferro e os cátions maiores (cálcio, magnésio, sódio e potássio), notadamente na área fisiográfica da zona do Salgado.

A relação carbono/nitrogênio observada para as substâncias húmicas sugere que o material húmico dos lagos é de formação mais antiga que o dos rios. A razão  $E_4/E_6$  obtida através dos espectros no ultravioleta-visível, indica que os ácidos húmicos e fúlvicos presentes nas amostras possuem uma alta aromaticidade. A interpretação dos espectros de absorção na região do infravermelho, permitiu verificar que estão presentes as bandas mais características, indicando a presença de grupos C-H , C=O e COOH e também de esqueleto aromático e sugerindo a formação de complexos substâncias húmicas-metal, o que está em conformidade com os resultados analíticos obtidos para metais no material húmico.

Os teores em metais (ferro, manganês, cobre, cromo e zinco) presentes no material húmico foram sempre maiores nas amostras do rio Guamá (Belém), o que sugere enriquecimento devido a influência antropogênica.

## ABSTRACT

It was compared physical, chemical, physical-chemical and hydrobiological environmental parameters of waters and of aquatic humic material, in three kind of places seemingly identified, because these parameters are excellent indicators of biogeochemical and ecophysiological characteristics of aquatic ecosystems, in the attempt of characterizing the influence of the biogeochemical factors of pollution, the anthropogenic influence and the studied ecosystems productivity.

It was collected samples in the course of the Guama river, in Ourem . Bragantina zone (high course), in Bujaru (medium course) and in Belem - Guajarina zone (close to estuary), as well as in two lakes of coastal plain located in the island of Atalaia (Salinopolis), and still in the Arapepo river (municipal district of Salinopolis . Salgado zone), this one under strong influence of the waters of the Atlantic ocean, in the months of December of 1996 (drought period), May of 1997 (rainy period) and October of 1997 (drought period).

The methods used in the characterization involved physical-chemical analysis and chemical analysis for the determination of the chemical composition in relation to the dominant ions and the indicators of the presence and of the decomposition of the organic matter (humic material) and hydrobiological analysis, for chlorophyll evaluation, in natural waters, submitted or not to an anthropic action. It was utilized the ultraviolet and visible spectrophotometry and in the infra-red spectroscopy to the characterization of the natural organic matter, where the humic acid and fulvic acid prevail. The spectra in the ultraviolet-visible were also used for the identification of the chlorophyll.

The analytic results have showed a clear difference among the studied ecosystems, suggesting an influence of an anthropic action in the Guama river, which characterizes the lakes in Salinopolis as an ambient with high amount of organic matter (humic substances) and the Arapepo river presenting results very different due to the oceanic influence and to the occurrence of mangroves in its margins, being the only ecosystem where the occurrence of photosynthetic pigments were perceived (chlorophyll). The calculation of the ionic relation indicated the presence of marine intrusion in the environments of the lakes I and II, Arapepo river and Guama river (Belem). The seasonal was reflected intensively in the three studied ambients, through parameters as color, turbidity, specific conductivity, chloride, sulfate, organic matter (consumed oxygen), iron and the larger cations (calcium, magnesium, sodium and potassium), notably in the physiographic area of the Salgado zone.

The relation carbon/nitrogen observed for the humic substances suggests that the humic material of the lakes has an older formation than the rivers. The rate E4/E6 obtained through the spectra in the ultraviolet-visible indicates that the humic and fulvic acids present in the samples have a high aromaticity. The interpretation of the spectra of absorption in the area of the infra-red, has permitted to verify that there are present the most characteristic bands, indicating the presence of groups C-H, C=O and COOH and also of aromatic skeleton and suggesting the formation of humic substances - metal complex, what is in conformity with the analytic results obtained for metals in the humic material.

The amount of metals (iron, manganese, copper, chromium and zinc) presents in the humic material were always larger in the samples of the Guama river (Belem), what suggests enrichment due to anthropogenic influence.

## 1 È INTRODUÇÃO

Modernamente, ecossistema pode ser definido "como toda unidade que engloba os organismos de uma determinada área e que mantém uma relação de interdependência com seu ambiente físico-químico, de maneira que um fluxo energético produz uma cadeia alimentar definida e uma rede de relações e metabolismos" (ODUM,1988). Os conjuntos componentes bióticos - componentes abióticos formam os biosistemas. A palavra ambiente é normalmente considerada como o conjunto entre atmosfera-hidrosfera-litosfera-biosfera e qualquer alteração pode ser considerada como poluição. O termo biogeoquímica é utilizado para relacionar os elementos químicos da biosfera com os organismos e seus ambientes.

Os principais processos geoquímicos e biogeoquímicos que determinam a composição das águas naturais, podem ser resumidos em reações de hidrólise, dissolução e precipitação, adsorção e troca iônica, difusão e infiltração, oxidação e redução, fotossíntese, fatores climáticos, variações de temperatura, evapotranspiração e precipitação (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983). No caso dos complexos ecossistemas tropicais, com sua biota típica, há sempre a necessidade do desenvolvimento de alguma avaliação biológica para o monitoramento da qualidade das águas naturais (HUTCHINSON,1975; PORTO et al., 1991).

As águas naturais, assim como o ambiente geológico como um todo, interagem permanentemente, ocasionando uma série de transformações geoquímicas. Além disso, sua composição química também está diretamente ligada aos processos biológicos que podem ser executados por microrganismos ou plantas aquáticas (STEVENSON et al., 1993). A geoquímica ambiental representa uma visão crítica sobre as interações físicas, químicas e bioquímicas com o meio natural, fortemente influenciado pelos fatores fisiográficos (HUTZINGER,1980; DREVER, 1988).

Assim, estudos de caracterização ou estabelecimento de relações e mecanismos de comportamento de ecossistemas aquáticos necessitam da investigação da fisiografia, clima e cobertura vegetal, parâmetros físicos e físico-químicos, composição química em relação aos íons dominantes, indicadores da presença e decomposição de matéria orgânica e bioindicadores (MAIER,1987; ESTÊVES,1988; BRANCO, 1993).

A poluição do meio ambiente tornou-se assunto de interesse público em todas as partes do mundo. Não apenas os países desenvolvidos vêm sendo afetados pelos problemas ambientais, mas também as nações em desenvolvimento são fortemente afetadas, devido a falta de leis específicas que minimizem os graves impactos da poluição; isso decorre de um rápido crescimento econômico associado à exploração de recursos naturais até então intocáveis. Embora se registrem progressos no setor de técnicas de combate à poluição, é inegável a urgência em adotar-se medidas de controle, a fim de assegurar a não ocorrência de prejuízos irreparáveis, sob o ponto de vista do meio ambiente, mesmo nas áreas menos desenvolvidas. Atualmente, os poluentes que mais preocupam são os orgânicos e os metais pesados, que são na sua maioria reconhecidamente tóxicos, afetando a qualidade dos recursos hídricos e o meio ambiente.

A Amazônia vem sendo agredida de várias formas, seja pelo desmatamento, seja pelas queimadas, seja pela presença de garimpos, seja pelo lançamento de efluentes domésticos e industriais nos corpos de água. No passado, a agricultura tradicional dos povos da floresta Amazônica representava uma adaptação ao ecossistema. A ocupação moderna provoca interferências, tais como as madeiras que abrem brechas enormes na floresta e as pastagens homogêneas que substituem a mata nativa e a vegetação original não é capaz de se regenerar; além disso, na região Amazônica, para a população do interior, os rios substituem as estradas e fornecem a base da alimentação. Como se vê, a ação antrópica é capaz de transformar recursos hídricos naturais em bens efêmeros.

Modificações artificiais de origem antropogênica podem cobrir parcialmente ou até completamente o caráter original da água (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993), principalmente nas regiões tropicais, onde os processos abióticos e bióticos que influenciam a composição química da água realizam-se o ano inteiro com alta velocidade, dada a temperatura elevada (BREZONICK, 1994). O constante crescimento populacional causado pela urbanização, a sistemática e inconsequente busca de recursos naturais obstruem a capacidade de ver que o verdadeiro desenvolvimento será obtido, somente quando considerada a qualidade de vida.

Este trabalho tem como objetivo, através da interação de fatores ambientais relacionados, tais como geologia, geoquímica, biologia, química, ecofisiologia e biogeoquímica, correlacionar parâmetros físicos, físico-químicos, químicos e hidrobiológicos de águas naturais e também avaliar a presença de substâncias húmicas em ecossistemas amazônicos selecionados, que são o rio Guamá, que percorre a microrregião Bragantina e Guajarina (PA), o rio Arapepó na microrregião do Salgado (PA) e dois lagos em Salinópolis (microrregião do Salgado), na tentativa de caracterizar a influência dos fatores biogeoquímicos de poluição, a influência do uso antrópico e a produtividade dos ecossistemas estudados.

Para tal foram determinados parâmetros físicos, físico-químicos e químicos e hidrobiológicos das águas dos ambientes estudados, visando encontrar semelhanças e/ou diferenças entre os ecossistemas; foi avaliada a presença de pigmentos fotossintetizantes (clorofilas), nas águas das áreas em estudo como mais um elemento de comparação dos ecossistemas em relação à produtividade; foi caracterizada a natureza química da matéria orgânica, dando enfoque às substâncias húmicas, na tentativa de identificar indícios e/ou fontes de poluição antropogênica nos ecossistemas aquáticos que compõem a área de estudo; foram determinados metais no material húmico, verificando sua presença nas frações móvel e residual; foram extraídos e purificados os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos e através de estudos espectrofotométricos de infravermelho e ultravioleta-visível foram determinados seus principais grupos estruturais, o grau de condensação e o grau de aromaticidade das moléculas e finalmente, foram comparados os diferentes ecossistemas estudados visando estabelecer a influência das marés, do oceano e da sazonalidade, assim como a influência antropogênica.

Este estudo foi executado através de amostragens sistemáticas, de água e de material húmico, observando o período sazonal. As amostras do rio Guamá foram coletadas nas localidades de Ourém (microrregião Bragantina), Bujaru e Belém (microrregião Guajarina). Na microrregião do Salgado foram coletadas amostras do rio Arapepó na localidade de Cuiarana e Corema (Portinho) e em dois lagos (lago I e lago II) na praia do Atalaia (Salinópolis).

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 . CARACTERIZAÇÃO DAS MICRORREGIÕES BRAGANTINA, DO SALGADO E GUAJARINA

#### 2.1.1 **Localização**

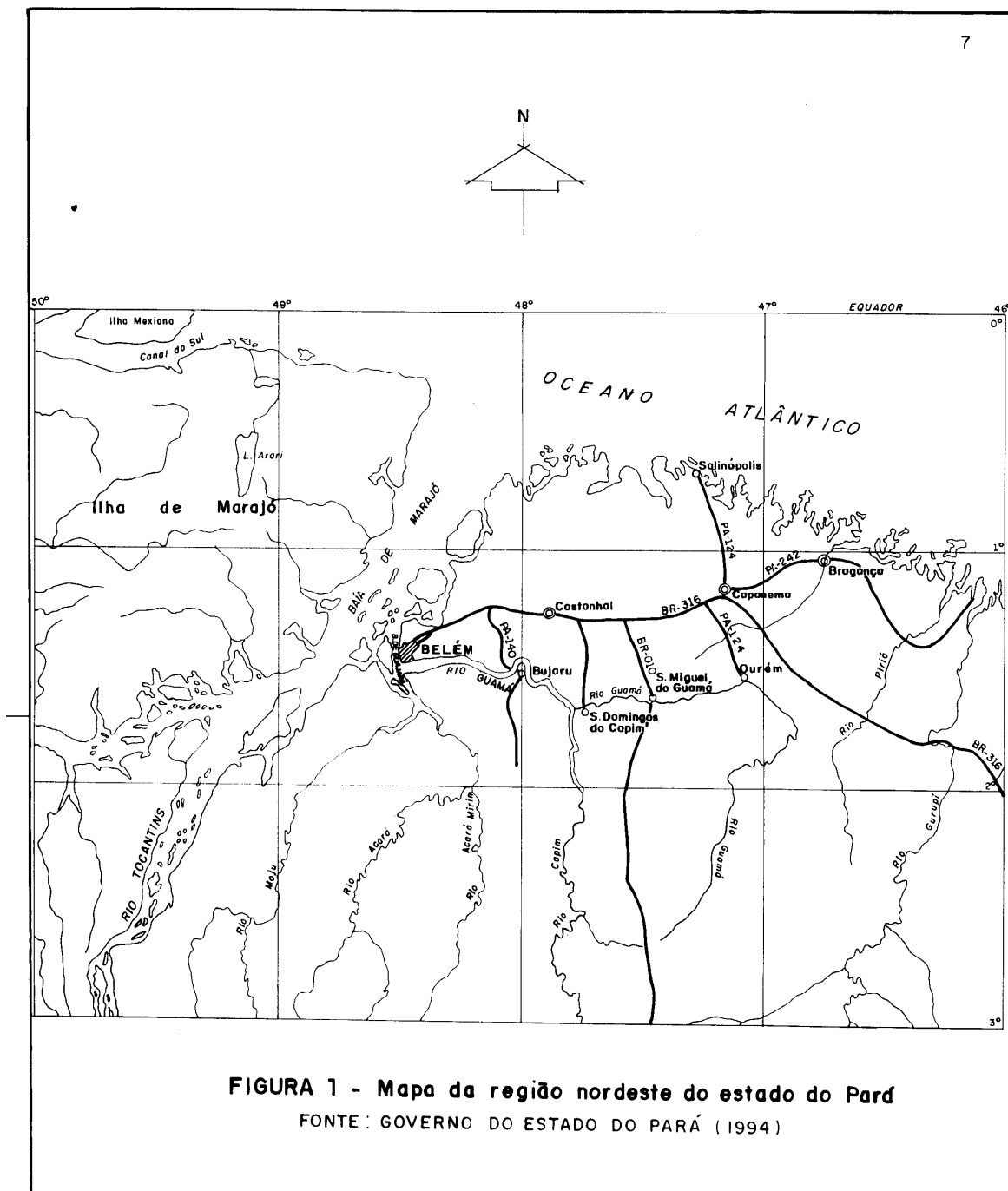
O estado do Pará localiza-se entre as coordenadas geográficas de  $2^{\circ} 37'$  de latitude norte e  $9^{\circ} 53'$  de latitude sul e  $46^{\circ} 03'$  a  $58^{\circ} 53'$  de longitude ( W Gr) com uma área territorial de  $1.227.530 \text{ km}^2$  terrestre e  $23.512 \text{ km}^2$  de águas internas (IBGE, 1991). Sua capital, a cidade de Belém, situa-se a  $01^{\circ} 27' 20''$  de latitude sul e  $48^{\circ} 30' 15''$  de longitude (W Gr).

Na região nordeste do estado do Pará estendem-se as microrregiões Bragantina, do Salgado e Guajarina. Limitam-se ao Norte e a Oeste pelo oceano Atlântico e pela área estuarina da baía do Marajó; a Leste, se estendem até além da cidade de Bragança (PA) ; ao Sul, o limite meridional é o curso do rio Guamá, de Ourém para baixo (Figura 1).

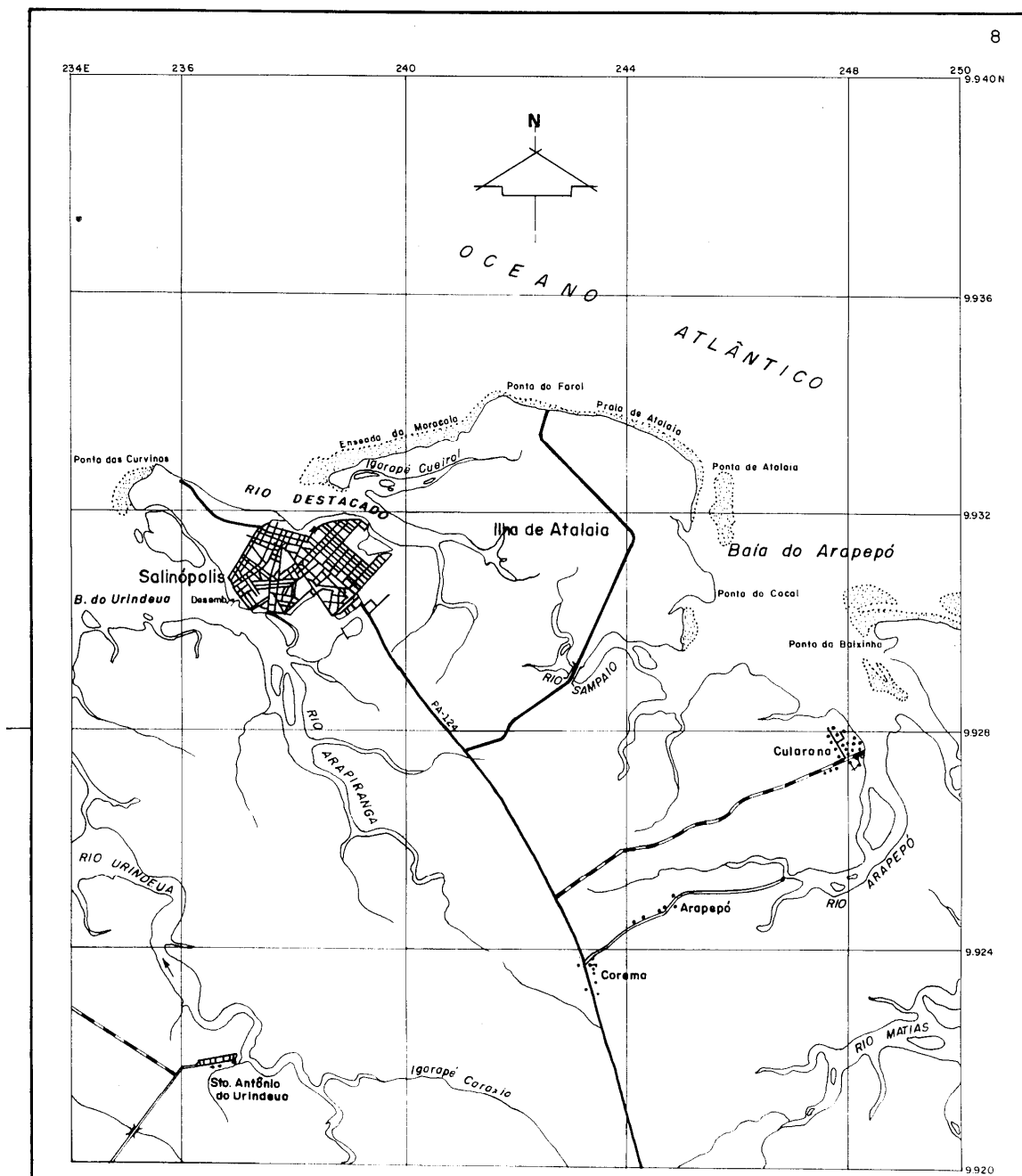
A microrregião Bragantina situa-se a nordeste do estado do Pará, nas latitudes  $1^{\circ} 26' \text{N}$  e  $1^{\circ} 40' \text{S}$  e longitudes  $47^{\circ} 24' \text{E}$  Grw e  $48^{\circ} 30' \text{W}$  Grw, limitando-se ao Norte com a zona do Salgado e com o oceano Atlântico, ao Sul com a microrregião Guajarina, a Leste com a zona do Gurupi e a Oeste com o rio Pará e a baía do Marajó (Figura 1).

A Folha Cartográfica IBGE/DSG, SA.23-V-A-V-Salinópolis está localizada no nordeste do estado do Pará (Figuras 2 e 3 ), limitada pelas coordenadas geográficas de  $00^{\circ} 30' \text{S}$  a  $01^{\circ} 00' \text{S}$  de latitude Sul e  $47^{\circ} 30' \text{E}$  a  $47^{\circ} 30' \text{E}$  de longitude W Gr (SILVA et al., 1994).





**FIGURA 1 - Mapa da região nordeste do estado do Pará**  
FONTE: GOVERNO DO ESTADO DO PARÁ (1994)



**FIGURA 2 - Mapa da microregião do salgado - Salinópolis**  
FONTE: GOVERNO DO ESTADO DO PARÁ (1994)

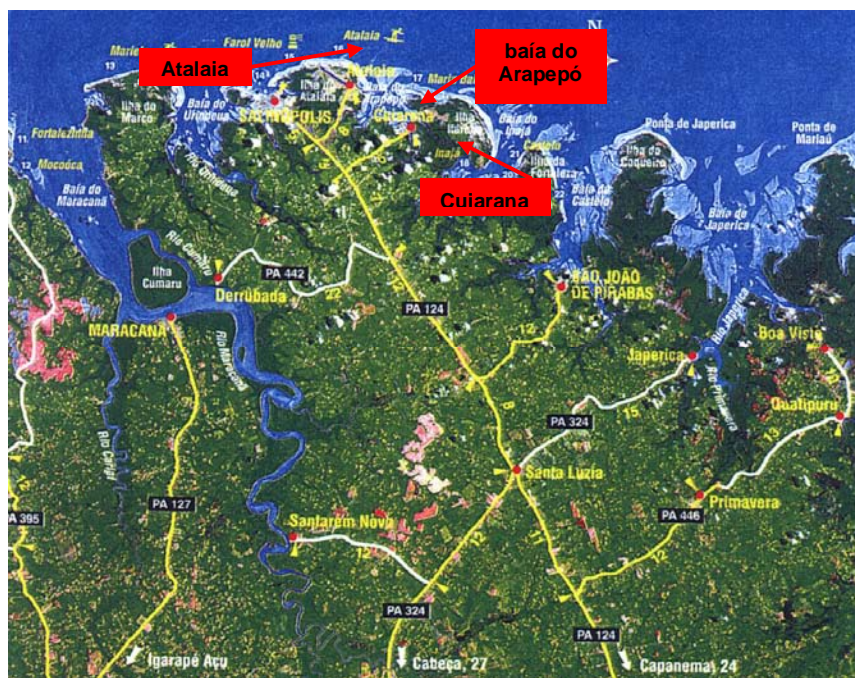


Figura 3 . Microrregião do Salgado- área fisiográfica de Salinópolis, com destaque para a localização da ilha do Atalaia e baía do Arapepó em relação ao oceano Atlântico e já no continente, a localidade de Cuiarana.

Imagem de satélite Landsat - fonte: INPE, 1997 (escala: 1 cm = 7 km).

A baía de Guajará está situada a oeste da cidade de Belém ( $1^{\circ} 27'$  de latitude Sul e  $48^{\circ} 30'$  de longitude Oeste Gr) e é a rigor um sub-estuário, no qual vem ter as águas dos rios Guamá e Moju (Figura 4). É estreito e alongado, ficando comprimido entre o continente e as ilhas fluviais da Onça, de Arapiranga e de Cotijuba, comunicando-se com a baía de Marajó (MOREIRA, 1966).

O rio Guamá, com 700 km de extensão (LIMA, 1979) tem sua nascente ao sul e segue a direção NS até as proximidades da cidade de Ourém, onde seu curso muda bruscamente para oeste, seguindo esta direção até sua foz no estuário Guajará (Figura 4).



Figura 4 . Microrregião Guajarina - localização do rio Guamá em relação ao estuário Guajará e à cidade de Belém. Imagem de satélite Landsat - fonte: INPE, 1997 (escala: 1 cm = 5,8 km).

### 2.1.2 - Principais características geológicas

Pertencendo ao Terciário, Mioceno Inferior, acha-se a Formação Pirabas que representa uma importante unidade litoestratigráfica do Cenozóico marinho brasileiro, devido a abundância e grande variedade de seu conteúdo fóssilífero (FERREIRA, 1982; FERNANDES, 1988). Apresenta-se em contato inferior discordante com unidades mais antigas como a Formação Itapecuru, Grupo Gurupi e Associação Metamórfica Maracaçumé e gradacional com o Grupo Barreiras Superior (COSTA et al., 1977).

A Formação Pirabas aflora descontinuamente no litoral (microrregião do Salgado) e no interior do continente (microrregião Bragantina). A maioria dos afloramentos localiza-se na extremidade ocidental dessa área; são observados também em algumas falésias da costa dos estados do Pará e Maranhão, geralmente capeados por sedimentos do Grupo Barreiras. Seu afloramento mais expressivo localiza-se na ilha

Fortaleza, no município de São João de Pirabas-PA (FERREIRA,1966). É caracterizada por bancos de calcário de espessura muito variada (COSTA et al.,1977). Segundo FERREIRA (1966) litologicamente predominam calcários de composição variável, intercalados as vezes por arenitos e folhelhos e de acordo com COSTA et al. (1977) compõe-se de calcários e argilas azuis, esverdeadas e por vezes pretas, laminadas e plásticas, sendo os calcários fossilíferos, muitas vezes com teores elevados em sílica e MgO.

O Grupo Barreiras tem sido descrito informalmente no litoral brasileiro desde o Rio de Janeiro até o Amapá, bem como em regiões do interior do Pará. Percorrendo-se a costa brasileira, pode-se observar uma seqüência contínua de sedimentos continentais, de litologia bastante variável, tanto vertical como horizontalmente, que de acordo com COSTA et al. (1977) constituem-se de argilas multicoloridas na porção mais inferior, sedimentos inconsolidados argilo-arenosos e areno-argilosos, arenitos e siltitos, quase sempre horizontais, apresentando comumente níveis e leitos de material grosseiro, com seixos de quartzo de tamanhos variados, arredondados e sub-arredondados. Segundo ROSSETTI et al., (1989) sua composição varia desde argilitos a conglomerados pouco ou mal consolidados, apresentando uma estruturação aparentemente indistinta.

FERREIRA & FRANCISCO (1988) descrevem que na bacia de Pirabas, no estado do Pará, os sedimentos continentais do chamado Grupo Barreiras, são os que se encontram sobrepostos aos sedimentos marinhos da Formação Pirabas (ROSSETTI et al., 1989). Por se tratar de uma unidade de cobertura, sua espessura é bastante variada, existindo áreas em que ela já foi praticamente erodida e em outros locais, devido ao desenvolvimento de crostas lateríticas o Grupo Barreiras ainda conserva considerável espessura. Os sedimentos do Grupo Barreiras foram depositados em ambiente continental, em clima semi-árido e transportados para meio aquoso (COSTA et al., 1977).

Ao Grupo Barreiras pertence também um arenito ferruginoso (grés do Pará) e sua formação é proveniente da circulação das águas nas areias, concentrando o óxido de ferro, fenômeno que se desenvolveu provavelmente depois da sedimentação. ACKERMANN (1964, 1969, 1975) considera os lateritos, os solos laterizados e o grés

do Pará, como critérios para o reconhecimento dos sedimentos Barreiras que ocorrem nas regiões Bragantina e do Salgado (PA).

Deve-se a SILVA & LOEWENSTEIN (1968) a utilização do termo Pós-Barreiras para os sedimentos amarelados sobrepostos às camadas do Grupo Barreiras. São representados normalmente pelo topo das falésias das regiões do Salgado e Bragantina e ainda nas adjacências da área metropolitana de Belém. Os sedimentos Pós-Barreiras são areno-argilosos, de granulometria grossa, amarelados e inconsolidados. Em direção ao topo, esta unidade geralmente grada para um solo rico em húmus e de coloração escura a marrom (COSTA et al., 1992 b).

ACKERMANN (1964) separou o Quaternário em dois períodos : recente e antigo. Ao Quaternário recente, associou os depósitos das várzeas e fundo dos rios e ao Quaternário antigo, os depósitos situados fora da faixa de inundações.

De acordo com COSTA et al. (1977), os sedimentos quaternários da área foram divididos em duas unidades: coluvião, pertencente ao Pleistoceno, representado por areias mal selecionadas, misturadas com argila e aluvião de idade holocênica; aluvião, dividido em duas sub-unidades do Holoceno, o Quaternário aluvionar englobando os sedimentos marinhos, flúvio-marinhos e fluviais e Quaternário dunas, constituído por depósitos eólicos que ocorrem ao longo da costa.

### **2.1.3 - Aspectos da geomorfologia**

Segundo ACKERMANN (1969) os terrenos litorâneos das microrregiões Bragantina, do Salgado e Guajarina e de toda a região costeira do estado do Pará, sofreram um ataque pelo mar que destruiu grande parte da antiga costa, transportando grés-do-Pará de seu horizonte primitivo para um inferior, ficando os mesmos cobertos por extensos lamaçais ou praias, com a formação de novas ilhas ou faixas costeiras.

As microrregiões Bragantina e Guajarina apresentam principalmente costa baixa complexa, com inclinação moderada a planos inundáveis pouco desenvolvidos, coberta por vegetação, sendo que a segunda apresenta-se recortada pelo estuário Guajará e com um grande número de ilhas inundáveis durante a maré alta (FRANZINELLI, 1977, 1982).



Morfológicamente, da região de Belém até a faixa de contato entre os terrenos terciários e os cretáceos do norte e para o sul, estende-se uma rampa ascendente, incluindo alguns níveis de aplainações embutidas, terrenos fluviais e alongados e calhas aluviais não muito largas, de rios tributários do golfo marajoara. As drenagens de rios como Moju-Acará, Açú-Acará Mirim e Capim-Guamá, drenam a rampa geral sul-norte dos tabuleiros situados entre o rio Tocantins e o baixo platô da região Bragantina (AB' SABER, 1986).

O mapeamento geomorfológico realizado pelo Projeto RADAM (BRASIL, 1973) mostra para a microrregião costeira do Salgado paraense, duas unidades morfo-estruturais: litoral de rias e planalto rebaixado da Amazônia Brasileira. A sub-unidade do litoral de rias representa territórios que correspondem a faixa de sedimentos recentes, associada a uma série de ilhas, estuários e canais que acompanham a linha de costa orientadas para NW-SE e E-W (SILVA et al., 1994). A região tem como característica uma acentuada heterogeneidade morfológica, que varia desde paisagens totalmente planas até feições onduladas que assim podem ser caracterizadas: planície aluvionar, superfície de dunas e peneplano (COSTA et al., 1977).

SILVA (1996) compartimentou a área compreendida pelo município de Salinópolis em quatro unidades morfológicas principais: planalto costeiro, planície estuarina, planície de maré e planície litorânea.

O planalto costeiro é representado por uma superfície plana a suavemente ondulada, sendo o arcabouço geológico integrado pelo Grupo Barreiras e sedimentos Pós-Barreiras. Essa unidade apresenta-se também como ilhas isoladas circundadas por mangues e pela ilha do Atalaia, principal feição morfológica da área. As planícies estuarinas compõem extensas unidades morfológicas da planície costeira e são uma unidade representada pelos canais estuarinos, dos quais o de maior magnitude é o rio Urindeua. A planície de maré é a unidade de maior extensão dentro da planície costeira e desenvolve-se nas áreas mais internas, sendo representada por sub-unidades com características distintas, dentre as quais as sub-unidades manguezal, baías e canais de maré (SILVA, 1996).

A sub-unidade manguezal é a mais extensa e de maior destaque, estando associada diretamente com o ciclo das marés, tendo a sua superfície totalmente

submersa durante a preamar e totalmente emersa na maré baixa. Desenvolve-se circundando os canais estuarinos, canais de maré e as baías e é constituída basicamente de sedimentos lamosos com vegetação característica. O manguezal é constituído por uma lama orgânica de coloração cinza oliva claro a cinza escuro médio, apresentando concentrações de matéria orgânica de coloração marrom escuro e fragmentos vegetais (pedaços de raízes e folhas) dispersos ao longo do perfil (SILVA, 1996).

A sub-unidade baías também é uma feição morfológica de grande destaque na área, sendo representada por reentrâncias no litoral, delimitadas entre duas pontas caracterizadas pela baía do Urindeua e baía do Arapepó. Essas baías são margeadas por manguezais recortados por diversos canais de maré e durante o período de baixamar observa-se extensas planícies de areia (SILVA, 1996).

Os canais de maré são limitados predominantemente pelo manguezal e planalto costeiro, em alguns trechos. São canais distributários que penetram na zona de manguezais a partir do canal estuarino, sendo os responsáveis pela distribuição da água que drena e fornece sedimentos a esta zona (SILVA, 1996).

A unidade morfológica planície litorânea é a zona mais complexa da planície costeira e agrupa o maior número de sub-unidades, dentre as quais: paleodunas, sistema de lagos e campos de dunas costeiras atuais. A sub-unidade paleodunas é a que ocorre mais internamente e é representada por dunas que estão descaracterizadas, sendo constituída por areia fina a muito fina, muito bem selecionada, de coloração cinza amarelado a cinza claro (SILVA, 1996).

O sistema de lagos corresponde aos corpos hídricos associados aos campos de dunas atuais e antigos (paleodunas) e representam 0,6 km<sup>2</sup> no município de Salinópolis, sendo limitados em direção ao continente pelas paleodunas e em direção ao mar, pelo campo de dunas costeiras atuais e na sua porção leste, por manguezais. Os sedimentos são constituídos por uma areia fina a muito fina, com coloração geral cinza amarronzada a cinza claro médio e porções preto acinzentado a preto amarronzado, rica em matéria orgânica (SILVA, 1996).

Os campos de dunas costeiras atuais no município de Salinópolis, situam-se a partir do nível de maré alta e podem migrar sobre os manguezais, sistema de lagos e



planalto costeiro, sendo representados pelas dunas da ilha do Atalaia, praia-flecha barreira do Maçarico e ilha do Marco/Marieta. Essa sub-unidade contém dunas fixas que estão paralelamente alinhadas segundo a direção NE-SW, com altura não ultrapassando 10 metros, fixadas por vegetação arbustiva e arbórea e contém dunas móveis, que são dunas com formas predominantemente parabólicas, com altitude média de 30 metros, também orientadas segundo a direção NE-SW, demonstrando o sentido de movimento dos ventos alísios. Essas dunas estão migrando em direção ao continente, caracterizando-as como dunas transgressivas, enquanto que, em direção ao oceano, estão sofrendo um processo intenso e efetivo de erosão, nas porções leste das ilhas do Atalaia e do Marco/Marieta e no Maçarico. São constituídas por areias siliciclásticas finas a muito finas, muito bem selecionadas, representadas por grãos de quartzo fosco e transparentes, grãos opacos e transparentes de minerais pesados, arredondados a muito arredondados, apresentando cores que variam de cinza muito claro a cinza amarelado(SILVA, 1996).

A praia do Atalaia possui cerca de 7,5 km de extensão e sua linha de costa está sujeita a uma amplitude de maré média de 4,5 m e à ação contínua de ventos alísios de NE, responsáveis pelo mecanismo de transporte litorâneo de grandes volumes de sedimentos de leste para oeste; outra ação marcante dos ventos é o transporte das areias da face praial para a formação de dunas que migram para o interior da ilha na direção SW (MENDES et al., 1996).

De acordo com EL-ROBRINI (1998) a ilha do Atalaia se destaca pela faixa de largura do campo dunário, que tem cerca de mil metros, com a altura das dunas variando entre 35 e 37 metros. As dunas do Atalaia são de três gerações; a primeira é a paleoduna formada por grãos de areia de cor avermelhada, a segunda é conhecida como fixada, devido a vegetação rasteira e a terceira é a duna móvel. O vento é o responsável pela migração das dunas. Estudos recentes mostram que as dunas do Atalaia estão migrando de 100 a 150 metros a cada ano.

Segundo PEREIRA (1995), na microrregião costeira do Salgado paraense foram identificados três geossistemas que englobam os domínios morfológicos de esplanada, planície estuarina e planície costeira, associados aos sistemas flúvio-litorâneos de Japerica-Primavera-Quatipuru, Pirabas-Inajá, Arapepó-Urindeua e Maracanã-Caripi.

Os mangues da microrregião costeira do Salgado paraense foram individualizados nos tipos: a) longitudinal-estuarino, edificados sobre bancos pelíticos laterais dos sistemas flúvio-litorâneos de Japerica-Primavera-Quatipuru, Pirabas-Inajá e Maracanã-Caripi; b) frontal-oceânico, normalmente sujeitos à degradação natural por ação das ondas, como por exemplo os encontrados nas porções externas da ilha do Atalaia (Salinópolis); c) fundo-estuarino como o do Arapepó e Urindeua; d) insular oceânico, relacionado à progradação das planícies estuarina e costeira (LIMA & TOURINHO, 1995; PEREIRA, 1995).

Os mangues do Salgado paraense, normalmente mangues insulares oceânicos, em parte são gerados a partir dos bancos arenosos migratórios que se desenvolvem nas porções mais externas da linha de costa. Sobre estes bancos são depositados materiais finos, que gradativamente se consolidam em planos topográficos mais elevados auxiliados pela vegetação pioneira que se espessa a medida que os aportes sedimentares aumentam, organizando um sistema de canais de maré. Por outro lado, nos mangues estuarinos e oceânicos obstruídos por praias ou dunas, a sedimentação arenosa precede as demais podendo mesmo ocupá-los totalmente (PEREIRA, 1995).

O sistema flúvio-litorâneo do Arapepó-Urindeua está situado em um trecho em que a linha de costa muda de NW-SE para E-W. Exatamente nesta área de mudança encontra-se o pseudo-estuário do rio Arapepó na forma de um U de base reta devido inexpressiva drenagem continental. As praias oceânicas da zona costeira do Salgado estão associadas ao sistema hidrodinâmico de águas rasas. A enseada do Arapepó não recebe influência direta dos mesmos sistemas hidrodinâmicos, devido sua sedimentação ser psamítica-pelítica, mostrando que a deflexão geográfica da linha de costa de NW-SE para E-W exerce aí uma grande influência local, gerando um ambiente de transição flúvio-litorâneo (PEREIRA, 1995).

#### 2.1.4 - Hidrografia

No nordeste paraense os rios tem suas cabeceiras na faixa de terras mais elevadas da microrregião Bragantina que funciona como o divisor de águas entre os rios que se dirigem para o norte e deságuam na costa paraense e os que se dirigem para o sul e tornam-se afluentes do rio Guamá (LIMA & TOURINHO, 1995).

A drenagem é representada principalmente pelos médios e baixos cursos dos rios de maior porte que drenam a região e desembocam no Atlântico. A quase totalidade dos cursos d'água está sujeita ao fluxo e refluxo das marés. Alguns rios de menor porte, secam totalmente em seu alto curso, na época da estiagem. As desembocaduras dos rios que deságuam na costa encontram-se sob a forma de ~~ombetas~~ombetas, apresentando-se na preamar totalmente afogadas, constituindo assim as rias. Em certos trechos, onde predomina a água salgada, por ocasião da baixa-mar, ficam totalmente secas, expondo seus leitos, onde se observam os manguezais, que ocupam extensas áreas no nordeste paraense (COSTA et al., 1977; COSTA et al., 1992 a; COSTA et al., 1992 b).

Fazendo parte da rede hidrográfica da região da Folha Salinópolis encontram-se os rios Maracanã, Urindeua, Pirabas, Arapepó, Japerica, Campinho e Primavera, além de outros com menor volume d'água. Todos esses rios levam direta ou indiretamente suas águas para o oceano Atlântico (SOARES, 1977).

O rio Arapepó é um rio de águas claras, que sofre influência do oceano Atlântico e apresenta as características acima descritas, ou seja, na baixa-mar há exposição parcial do leito e ocorrência de manguezais em suas margens.

A baía do Arapepó é limitada a oeste pela praia-flecha barreira do Atalaia (extremo leste da ilha do Atalaia) e a leste pela praia-flecha barreira do extremo oeste da ilha de Itarana (Ponta das Baixinhas). A baía do Arapepó possui largura máxima de 2 km e é limitada na sua porção interna pela foz do canal estuarino do rio Arapepó e pelo canal de maré do "rio" Sampaio (SILVA, 1996).

Na área fisiográfica de Salinópolis encontra-se um sistema de lagos, que são abastecidos principalmente por águas pluviais, pelo lençol freático e até mesmo por águas salobras, através dos canais de maré que alimentam o manguezal, tendo uma

lâmina d'água de até 2 metros. Esse sistema de lagos seca parcialmente durante o período mais seco do ano, que vai de julho a novembro (SILVA, 1996).

As marés constituem o elemento dominante na hidrografia das várzeas próximas ao litoral, exercendo influência na direção da correnteza, na intensidade da sedimentação, na qualidade da água e na oscilação do nível das inundações. Durante as enchentes as marés invertem a correnteza dos rios nos baixos cursos. Nos equinócios, antes do final da enchente das marés de sizígia, as águas invadem as várzeas; isto ocorre porque tanto na orla marítima quanto nos rios e igarapés a elevação das terras marginais fica pouco acima do nível médio das marés. Durante a inundação os sedimentos mais grossos transportados pela água depositam-se próximo às margens e os mais finos logo em seguida (LIMA & TOURINHO, 1995).

As faixas de várzeas contíguas aos rios apresentam nível mais elevado que as mais centrais e são denominadas várzeas altas. Após a preamar inicia-se o refluxo e as águas retornam ao leito dos rios, todavia como próximo às margens o nível do solo é mais elevado, grande parte da água não reflui na vazante ficando retida nas várzeas baixas. Em muitos trechos do nordeste paraense às várzeas baixas seguem-se outras de nível ainda mais baixo, os igapós, que permanecem alagados durante quase o ano todo (LIMA & TOURINHO, 1995).

A hidrografia da região nordeste do estado do Pará é bem representativa, envolvendo dezenas de rios de grande e médio porte e centenas de igarapés. Os rios mais importantes da microrregião Bragantina são Guamá, Capim, Piriá e Gurupi, nos seus baixos e médios cursos, sendo que as sub-bacias dos rios Guamá e Capim pertencem a bacia do Atlântico Sul. São abundantes as nascentes e fontes em geral, poços rasos e assemelhados (COSTA et al., 1977; SECTAM, 1991; COSTA et al., 1992 a; COSTA et al., 1992 b).

Uma das principais características das águas do estuário Guajará é a sua elevada turbidez devido ao grande conteúdo de material em suspensão, o que confere à mesma o aspecto barrento e coloração amarelo-esverdeada, ocorrendo pouca penetração da luz; além disso suas águas sofrem as influências das marés oceânicas, tornando-se salobras na parte de seu baixo curso. No estuário Guajará inúmeras observações e citações bibliográficas referem-se ao fato de que suas águas e as do rio

Guamá tornam-se salobras durante os meses de estiagem, ou seja, de que há ocorrência do fenômeno da maré salina. As águas fluviais amazônicas apresentam condutividade variando entre 18 a 61  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , assim valores acima desta faixa no estuário, podem sugerir a presença de águas marinhas diluídas, considerando que esta condutividade está diretamente ligada à salinidade (CORDEIRO, 1987).

Numerosas ilhas e canais compõem a margem esquerda do estuário Guajará; estes canais ligam um curso de água a outro ou a um lago, ou ainda pela montante da foz, ao curso de água em que deságua, e regionalmente são conhecidos como *curros* (SECTAM, 1991). Ao longo da margem direita segue-se a cidade de Belém e mais ao norte, separadas pelos *curros* do Maguary e das Marinhas, as ilhas de Caratateua e do Mosqueiro. Com relação aos canais que entrecortam essas ilhas, sobressaem-se por sua importância para a navegação regional, os canais do Carnapijó, que é um prolongamento do rio Acará em direção a baía do Marajó; de Cotijuba, que serve de ligação entre as baías do Guajará e do Marajó; do Piramanha, que atravessa a ilha das Onças em frente a Belém até o canal de Carnapijó (PINHEIRO, 1987).

O rio Pará separa a borda sul da ilha do Marajó da porção continental nordeste do estado do Pará e representa o denominado *braço* direito da foz do rio Amazonas, tendo como afluentes principais à direita, os rios Anapu, Tocantins, Acará Grande e Guamá e pela margem esquerda, os rios Arari e Camará (PINHEIRO, 1987).

Os rios Guamá, Capim, Acará e Moju são integrantes de uma sub-bacia pertencente a bacia do Atlântico Sul (trecho Norte), tendo sua área de drenagem compreendida entre o rio Tocantins (exclusive) e o rio Guamá, inclusive (SECTAM, 1991).

Em relação ao rio Guamá, a brusca mudança na direção de seu curso deve ter sido provocada por movimentos tectônicos na região Bragantina (Figura 5). Estes levantamentos produziram a elevação de parte do rio Guamá e também do rio Capim, levando-os a desaguar no estuário e não no oceano, onde originalmente desembocavam. O movimento ocorrido possivelmente limitou a extensão da transgressão marinha, que invadiu parte da região Bragantina e do Salgado, no Mioceno Inferior. Esta transgressão formou a seqüência sedimentar calcáreo-argila-areia, conhecida por Formação Pirabas (ACKERMANN, 1969).

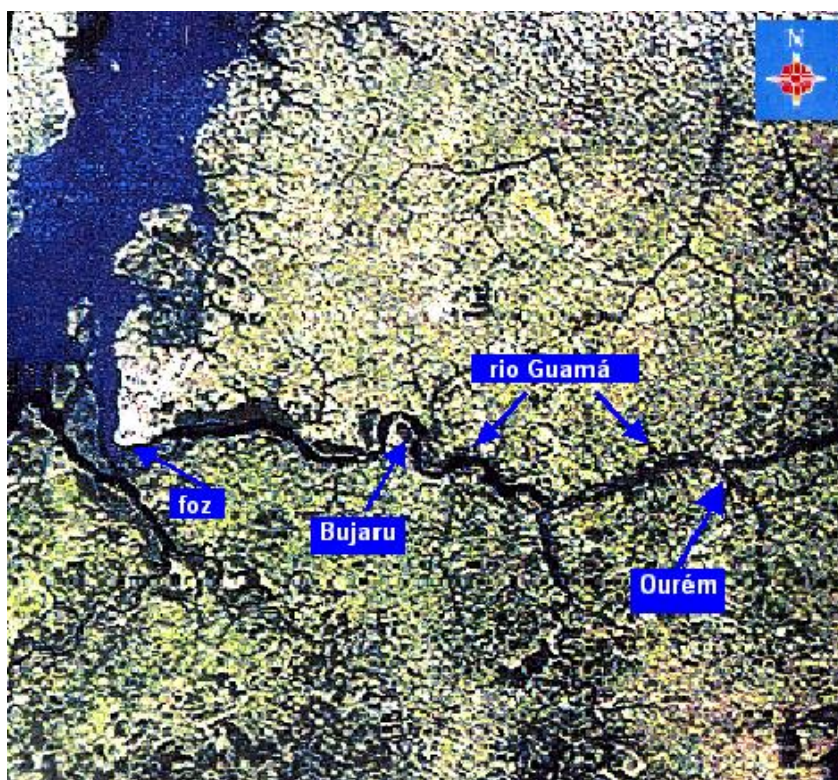


Figura 5 . Curso do rio Guamá. À esquerda (foz), localiza-se Belém e o estuário Guajará; aproximadamente no curso médio (~ 55 km de Belém, em linha reta), surge Bujaru e somente à cerca de 110 km de Belém (em linha reta), se encontra Ourém, às proximidades das nascentes.  
Imagem de satélite Landsat . 5 - fonte: INPE, 1994 (escala: 1 cm = 12 km).

As margens do rio Guamá são formadas por planície de acumulação fluvial holocênica-pleistocênica e não há formação de várzeas nas margens do seu curso superior (PENTEADO, 1968).

As águas barrentas do rio Guamá além de receberem fortes influências da penetração de águas salinas oriundas do Atlântico na estação de estiagem, com teores mais elevados de cloreto encontrados no seu curso inferior, também sofrem influências causadas pelas contribuições da contaminação urbana (SIOLI, 1960). A água no trecho mais baixo do rio Guamá, em Belém, mostra uma nítida influência do estuário Guajará, com forte turvação (SIOLI, 1951a). Na verdade todo o curso inferior do rio Guamá até a região de São Domingos do Capim, mais precisamente até a desembocadura do rio

Capim, sofre a influência das marés, o que faz com que as águas turvas e barrentas do estuário Guajará invadam o rio Guamá, provocando uma periódica correnteza retrocedente da água fluvial, principalmente na estação seca, tendo sido encontrados ainda neste local, teores mais elevados de ferro total, bicarbonato e gás carbônico livre (SIOLI, 1960; PENTEADO, 1968).

Durante as marés de sizígia, a ação das correntes é mais forte, podendo alcançar o valor de 1,89 m/s (PORTOBRÁS, 1980) ocorrendo no leito do rio Guamá verdadeiras ~~pororocas~~ pororocas; as médias das velocidades máximas no rio Guamá situam-se entre 1,04 m/s e 1,60 m/s sendo sempre maiores nas vazantes que nas enchentes (BERNARDI et al., 1988). O efeito das marés é mais forte durante a estação seca e deve-se ressaltar que nos períodos chuvosos a maré salina não alcança o estuário Guajará e o rio Guamá (PENTEADO, 1968; PINHEIRO, 1987).

SIOLI (1960) sugere que a água proveniente do estuário, presente naquele local em uma determinada época, não corresponde a água do estuário na embocadura do Guamá, na mesma época, sendo de um período anterior; esta água teria avançado vagarosamente, por mistura progressiva, rio acima. Na região de Ourém, não se percebe mais a influência das marés sobre a correnteza do rio, não havendo portanto mistura de suas águas com as do estuário e nessa região as margens do rio Guamá são constituídas por terra firme.

Segundo SIOLI (1960) o rio Guamá traz das regiões de suas cabeceiras, nas suas águas, somente poucas quantidades de sedimentos em suspensão, pois se trata de rio de água clara. No seu baixo curso porém, as marés transportam a água turva e barrenta do estuário Guajará (do rio Pará) para dentro do rio Guamá e as suspensões contidas nessas águas serão parcialmente depositadas nas zonas laterais do talude elaborado com bastante largura no terreno plano. Esses sedimentos alóctones provém de regiões geológica-mineralogicamente diferentes, dos cursos superiores do Amazonas com certos afluentes e do sistema fluvial do rio Tocantins e com as águas desses rios, são transportados até o rio Pará.

Os processos de erosão verificados nas margens do rio Guamá, contribuem também no enriquecimento desses sedimentos nas águas. A deposição, na zona de inundação das margens do baixo rio Guamá, é mais intensa próximo as margens, que

são cobertas por vegetação de várzea (SIOLI, 1951 b). Os sedimentos finos, depositados recentemente, podem ser levantados com um novo movimento e voltar à água aberta do rio e serem transportados até uma nova deposição mais acima da zona de influxo direto das águas do rio Pará, que temporariamente torna-se levemente salobra (SIOLI, 1960).

O rio Guamá encontra-se em fase final de modelagem e por estar próximo de sua condição de equilíbrio, a erosão e a mobilidade dos meandros são muito sensíveis à agentes externos que interfiram na velocidade e direção das correntes. Árvores caídas, obstáculos construídos pelo homem, embarcações naufragadas, queda de falésias, são exemplos de agentes que interferem na direção das correntes, enquanto que, grandes aumentos de descarga devido a regimes extraordinários de chuvas nas cabeceiras ou elevadas amplitudes de marés na foz, são fatores que atuam na intensidade das correntes (IMBIRIBA, 1994).

### **2.1.5 - Clima**

As regiões tropicais são caracterizadas por possuírem altos valores pluviométricos com as precipitações predominantemente do tipo convectivas em forma de pancadas de curta duração, estando associadas às nuvens *cumulus* (BASTOS et al. apud BRASIL, 1993 ).

Devido a sua posição praticamente equatorial, no estado do Pará as temperaturas tem pouca variação anual, com uma média de 24,7 °C a 27,3 °C, com umidade relativa do ar bastante elevada, apresentando valores médios anuais na faixa de 78% a 90% e uma insolação média anual de 1464,4 horas a 2316,1 horas (BRASIL, 1993).

No estado do Pará na faixa equatorial, ocorre a predominância de ventos fracos e de direções variáveis. Os sistemas de ventos mais frequentes são os de Nordeste, Leste e Sudeste, originados dos anticiclones subtropicais semiestacionários dos Açores e do Atlântico Sul, estando associados às condições de tempo estável ou instável. Os ventos de Norte estão relacionados a tempo instável, principalmente no inverno regional, que corresponde ao período de dezembro a fevereiro (BRASIL, 1993).



Segundo SILVA et al., (1994) a região de Salinópolis está submetida ao tipo climático Awi (classificação de Köppen) e suas características são: A - clima tropical chuvoso onde as temperaturas médias dos meses nunca chegam abaixo de 18<sup>o</sup>C; w - clima com o mês pobre em chuvas alcançando medida inferior a 60 mm, apresentando período seco definido deixando vestígios na vegetação; i - clima sem variações estacionais, onde a amplitude térmica é inferior a 5<sup>o</sup>C. A temperatura média anual de Salinópolis é da ordem de 26,3<sup>o</sup>C, variando entre 25,3<sup>o</sup>C (março) e 25,8<sup>o</sup>C (dezembro). Em Salinópolis ocorrem dois períodos sazonais bem distintos, o chuvoso ocorrendo entre dezembro e junho, com março e abril sendo os meses de maior precipitação pluviométrica e o menos chuvoso de julho a novembro, onde os índices são inferiores a 60 mm.

Na microrregião Bragantina predomina o clima do tipo Ami (classificação de Köppen), onde: m - clima com moderada estação seca e ocorrência de precipitação média mensal de aproximadamente 60 mm. É caracterizado por ser quente e úmido, com a estação seca se prolongando de junho a novembro e um período úmido bem acentuado com fortes chuvas nos demais meses do ano. A variação média anual de temperatura situa-se entre 26<sup>o</sup> e 32<sup>o</sup>C, sendo que os valores mais elevados ocorrem nos meses de setembro e outubro, quando atingem 35<sup>o</sup>C. A umidade relativa do ar oscila entre 85-95% (BRASIL, 1984).

A microrregião Guajarina é caracterizada por uma marcante originalidade climática dentro da Amazônia, ocasionada pela sua posição geográfica relativamente próxima ao oceano Atlântico, sua baixa altitude, relevo plano e sua vegetação arbórea densa. Na área metropolitana de Belém, em particular, o clima se caracteriza por uma especial isoterminia, com amplitudes térmicas menores que 2<sup>o</sup>C, calculadas com base nas temperaturas médias dos meses mais quentes e mais frios (PENTEADO, 1968).

Quanto às condições atmosféricas, o que ocorre é uma sensível diminuição mensal das precipitações a partir do mês de junho. Os meses mais chuvosos são janeiro, fevereiro e março e os de menores precipitações são julho, agosto e setembro (BRASIL, 1984). O regime das chuvas exerce uma grande influência sobre os rios da região, que por sua vez interferem no estuário Guajará.

O clima da região estuarina do Guajará pode ser classificado como um clima quente úmido, sem inverno, com baixas amplitudes térmicas e sem estação seca muito bem definida, podendo ser comparado ao tipo Af de Köppen, onde: f - clima que não apresenta estação seca e a precipitação do mês menos chuvoso é maior que 60 mm.

O clima de Belém é equatorial, com precipitação anual média, em torno de 2760 mm, mas as chuvas não se distribuem homogeneamente durante o ano, havendo nítida predominância entre dezembro e maio (BRASIL,1973). Não ocorrem variações térmicas sensíveis, existindo maior amplitude térmica diária que anual, o que está de acordo com a latitude. A umidade relativa do ar sempre superior a 80%, favorece a formação de chuvas de convecção local, processo que se evidencia após insolação máxima diária, durante a tarde ou princípio da noite. Quanto aos ventos, predominam os do quadrante leste, de origem atlântica (MOREIRA, 1966).

Dados mais recentes e mais completos estão na Tabela 1, que mostra as médias mensais e anuais das precipitações pluviométricas obtidas das estações meteorológicas relacionadas as áreas de estudo (Belém, Ourém, Salinópolis e Bujaru / Santa Izabel ), no estado do Pará, no período de 1961 a 1990 (BRASIL, 1993) onde pode-se observar que o mês mais chuvoso é março e o mês de maior estiagem é novembro, à exceção da região de Salinópolis que apresenta como menos chuvoso, o mês de outubro.

Através do método de balanço hídrico de THORNTHWAITE & MATHER apud BRASIL (1993) foi verificado que a deficiência hídrica anual nas áreas estudadas, para o período compreendido entre 1961 e 1990 foi de: 1) Belém - déficit variando de zero a 100 mm; 2) Ourém - déficit variando de 100 a 200 mm (concentrados num período de 3 a 5 meses); 3) Salinópolis - 200 a 300 mm (concentrados num período de 4 a 6 meses).

Em termos de sazonalidade deve-se destacar que no estado do Pará, os maiores déficits hídricos estão concentrados nos meses de agosto a novembro, período que corresponde a época menos chuvosa na região. No período de janeiro a abril normalmente ocorre um excedente hídrico (BRASIL, 1993).

Em termos de sazonalidade deve-se destacar que no estado do Pará, os maiores déficits hídricos estão concentrados nos meses de agosto a novembro, período que

corresponde a época menos chuvosa na região. No período de janeiro a abril normalmente ocorre um excedente hídrico (BRASIL, 1993).

Tabela 1 - Precipitação pluviométrica média mensal e anual de estações meteorológicas no estado do Pará no período de 1961 a 1990 (BRASIL, 1993).

Local	chuvoso		estiagem		média anual (mm)
	média mensal (mm)				
	mín.	máx.	mín.	máx.	
Belém 01° e 28' - lat 48° e 28' - long	203,8 (dezembro)	428,5 (março)	96,7 (novembro)	165,5 (junho)	2.831
Ourém 01° e 33' - lat 47° e 07' - long	92,6 (dezembro)	408 (março)	54,5 (novembro)	236,5 (junho)	2.390,8
Salinópolis 00° e 37' - lat 47° e 21' - long	91,8 (dezembro)	658,6 (março)	4,3 (outubro)	139,9 (junho)	2.639,6
Santa Izabel 01° e 18' - lat 48° e 09' - long	220,2 (dezembro)	464,1 (março)	106,7 (novembro)	184,7 (junho)	3.035,6

Assim, o regime hídrico anual de uma região é caracterizado, basicamente, por excedentes e deficiências sazonais e em termos práticos, o método de balanço hídrico fornece informações valiosas na definição climática regional e também, na imediata aplicação por exemplo, em planejamento agroflorestal, uso do solo e conservação da fauna e flora (BRASIL, 1993).

### 2.1.6 - Vegetação

A microrregião Bragantina acha-se coberta por vários tipos de vegetação, encontrando-se desde campina até áreas remanescentes de mata virgem. Enquanto a planície flúvio-marinha é caracterizada por vegetação pioneira de restingas, manguezais e campos, os domínios dos planaltos amazônicos rebaixados e dissecados são revestidos por floresta densa (BRASIL, 1973).

Segundo SILVA et al., (1994) a cobertura vegetal da região da Folha de Salinópolis é composta por cinco formações bem definidas: floresta equatorial subperenifólia, floresta equatorial hidrófila e higrófila de várzea, campos equatoriais higrófilos de várzea, formações de praias e dunas e manguezal.

A floresta equatorial subperenifólia cobre a maior parte da região e encontra-se em fase final de seus recursos naturais renováveis devido a profunda ação antrópica, que promoveu desmatamento da área com vistas a obtenção de pastos e construções. Em substituição a essa formação surgiram as capoeiras (floresta secundária). As espécies mais encontradas são imbaúba (*Cecrópia sp.*), pau mulato (*Chimaniis turbinata D.C.*), castanheira (*Bertholetia excelsa*) e palmeiras como o açaí (*Euterpe oleracea*) e bacaba (*Oemocarpus bacaba*).

A floresta equatorial hidrófila e higrófila de várzea, regionalmente conhecida como mata de várzea, ocupa uma faixa de largura considerável e é permanentemente ou temporariamente inundada, com a presença de madeiras sem valor comercial à exceção de andiroba (*Carapa guianensis Aubl.*), jenipapo (*Genipa americana*), ingá (*Inga disticla*), taperebá (*Spondia lutea L.*), ucuuba (*Virola surinamensis Warb*) e samaúma (*Ceiba pentandra*) como as mais representativas, além de grande quantidade de sarmentosas (cipós) que envolvem as árvores. Os campos equatoriais higrófilos de várzea não representam grande expressão na área.

Segundo SILVA et al. (1994), nas formações de praias e dunas a vegetação é uniforme e cresce nas areias brancas sendo caracterizada pelo ajuru (*Chysobalanus icaco L.*), alecrim da praia (*Bulbostylis capillaris C.B. Clark*) e salsa da praia (*Ipomoea pescaprae Roth*).

O mangue, vegetação litorânea, formação com grande poder de regeneração, é um dos mais típicos ecossistemas tropicais e tem grande importância ecológica e geológica nas regiões estuarinas (DIAS & LOBATO, 1983; DIAS, 1991)). São restritos a meios salinos e salobros acompanhando os cursos dos rios, instalando-se nas áreas que sofrem influência das marés. Tem flora relativamente pobre em espécies se comparada a outros ecossistemas, mas numerosos animais ocupam nichos ecológicos importantes e diversificados (DIAS & LOBATO, 1983).

O mangue vermelho (*Rhizophora mangle* L.) é o mais ligado ao teor salino e ocupa sempre a linha costeira das embocaduras dos rios. O mangue siriba ou siriúba (*Avicennia germinas*) forma uma segunda linha atrás do mangue vermelho e acompanha as margens dos rios até onde as marés influem, mesmo com baixo teor salino. Também há ocorrência do mangue branco (*Laguncularia racemosa* Gaerten) (DIAS, 1991).

A vegetação das margens estuarinas encontra-se fortemente condicionada aos fatores geomorfológicos podendo-se distinguir predominantemente a vegetação de várzea, que é típica de área inundável sob controle periódico das marés, ocorrendo ao longo dos rios de água branca (barrenta) (DIAS & LOBATO, 1983).

Segundo MOREIRA (1966) a vegetação das margens do rio Guamá pode distinguir-se em três tipos predominantes: a) vegetação de várzea (trechos de floresta temporariamente inundáveis, sob controle periódico das marés) ; b) vegetação de terra firme (terrenos situados fora do alcance das inundações) ; c) floresta secundária (associadas a áreas desmatadas, ocupando uma apreciável distribuição na região).

Nas várzeas muito baixas, associadas a áreas de deposição recente de sedimentos, predominam espécies ditas pioneiras onde segundo LIMA (1956), ocorre a presença quase absoluta de aninga ( *Montrichardia arborescens* Schott), podendo ocorrer o mururé (*Eichornia azurea* Kunth) e canarana (*Panicum elephantipes* Nees) entre outras. De acordo com LIMA (1956) e MOREIRA (1966) nas várzeas baixas predominam palmeiras como o açaí (*Euterpe oleracea* Mart) e o buriti (*Mauritia flexuosa* L.).

Segundo PINHEIRO (1987) o contínuo aporte de sedimentos provenientes das águas barrentas e a aceleração progressiva da taxa de sedimentação, fazem com que

os sedimentos anteriormente depositados se tornem cada vez mais consolidados, fazendo com que o nível topográfico tenda a se elevar, condicionando a implantação de outros tipos de vegetação como o aturiá (*Machaerium lunatum* L.), a verônica (*Dalbergia monetaria* Pers L.), a ucuúba (*Virola surinamensis* Warb), a jarandeuca (*Pithecolobium latifolium* L. Benth.). Nos terrenos mais elevados ou gradando desde a várzea alta até a terra firme, ocorrem as florestas densas, destacando-se com mais frequência a andiroba (*Carapa guinensis* Aubl), o cacau (*Theobroma cacao* L.), a seringueira (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg.) e a samaúma (*Ceiba pentandra* L.).

Nas áreas onde a vegetação primária foi destruída, seja por desmatamento ou queimada, surge uma floresta secundária, denominada popularmente de capoeira, em princípio abundante em ervas e arbustos heliófilos e depois dominada por arbustos grandes, árvores e palmeiras de rápido crescimento, que nascem de sementes dispersas no solo e/ou oriundas de florestas vizinhas. Esta vegetação após alguns anos irá se assemelhar à floresta primitiva, mas nunca readquirirá as características próprias da floresta primária, principalmente em virtude das modificações físico-químicas e biológicas que sofre o solo durante os processos de desmatamento (JAPIASSÚ & GÓES FILHO, 1974; DIAS & LOBATO, 1983).

### 2.1.7 - Solos

Segundo COSTA et al. (1977) diversos tipos de solos podem ser encontrados no nordeste paraense, tais como: a) solos indiscriminados de mangue, que compreendem solos gleyzados, muito mal drenados, com alto conteúdo de sais provenientes da água do mar e compostos de enxofre; distribuem-se ao longo da faixa costeira em trechos de baixada litorânea, nas proximidades da desembocadura de rios, margens de lagoas e partes baixas da orla marítima sob a influência das marés; b) laterita hidromórfica, podzólico vermelho amarelo concrecionário e gley pouco húmico, que são solos de deposição recente, mal drenados, muito ácidos, pouco profundos, com baixo teor de matéria orgânica e caracterizam-se por apresentarem condições hidromórficas o que proporciona condições de oxi-redução; c) latossolo amarelo textura média e solos concrecionários lateríticos, que são de textura média a argilosa com concreções,

profundos a medianamente profundos; d) latossolo amarelo textura média e latossolo amarelo cascalhento, que apresentam textura média e argilosa com cascalho; e) laterita hidromórfica, podzólico vermelho amarelo concrecionário e solos concrecionários lateríticos, que são solos de textura argilosa; f) hidromórficos indiscriminados e solos aluviais, que são solos de textura argilosa e indiscriminada, ocorrendo restritamente em algumas planícies flúvio-marinhas.

A carta de solos para a microrregião costeira do Salgado paraense (EMBRAPA, 1992) destaca dois tipos de solos zonais de florestas equatoriais: aquele representado pelo latossolo amarelo em relevo plano e suave ondulado com deficiência hídrica e o que corresponde ao podzólico amarelo em relevo plano e suave ondulado a ondulado altamente susceptível à erosão, presente em 70% da área. Secundariamente ocorrem solos intrazonais hidromórficos de relevo plano das várzeas fluviais (solos aluviais) e dos igapós periféricos que margeam as bases das vertentes e pré-salgados (gley húmico de campo higrófilo). Os solos intrazonais gley pouco húmico são encontrados nos mangues das planícies estuarina e costeira (SILVA et al., 1994). Os solos azonais em relevo plano a suave ondulado, restringem-se aos terraços coluviais e aluviais e são constituídos de areias quartzosas hidromórficas com solo aluvial de várzea fluvial e de areias quartzosas marinhas de praias e dunas com latossolo amarelo (PEREIRA, 1995).

Segundo VIEIRA (1971) e FALESI (1972) os principais tipos de solo que ocorrem nas várzeas do Nordeste paraense são o gley pouco húmico, gley húmico, solos orgânicos e meio orgânicos e solos indiscriminados de mangue. Os solos do tipo gley húmico são solos hidromórficos e apresentam drenagem imperfeita, com teor elevado de matéria orgânica.

As áreas de ocorrência dos solos orgânicos e meio orgânicos são os igapós, que apresentam drenagem insuficiente sendo inundados periódica ou permanentemente (DIAS & LOBATO, 1983). No nordeste paraense apresentam uma camada superficial escura muito ácida, formada por matéria orgânica em decomposição quase sempre anaeróbica devido ao excesso de água presente durante grande parte do ano. O teor de matéria orgânica é elevado.

De acordo com VIEIRA (1979) predominam no estado do Pará os solos distróficos (baixa fertilidade); exceções são os solos de várzeas. Em sua maioria os solos são profundos, ácidos a fortemente ácidos, com boas propriedades físicas mas quimicamente pobres em componentes inorgânicos e conseqüentemente irão produzir águas de baixa condutividade elétrica, pela pequena quantidade de eletrólitos e pH ácido.

## 2.2 - ÁGUAS AMAZÔNICAS: SUBSÍDIOS PARA UM ESTUDO BIOGEOQUÍMICO

### 2.2.1 - Características gerais

A alternância de períodos chuvosos na parte meridional da bacia Amazônica e na parte setentrional, garante a alimentação diferenciada dos rios das respectivas vertentes. Desta maneira, em outubro-novembro ocorre a subida do nível das águas nos afluentes meridionais, enquanto que nos afluentes setentrionais esta ocorre entre abril e maio (SOARES, 1977). O volume de água doce descarregado pelo rio Amazonas, principalmente nos períodos de enchente, além de provocar variações sazonais marcantes no nível da água geral da bacia, é responsável ainda por fortes alterações nas propriedades físico-químicas das águas da região estuarina (GIBBS, 1970; GIBBS & KONWAR, 1986).

SIOLI (1967) classificou as águas superficiais amazônicas em três tipos diferentes: águas brancas, águas claras e águas negras.

Os rios de águas brancas apresentam atividade acentuada, com sedimentação e erosão intensas e simultâneas, sendo que a deposição mais forte do material suspenso ocorre perto das margens. A erosão ataca as margens em sentido horizontal e em alguns grandes rios ocorre o fenômeno das "terras caídas", formando "ilhas flutuantes". Tais águas apresentam muitas substâncias em suspensão, coloração marrom-amarelada, são turvas (barrentas), com transparência entre 10 e 60 cm. e são relativamente ricas em nutrientes minerais e orgânicos (SIOLI, 1967; BRINGEL et al., 1984; SANTOS & RIBEIRO, 1988). Aproximadamente 85-95% dos sedimentos transportados em suspensão está na faixa de granulometria silte e argila; os



sedimentos de granulometria areia são encontrados no fundo principalmente próximos da foz (GIBBS, 1967).

Todos os rios de água barrenta da Amazônia formam várzeas e essas são ricas em sais minerais e em toda a sua extensão formam lagos nos quais aparecem extensos igapós que se formam no período em que a água inunda a mata ciliar. Os lagos funcionam para os rios como se fossem uma esponja, absorvendo sedimentos, sais minerais, produzindo plâncton e fitoplâncton, capim flutuante e estes, matéria orgânica e gases tóxicos como  $H_2S$  e  $CH_4$  principalmente (SANTOS & RIBEIRO, 1988).

Os rios de águas claras possuem águas mais transparentes que os de águas brancas e cor verde-azulada e carregam pouco material em suspensão. Aqueles rios que tem sua origem na própria bacia Amazônica, são ainda mais límpidos e mais pobres em partículas suspensas e suas águas são ácidas e pobres em sais minerais; no entanto, aqueles que nascem na estreita faixa carbonífera ao norte e ao sul do baixo Amazonas (estado do Pará), são neutros e relativamente ricos em sais minerais (SIOLI, 1960; BRINGEL et al., 1984; SANTOS & RIBEIRO, 1988), não formam várzeas e sim praias, possuem poucos lagos e igapós, não formam capim flutuante e possuem pouca produção de matéria orgânica.

Os rios de águas negras possuem coloração marrom e quando a profundidade é maior que dois metros, as águas parecem realmente negras e normalmente contém substâncias húmicas (SANTOS & RIBEIRO, 1988). Apresentam um relevo pouco movimentado na região de suas cabeceiras e o fraco processo de erosão nesses terrenos é reduzido ainda mais pela densa mata fluvial e por isso os rios apresentam baixa carga de sedimentos e uma grande transparência. Por outro lado, a peculiaridade dos solos da região de não fornecerem quantidades apreciáveis de materiais que possam ser transportados em suspensão, favorecem a limpidez das águas e contribuem indiretamente para a coloração de suas águas (BRINGEL et al., 1984; SIOLI, 1985).

As formações geológicas das nascentes tornam ácidas essas águas, embora o índice dependa da chuva. A acidez e a cor real das águas negras é atribuída também, segundo WALKER (1987), à presença de ácidos húmicos, originários de substâncias

orgânicas não mineralizadas no solo da floresta. Não formam várzeas e sim praias, por não possuírem sedimentos finos em suspensão.

SIOLI (1951 b) encontrou em igarapés da zona Bragantina, valores de pH variando entre 6,9 e 7,2 e teores de gás carbônico livre entre 11,25 mg/L e 15,5 mg/L; já o consumo de  $\text{KMnO}_4$  registrado nas amostras, variou entre 11,3 e 29 mg/L. Na zona Guajarina, os valores de pH encontrados situaram-se na faixa entre 5,6 e 4,6. Em outros trabalhos, SIOLI (1951 a) obteve para o rio Tapajós, de águas claras, valores de pH de 6,5 e de gás carbônico livre, de 3,0 mg/L, enquanto para o rio Amazonas, de águas brancas, os valores foram de 3,0 para o pH e de 7,15 mg/L para o gás carbônico. Para o rio Negro o teor de gás carbônico livre foi de 4,41 mg/L e o consumo de  $\text{KMnO}_4$  de 35,1 mg/L.

Os valores de pH para o rio Guamá encontrados por SIOLI (1960) foram de 6,0, em Ourém; 5,9 às proximidades de São Domingos do Capim e 6,2 próximo à Belém.

Trabalhos realizados por LEENHEER (1980) em rios da região Amazônica, mostram valores diferenciados de pH e condutividade, para rios de água branca, clara e negra. Para o rio Negro foi encontrado um pH de 4,2 e condutividade de 12  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; para os rios de água branca (Solimões e Branco) o pH e condutividade foram respectivamente de 4,9 , 6,5 , 72  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 33  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; para o rio de água clara (Barro Branco) foi obtido um pH de 4,5 e 9,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de condutividade. Esses mesmos estudos de LEENHEER (1980) mostram valores de pH de 4,1 e condutividade de 42  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para o rio Suwannee (Georgia, EUA), de águas negras, enquanto que para a bacia do rio White (Utah, EUA) de águas claras, a média dos valores de pH ficou em 8,0.

Enquanto as águas dos rios estão em permanente renovação e mistura devido as correntes, as águas dos lagos permanecem, pelo menos por um certo período, na mesma área. Assim, rios são considerados como sistemas abertos, com características de descarga, enquanto lagos são considerados sistemas fechados, com características de acumulação (HUTCHINSON, 1975). Essa diferenciação indica que as águas dos lagos estão submetidas fortemente, a processos bióticos e abióticos internos, os quais podem acumular ou reduzir substâncias através de caminhos diferentes daqueles que ocorrem nos rios (JUNK & FURCH, 1985). Logo, na Amazônia, todo lago está em

função do seu rio e todo o rio, biologicamente está em função das várzeas, praias e igapós (SANTOS & RIBEIRO, 1988).

Os lagos da Amazônia recebem água quando os rios sobem, estocam a água durante o período das cheias e a retornam em parte para o rio, quando o nível volta a baixar; conseqüentemente, são intermediários entre sistemas abertos e fechados e os parâmetros hidroquímicos são fortemente influenciados pelos rios a que estão ligados (JUNK & FURCH, 1985).

Processos bióticos e abióticos modificam a composição química das águas dos lagos amazônicos e nas regiões tropicais realizam-se durante o ano inteiro com alta velocidade, devido as temperaturas elevadas. Assim ocorre um acelerado processo de oxidação, resultando muitas vezes em baixos teores de oxigênio dissolvido na massa de água (SANTOS, 1980). Na camada superficial, plantas aquáticas como algas e macrófitas flutuantes retiram nutrientes minerais e produzem matéria orgânica e oxigênio; no fundo ocorre a decomposição dos vegetais mortos, que consomem o oxigênio disponível e liberam os nutrientes minerais. Depois de um curto período de tempo, desenvolve-se uma estratificação química, mostrando um aumento nos nutrientes minerais, uma forte redução no oxigênio e produção de gás sulfídrico próximo ao fundo. Condições anóxicas no hipolinímio, são características em todos os lagos amazônicos (JUNK & FURCH, 1985).

Os ciclos de carbono e nutrientes nas águas amazônicas são influenciados não só pela produção primária lacustre, mas também por partículas e substâncias dissolvidas alóctones. A respiração planctônica, a produção primária e a decomposição da vegetação podem alterar os níveis de  $\text{CO}_2$  através da assimilação e liberação de ácidos e bases; esses processos tem sido relatados como capazes de produzir águas muito ácidas em partes da bacia Amazônica (WISSMAR et al. 1980).

A entrada do  $\text{CO}_2$  do ar em águas pouco tamponadas tende a baixar o pH, tanto mais quanto maior seja a pressão parcial de  $\text{CO}_2$ . Simultaneamente atuam na água substâncias orgânicas com caráter ácido, especialmente as substâncias húmicas; em conseqüência disso encontram-se entre as águas amazônicas os valores mais altos de concentração de íons  $\text{H}^+$ , as maiores concentrações de substâncias orgânicas e a cor mais escura (JUNK & FURCH, 1980). Assim, os valores de pH são baixos, o que é um

indício da ausência de tampões na água, permitindo que tanto o gás carbônico livre, como os ácidos fracos de complexos húmicos ou similares, atuem sem restrições sobre o grau de acidez.

Os fatores que influenciam a composição química da água na Amazônia não resultam somente de processos abióticos mas são também em grande parte de origem biótica. Modificações artificiais de origem antropogênica podem cobrir parcialmente ou até completamente o caráter original da água (JUNK & FURCH, 1980).

### **2.2.2- Relações com o ambiente geológico**

Segundo SIOLI & KLINGE (1962) a existência dos três tipos de águas anteriormente descritos, encontra-se relacionada à formação geológica, pedológica e climatológica, porém a descrição dos tipos dos rios não os torna sempre claramente diferenciáveis uns dos outros; na natureza há transição entre águas brancas e águas claras, bem como entre águas claras e águas negras e também pode ocorrer troca de tipo ocasionalmente, com as variações sazonais. De qualquer modo, diferenças tão notáveis quanto a transparência e coloração das águas podem ser explicadas através de suas respectivas nascentes (SIOLI, 1985).

Em alguns igarapés que drenam solos arenosos extremamente pobres em nutrientes, a percolação rápida da chuva pela areia não permite a decomposição completa da vegetação caída no solo e esses igarapés tornam-se negros, com pH variando entre 3,5 e 3,9 devido às substâncias húmicas. No entanto, se houverem períodos de estação seca prolongada, a percolação não ocorre e com isso a alcalinidade e o teor de íons aumentam e a cor desaparece, retornando com as primeiras chuvas (WALKER, 1990).

A drenagem do mosaico de solos amazônicos significa que todos os rios maiores carregam águas misturadas. No caso dos rios de águas brancas, os sedimentos argilosos em suspensão impedem que essas condições sejam percebidas, mas muitas dessas águas contêm substâncias húmicas originárias de águas negras (WALKER, 1990).

A literatura científica tem demonstrado que as águas superficiais da Amazônia exibem as relações entre a química da água e a geologia / mineralogia, bem como a pedologia associada às águas nas cabeceiras. Diferenças no quimismo dos rios da Amazônia, bem como na capa catiônica da fração argilosa do material em suspensão dos rios, revelam acentuadas heterogeneidades geoquímicas existentes no interior da bacia Amazônica. As águas que procedem dos Andes são quimicamente mais ricas que aquelas oriundas do Brasil central e as águas dos rios, cujo percurso está completamente restrito à região de sedimentos do Grupo Barreiras, da terra firme da Amazônia central, são extremamente pobres (SIOLI,1985).

Com respeito a concentração de componentes químicos dissolvidos, registra-se na bacia Amazônica uma média relativamente baixa em comparação com outros rios do mundo, existindo um controle qualitativo em função do tipo de substrato e do regime erosivo a que estão subordinados seus cursos de água, assim seus tributários que drenam áreas dos escudos possuem águas ácidas com baixas concentrações de componentes dissolvidos, enquanto que os tributários que drenam dos Andes apresentam águas alcalinas e altas concentrações (GIBBS, 1972).

SIOLI (1951b) estabeleceu duas zonas geológicas de variação de pH na região NE do estado do Pará: a) uma zona ocidental, vizinha à Belém, com águas ácidas pertencentes a sedimentos siliciclásticos do Quaternário; b) uma zona oriental, com águas de pH mais elevados, pertencentes a rochas carbonáticas da Formação Pirabas.

De acordo com SIOLI (1960) águas com valores mais baixos de pH (inferiores a 6,0), são encontrados naquelas que são pobres em sais inorgânicos dissolvidos e esses corpos de água se distribuem na parte ocidental e na orla oriental da microrregião Bragantina, correspondendo aos sedimentos plio-pleistocênicos de água doce do Grupo Barreiras. Outra diferença importante entre as águas da Formação Pirabas e do Grupo Barreiras está nos teores de  $\text{CO}_2$  e bicarbonato que apresentam valores mais elevados nas águas relacionadas a Formação Pirabas e estes componentes elevam o pH das águas pelo sistema tampão ácido carbônico-bicarbonato e ainda ocorre uma diferença marcante relacionada aos teores de cálcio que encontram-se em teores menores nas águas do Grupo Barreiras.

Os resultados encontrados por SIOLI (1951 b, 1960) nas águas do Grupo Barreiras mostram que os valores de pH oscilam entre 4,2 e 5,5 e que nas análises químicas das águas de coloração mais escura ocorreu um consumo bem mais elevado de  $\text{KMnO}_4$ , pelo maior teor em substâncias orgânicas, encontrando valores entre 27,9 mg/L e 35,1 mg/L. Já em relação as águas da Formação Pirabas o pH mostrou-se mais elevado, alcançando o valor de 7,2, assim como foram mais altos os teores de  $\text{CO}_2$  e de bicarbonato.

Em algumas águas de coloração escura, pertencentes à região do Grupo Barreiras, SIOLI (1960) sugere que essas possuam um maior teor em substâncias húmicas e que o nitrogênio aparece em forma reduzida e não oxidado para nitrato como nas águas cristalinas.

Além dessas diferenças, SIOLI (1951 a, b) registrou a ocorrência de moluscos, gastrópodes aquáticos (*Ampullarius*) em águas da Formação Pirabas, região de águas com pH próximo a neutralidade, enquanto que naquelas do Grupo Barreiras, de pH ácido, nenhuma ocorrência foi registrada. Além disso foi também registrada a ocorrência de um junco (*Elaeocharis spec.*) somente em águas da Formação Pirabas.

A Formação Pirabas e sua relação com as águas é explicada por SIOLI (1960) que diz que ela é sobreposta por rochas do Grupo Barreiras em variadas espessuras, que formam os lugares mais altos, enquanto que as camadas da Formação Pirabas aparecem nos lugares mais baixos, como em margens de rios ou no litoral. Assim, o quimismo de suas águas não deve ser uniforme, pois depende da profundidade das camadas de calcário de Pirabas, da cobertura dos sedimentos (Barreiras) e de eventuais camadas impermeáveis que se formam. Nas microrregiões do Salgado e Bragantina, os sedimentos carbonatados da Formação Pirabas também influenciam diretamente na qualidade química das águas subterrâneas. Assim, os trabalhos de SIOLI (1951 a, b, 1960) permitem algumas conclusões sobre as diferenças entre as águas em contato com a Formação Pirabas e com o Grupo Barreiras.

FITTKAU\* apud SIOLI (1985) concebeu uma divisão ecológica da região Amazônica, com base na geoquímica: a) uma zona pré-andina, constituída de produtos

---

\* FITTKAU, E.J. 1975. Ökologische Gliederung des Amazonasgebietes auf Geochemischer Grundlage. **Munster. Forch. Geol. Paläont** 20/21: 35-50.

de intemperismo recente da cordilheira dos Andes, representando o trecho geoquimicamente mais rico de toda a bacia; b) a zona dos antigos escudos, das Guianas e do Brasil central, pobres do ponto de vista geoquímico, cujos solos se originaram há mais tempo, formados de um material constituído principalmente de granitos e gnaisses, ou mesmo de arenitos, cobrindo a rocha matriz em possantes camadas; c) a Amazônia central, de extrema pobreza geoquímica, com grandes camadas de depósitos Terciários do Grupo Barreiras, que derivam de um material já pobre em sua origem nos escudos, o qual, durante o transporte no longo período de sedimentação definitiva desde o Pleistoceno, foi ainda mais empobrecido pela lixiviação provocada pelo elevado índice pluviométrico.

### **2.2.3 - Áreas inundáveis e solos**

O solo à sombra das árvores é coberto de folhas secas, galhos caídos e resíduos vegetais em decomposição, formando o húmus, que deposita-se em uma fina camada, de poucos centímetros de espessura sobre o solo. Além disso, se por um lado, as chuvas quase contínuas da Amazônia, promovem a lixiviação e desagregação do solo, por outro lado, a cada ano, durante a época das grandes chuvas e enchentes, os rios inundam as margens, formando os igapós, áreas de floresta que ficam parcialmente submersas, num período de três a quatro meses por ano, onde o material orgânico é decomposto embaixo d'água e os nutrientes vão para os rios.

As áreas inundáveis pertencem, em certa época do ano, ao meio ambiente aquático e mudam depois para terrestre. Essas áreas tem importante influência sobre os rios e lagos em conexão. Nas várzeas, durante a enchente, há uma grande área a disposição das macrófitas aquáticas, porém, a presença de partículas inorgânicas em suspensão e de material húmico colorido em solução, provocam condições de luz desfavoráveis. A produção primária é reduzida devido a presença de macrófitas emersas (JUNK, 1980).

Durante a vazante, uma parte da vegetação flutuante é transportada da várzea para o rio entrando na sua rede alimentar, porém a maior parte seca nas margens e no fundo exposto onde se decompõem e os nutrientes podem ser utilizados pela

vegetação terrestre que rapidamente a invadem. Durante a cheia, cerca de metade deste material decompõe-se e volta para a fase aquática; desta maneira nutrientes vão sendo acumulados dentro do sistema até atingirem um equilíbrio dinâmico e em consequência o sistema pode funcionar num nível trófico mais elevado (JUNK, 1980).

Nutrientes, tanto dissolvidos quanto em suspensão, entram nas áreas inundáveis, sendo em parte incorporados à vegetação aquática e terrestre, depois voltando em parte para o rio ou lago sob a forma de matéria orgânica. Assim, as macrófitas aquáticas são importantes nas trocas de nutrientes e de energia entre as fases aquática e terrestre (JUNK, 1980).

Antigamente as águas negras eram consideradas como um produto das matas inundáveis (igapós), mas atualmente a formação das águas claras e das águas negras está correlacionada aos tipos de solos que irão determinar a decomposição das substâncias vegetais mortas, seja no sentido da oxidação, no caso dos latossolos, originando as águas claras, seja no sentido da redução, no caso dos podzols, formando o húmus que dissolvido nas águas de percolação vai alcançar o lençol freático e depois aflorar em igarapés de águas negras (SIOLI, 1985).

Assim, as águas de drenagem de solos podzol são a fonte primária das águas negras e o material orgânico responsável pela coloração destas águas tem propriedades físicas e químicas similares às substâncias húmicas do solo. Já as águas de drenagem de latossolos tem geralmente baixo conteúdo orgânico, pois há falta da camada orgânica, o que é indicativo de processos de mais rápida decomposição do que os que acontecem em solos podzol (LEENHEER, 1980).

A presença de um horizonte  $A_1$  marrom, é indicativa de sorção de materiais húmicos acima das argilas vermelha e amarela. A camada superior de latossolo contém aproximadamente a mesma relação de ácidos húmicos e fúlvicos do podzol, mas a percentagem de ácido fúlvico aumenta com a profundidade nos latossolos, ao contrário do que ocorre no podzol. Relações de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos no solo e água, podem indicar a relativa mobilidade destes ácidos orgânicos (LEENHEER, 1980).

Nos podzols há enriquecimento de Al e Fe no horizonte  $B_1$  e este é importante para a formação de águas ricas em substâncias húmicas. Os elementos Al e Fe,



abundantes em todos os solos amazônicos fornecem mesmo em condições ácidas, complexos muito estáveis com os ácidos fúlvicos (JUNK & FURCH, 1980).

### 2.3 . CLOROFILA E PRODUTIVIDADE AQUÁTICA

Há muito tempo conhece-se os espectros de ação de cada um dos diversos pigmentos que tomam parte dos cloroplastos encontrados nas células vegetais, que captam seletivamente fótons de comprimento de onda definidos e utilizam essa energia para desencadear o processo fotossintético: as clorofilas, as ficobilinas (**ficoeritrina, ficocianina**) e os carotenóides (BRANCO, 1993).

Nos ambientes aquáticos, este processo da fotossíntese ocorre somente no interior da zona eufótica, sendo efetuado pelas algas microscópicas que integram as comunidades fitoplanctônicas e pelas macrófitas submersas (CETESB, 1990). ESTEVES et al. (1984) encontrou também o padrão de distribuição da clorofila na parte inferior da zona eufótica e a causa desta distribuição tem sido atribuída a diferentes fatores como a taxa de sedimentação do fitoplâncton, a concentração de nutrientes e as condições favoráveis de luminosidade.

Destaca-se como pigmento fotossintetizante a clorofila e na verdade existem vários tipos de clorofila, porém as mais conhecidas são as clorofilas a, b e c e delas a clorofila-a é a mais comum. A clorofila-a (Figura 6) é o principal pigmento da maioria dos vegetais e algas superiores, enquanto que a clorofila-b (Figura 7) é abundante particularmente nos vegetais terrestres (CLAYTON, 1974).

As clorofilas são derivadas da porfirina, com peso molecular próximo a 900, contendo um átomo de magnésio e apresentando dois máximos de absorção de luz (Figura 8), a 430 nm, luz azul, e a 664 nm, luz vermelha (CLAYTON, 1974).

Medidas de concentração de clorofila têm sido realizadas em ecossistemas aquáticos, pois permitem abordagem preliminar sobre a ocorrência de microrganismos fitoplanctônicos e fornecem informações úteis sobre a qualidade da água, principalmente em processos de eutrofização. Através da determinação de clorofila nas águas pode-se avaliar a capacidade de reoxigenação do corpo d'água e também a densidade de sua população de algas ((JONES & LEE, 1982 ; ESTEVES, 1988)). Os

processos fotossintéticos e o desenvolvimento do fitoplâncton podem ser inibidos por elevados valores de turbidez, sólidos em suspensão, demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio (MATHEUS et al., 1989).

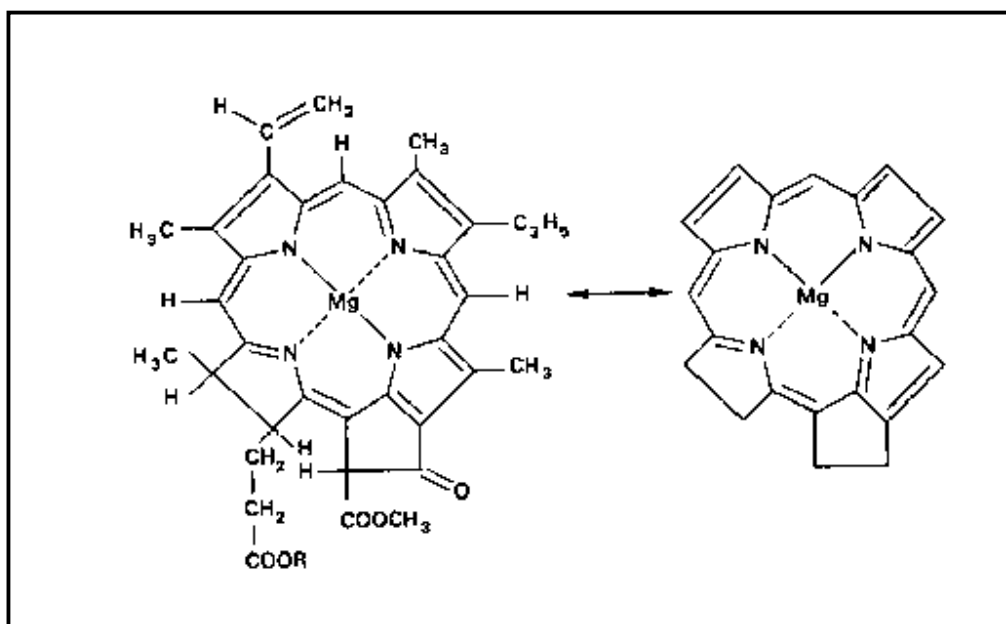


Figura 6 . Estrutura química da clorofila a.  
Fonte: CLAYTON, 1974.

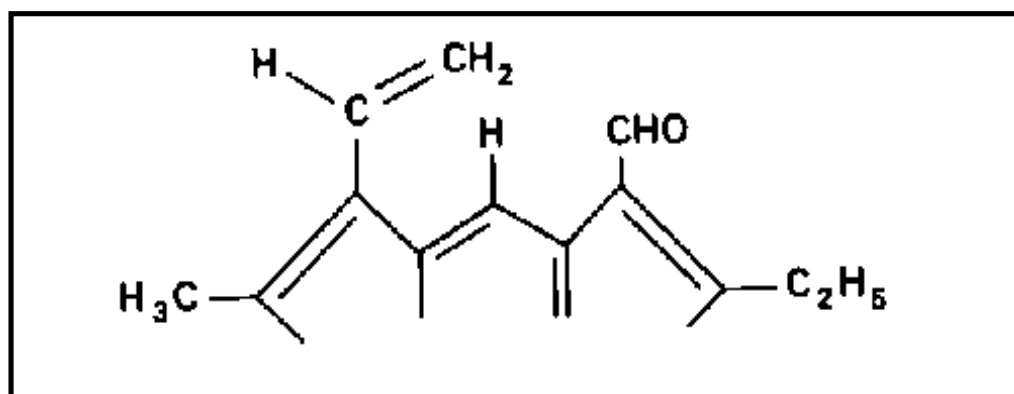


Figura 7 . Estrutura química da clorofila b.  
Fonte: CLAYTON, 1974.

Entretanto as moléculas de clorofila não são estáveis e dependendo das condições do meio, tais como mudanças de pH, temperatura ou luminosidade excessiva, elas podem sofrer degradação, originando produtos conhecidos como feopigmentos. Desses, a feofitina-a pode interferir grandemente nas medidas de clorofila, por absorver luz na mesma região do espectro que a clorofila-a (CETESB, 1990)

De acordo com FERREIRO (1987), as taxas de clorofila-a obtidas no período matutino são sensivelmente inferiores àquelas registradas no período vespertino, indicando que a insolação é um fator importante a ser considerado.

A produtividade de uma massa d'água pode ser definida em sentido amplo como sendo a sua capacidade em alimentar organismos, ou seja, sua riqueza em nutrientes que possibilitem a vida e a reprodução de organismos aquáticos. Pode ser medida de diversas maneiras, tais como: a) determinação direta do número de organismos existentes; b) atividade fotossintética, através da quantidade de oxigênio produzido ou do gás carbônico consumido em um determinado tempo; c) através da obtenção das concentrações de clorofila-a ( CETESB, 1988; PORTO et al., 1991).

Associada à questão da produtividade e utilizando o critério da concentração de clorofila-a, pode-se classificar os ambientes aquáticos como: a) oligotróficos, cujos máximos teores de clorofila-a são de 2 µg/L; b) mesotróficos, nos quais as concentrações de clorofila-a situam-se na faixa de 2 a 6 µg/L; c) eutróficos, que são aqueles onde a clorofila-a varia de 6 a 18 µg/L; d) hipertróficos, onde as concentrações de clorofila-a alcançam valores maiores que 18 µg/L (ESTEVEZ, 1988; PORTO et al., 1991).

Segundo WALKER (1990) na Amazônia, rios cujas águas são ricas em cátions normalmente possuem grande produção primária e portanto, presença de macrófitas flutuantes e fitoplâncton, como por exemplo o rio Solimões, em suas cabeceiras. Já naquelas águas que são pobres em cátions e possuem águas ácidas, a produção primária é quase ausente e a fertilidade é mínima, como é o caso do rio Negro. Assim, a virtual ausência de produção primária nas águas pobres, negras ou claras, implica que a fauna existente nessas águas obtenha os nutrientes básicos através da decomposição da vegetação (folhas, frutos, flores e madeiras) que chega até as águas, como sugerido por SIOLI (1985). Nos estuários, ecossistemas costeiros conectados

com o oceano, que recebem maior ou menor influência desse segundo a sazonalidade, observa-se a presença de organismos de origem marinha, a produção primária é maior (WALKER, 1990).

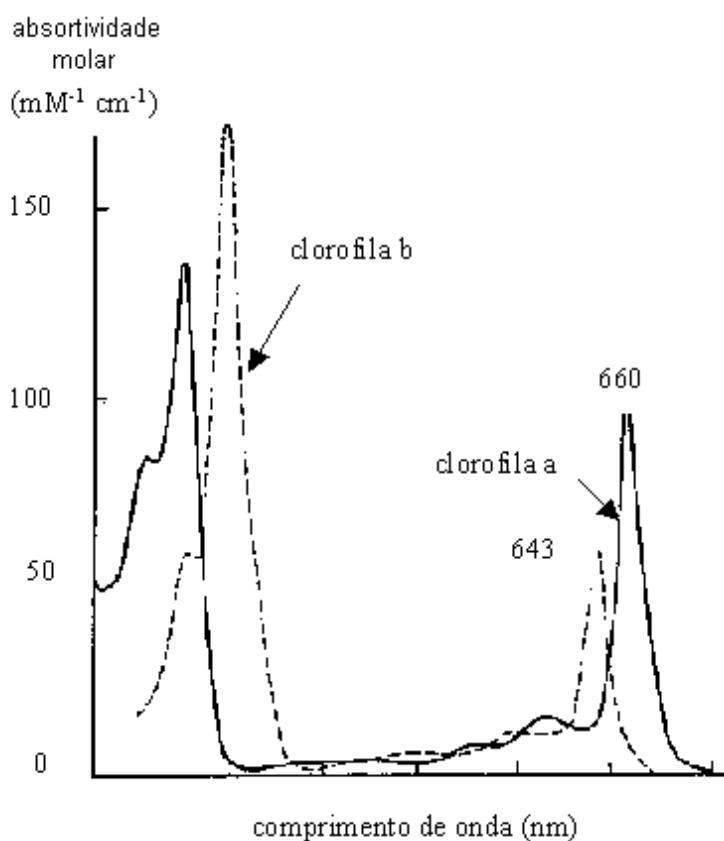


Figura 8 . Espectros de absorção das clorofilas a e b, extraídas em acetona.  
Fonte: HALL & ROE, 1978.

Os rios amazônicos de águas brancas são relativamente ricos em nutrientes, enquanto os rios de águas negras e os de águas claras são pobres em sais minerais, exceção feita para os rios de águas clara que nascem na estreita faixa carbonífera ao norte e ao sul do Baixo Amazonas (estado do Pará), que apresentam certa riqueza em sais minerais (SIOLI, 1960). A produção anual de fitoplâncton em águas negras é da ordem de 60 kg por hectare, enquanto que em águas brancas pode ser cem (100) vezes maior (WALKER, 1990).

## 2.4 - SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

### 2.4.1 Considerações gerais e importância

As substâncias húmicas aquáticas vem sendo investigadas exaustivamente nos anos recentes a partir da descoberta de ROOK\* apud MALCOLM (1985) de que as essas substâncias eram a maior fonte e as precursoras da formação dos trihalometanos (THMs), que são formados pela reação de halogênios com matéria orgânica. Os THMs podem ser o triclorometano ou clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), o bromodiclorometano ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), o clorodibromometano ( $\text{CHClBr}_2$ ) e o tribromometano ou bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ). Uma variedade de substâncias orgânicas de origem natural ou antropogênica pode ser precursora dos trihalometanos e os ácidos húmicos são precursores naturais (TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985). A grande preocupação é devida ao fato de que os THMs são substâncias carcinogênicas, podendo ser formados durante a cloração das águas de abastecimento, se essas contiverem substâncias húmicas, o que envolve um potencial risco para a saúde (CHRISTMAN & GJESSING, 1983).

As substâncias húmicas têm importante função ecológica, pois entre outras características, aumentam a retenção de calor pelo solo ajudando na germinação de sementes, possuem alta capacidade de retenção de água protegendo o solo contra erosão, combinam-se com argilo-minerais permitindo a troca de gases aumentando a permeabilidade do solo, sua decomposição produz  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , nutrientes importantes para a fertilização. Uma outra propriedade importante das substâncias húmicas é a capacidade de interagir com íons metálicos para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais (SCHNITZER & KHAN, 1978).

Além da presença e função das substâncias húmicas em diversos ambientes, estas são importantes por se constituírem no maior reservatório de carbono orgânico nos solos, chegando a 60-70% (MAYER, 1985; THURMAN, 1986; SENESI, 1993) e

---

\* ROOK, J.J. 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. **Water Treatment Exam.** 23: 234-243.

também do carbono orgânico dissolvido nos ambientes aquáticos, alcançando a faixa de 40-60% (THURMAN, 1986; SENESI, 1993; BURBA et al., 1995), sendo também a maior fração de matéria orgânica na água. Assim, a humificação é um dos passos básicos no ciclo do carbono (WERSHAW, 1993).

Todas as águas naturais contém algum material carbonáceo, que pode estar na forma dissolvida, coloidal ou particulada. A matéria orgânica dissolvida em águas naturais, consiste numa variedade de moléculas orgânicas, sendo a maioria de estrutura química não identificada, que são as substâncias húmicas (KUKKONEN & OIKARI, 1991; LARSON & WEBER, 1994).

Segundo TCHOBANOGLIOUS & SCHROEDER (1985) a quantidade de matéria orgânica na maioria das águas é baixa e sua principal fonte é a degradação da vegetação que produz as substâncias húmicas, que podem ser encontrados na maioria das águas. No entanto, desde 1940 já foram produzidos cerca de 100.000 compostos orgânicos sintéticos, assim as águas atualmente também contém matéria orgânica de origem antropogênica.

Substâncias húmicas aquáticas podem apresentar muitas feições em comum com substâncias húmicas do solo (LARSON & WEBER, 1994). Algumas águas de cor escura contém uma fração significativa (aproximadamente 10%) de materiais com características de ácidos húmicos (McKNIGHT et al., 1983) e de acordo com MAIER (1987) as substâncias orgânicas dissolvidas são as principais responsáveis pela cor das águas e são utilizadas pelo plâncton como nutrientes. No entanto, segundo SANTOS & RIBEIRO (1988) a presença de material húmico nas águas limita a produção de fitoplâncton devido a coloração mais escura da água o que dificulta a penetração de luz.

Muitas águas superficiais ácidas tem apreciáveis concentrações (> 5 mg/L) de substâncias húmicas dissolvidas. Esses ácidos orgânicos fracos são intimamente ligados aos constituintes minerais, pois são polieletrólitos que suportam fortes cargas negativas e estando associados a cátions metálicos, como aqueles encontrados nas argilas, contribuem para o balanço das cargas iônicas, para as reações de troca de cátions, para a complexação de metais e podem controlar o pH, tendo implicações diretas na qualidade das águas (FORSTNER & WITTMAN, 1983 ; MALCOLM, 1985; TIPPING et al., 1991).

Uma das mais importantes características das substâncias húmicas é a sua capacidade em interagir com íons metálicos, óxidos e hidróxidos metálicos e argilo-minerais, para formar complexos, que diferem na estabilidade química e biológica e nas características estruturais (SENESI et al., 1977; BARROS, 1991; WERSHAW, 1993)

A capacidade complexante das substâncias húmicas deve-se ao alto teor de grupos funcionais em sua molécula que contém oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos (STEVENSON, 1982; HIRAIDE et al., 1987; BARROS et al., 1994). Devido ao seu estado coloidal e estrutura macromolecular essas interações podem ser realizadas através de reações de troca iônica, adsorção na superfície, quelação, coagulação e peptização ( STEVENSON, 1982; JORDÃO et al., 1993).

Uma das primeiras dificuldades encontradas no estudo das substâncias húmicas é a terminologia. Já que não correspondem a uma única entidade química, não podem ser descritas em termos estruturais; como não tem uma ação específica, não podem ser definidas em termos funcionais, assim, tem que ser definidas operacionalmente ou seja, continua-se a caracteriza-las com base nas diversas propriedades físicas e químicas, principalmente na solubilidade (MALCOLM, 1985; BARROS et al., 1994).

Substâncias húmicas são uma categoria geral de substâncias orgânicas heterogêneas tanto física como quimicamente, de ocorrência natural, formadas de compostos alifáticos e aromáticos, de caráter ácido, que podem ser caracterizadas como de coloração que varia do amarelo ao preto, com massa molecular elevada e variável (340 a > 8.500), formadas por reações de síntese secundária (humificação), durante os processos de degradação e transformação de biomoléculas originadas de organismos mortos e de atividade microbiana. Existem três frações maiores de substâncias húmicas, que são definidas em termos de sua solubilidade: a) húmica, que é a fração insolúvel em água; b) ácido húmico, que é a fração insolúvel em água em condições de pH<2, mas solúvel a valores mais elevados de pH; c) ácido fúlvico, que é a fração solúvel sob qualquer condição de pH (SCHNITZER & KHAN, 1978; STEVENSON, 1982; MALCOLM, 1985; SENESI, 1993).

Um diagrama esquemático é apresentado na Figura 9, mostrando os possíveis caminhos seguidos pelas substâncias húmicas, indicando que todas são

interconectadas utilizando como meio a água e que através desta é que são principalmente transportadas nos diferentes ambiente.

Como há uma enorme variação nas condições ambientais, as substâncias húmicas podem permanecer no ambiente desde centenas de anos (solos e aquíferos profundos) a poucas semanas ou meses (lagos, rios e estuários). Substâncias húmicas isoladas de diferentes fontes são diferentes e variam em função de muitos fatores como a natureza do solo, sedimento ou fonte de água, ambiente climático e botânico e profundidade (BREZONICK, 1994; AMALFITANO et al., 1995).

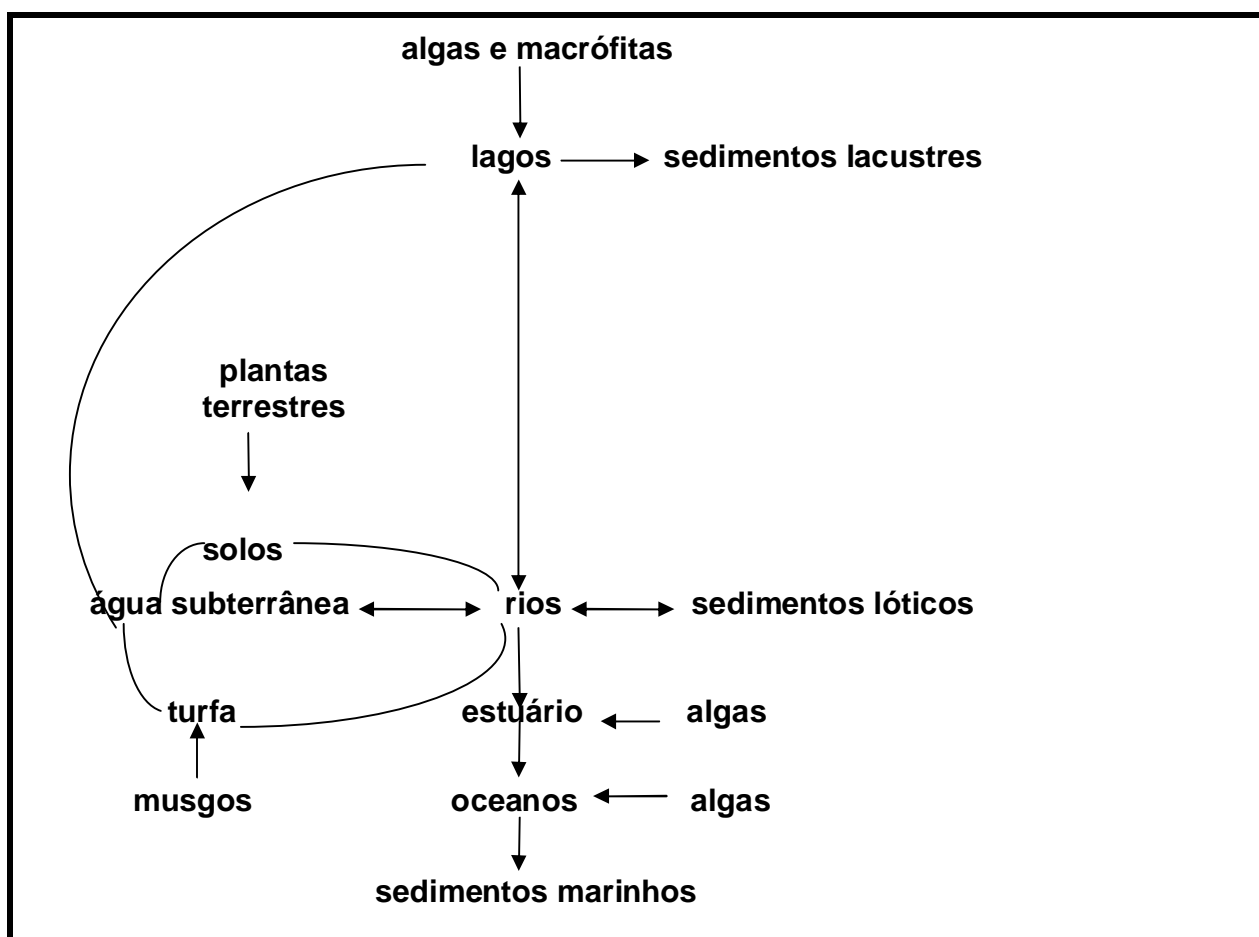


Figura 9 - Diagrama dos possíveis caminhos de formação das substâncias húmicas no ambiente.

Fonte: AIKEN et al., 1985.

O recente e rápido desenvolvimento das ciências relacionadas ao meio ambiente e à saúde, levaram as substâncias húmicas para a linha de frente nas pesquisas por diversas razões: 1) as substâncias húmicas são agora conhecidas como pertencentes a



todos os ambientes incluindo solos, águas subterrâneas, lagos, rios, estuários e oceanos; 2) são muito reativas e importantes participantes em muitas reações e processos geoquímicos; 3) estão intimamente relacionadas a todos os aspectos de qualidade da água, poluição ambiental e biota, incluindo humanos; 4) podem complexar íons metálicos, associar-se com outros solutos orgânicos, dissolver argilo-minerais, influenciar o balanço de cátions e ânions, formar trihalometanos após cloração e dar acidez e cor às águas.

### 2.4.2 É Origem e formação das substâncias húmicas

O modelo clássico para explicar a origem das substâncias húmicas nas águas enfatiza as fontes alóctones, mas sua formação pode ser no solo, na liteira orgânica, nas águas e nos sedimentos. Há tanta incerteza relativa a sua origem quanto a sua estrutura. Para explicar a formação das substâncias húmicas nos ambientes terrestres, é proposta a degradação de macromoléculas, especialmente ligninas, e condensação dos monômeros acrescidos de taninos e flavonóides, em novas macromoléculas (BREZONIK, 1994). A Figura 10 mostra um modelo estrutural para o húmus aquático.

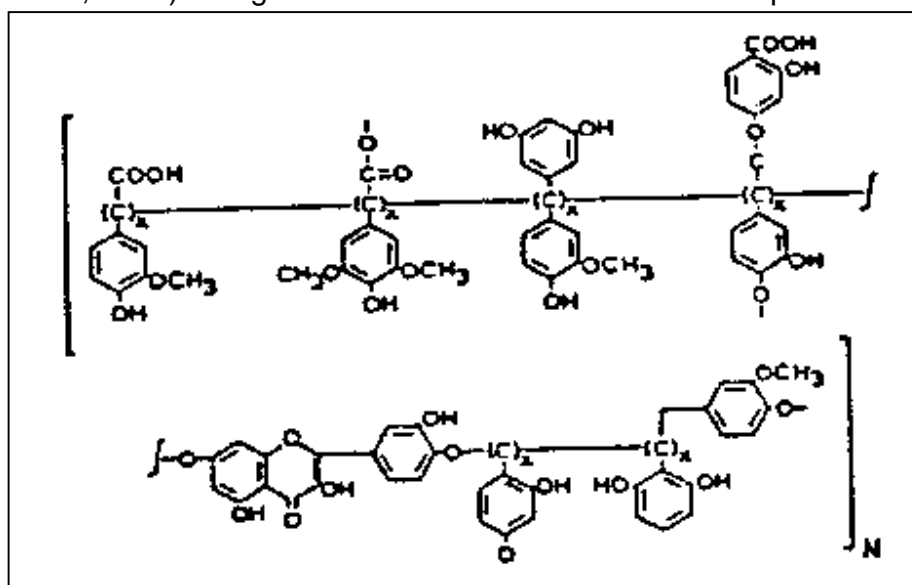


Figura 10 . Modelo estrutural para o húmus aquático.  
Fonte: CHRISTMAN & GHASSEMI\* apud BREZONIK (1994).

\* CHRISTMAN, R.F. ; GHASSEMI, M.J. 1966. *J. Am. Water Works Assoc.* 58: 723.

Segundo STEVENSON (1982) existem quatro hipóteses principais para explicar a formação das substâncias húmicas:

- a) hipótese da alteração nos tecidos das plantas . as frações dos tecidos vegetais mais resistentes à degradação microbiológica, especialmente as ligninas, sofrem alterações apenas superficialmente no solo; nos primeiros estágios de humificação são formados o ácido húmico de massa molecular alta e a humina, que posteriormente são degradados em ácido fúlvico.
- b) hipótese da polimerização química . a matéria vegetal sofre degradação por microorganismos, resultando em moléculas menores; compostos como fenóis e aminoácidos são excretados no ambiente onde são oxidados e polimerizados.
- c) hipótese da autólise das células . as quebras celulares de vegetais e animais mortos produzem radicais livres, tais como carboidratos, aminoácidos, fenóis e outros aromáticos, que são condensados e polimerizados.
- d) hipótese da síntese microbiológica . os microorganismos sintetizam intracelularmente, a partir dos tecidos de plantas, o material húmico de alta massa molecular; após sua morte as substâncias são liberadas para o ambiente e a seguir sofrem degradação microbiológica extracelular, formando os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.

Essas quatro hipóteses podem ocorrer simultaneamente ou uma pode prevalecer sobre a outra e pelas hipóteses espera-se que os ácidos húmicos sejam precursores dos ácidos fúlvicos.

De acordo com BREZONICK (1994) há pelo menos três mecanismos para explicar a produção autóctone: a) polimerização de compostos fenólicos, como o catecol, catalisada por metais de transição; b) oxidação da matéria orgânica dissolvida, mediada por enzimas, tais como as fenolases que são capazes de polimerizar fenóis; c) as chamadas *browning reactions*, que formam as bases de Schiff entre grupos amino de aminoácidos e grupos aldeídos ou cetonas de açúcares. Nos lagos, é possível que as substâncias húmicas sejam parcialmente derivadas das reações de radicais livres dos exudatos dos lipídeos das algas, reações fotoinduzidas. No entanto, nenhum desses mecanismos explica o conteúdo alifático dos ácidos húmicos.

Até o presente, nenhuma fórmula estrutural é considerada como adequada para representar as substâncias húmicas. Nas Figuras 11, 12 estão apresentados modelos clássicos de estruturas dos ácidos húmicos e a Figura 13 mostra uma estrutura proposta recentemente por SCHULTEN & SCHNITZER (1993) para um ácido húmico de solo de uma região de clima temperado, onde o oxigênio está presente na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, ésteres e éteres e também aparece o nitrogênio em estruturas heterocíclicas e como nitrilas. A representação de um modelo estrutural para o ácido fúlvico está mostrada na Figura 14.

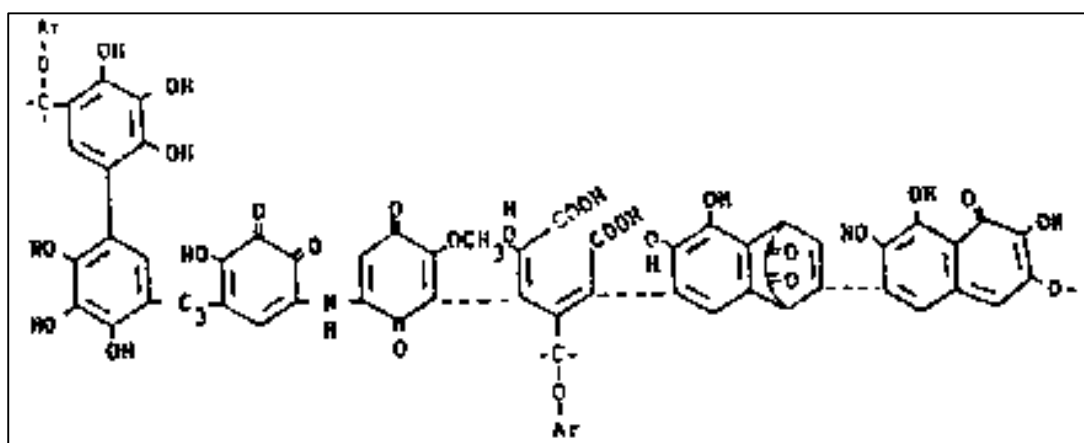


Figura 11 . Modelo estrutural para o ácido húmico de acordo com Flaig.  
Fonte: AIKEN et al., 1985.

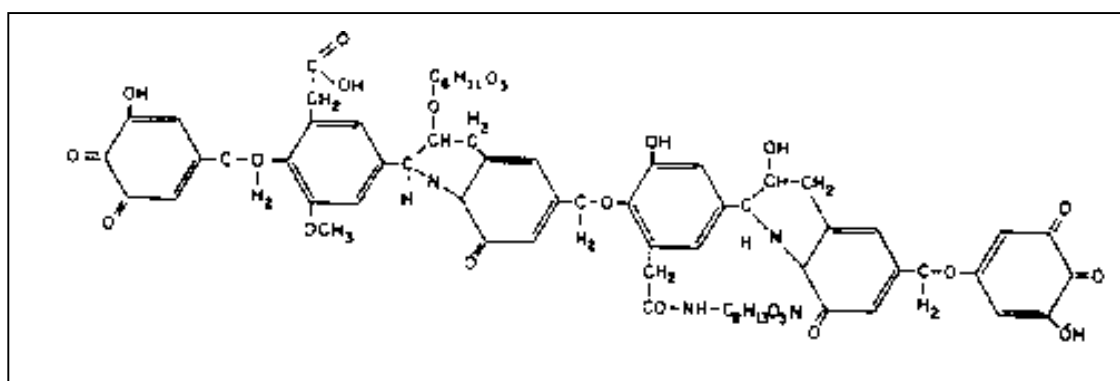


Figura 12 . Estrutura hipotética do ácido húmico de Dragunov, segundo Kononova.  
Fonte: AIKEN et al., 1985.

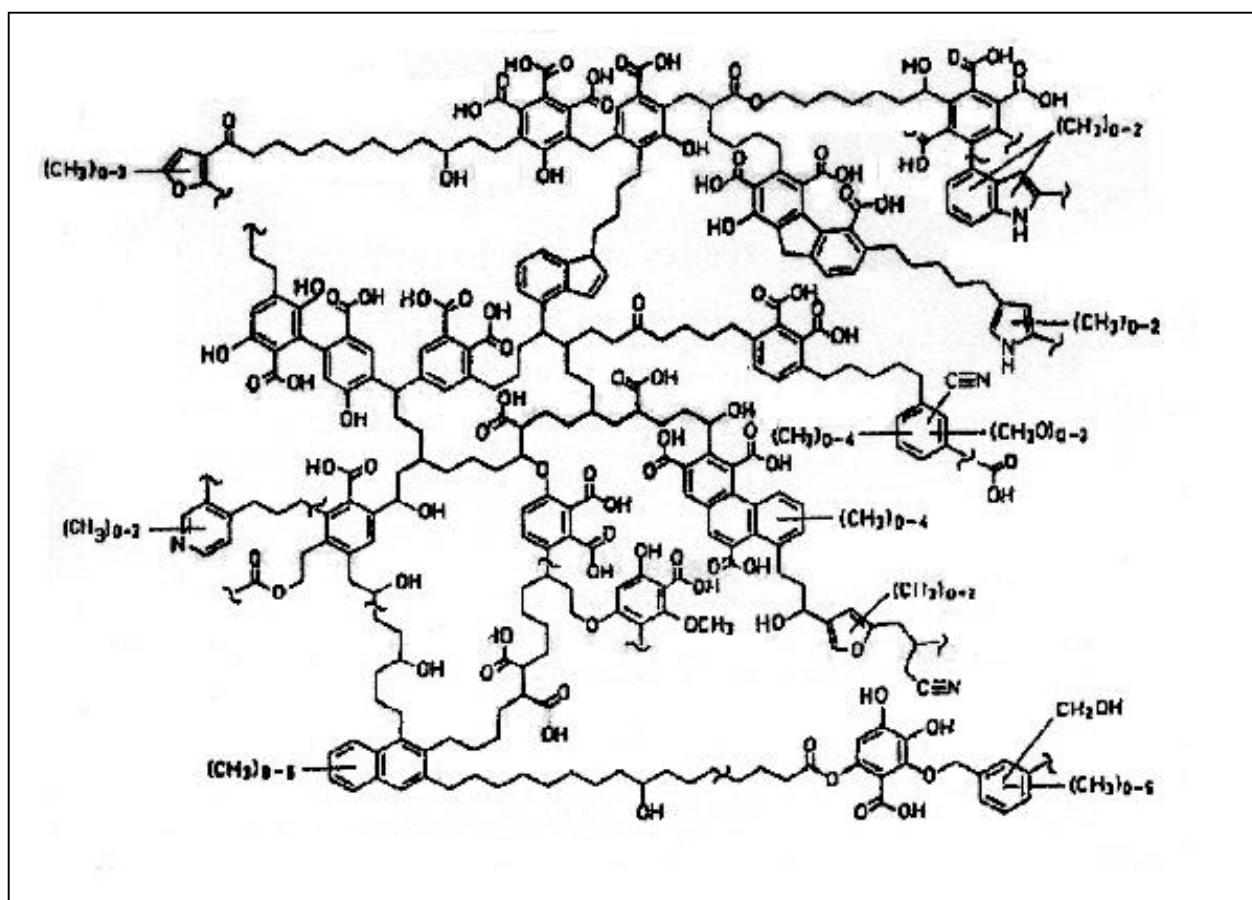


Figura 13 - Modelo proposto por SCHULTZEN & SCHNITZER (1993) para a estrutura do ácido húmico.

### 2.4.3 - Geoquímica de substâncias húmicas de águas de lagos e rios

A complexidade da geoquímica e a função ecológica das substâncias húmicas em lagos aparece claramente quando se examina a posição das substâncias húmicas aquáticas no ciclo do carbono. Em lagos límpidos, a entrada de carbono via produção autóctone e o processo de humificação em si, é de maior significância do que em rios e pântanos, onde predomina material húmico de origem alóctone. Na maioria dos ecossistemas lacustres o carbono orgânico proveniente de matéria morta é muito maior que aquele originado de organismos vivos (STEINBERG & MUENSTER, 1985).

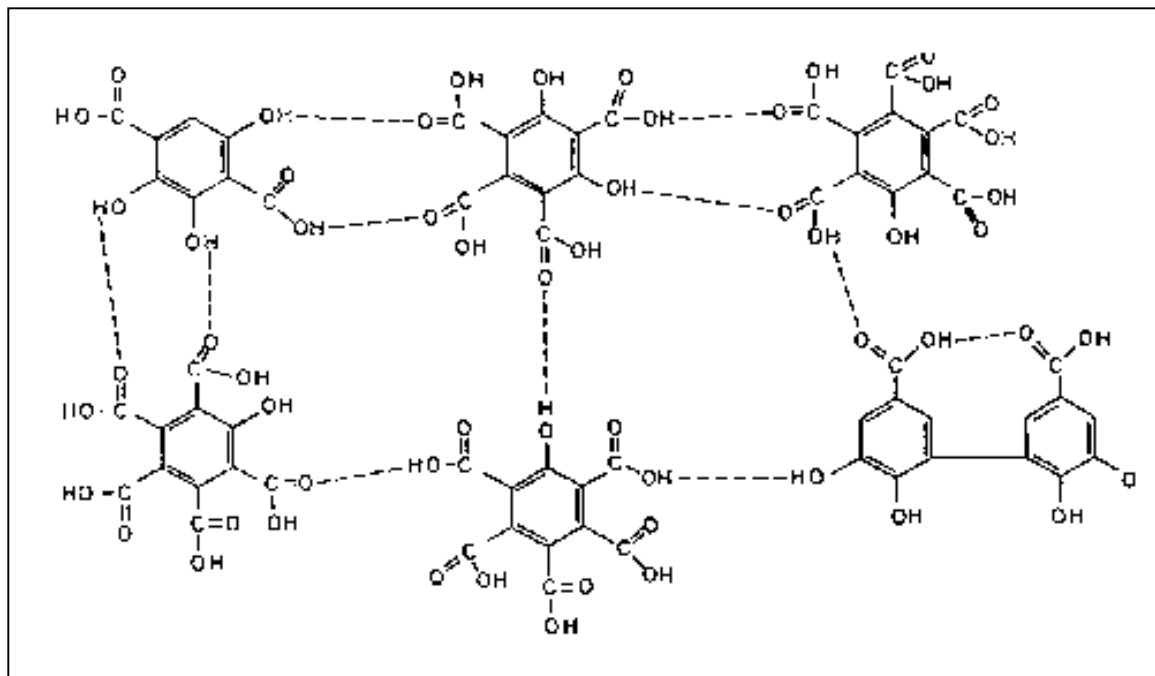


Figura 14 . Estrutura hipotética para o ácido fúlvico.  
 Fonte: SCHNITZER & KHAN, 1972.

A média de concentração das substâncias húmicas dissolvidas em águas superficiais visualmente não coloridas nos EUA é 2,2 mg C/L ou 4,4 mg C/L expresso como substâncias húmicas. A média do carbono orgânico dissolvido é 5 mg C/L, com uma variação de 1,5 a 10 mg C/L; já em águas de rios organicamente coloridas o carbono orgânico dissolvido é extremamente variável, apresentando valores de aproximadamente 5 mg C/L até mais que 50 mg C/L; águas naturais raramente apresentam cor visível se o carbono orgânico dissolvido for menor que 5 mg C/L (MALCOLM, 1985).

As águas naturais não coloridas tem uma proporção relativamente constante tanto de carbono orgânico dissolvido como de substâncias húmicas, o que não ocorre com aquelas coloridas. Em águas não coloridas, aproximadamente 90% das substâncias húmicas ocorre como ácido fúlvico e somente 10% como ácido húmico e nas águas coloridas há uma tendência ao aumento de ácidos húmicos acima de 10%

(MALCOLM, 1985). A Figura 15 mostra a distribuição do carbono orgânico dissolvido em rios dos EUA.

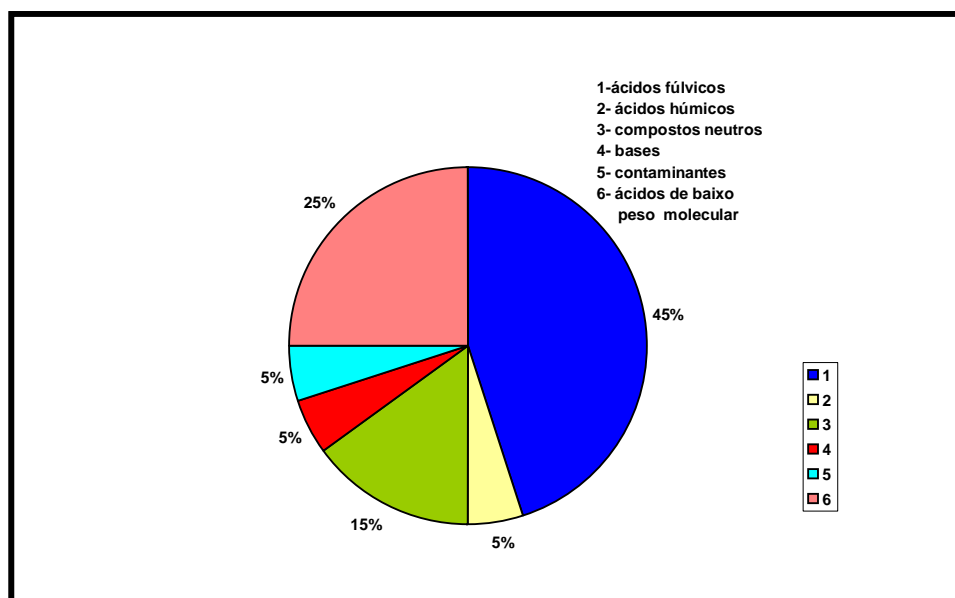


Figura 15 . Distribuição do carbono orgânico dissolvido em rios dos EUA.  
Fonte: MALCOLM, 1985.

LEENHEER (1980), trabalhando em diferentes rios, obteve os seguintes valores de carbono orgânico dissolvido:

rio Solimões - Amazônia/BR (águas brancas) = 4,1 mg C/L;

rio Barro Branco - Amazônia/BR (águas claras) = 4,7 mg C/L;

rio White - Utah/EUA (águas claras) = 7,3 mg C/L;

rio Negro - Amazônia/BR (águas negras) = 11,7 mg C/L;

rio Suawannee - Georgia/EUA (águas negras) = 30,2 mg C/L.

Em trabalhos mais recentes WALKER (1990) encontrou as seguintes concentrações médias de substâncias húmicas, em igarapés de águas negras e de águas claras da Amazônia, respectivamente: 51,04 mg/L e 13,06 mg/L.

Segundo MALCOLM (1985), somente uma parte das substâncias húmicas dos rios é originada do solo e da decomposição da vegetação terrestre e trazida pelo vento e correntes de água, produção alóctone; a outra parte é produzida durante a decomposição das plantas aquáticas e dos resíduos de animais, se constituindo numa

fonte autóctone. Também deve ser considerada a origem através dos efluentes de tratamento de esgoto, em especial do tratamento secundário que contém grande quantidade de substâncias húmicas. Duas outras fontes adicionais de substâncias húmicas nos rios que são normalmente negligenciadas, mas que podem ser importantes sazonalmente são as substâncias húmicas presentes nas águas subterrâneas e a erosão do leito dos rios durante os grandes escoamentos que provocam a liberação das substâncias húmicas que se acumulam nos sedimentos de fundo dos rios.

Águas subterrâneas rasas são as maiores contribuintes para o fluxo principal de muitos rios e sob condições de baixo fluxo, as substâncias húmicas presentes nessas águas podem ser o maior fator controlador da presença de substâncias húmicas nos rios, tanto em qualidade quanto em quantidade (MALCOLM, 1985).

Um estudo da origem das substâncias húmicas nos rios da bacia amazônica realizado por LEENHEER (1980), revelou que sua origem primária é de águas subterrâneas drenadas da superfície de solos podzólicos, ou seja, originam-se de material alóctone da floresta, sendo responsáveis pela coloração escura das águas e correspondem a aproximadamente 50% do material orgânico solúvel.

VOLKOFF & CERRI\* apud CHAAR (1997) estudaram o húmus em solos da floresta amazônica e verificaram que sua concentração diminui rapidamente com o aumento da profundidade, o que é uma indicação de que as moléculas orgânicas precursoras das substâncias húmicas permanecem em grande parte na superfície. Esse trabalho mostrou que nos solos da floresta amazônica, o horizonte A<sub>1</sub> é de pequena espessura e que nos solos suficientemente argilosos, sempre existe uma camada A<sub>3</sub> que atinge cerca de 40 cm de espessura, impregnada por húmus de cor clara.

Valores médios da composição elementar para substâncias húmicas do solo e aquáticas, obtidos por SENESI (1993) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores médios da composição elementar (%) de substâncias húmicas do solo e aquáticas (SENESI, 1993).

		C	H	O	N	P	S	teor de cinzas
solo	AF	48,0	4,5	45,0	1,0	-	0,4	1,2
	AH	56,0	4,5	37,0	1,6	-	0,3	2,4
lago	AF	52,0	5,2	39,0	1,3	0,1	1,0	5,0
água subterrânea	AF	59,7	5,9	31,6	0,9	0,3	0,6	1,2
	AH	62,1	4,9	23,5	3,2	0,5	1,0	5,1
mar	AF	50,0	6,8	36,4	6,4	-	0,5	3,4
rio	AF	51,9	5,0	40,3	1,1	0,2	0,6	1,5
	AH	50,5	4,7	39,6	2,0	-	-	5,0

Légenda: AF= ácidos fúlvicos; AH= ácidos húmicos

A dispersão dos elementos é afetada pelo mecanismo de solubilização de minerais por ácidos orgânicos em solução e tem uma considerável importância geoquímica. A matéria húmica solúvel tem potencial para agir como um forte agente de intemperismo em muitas espécies minerais e pode causar sua liberação dos sedimentos. A estabilidade do mineral e a afinidade metal-substância orgânica são provavelmente os fatores controladores (JACKSON & SKIPPEN, 1978).

Na Tabela 3 estão representados os valores médios dos maiores grupos funcionais (carboxila e hidroxila fenólica) nas substâncias húmicas de solo e aquáticas, obtidos em estudos realizados por SENESI (1993).

Adsorção de matéria orgânica dissolvida na superfície de matéria coloidal e particulada não contribui somente para o ciclo do carbono, mas é também um processo que modifica significativamente as propriedades de superfície da matéria em suspensão, como o efeito na sorção de metais traços. Nos lagos, o material particulado

\* VOLKOFF, B. ; CERRI, C.C. 1981. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 5:15-21.



coberto por substâncias húmicas pode ser muito efetivo na remoção de metais traços em solução, pela formação de complexos organometálicos e pode mudar de modo significativo a bioviabilidade dos metais (STEINBERG & MUENSTER, 1985).

Tabela 3 - Valores médios dos maiores grupos funcionais (carboxila e hidroxila fenólica) nas substâncias húmicas de solo e aquáticas (SENESI, 1993).

amostra		carboxila (meq.g <sup>-1</sup> )	hidroxila fenólica (meq.g <sup>-1</sup> )
solo	AF	5,2-11,2	0,3-5,7
	AH	1,5-5,7	2,1-5,7
lago	AF	5,5-6,2	0,3-0,5
água subterrânea	AF	5,1-5,5	1,4-1,6
mar	AF	5,5	-
rio	AF	5,5-6,0	1,5
	AH	4,0-4,5	2,0

Legenda: AF= ácidos fúlvicos; AH= ácidos húmicos

A estrutura das substâncias húmicas dos rios parece ser predominantemente alifática. As indicações são que os ácidos fúlvicos de rios tem aproximadamente peso molecular de 1.000 e tem raio de rotação menor que 10 Å. Os ácidos húmicos são maiores, com peso molecular de aproximadamente 3.000 e raio de rotação de 10-20 Å (MALCOLM, 1985).

As substâncias húmicas aquáticas podem potencialmente ser significantes complexantes de metais traços em todas as águas de rios (BECK et al., 1974). Alguns dos muitos fatores que influenciam a complexação metal-húmico são: a concentração das substâncias húmicas e dos íons metálicos, ligantes competitivos e os íons metálicos, a fonte das substâncias húmicas, o tipo e a especiação (carga) do íon

metálico, pH, força iônica e temperatura. Associações húmico-metal na água podem ocorrer tanto na forma de solução verdadeira como coloidal (MALCOLM, 1985).

A associação entre as substâncias húmicas de rios e outros solutos orgânicos depende do mecanismo da ligação, da natureza das substâncias orgânicas húmicas, do pH, da concentração das substâncias húmicas, da força iônica, da complexação do metal e de outros fatores indeterminados. Substâncias húmicas de rios são ditas como tendo baixa «capacidade de ligação» para poluentes hidrofóbicos e outros solutos, se comparadas com substâncias húmicas do solo, devido a serem menores em tamanho (MALCOLM, 1985).

## 2.5 - OCUPAÇÃO DO ESPAÇO FÍSICO: COMPORTAMENTO DOS RECURSOS FACE AS AÇÕES ANTRÓPICAS

### 2.5.1 É A faixa costeira do NE do Pará

A faixa costeira do nordeste do estado do Pará é um sítio onde está ocorrendo uma intensa modificação da sua fisiografia, devido a interação de processos marinhos e atmosféricos naturais inerentes a própria dinâmica costeira, tais como as ações das correntes das marés, das ondas e dos ventos. Essas transformações tem sido aceleradas pela ação antrópica e profundas agressões ambientais que estão provocando um desequilíbrio no sistema costeiro da área.

A orla costeira de Salinópolis está sujeita a uma intensa agressão por mais de 20 anos. A ação antrópica foi caracterizada originalmente pela destruição da vegetação arbustiva litorânea na praia do Maçarico, que tinha a função de proteção natural da praia e servia de anteparo para a acumulação de areia (formação de dunas), o que provocou profundas mudanças na dinâmica litorânea e na paisagem (FARIA Jr. et al., 1987).

Os processos atuantes principalmente na planície de maré propiciaram o descobrimento de um paleossolo de mangue, com nível argiloso de coloração cinza escura a negra, rico em matéria orgânica e raízes de vegetação característica desse

ambiente e subposto às areias atuais na praia do Maçarico (TEIXEIRA & EL-ROBRINI, 1992).

A praia do Atalaia, situada a nordeste da praia do Maçarico, está também sujeita a uma importante atividade antrópica semelhante à ocorrida no Maçarico. A vegetação arbustiva foi relativamente destruída e muitas formações dunárias foram retiradas. O espaço da praia do Atalaia está diminuindo aos poucos, devido ao mar estar avançando para o interior, conhecido como processo de recuo do litoral, que é registrado no mundo todo e que pode ser natural ou devido a ação antrópica (EL-ROBRINI, 1998).

Na região de planície de maré observa-se um aumento acentuado de afloramentos de calcário da Formação Pirabas que estavam encobertos por depósitos arenosos recentes, decorrente do progressivo transporte de areias da planície de maré, tanto para a formação de barreiras e barras ao longo da costa, quanto para a formação de novos cordões dunários em direção aos anteparos fixos constituídos por casas e edifícios residenciais (TEIXEIRA & EL-ROBRINI, 1992).

Entre as dunas existem lagos naturais, onde se desenvolve uma rica flora e microfauna ainda desconhecidas em detalhe, que vem sendo paulatinamente destruída tanto pela ação física dos banhistas quanto pelo uso indiscriminado de produtos cosméticos diversos (TEIXEIRA & EL-ROBRINI, 1992). O chamado lago da Coca-cola está sendo "engolido" pelas dunas (EL-ROBRINI, 1998).

De acordo com MENDES et al. (1996) várias são as ações antrópicas observadas na ilha do Atalaia. O agente principal que iniciou o processo de ocupação urbana, foi a construção da estrada que dá acesso a ilha, cortando áreas de mangue e de cordões de dunas. A seguir foram implantados loteamentos residenciais em áreas que eram ocupadas por paleodunas e dunas móveis as quais foram terraplenadas; essas áreas eram protegidas por lei federal, pois de acordo com a Resolução 004/85 do CONAMA são consideradas reservas ecológicas. Foram construídos prédios em desacordo com a lei orgânica do município que proíbe edificações com mais de 4 pavimentos. Outras vias de acesso à praia foram abertas, seccionando o cordão de dunas e sistemas de lagos como no setor leste da ilha; perpendicular a esta estrada existe outra de direção leste- oeste. Residências foram construídas em áreas de invasão na porção oeste da ilha.

Essa ocupação desordenada vem provocando profundas alterações ambientais pela retirada da vegetação nativa de mangue, seja através de devastação ou de aterramento dos manguezais. Além disso está havendo acumulação de lixo em lugar impróprio, próximo às dunas e sistemas de lagos, causando poluição das águas superficiais e subterrâneas devido a alta porosidade e permeabilidade do terreno; contaminação do lençol freático, já que a grande maioria das residências e as barracas da praia do Atalaia utilizam fossas e sumidouros, que se localizam quase sempre às proximidades dos poços artesianos, que por sua vez estão em locais de migração de água subterrâneas contaminadas (MENDES et al., 1996).

Apesar de ser um dos processos naturais mais comuns em todo o litoral paraense, a erosão costeira na ilha do Atalaia é bastante acelerada pelas intervenções antrópicas nos elementos que regulam esse processo. No setor esquerdo da ilha, a ação erosiva das ondas foi bastante ampliada a partir da remoção dos cordões dunares que situavam-se acima dos limites das preamares, processo que mostra-se de forma muito evidente na Ponta do Farol Velho (MENDES et al., 1996).

### **2.5.2 O rio Guamá**

O rio Guamá com seus 700 km de extensão (LIMA, 1979) atravessa parte da microrregião Bragantina e Guajarina, tendo localizado às suas margens diversas cidades e/ou núcleos urbanos, dos quais muitos utilizam suas águas para abastecimento e para atividades de lazer. Além disso o rio Guamá é utilizado para navegação e durante o seu percurso é corpo receptor de esgotos domésticos e de resíduos sólidos (lixo). Os maiores problemas relativos ao rio Guamá ocorrem às proximidades de Belém, por ser o maior núcleo urbano.

Belém possui uma extensa rede de igarapés que drena a cidade mas que também permite a livre penetração das águas do rio Guamá e do estuário Guajará, devido ao efeito das marés, causando o alagamento das áreas que se situam abaixo da cota de 3 metros, que são as baixadas. Aliado a isso, a condição de alta pluviosidade local, que apresenta uma média de 2.831 mm/ano (BRASIL, 1993), contribui para o agravamento do problema de drenagem.

Esses igarapés que cortam a cidade, o rio Guamá e o estuário Guajará recebem os esgotos sanitários e as águas pluviais, sendo que apenas 6% da cidade de Belém é atendida por um sistema de esgotamento sanitário e somente 18% da sua área urbana possui sistema de galerias pluviais (SECTAM, 1991).

A recreação e o lazer que numa primeira análise podem gerar insignificante inconveniente, se o número de participantes for grande, causam problemas sanitários pois geram resíduos poluidores (ARAÚJO, 1989). A navegação, que na Amazônia é essencial já que os rios muitas vezes são as únicas estradas, contribui para o efeito poluidor através de óleos e graxas que irão prejudicar especialmente a parte biológica da água e pelo lançamento de dejetos.

A urbanização talvez seja o fator de maior influência da poluição, através dos esgotos domésticos e dos resíduos sólidos oriundos dela, além do que normalmente promovem desmatamento das áreas, o que é muito prejudicial, pois uma das principais funções da cobertura vegetal é concorrer para o processo natural de recarga dos rios; com o desmatamento aumentam os processos de erosão e assoreamento dos cursos d'água (BATALHA, 1992).

O desmatamento, primeiro estágio na alteração do ambiente, faz surgir modificações violentas nos ecossistemas deixando o solo descoberto e desprotegido, com destruição da camada superficial de húmus e elevação da temperatura de superfície, provocando aumento da evaporação da água do solo, acarretando o processo de erosão das margens e assoreamento dos rios (VIEIRA, 1979; SEICOM, 1991), o que também é devido ao lançamento de detritos. Isso diminui a profundidade do rio e a capacidade do volume d' água transportado (FERREIRA, 1995). Além disso deve-se enfatizar que qualquer alteração sobre a flora tem reflexos na biota (EMBRAPA, 1990; IDESP, 1990).

O manejo indevido do solo através de atividades como agricultura e pecuária mal conduzidas, favorece sua degradação, ou seja, deterioração de suas propriedades, provocando danos como pulverização, compactação, perda de nutrientes e poluição. No nordeste paraense, devido à agricultura, há perda de nutrientes do solo (VIEIRA, 1979). O extrativismo vegetal empírico e desordenado, como por exemplo a produção madeireira, funciona como linha de frente para exploração do solo para a agricultura e

principalmente pecuária, com rápida degradação do solo, especialmente devido aos solos serem de baixa fertilidade e ser utilizada uma tecnologia rudimentar. Além disso, há ainda o uso doméstico de lenha e carvão vegetal, em quantidades expressivas, que no estado do Pará chega a ser 50% do consumo total, o que denuncia as condições de sub-desenvolvimento da população local (EMBRAPA, 1990; SEICOM, 1991).

Muitas vezes, especialmente próximo aos maiores núcleos urbanos, as várzeas são aterradas e o solo é impermeabilizado para a construção de residências, calçadas e pavimentação, aumentando o escoamento superficial, intensificando o problema de drenagem (FERREIRA, 1995). Some-se a isso a grande quantidade de resíduos sólidos e de esgotos, na maioria sem tratamento, que são lançados nos rios, contribuindo para o aumento da turbidez e consequente redução de luminosidade da coluna d'água, interferindo no processo de fotossíntese, aumentando a concentração de matéria orgânica, reduzindo taxas de oxigênio dissolvido na água, proliferando bactérias e alterando a composição biológica da água (BRANCO, 1993).

Os três fatores, desmatamento, erosão e assoreamento estão intimamente relacionados, pois o primeiro diminui a proteção do solo, já que a cobertura vegetal intercepta o impacto direto das chuvas, reduz a velocidade de escoamento e o transporte do solo para o rio. Assim em áreas desmatadas podem ocorrer enxurradas, o que acelera os processos de erosão, que tem como uma consequência direta o assoreamento, que é muito prejudicial, pois provoca aumento de turbidez da água, diminui a capacidade de armazenamento, carrega nutrientes, diminui a profundidade da calha dos rios e causa inundações (BATALHA, 1992).

Visando exatamente proteger os corpos d'água dos processos descritos, o Código Florestal, Lei 7.511 de 07/07/86 (ARAÚJO, 1989), especifica a largura de faixas de proteção que devem existir nas margens. São elas: a) 30 m para corpos d'água com largura < que 10 m; b) 50 m para corpos d'água com 10m > largura < 50 m; c) 100m para corpos d'água com 50m > largura < 100 m; d) 150 m para corpos d'água com largura com 100m > largura < 200 m. No caso do rio Guamá não se observa a existência dessa faixa de proteção.

### 3 - METODOLOGIA

#### 3.1 - AMOSTRAGEM PRELIMINAR DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS VISANDO A COLETA SISTEMÁTICA

As amostras de substâncias húmicas foram obtidas através da coleta de matéria orgânica adsorvida por raízes de plantas aquáticas existentes no lago Neópolis (Benevides, PA). As raízes foram lavadas com água destilada e o material orgânico foi recolhido e submetido à secagem em estufa, a uma temperatura de 40<sup>0</sup>C, para posterior extração e purificação dos ácidos húmicos. Neste momento foram testados diversos métodos, citados a seguir, para definir qual seria utilizado: RASHID & KING (1970); LEENHEER (1981); AIKEN et al. (1985); CHRISTMAN & GJESSING (1983); HIRAIDE et al. (1987); AYELE & MAZET (1990); BARROS (1991); PAULA (1992); POPPI & TALAMONI (1992); APHA (1995); JORDÃO et al. (1993); AMALFITANO et al. (1995) e HIRAIDE et al., (1996).

O método escolhido resultou de uma adaptação dos métodos encontrados em BARROS (1991), POPPI & TALAMONI (1992) e AMALFITANO et al. (1995) devido a apresentarem uma metodologia possível de ser executada nas condições de laboratório existentes, conduzindo a bons resultados.

#### 3.2 - LOCAIS DE COLETA DE AMOSTRAS

Coletou-se amostras no curso do rio Guamá, em Belém, próximo à foz, em Bujaru, curso médio (Figura 16) e em Ourém, alto curso (Figura 17), bem como em dois lagos de água doce, que foram denominados lago I e lago II (lago da coca-cola), localizados na praia do Atalaia e no rio Arapepó (Figura 18), que recebe forte influência do oceano Atlântico (município de Salinópolis), na foz e nas localidades de Cuiarana e Corema (Portinho). Os lagos I e II estão localizados nos terrenos mais baixos, entre as dunas de areia típicas de planície costeira, na praia do Atalaia (Figura 19).



Figura 16 . Locais de coleta no rio Guamá (Belém e Bujaru).  
Imagem de satélite Landsat - fonte: INPE, 1997 (escala: 1 cm = 5,8 km).



Figura 17 . Localização de Ourém no rio Guamá.  
Imagem de satélite Landsat - 5 - fonte: INPE, 1994 (escala: 1 cm = 12 km).



Figura 18 - Localização da praia do Atalaia, baía do Arapepó  
e localidades de Cuiarana e Portinho.  
Imagem de satélite Landsat - fonte: INPE, 1997 (escala: 1 cm = 7 km).





Figura 19 . Lago I na parte inferior das dunas(praia do Atalaia),apresentando uma pequena lâmina d'água, deixando exposta quase toda a vegetação do fundo. Período de estiagem (dezembro/1996).

### 3.3 . DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE COLETA DE AMOSTRAS

#### 3.3.1 - Descrição das áreas na primeira amostragem - período de estiagem

No período da primeira amostragem, dezembro de 1996, as chuvas ainda não haviam começado. Alguns trechos de rios menores secaram, porém a maioria dos igarapés e rios maiores continuaram com água.

O nível das águas do rio Guamá em Ourém estava muito baixo, com profundidade aproximada de 80 cm e as águas muito límpidas, de coloração castanho-avermelhada clara, permitindo que se visse o leito do rio. A sua largura é pequena, cerca de 400 metros, se comparada a que ele apresenta em Belém, exibindo em suas margens vegetação típica de hiléia, areia de praia em alguns trechos da margem direita e barrancos com cerca de 3 metros de altura na margem esquerda. Em alguns trechos do leito aparecem afloramentos de rochas (gnaisse) onde pode se observar a existência de microscópicos fragmentos de mica depositados no fundo do rio (Figura 20).



Figura 20 . Rio Guamá em Ourém. Período de estiagem (dezembro/1996). Observe-se partes do leito expostas e afloramento de rochas. Ao fundo, os barrancos às margens do rio e imediatamente após, presença de vegetação.

Em Bujaru, a largura do rio Guamá é maior que em Ourém, sendo de aproximadamente 1,5 km e suas águas já são turvas e barrentas, mas ainda de forma menos intensa que em Belém.

A observação visual do rio Guamá registra ambientes muito semelhantes em Bujaru e em Belém, inclusive quanto às características do Quaternário.

Em Salinópolis, o lago I está localizado após a primeira duna, na praia do Atalaia e encontrava-se praticamente seco, com a pequena quantidade de água remanescente apresentando uma coloração bastante escura (Figura 19).

O lago II, conhecido como lago da coca-cola, está localizado após a segunda duna, na praia do Atalaia (Salinópolis). Este continha um volume de água bem maior que o lago I, apresentando águas mais límpidas e com areia no fundo. Visualmente este lago apresentava uma menor concentração de material húmico (Figura 21).

Ambos os lagos continham vegetação no fundo, que no caso do lago I não estava submersa devido ao pequeno volume d'água existente.



Figura 21 . Lago II ( lago da coca-cola), na parte inferior das dunas, na praia do Atalaia. Período de estiagem (dezembro/1996). Note-se que é um ambiente ainda bem protegido, possuindo muita vegetação ao seu redor.

O rio Arapepó é um rio de águas claras, de coloração esverdeada, onde manifesta-se a ocorrência de canais de maré, margeados por extensas áreas de mangue (Figura 22). Na localidade de Cuiarana notou-se que havia um intenso odor de  $H_2S$ , característico de área de mangue.

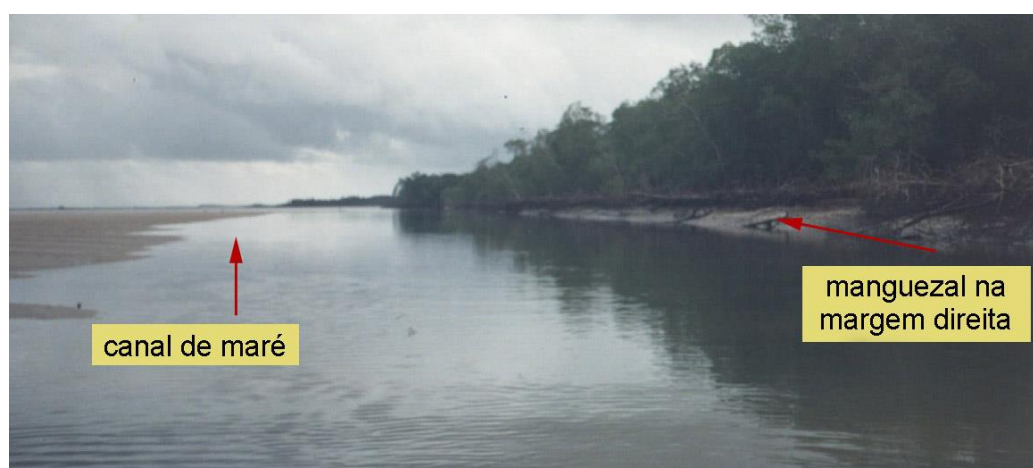


Figura 22 . Canal de maré formado pelo rio Arapepó, em frente à localidade de Cuiarana (Salinópolis), onde pode-se observar a presença de manguezal na margem direita. Período de estiagem (dezembro/1996).

### 3.3.2 - Descrição das áreas na segunda amostragem - período chuvoso

Na segunda amostragem, maio de 1997, o período de chuvas mais intensas estava no final, mas a pluviosidade ainda era bastante elevada.

Quanto aos lagos (Salinópolis), o lago I estava bastante cheio, com suas águas apresentando uma coloração marrom-amarelada mas extremamente límpidas e com a vegetação de fundo submersa (Figura 23). O lago II, ~~lago da coca-cola~~, continha um volume de água bem maior que o primeiro e águas mais límpidas, mas de coloração mais escura que o primeiro lago. Pode-se notar a presença de pequenos peixes nos dois lagos.



Figura 23 - Lago I, mostrando a grande quantidade de vegetação (submersa e emergente) em suas águas. Período chuvoso ( maio/1997). Observe-se o grande volume das águas no lago e ao fundo, à esquerda, a presença de ocupação urbana às proximidades do lago.

As águas do rio Guamá, em Ourém, estavam altas cobrindo a ponte que passa sobre um igarapé afluente, mesmo assim observou-se que ainda são águas bem mais límpidas, do que no seu curso próximo à foz. Pode-se notar a diferença das águas do rio Guamá em período chuvoso e de estiagem, comparando as imagens das Figuras 20



e 24 e das Figuras 25 e 30. Havia grande quantidade de material húmico em suspensão nas águas.

Em relação a coleta de amostras do rio Guamá em Bujaru e em Belém, não houveram alterações significativas de paisagem, assim como no rio Arapepó, no município de Salinópolis.



Figura 24 - Rio Guamá em Ourém. Período chuvoso (maio/1997). Observe-se que as águas encobrem completamente o afloramento de rochas que aparece em período de estiagem e alaga as margens.

### 3.3.3 - Descrição das áreas na terceira amostragem - período de estiagem

A terceira amostragem, outubro de 1997, foi realizada somente no rio Arapepó, para obtenção de mais informações sobre a presença de clorofila nas suas águas.

As características principais da paisagem mantiveram-se as mesmas já descritas e durante todo o curso percorrido do rio Arapepó, observou-se a presença de manguezais nas suas margens.

Visualmente pode-se observar um pequeno aumento na cor e turbidez das águas no sentido foz-nascente e no seu curso mais interior, localidade de Corema (Portinho), o rio apresenta-se com uma largura bem menor (cerca de 400 m) que aquela

observada nos demais pontos de coleta, ou seja, na localidade de Cuiarana e na proximidade da foz (aproximadamente 1 km).

### 3.4 - COLETA SISTEMÁTICA DE AMOSTRAS SEGUNDO AS VARIAÇÕES SAZONAIS

As amostragens foram realizadas nos meses de dezembro (1996), maio e outubro (1997). No mês de dezembro de 1996 as chuvas ainda não haviam começado, caracterizando o período como o final da estiagem; em maio de 1997, apesar das chuvas mais intensas já terem ocorrido, os mananciais de superfície continham bastante água e ainda ocorreram chuvas no período; assim a amostragem correspondeu ao período chuvoso. Em outubro de 1997 a amostragem foi relativa ao período de estiagem.

#### 3.4.1 - Coleta de amostras de água

As amostras de água do rio Guamá foram coletadas sempre na maré cheia, para melhor avaliação das influências ocasionadas pela entrada das águas do estuário Guajará, enquanto que as amostragens no rio Arapeté foram realizadas em maré baixa, para verificação da intensidade da penetração das águas do oceano Atlântico.

Em cada um dos pontos de amostragem, a coleta foi realizada a uma profundidade de 30 cm, coletando-se um volume total de 5 litros de água, em frascos de polietileno. Somente foi preservado pela adição de  $\text{HNO}_3$ , até  $\text{pH} < 2$  (APHA, 1995), o volume de amostra (250 mL) necessário à determinação dos cátions. Para evitar a degradação da clorofila, 250 mL de amostra foram colocados em frasco plástico envolvido em papel alumínio.

As amostras para a determinação do teor de oxigênio dissolvido foram coletadas separadamente, em frascos de vidro com tampa esmerilhada e selo de água, com adição das soluções de sulfato manganoso e de azida sódica (APHA, 1995).

Em Ourém, na primeira coleta, em período de estiagem, as águas foram coletadas no trecho do rio Guamá, que fica depois da ponte de acesso à estrada para Capitão Poço, no sentido de Belém, no meio do rio, próximo à região onde ocorrem

alguns afloramentos de rochas, como já descrito no ítem 3.4.1 (Figura 20). Na segunda amostragem, período chuvoso, não foi possível coletar a água no mesmo local da primeira amostragem, devido a profundidade do rio (Figura 24), então a água foi coletada no meio do rio Guamá, no trecho que forma uma pequena praia (Figura 25).

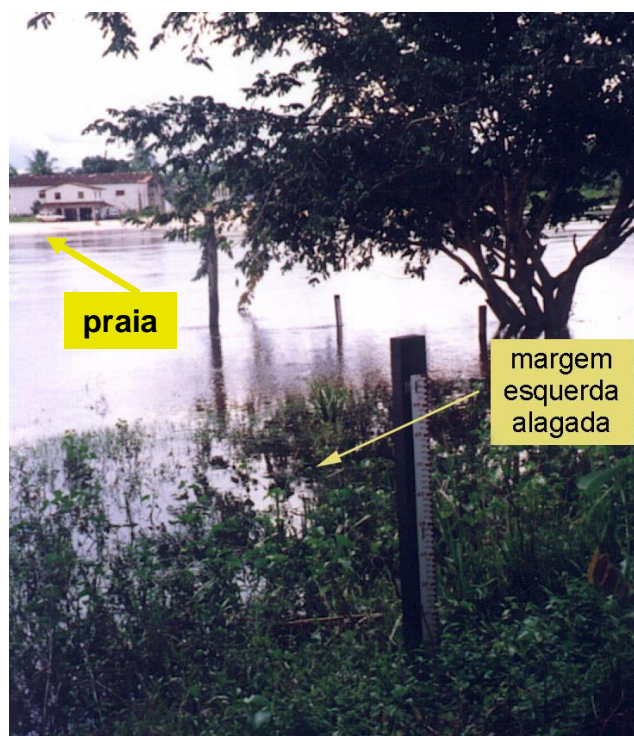


Figura 25 - Local de coleta no rio Guamá, em Ourém. Período chuvoso (maio/1997). Pode-se observar em primeiro plano o alagamento da margem e ao fundo uma pequena praia e habitações.

Em Bujaru as amostras de água foram coletadas no meio do rio, cerca de 100 m à jusante da cidade, nas duas amostragens, enquanto que em Belém a coleta de água foi realizada no meio do rio Guamá, à jusante do Campus Universitário, próximo a foz (Figura 26), em ambas amostragens.

Em relação às amostras de água dos lagos I e II (Salinópolis), essas foram coletadas no meio dos lagos, nas duas amostragens.



Figura 26 . Rio Guamá, próximo a foz, podendo-se notar sua grande largura (aproximadamente 2 km). Observe-se à direita, ao fundo, a cidade de Belém.

Quanto ao rio Arapepó, na primeira e segunda amostragem, períodos de estiagem e chuvoso respectivamente, foram efetuadas coletas de água apenas na localidade de Cuiarana, no meio do rio, em frente à pousada %Gringo Louco+ (Figura 22). Na terceira amostragem, também em período de estiagem, foram coletadas amostras de água do rio Arapepó na sua foz (Figura 27), na localidade de Portinho, interior de Corema (Figura 28) e na localidade de Cuiarana (Figura 29), sempre no meio do rio.



Figura 27 . Local de coleta no rio Arapepó, na sua foz (baía do Arapepó), em período de estiagem (outubro/1997) . terceira amostragem.





Figura 28 - Local de coleta no rio Arapepó, na localidade Corema (Portinho), em período de estiagem (outubro/1997) - terceira amostragem. Observe-se a presença de manguezal nas margens.



Figura 29 . Local de coleta no rio Arapepó, na localidade Cuiarana, em frente a pousada "Gringo Louco", em período de estiagem (outubro/1997) . terceira amostragem. Note-se a presença de manguezal na margem, com as raízes expostas.

### 3.4.2 - Coleta de amostras de material húmico

As substâncias húmicas foram coletadas de três maneiras: material sobrenadante nas águas, material depositado nas margens e material depositado na vegetação flutuante e das margens. A quantidade de material coletado foi variável.

Em Ourém, a coleta para material húmico foi realizada na margem esquerda do rio Guamá, oposta a cidade de Ourém (Figura 30). A quantidade de material coletado foi de 535,2 g. O material apresentava-se como pequenas partículas de coloração marrom escura. Não foi notado nenhum odor característico.



Figura 30 . Local de coleta do material húmico depositado na margem esquerda do rio Guamá, em Ourém, em período de estiagem (dezembro/1996).

Em Bujaru, coletou-se 2.730,7 g de amostras de material húmico, na margem esquerda do rio Guamá, o onde está localizada a cidade de Bujaru (Figura 31). Esse material encontrava-se depositado nas margens, apresentando partículas de coloração

marrom escura, não havendo indícios de material sobrenadante nas águas do rio e nem depósitos na vegetação existente.

Em Belém, a coleta de amostras para material húmico realizou-se na margem esquerda do rio Guamá, oposta à cidade, a cerca de 100 m à montante do ~~l~~inhão da Eletronorte. A quantidade de material coletado foi de 820,7 g. Tal como em Bujaru, coletou-se apenas as partículas marrons depositadas nas margens.



Figura 31 . Local de coleta de material húmico depositado na margem esquerda do rio Guamá, em Bujaru, em período de estiagem (dezembro/1996).

As amostras de material húmico do lago I foram coletadas no fundo, devido à pequena lâmina d'água existente e à grande quantidade de vegetação presente às proximidades das margens (Figura 19). O material apresentava-se com uma coloração quase negra e a quantidade coletada foi de 997,9 g.

No rio Arapepó a amostragem de material húmico foi realizada na margem direita, oposta à localidade de Cuiarana (Figura 22). A quantidade de material coletado, foi de 2.000,4 g. Este foi o único local de coleta em que foi notado um intenso odor de

H<sub>2</sub>S, compatível com as características da área, por se tratar de uma região de mangue.

### 3.5 - TRABALHOS DE LABORATÓRIO

Constaram da determinação de parâmetros físicos, físico-químicos, químicos e de pigmentos fotossintetizantes, que serão discriminados a seguir:

#### 3.5.1 - Parâmetros analisados nas águas

As análises foram realizadas utilizando a metodologia clássica, de acordo com APHA (1995), à exceção de bicarbonato, gás carbônico livre e nitrogênio amoniacal.

- Eh-pH - método potenciométrico, utilizando potenciômetro Quimis - Q.400A
- Temperatura - termômetro de mercúrio.
- Condutância específica - método condutivimétrico, utilizando condutivímetro Digimed DM-31.
- Cor - método colorimétrico, utilizando Aqua Tester Hellige - 611.A.
- Turbidez - método nefelométrico, utilizando turbidímetro Polilab - AP 1000 II.
- Alcalinidade - método volumétrico do ácido sulfúrico.
- Acidez - método volumétrico do hidróxido de sódio.
- Bicarbonato - calculado a partir da alcalinidade (CUSTODIO & LLAMAS, 1976).  

$$\text{HCO}_3^- \text{ (mg/L)} = 1,22 \text{ alcalinidade total (mg/L CaCO}_3\text{)}$$
- Gás carbônico livre - calculado a partir do pH e da alcalinidade (CUSTODIO & LLAMAS, 1976).  

$$\text{CO}_2 \text{ livre (mg/L)} = 10 \log ( 0,2033 \text{ alcalinidade) - pH} + 7$$
- Cloreto - método volumétrico do nitrato de prata e indicador cromato de potássio .
- Sulfato - método turbidimétrico do cloreto de bário em meio ácido, com leitura em espectrofotômetro Baush-Lomb, Spectronic 20 ;  $\lambda = 420 \text{ nm}$ .
- Nitrogênio amoniacal - método espectrofotométrico do nitroprussiato sódico, com

leitura em espectrofotômetro Baush-Lomb, Spectronic 20 ;  $\lambda = 640$  nm (RODIER, 1981).

- Nitrito - método espectrofotométrico da sulfanilamida, com leitura em espectrofotômetro Baush-Lomb, Spectronic 20 ;  $\lambda = 543$  nm.
- Nitrato - método espectrofotométrico do ácido fenol-dissulfônico, com leitura em espectrofotômetro Baush-Lomb, Spectronic 20 ;  $\lambda = 410$  nm.
- Metais - método espectrofotométrico de absorção atômica, com leitura em espectrofotômetro Zeiss FMD-4 em chama de ar - acetileno.
  - cálcio -  $\lambda = 422,7$  nm
  - ferro total -  $\lambda = 248,3$  nm
  - magnésio -  $\lambda = 285,2$  nm
  - potássio -  $\lambda = 766,5$  nm
  - sódio -  $\lambda = 589$  nm
- Ferro divalente - método colorimétrico da ortofenantrolina com leitura em espectrofotômetro Baush-Lomb, Spectronic 20 ;  $\lambda = 510$  nm.
- Ferro trivalente - calculado através da diferença entre o ferro total e o ferro divalente.
- Oxigênio dissolvido (OD) - método volumétrico de Winkler, modificado pela azida sódica.
- Oxigênio consumido (OC) - método volumétrico do permanganato de potássio.
- Clorofilas a, b e c . método espectrofotométrico tricromático com leitura em espectrofotômetro ultravioleta/visível GDC modelo 916, na região de comprimento de onda entre 400 nm e 800 nm.

### 3.5.2 - Parâmetros determinados no material húmico

Foi empregada a metodologia clássica nas determinações de nitrogênio orgânico, metais, acidez total e acidez carboxílica no material húmico bruto.

- Nitrogênio orgânico - método da digestão com fenol (APHA, 1995).

- Carbono orgânico - método volumétrico com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N após oxidação com dicromato de potássio em meio ácido e adição de 10 ml de ácido fosfórico a 85% e 0,2 g de fluoreto de sódio (GAUDETTE et al., 1974).
- Metais . abertura das amostras com ácido nítrico, seguida de mistura de HF- HClO<sub>4</sub> e HCl. Para a fração móvel, abertura feita com ácido clorídrico (adaptado de FÖRSTNER & SALOMONS, 1980). Leitura em espectrofotômetro de absorção atômica Perkin . Elmer 400, em chama de ar - acetileno (APHA, 1995). Fluxograma apresentado nas Figuras 32 e 33.
  - chumbo -  $\lambda = 283,3$  nm
  - cobre -  $\lambda = 324,7$  nm
  - crômio -  $\lambda = 357,9$  nm
  - ferro total -  $\lambda = 248,3$  nm
  - manganês -  $\lambda = 279,5$  nm
  - zinco -  $\lambda = 213,9$  nm
- Extração e purificação dos ácidos húmicos (AH)- extração ácido-base seguida de passagem por coluna de vidro empacotada com resina de troca iônica Amberlite IR 120 na forma ácida e Amberlite IRA-400 na forma básica (RASHID & KING 1970; BARROS, 1991; POPPI & TALAMONI, 1992; AMALFITANO et al.,1995). Fluxograma apresentado nas Figuras 34 e 35.
- Extração e purificação dos ácidos fúlvicos (AF) - extração ácido-base seguida de passagem por coluna de vidro empacotada com resina de troca iônica Amberlite IR- 120 na forma ácida (RASHID & KING, 1970; POPPI & TALAMONI, 1992; AMALFITANO et al., 1995). Fluxograma apresentado nas Figuras 34 e 36.
- Acidez total nos ácidos húmicos - método volumétrico com solução de ácido clorídrico 0,1 M após adição de solução de cloreto de bário 0,5 M (SCHNITZER & KHAN, 1972; BARROS, 1991; PAULA, 1992).
- Acidez carboxílica nos ácidos húmicos - método volumétrico com solução de hidróxido de sódio 0,1 M após adição de solução de acetato de cálcio 1 M (SCHNITZER & KHAN, 1972; BARROS, 1991; PAULA, 1992).

- Acidez fenólica nos ácidos húmicos - calculado através da diferença entre a acidez total e a acidez carboxílica (SCHNITZER & KHAN, 1972; BARROS, 1991; PAULA, 1992).
- Espectros de infravermelho dos AH e AF - primeiramente os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos purificados foram liofilizados utilizando um liofilizador de bandeja Christ-Alpha 1-4. A seguir foram preparadas pastilhas prensadas, misturando os ácidos húmicos e fúlvicos com brometo de potássio (0,5% p/p). Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer FTIR - 1760 X, na região de comprimento de onda entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ . (SCHNITZER, 1971; BARROS, 1991; POPPI & TALAMONI, 1992; AMALFITANO et al., 1995).
- Espectros de ultravioleta dos AH e AF - foram preparadas soluções aquosas a 0,01% (p/v) dos ácidos húmicos e fúlvicos purificados e liofilizados. Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro ultravioleta/visível GDC modelo 916, na região de comprimento de onda entre 200 nm e 800 nm (SCHNITZER, 1971; BARROS, 1991; POPPI & TALAMONI, 1992; AMALFITANO et al., 1995).

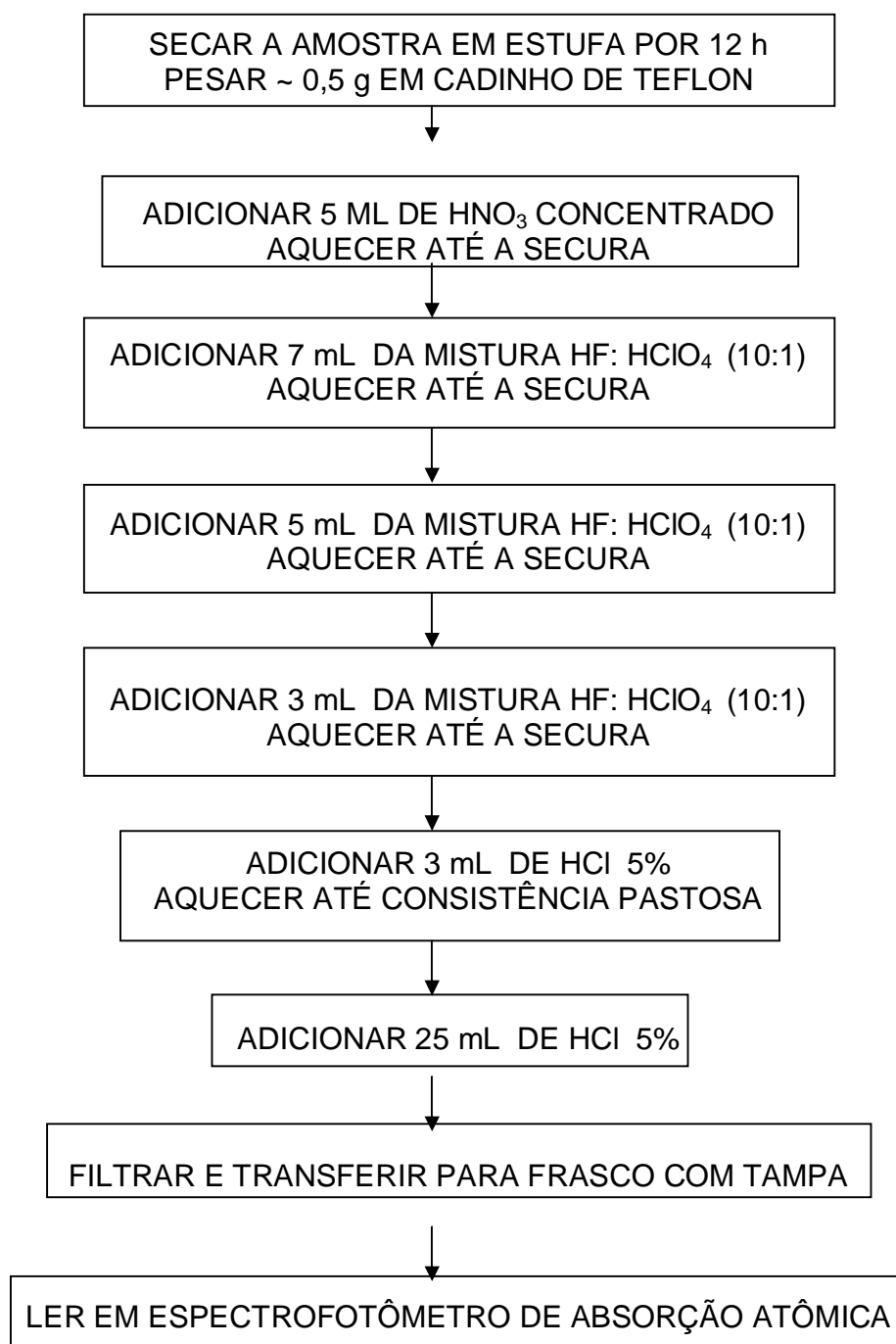


Figura 32 . Fluxograma da metodologia de abertura das amostras de material húmico, para a determinação da concentração total dos metais Fe, Mn, Cr, Cu, Zn e Pb (adaptado de FÖRSTNER & SALOMONS, 1980).



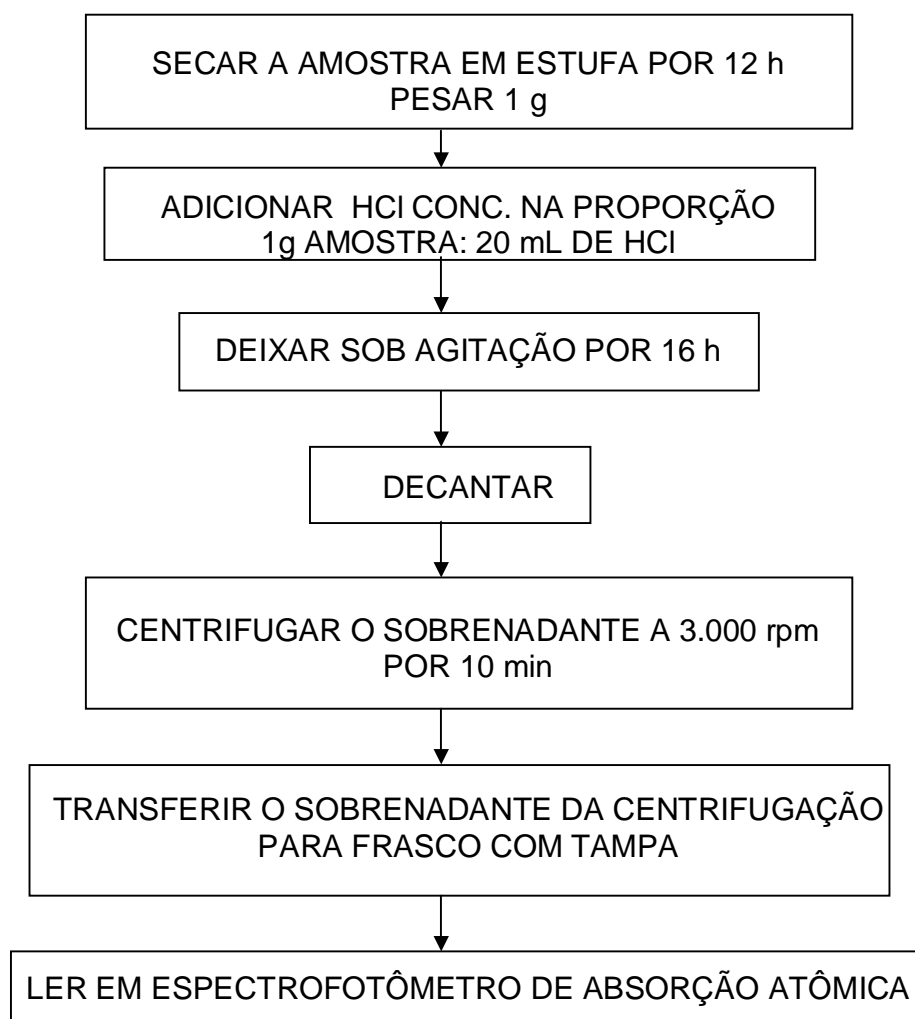


Figura 33 - Fluxograma da metodologia de abertura das amostras de material húmico, para a determinação da fração móvel dos metais Fe, Mn, Cr, Cu, Zn e Pb (adaptado de FÖRSTNER & SALOMONS, 1980).

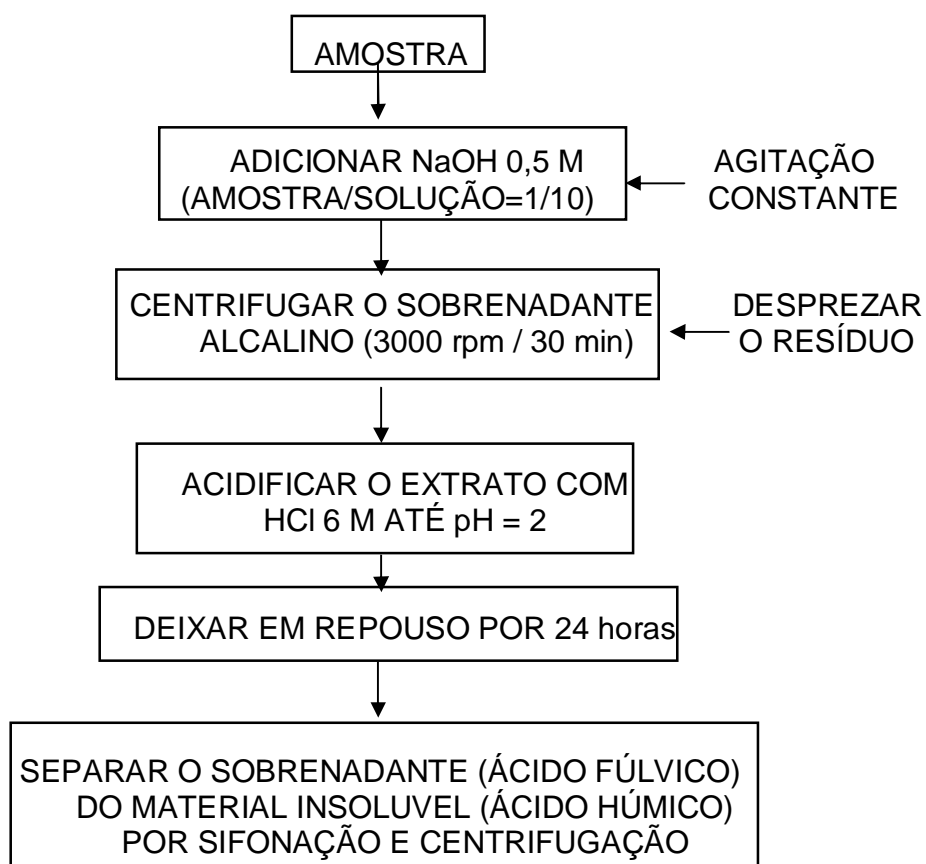


Figura 34 . Fluxograma de extração dos ácidos húmicos e fúlvicos (adaptado de BARROS, 1991; POPPI & TALAMONI, 1992; AMALFITANO et al.,1995).

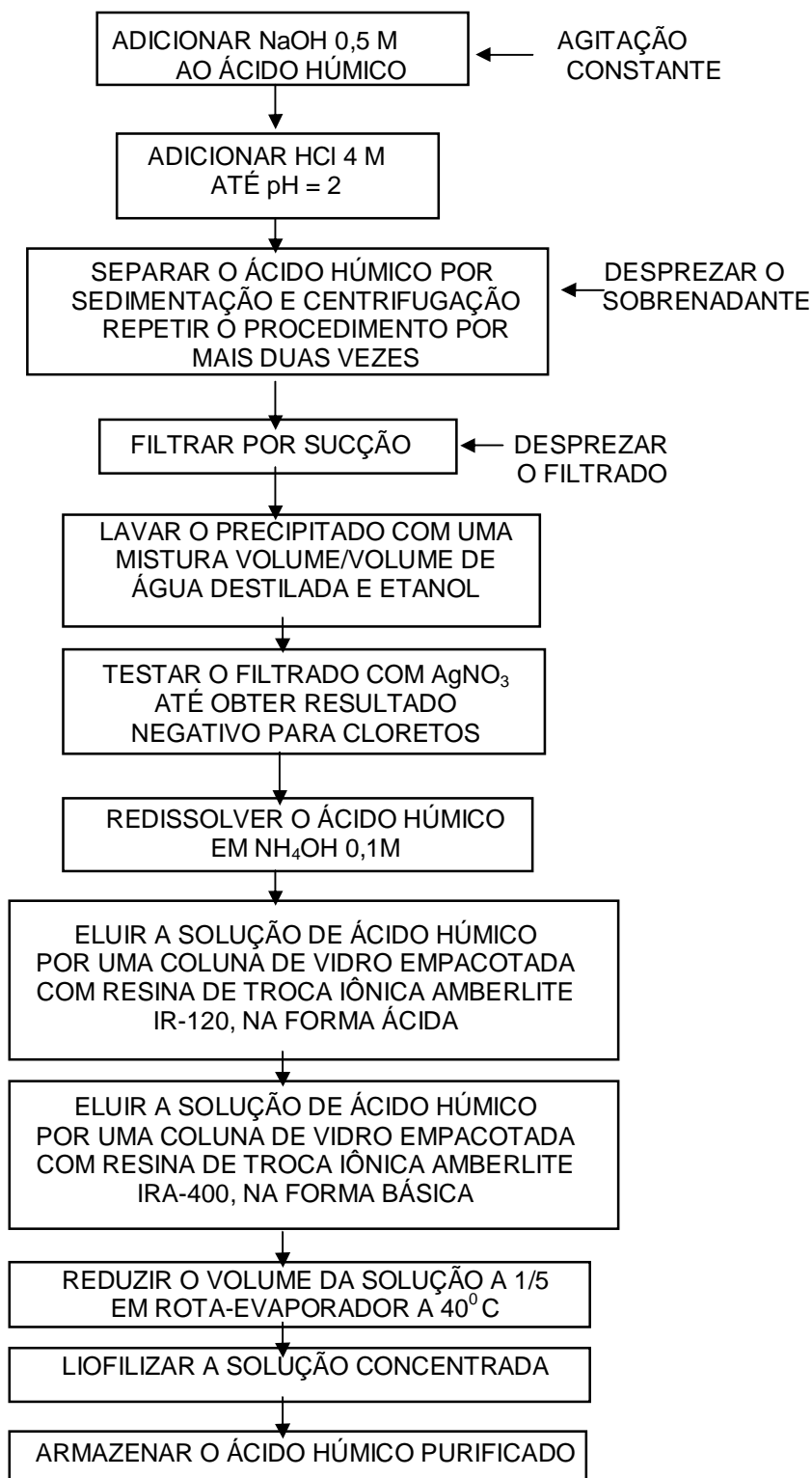


Figura 35 . Fluxograma de purificação dos ácidos húmicos (adaptado de BARROS, 1991; POPPI & TALAMONI, 1992; AMALFITANO et al. ,1995).

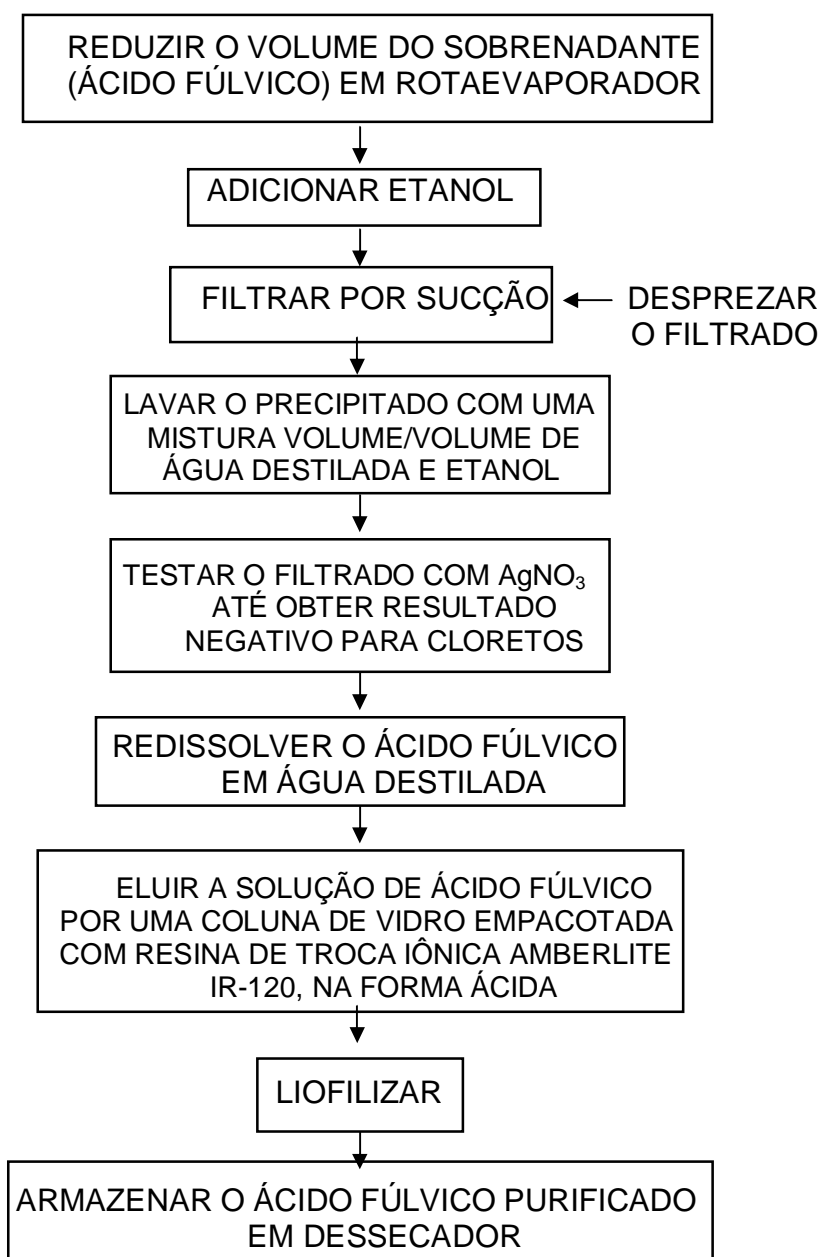


Figura 36 . Fluxograma de purificação dos ácidos fúlvicos (adaptado de POPPI & TALAMONI, 1992; AMALFITANO et al. ,1995).

## **4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1- RESULTADOS ANALÍTICOS DAS ÁGUAS DA ÁREA DE ESTUDO**

Os resultados analíticos obtidos para as águas serão apresentados e discutidos em grupos e as tabelas referem-se à média aritmética dos valores encontrados nas diferentes determinações.

#### **4.1.1 Parâmetros físicos e físico-químicos**

Foi medida no campo apenas a temperatura, enquanto que no laboratório determinou-se cor, turbidez, pH, Eh e condutância elétrica. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Devido ao elevado calor específico da água, a temperatura normalmente apresenta pequena amplitude de variação diária. A temperatura é influenciada pela fisiografia da bacia de drenagem, material em suspensão na água e vegetação marginal, e afeta muitos parâmetros de qualidade, pois a velocidade das reações químicas e bioquímicas aumenta com a temperatura assim como a solubilidade dos minerais, enquanto que a solubilidade dos gases diminui com a elevação de temperatura. Os valores obtidos para a temperatura, no período estudado, mostraram uma variação muito estreita, entre 25°C e 29°C, independente do ecossistema considerado (Tabela 4) e da época do ano em que as amostras foram coletadas.

As águas apresentam coloração que é resultado da presença de sólidos em suspensão e de partículas coloidais; esta é a chamada cor aparente. A cor verdadeira decorre de material dissolvido orgânico, em vários estágios de decomposição. A cor da água está muito mais ligada à presença de matéria orgânica dissolvida do que à de substâncias minerais dissolvidas. As águas em contato com matéria orgânica em degradação apresentam uma coloração que varia do amarelo claro ao marrom escuro (TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985).

A cor observada nas amostras variou em uma larga faixa, de 3,75 UC no rio Arapepó a 200 UC no lago II - lago da Coca-cola (Tabela 4). Em relação às amostras de água do rio Guamá (Ourém, Bujaru e Belém), observou-se um aumento de cor na

direção da nascente para a foz. Deve-se ressaltar que nas amostras de Bujaru e Belém houve alguma contribuição de cor aparente, o que é confirmado pelos valores encontrados para a turbidez (Figura 37).

A coloração das águas dos lagos é compatível com a dissolução de substâncias húmicas, favorecidas pela presença de plantas aquáticas. Nos lagos deve predominar material húmico de origem autóctone, ao contrário dos rios (STEINBERG & MUENSTER, 1985). A proximidade de águas oceânicas no rio Arapepó produz diminuição de coloração e de compostos húmicos dissolvidos, o que ocasionou o menor valor encontrado para cor nessas amostras (Figura 37).

O efeito da sazonalidade apareceu de forma intensa no que diz respeito a coloração das amostras de água. Em todos os pontos ocorreu um significativo aumento da cor na segunda amostragem (maio/97), realizada na época chuvosa, mostrando a incorporação às águas de material orgânico lixiviado das margens, como por exemplo no rio Guamá, em Ourém, onde o aumento foi de 7,5 UC para 75 UC; no rio Arapepó, em Cuiarana, onde a elevação foi de 3,75 UC para 60 UC, ou ainda no lago I (Salinópolis), com um aumento de 60 UC para 120 UC (Tabela 4).

A turbidez relaciona-se principalmente ao acúmulo de sólidos em suspensão, de partículas coloidais e de plâncton e normalmente aumenta após precipitações pluviométricas. Em ambientes lóticos a correnteza impede o desenvolvimento de organismos planctônicos, portanto nesse caso a turbidez reflete principalmente o material abiótico em suspensão ( PORTO et al. ,1991). As análises de turbidez mostraram uma variação de 2 UNT para o lago II (lago da Coca-cola) e 36 UNT no rio Guamá em Belém (Tabela 4).

Tal como a cor, os valores de turbidez das águas do rio Guamá também cresceram na direção da nascente para a foz, com resultados muito baixos em Ourém (Figura 37).

A turbidez no rio Guamá se manifesta a partir da remoção e transporte de sedimentos às suas margens, da contribuição de sedimentos de seus afluentes e da influência antropogênica, passando de típico rio de águas claras em Ourém (em período de estiagem), a rio de águas brancas em Belém (SIOLI, 1967).

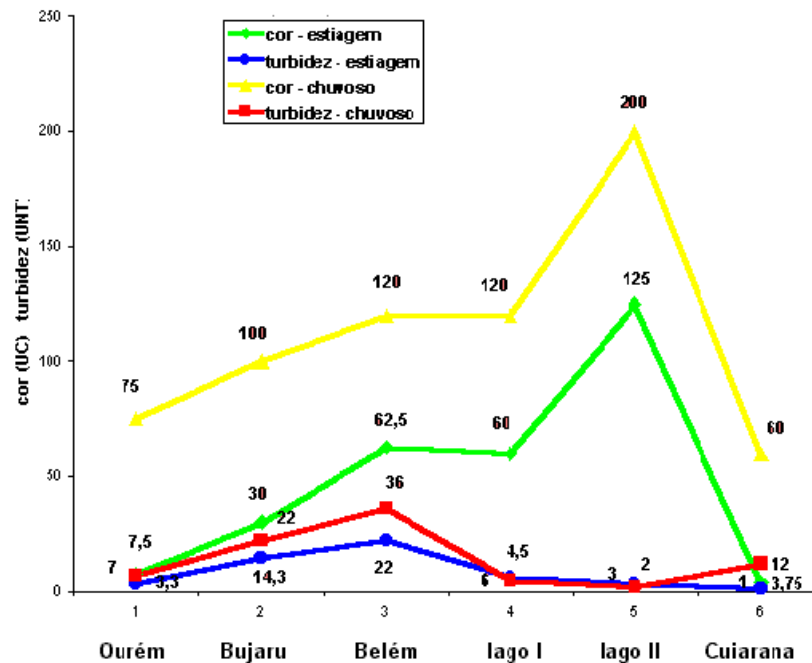


Figura 37 . Modificações de cor e turbidez no rio Guamá (Ourém, Bujaru e Belém), rio Arapepó (Cuiarana) e lagos I e II (Salinópolis), segundo a sazonalidade (1996/97).

Por sua vez, embora rico em substâncias húmicas o que os torna de coloração intensa (variação de 60 UC a 200 UC), os lagos de água doce exibem baixa turbidez, cujo maior valor encontrado foi 6 UNT (Figura 37). Para tanto deve ter contribuído o represamento, que irá permitir o desenvolvimento de plâncton e o aumento da intensidade da sedimentação de partículas em suspensão, favorecendo a redução da turbidez. Outro fator a ser considerado é a presença de vegetação submersa, flutuante e enraizada, que aumenta o tempo de detenção da água e também facilita a sedimentação das partículas em suspensão e a troca iônica entre água e sedimento (MAIER, 1987).

Tabela 4 . Médias dos parâmetros físicos e físico-químicos das águas obtidos nos períodos de estiagem e chuvoso (dezembro/96 e maio/97)

Parâmetro Local	amostragem na estiagem						amostragem no período chuvoso					
	t (°C)	cor (UC)	turbidez (UNT)	pH	Eh (mV)	condutância específica (µS/cm)	t (°C)	cor (UC)	turbidez (UNT)	pH	Eh (mV)	condutância específica (µS/cm)
rio Guamá Ourém	25	7,5	3,3	6,27	512	26,3	27	75,0	7,0	6,02	495	22,9
rio Guamá Bujaru	27	30,0	14,3	6,32	443	24,2	29	100,0	22,0	6,0	416	22,0
rio Guamá Belém	29	62,5	22,0	6,13	407	93,0	29	120,0	36,0	6,11	392	30,5
lago I Atalaia	28	60,0	6,0	5,48	287	251,0	26	120,0	4,5	5,73	350	64,4
lago II Atalaia	26	125,0	3,0	5,1	391	246,0	25	200,0	2,0	5,25	403	63,2
rio Arapepó Cuiarana	29	3,75	1,0	7,78	302	54.300	29	60,0	12,0	7,08	284	35.100



Assim como foi observado para a cor, os resultados encontrados para a turbidez também mostraram-se bem mais elevados por ocasião da segunda amostragem (maio/97), período chuvoso, evidenciando a influência sazonal nas águas em estudo, como no rio Guamá, em Belém, que mostraram um aumento de 22 UNT para 36 UNT ou no rio Arapepó (Cuiarana), que apresentaram uma elevação de 1 UNT para 12 UNT (Tabela 4). É interessante observar que as águas dos lagos apresentaram um comportamento inverso, mostrando valores de turbidez mais altos na primeira amostragem (dezembro/96), período de estiagem (Figura 37), pois como águas represadas sofrem evapotranspiração mais intensa, concentrando o material particulado. Baixos valores de turbidez no rio Arapepó devem-se a influência de águas oceânicas, que possuem eletrólitos fortes, auxiliando na destruição dos colóides. Ocorreu um pequeno aumento de turbidez no sentido foz . nascente (Tabela 5), observado por ocasião da terceira amostragem (Figura 38).

A Figura 38 mostra o comportamento do pH, turbidez e condutância específica das águas do rio Arapepó em período de estiagem (outubro/97) e associada à essa, é apresentada uma representação esquemática do ecossistema do rio Arapepó, com a localização dos pontos de coleta e a indicação dos principais fatores que influenciam nesse ambiente, tais como a presença de manguezal e a proximidade do oceano Atlântico.

Tabela 5 . Médias dos parâmetros físicos e físico-químicos das águas do rio Arapepó na terceira amostragem, período de estiagem (outubro/97)

Parâmetro / Local	pH	t (°C) (campo)	condutância específica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	turbidez (UNT)
Foz	7,5	29	56.400	4
Cuiarana	7	30	55.000	6
Corema	6,5	28	52.400	8

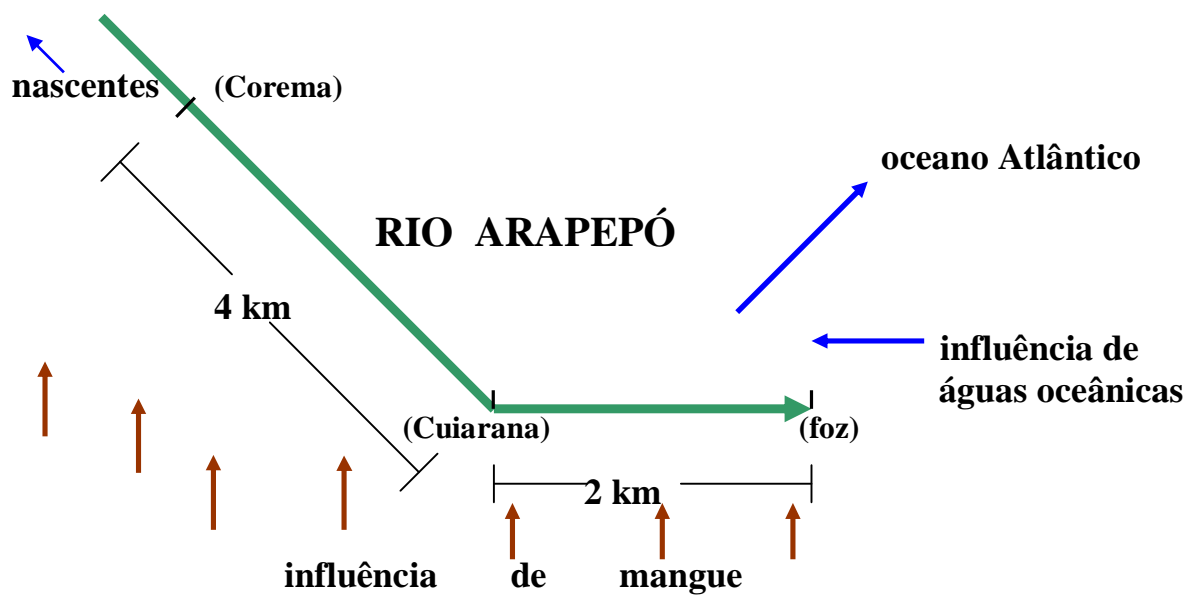
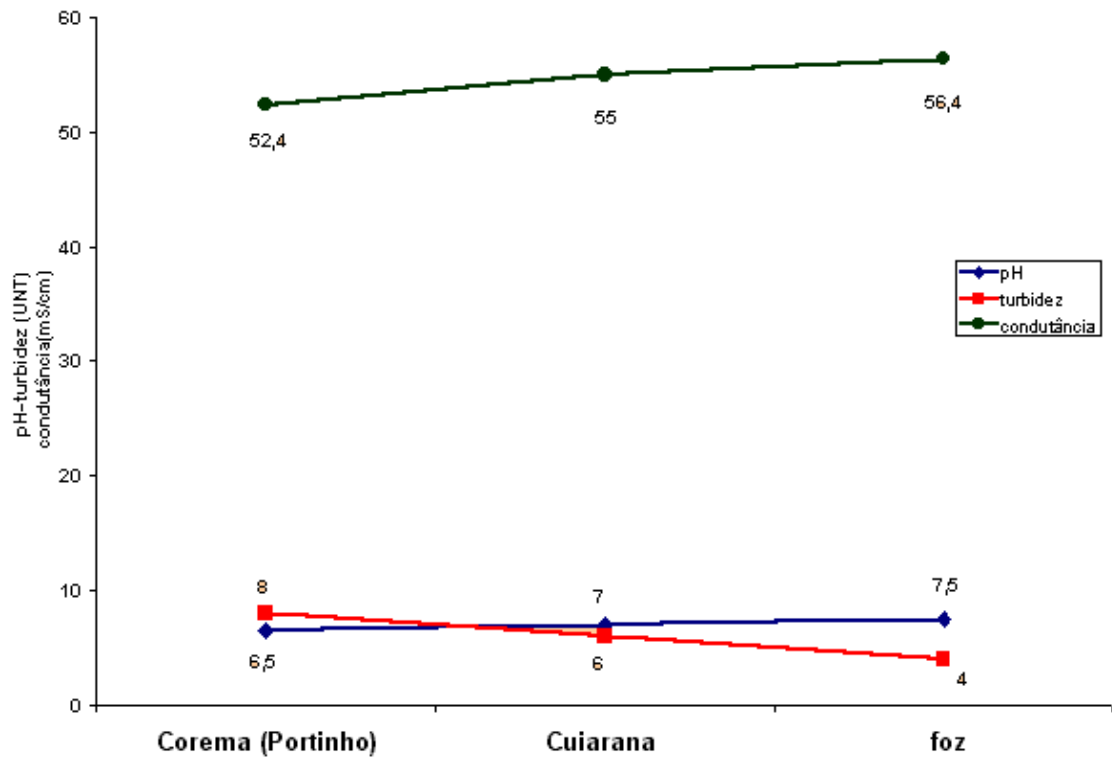


Figura 38 . Valores de pH, turbidez e condutância específica no rio Arapepó (foz, Cuiarana e Corema - Portinho, em período de estiagem (outubro/97). Representação esquemática do ecossistema do rio Arapepó.

O pH é um parâmetro importante porque afeta as reações que ocorrem na massa de água, estando diretamente relacionado com o balanço entre contribuições de íons hidrogênio que provocam aumento de acidez e de espécies com propriedades básicas, como os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , cuja presença diminui a acidez do meio aquoso. A água de rios brasileiros tem pH com tendência de neutra a ácida, sendo que na Amazônia há predominância de águas ácidas e podem ocorrer alterações ao longo do rio, o que pode ser devido em grande parte ao solo da bacia de drenagem (BRINGEL et al., 1984; SANTOS & RIBEIRO, 1988). A ocorrência de águas muito pobres em cátions, relacionadas com pH ácido, já foi constatada em ambientes tropicais, particularmente na Amazônia (SIOLI, 1967; SANTOS et al., 1981).

Os valores de pH das águas estudadas apresentam uma variação entre 5,1 no lago II (lago da Coca-cola) e 7,78 no rio Arapepó, sendo que sempre as águas com menores valores de pH foram encontradas nos lagos, enquanto que as águas do rio Arapepó mostraram os valores mais elevados, como esperado (Tabela 4).

Tais resultados mostram-se compatíveis com a predominância de ácidos orgânicos oriundos da decomposição da matéria orgânica da vegetação, tornando as águas dos lagos mais ácidas. Por outro lado, no rio Arapepó, sob forte influência de águas oceânicas, é de se esperar maiores valores de pH, sendo que houve um decréscimo nos valores de pH da foz para a nascente (Tabela 5, Figura 38).

As amostras coletadas no rio Guamá (Ourém, Bujaru e Belém), praticamente não mostraram variação de pH, situando-se entre 6 e 6,32 (Tabela 4), valores compatíveis com os obtidos por SIOLI (1960), onde para o rio Guamá, no trecho Ourém - Belém, o pH variou entre 6,0 e 6,2. De acordo com os resultados obtidos, os valores de pH e de Eh não sofrem influência sazonal.

Em relação a contribuição dos cátions citados anteriormente ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) para as alterações de pH, deve-se observar que para o rio Arapepó os dados estão compatíveis, o que aparentemente não ocorre com o rio Guamá e com os lagos estudados (Tabela 13). No entanto esta aparente discrepância vem ressaltar a forte contribuição dos ácidos orgânicos nos lagos, o que pode também ser notado pelos valores de acidez obtidos (Tabela 6).

O potencial de oxidação Eh, é mais uma maneira de se avaliar a tendência de uma substância para reagir com outra, desde que estejam envolvidos processos de oxidação ou redução. O aumento dos valores numéricos de Eh revelam deslocamentos para ambientes aerados.

Os limites habituais de Eh e pH podem ser representados através de um gráfico (Figura 39), que permite determinar as condições sob as quais os processos podem se dar na natureza e os diferentes tipos de ambientes, ou seja, redutor ou oxidante (KRAUSKOPF, 1972). Em relação às águas, é possível através do diagrama Eh - pH, verificar se estão na faixa de águas brutas, águas clarificadas e águas sépticas (RODIER, 1981).

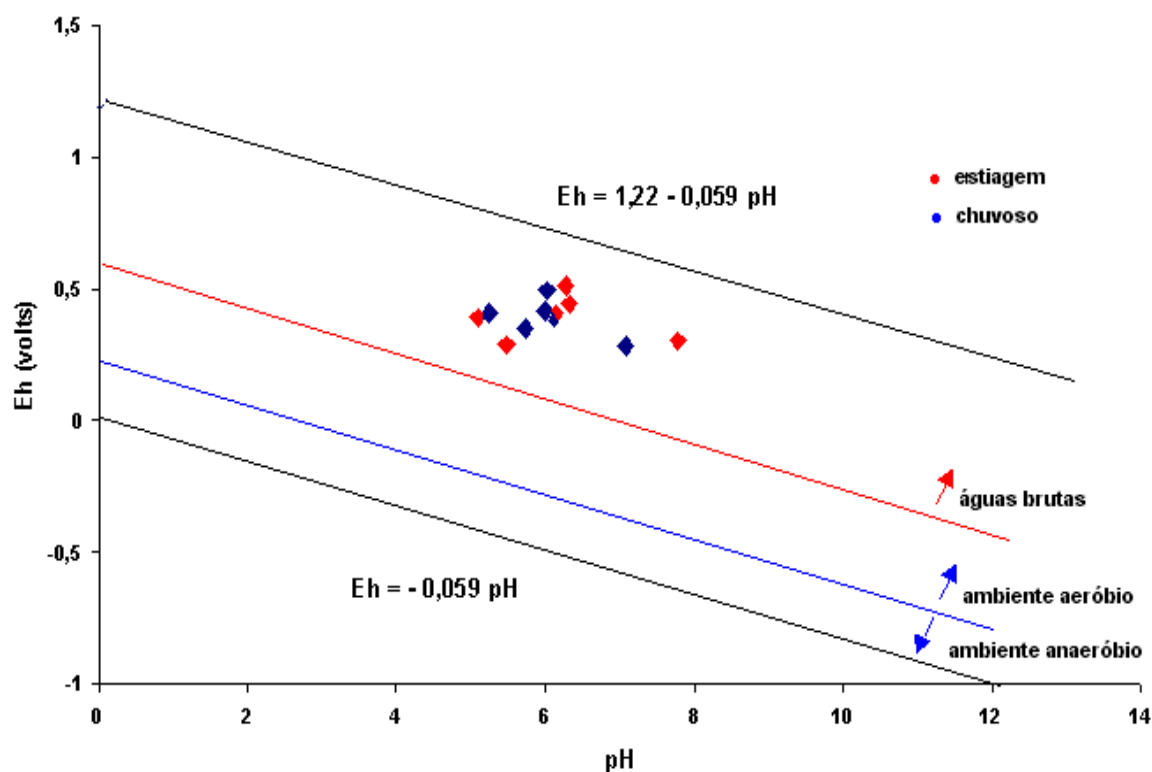


Figura 39 - Diagrama Eh - pH referente as amostras do rio Guamá (Ourém, Bujaru, Belém), rio Arapepó (Cuiarana) e lagos I e II (Salinópolis).

Os valores do Eh (Tabela 4) situaram-se numa faixa entre +287 mV ( lago I ) e +512 mV (rio Guamá em Ourém), sendo que os dois lagos foram os que mostraram os menores valores, o que pode ser explicado por serem ambientes fechados com águas

paradas e portanto menos aeradas, o que também pode ser comprovado pelos valores de oxigênio dissolvido encontrados que estão apresentados na Tabela 8.

Os maiores valores de Eh (variação entre +392 mV e +512 mV) foram obtidos nas amostras do rio Guamá (Tabela 4), que além de apresentar maior volume de água, também possui uma maior velocidade de corrente e maior turbulência, o que favorece a aeração, o que novamente pode ser comprovado através das análises dos teores de oxigênio dissolvido (Tabela 8).

A condutividade é a medida da capacidade de uma solução em conduzir a corrente elétrica e aumenta com a concentração iônica. Nas medidas em laboratório costuma-se utilizar o termo condutância elétrica ou condutância específica (condutividade de 1 cm<sup>3</sup> de solução). Através das medidas de condutância específica pode se ter idéia da mineralização da água. Estudos realizados mostram que nos rios da Amazônia, aqueles de águas brancas tem condutância específica mais elevada que os de águas negras (SIOLI, 1975).

A condutância específica medida nas águas do rio Arapepó mostrou valores extremamente elevados (Figura 40), o que sem dúvida evidencia a forte influência do oceano, rico em eletrólitos fortes (Tabela 4). Os resultados apresentam uma diminuição nos valores da condutância específica à medida em que se afasta da foz (Tabela 5); no entanto essa redução nos valores foi muito pequena, sugerindo que a influência oceânica se manifesta a grandes distâncias no rio Arapepó (Figura 40).

A condutância específica (Tabela 4) variou numa faixa muito ampla, desde 22  $\mu$ S/cm (rio Guamá - Bujaru) até 54.300  $\mu$ S/cm (rio Arapepó). Nas amostras coletadas no rio Guamá - Belém os valores encontrados para condutância específica foram mais elevados que os determinados para Ourém e Bujaru (Figura 41), embora inferiores aos obtidos nos lagos (Figura 42), diferentemente daqueles encontrados por SIOLI (1975), mas que refletem uma situação particular, devido aos lagos situarem-se próximo ao oceano, em terreno arenoso, o que favorece a ocorrência de intrusão salina, elevando a concentração de íons e conseqüentemente a condutância específica.

Da mesma forma como na Figura 38, as Figuras 41 e 42, apresentam gráficos associados a uma representação esquemática. Assim, a Figura 41 mostra a variação da condutância específica e teor de cloretos de acordo com a sazonalidade, para as

amostras do rio Guamá e um esquema do seu curso, destacando a localização dos pontos de coleta com a distância aproximada e a direção das nascentes e da foz no estuário Guajará. A Figura 42 apresenta o mesmo tipo de representação, desta vez para os lagos I e II, localizados no Atalaia. A representação esquemática destaca a localização do sistema de lagos em relação ao oceano Atlântico e a questão do sistema de alimentação e recarga.

Comparando as medidas de condutância específica com os teores dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  (Tabela13), observa-se que os maiores valores de condutância específica correspondem aos maiores teores encontrados para os cátions (TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985).

Os ecossistemas dos lagos e do rio Arapepó tem grande suscetibilidade aos efeitos da sazonalidade, no que diz respeito à condutância específica, o que é devido à proximidade do oceano Atlântico e aumento da evapotranspiração. No período chuvoso (maio/97), ocorreu um decréscimo na condutância específica, de 251  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 64,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  no lago I e de 54,3 mS/cm para 35,1 mS/cm no rio Arapepó (Tabela 4).

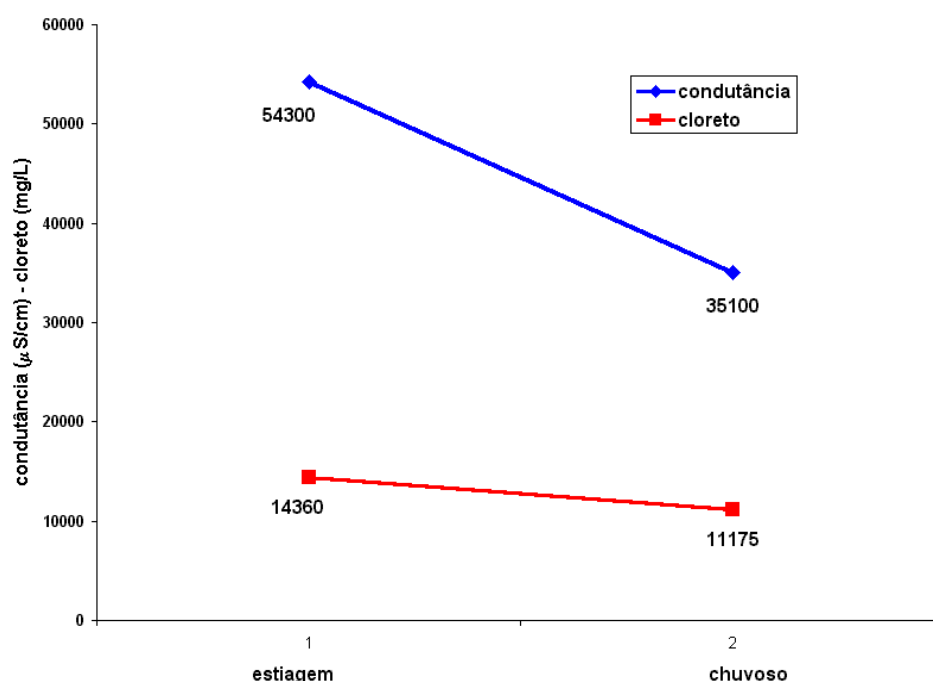


Figura 40 - Valores de condutância específica e cloretos, segundo a sazonalidade (1996/97). Rio Arapepó (Cuiarana).

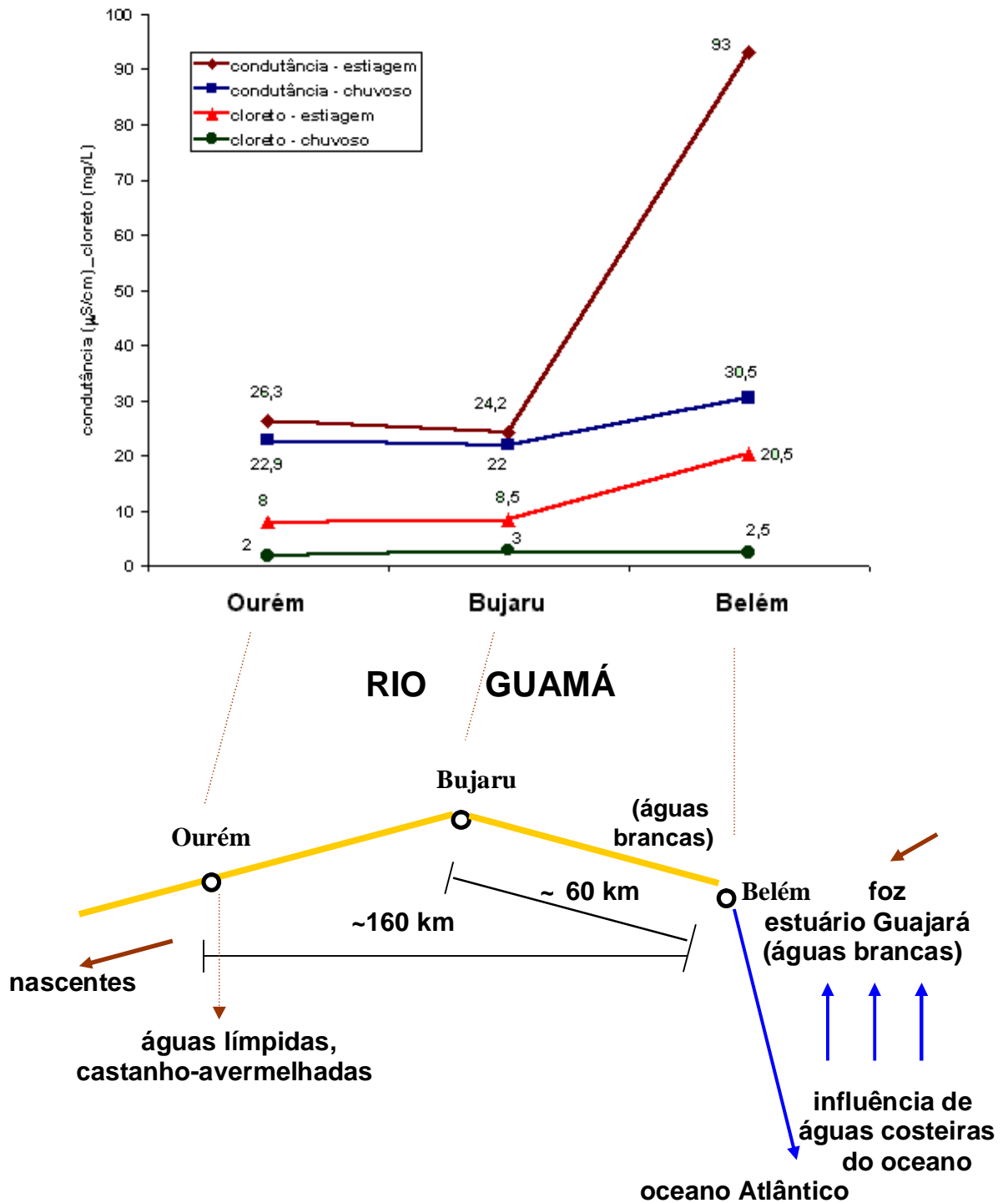


Figura 41 - Valores de condutância específica e cloreto, segundo a sazonalidade (1996/97). Rio Guamá, trecho Ourém - Bujaru - Belém (foz). Representação esquemática do ecossistema do rio Guamá.

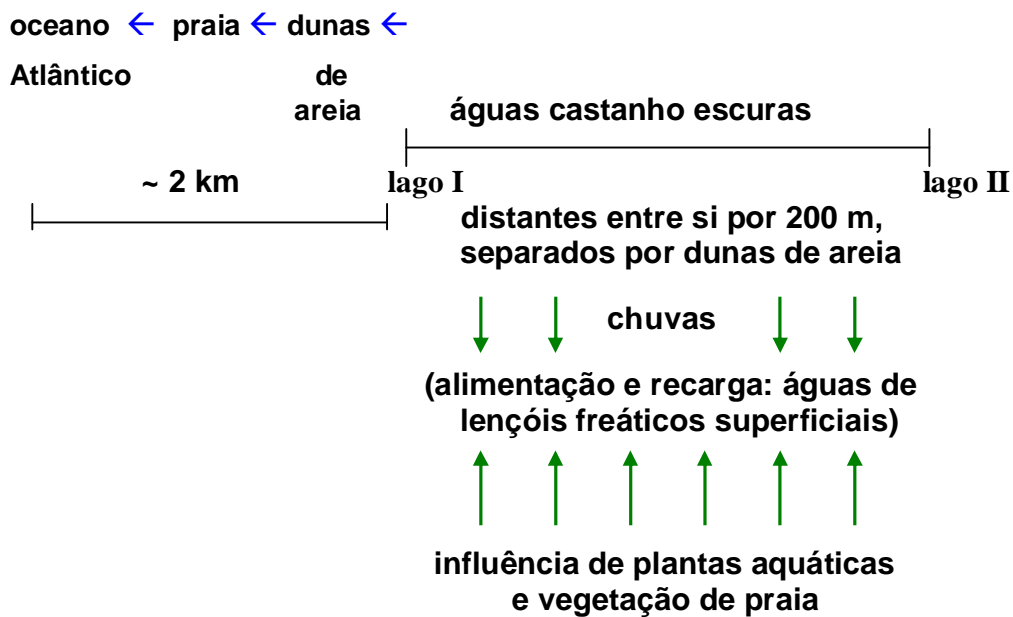
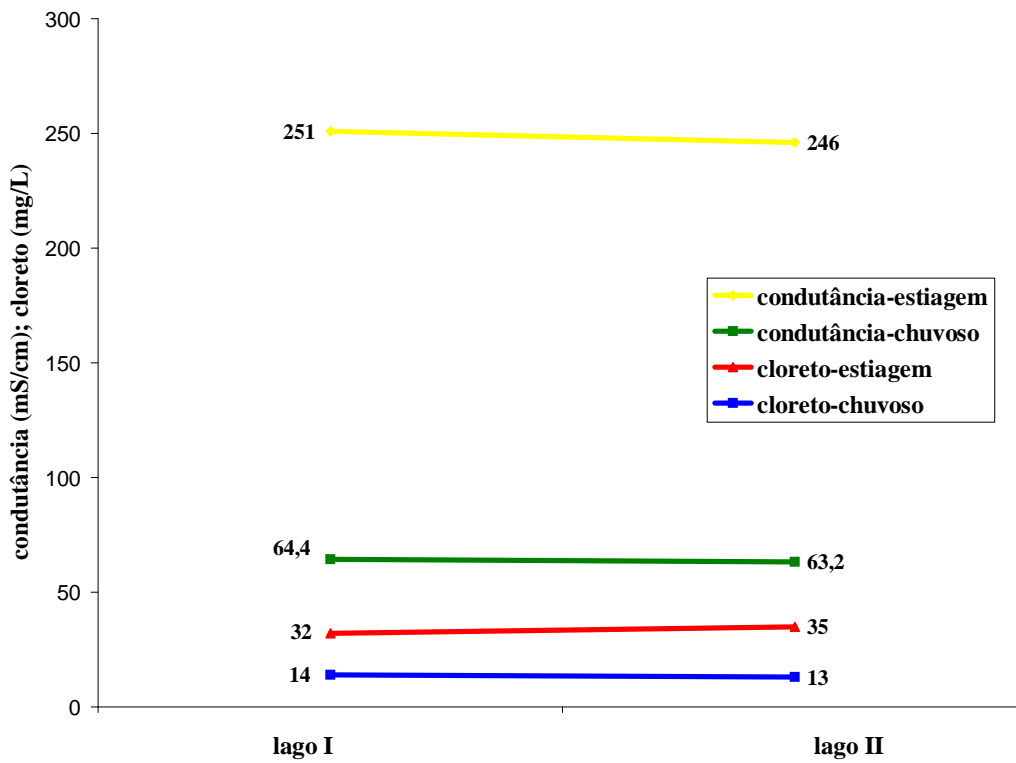


Figura 42 - Valores de condutância específica e cloreto obtidos nos lagos I e II (Atalaia), de acordo com a sazonalidade (1996/97). Representação esquemática do ecossistema dos lagos.



#### 4.1.2 É Análises químicas

Alcalinidade é a capacidade da água em neutralizar ácidos, enquanto a acidez é a capacidade em neutralizar bases. A somatória dos teores de carbonato, bicarbonato e hidróxido presentes na água correspondem à alcalinidade total.

Os maiores valores de acidez encontrados foram para as amostras das águas dos lagos, o que ressalta a provável quantidade elevada de ácidos orgânicos presentes, evidenciadas pela coloração dessas águas (Tabela 6).

Por outro lado, os menores valores de acidez foram aqueles obtidos para as amostras das águas do rio Arapepó, o que está de acordo com a forte influência oceânica sobre esse rio.

Como era esperado, a acidez também não mostrou sofrer influência da sazonalidade.

Os resultados mostraram uma variação da alcalinidade, para as amostras do rio Guamá e dos lagos, entre 5 e 14 mg/L  $\text{CaCO}_3$ . Já no rio Arapepó foram verificados valores muito mais elevados, chegando a 138 mg/L  $\text{CaCO}_3$  (Tabela 6).

Alcalinidade e pH estão intimamente relacionados e como seria de esperar, os resultados estão mostrando para os menores valores de pH, mais altos valores de alcalinidade, à exceção das amostras do rio Arapepó cujos valores de pH foram sempre os mais elevados, variando entre 6,5 e 7,78 (Tabelas 4 e 5) e os de alcalinidade também. No entanto este fato pode ser explicado pela sensível contribuição dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , proveniente das águas oceânicas que são mais alcalinas e do bicarbonato mais elevado (Tabela 13).

O mais importante sistema ácido-base das águas naturais é o dos carbonatos, que controlam o pH da maioria das águas. As espécies químicas que participam do equilíbrio dos carbonatos são  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  (TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985). O gás carbônico quando em altas concentrações, perde-se rapidamente para a atmosfera ou para a água por interações com o carbonato de cálcio, mas pela respiração da biota é continuamente produzido (DREVER, 1988).

Da mesma forma que o bicarbonato, o gás carbônico também foi obtido por cálculo, através dos valores de alcalinidade e pH, variando para as amostras dos rios,

entre 4,66 mg/L e 22,36 mg/L. As águas dos lagos mostraram resultados mais elevados para o gás carbônico que as demais, situando-se entre 49,21 mg/L e 160,1 mg/L (Tabela 6), CO<sub>2</sub> que pode ser proveniente da degradação do material húmico.

Novamente pode-se notar a influência da presença dos ácidos orgânicos nas águas dos lagos em Salinópolis, através dos valores de bicarbonato e gás carbônico livre (Tabelas 6 e 7).

O bicarbonato variou entre 6,1 mg/L e 17,08 mg/L , apresentando os maiores valores no período chuvoso, exceto para as amostras do rio Arapepó, que teve um comportamento inverso e apresentou resultados mais elevados, entre 168,4 mg/L e 138,5 mg/L (Tabela 7). Essa diminuição observada no rio Arapepó, no período chuvoso, está associada a elevação das concentrações de cloreto e sulfato, para a manutenção do equilíbrio iônico. SANTOS (1980) encontrou valores de bicarbonato, em águas da Amazônia Central, um pouco mais elevados, na faixa de 18 a 27 mg/L.

Os íons cloreto encontrados nas águas de rios e lagos normalmente provém da dissolução de rochas e das chuvas que caem na bacia de drenagem (MAIER, 1987; DREVER, 1988), exceção feita àqueles ambientes que estão sujeitos à influência do mar.

Os teores de cloreto foram sempre baixos para as águas do rio Guamá e dos lagos, sendo o maior valor 35 mg/L. No entanto deve-se ressaltar que na amostragem em período de estiagem, o rio Guamá (Belém), apresentou um teor de cloreto de 20,5 mg/L, ou seja, dez vezes maior que o teor obtido em período chuvoso, indicando a penetração das águas salobras do estuário Guajará. Em relação ao rio Arapepó, devido às águas oceânicas, mostrou valores extremamente altos, chegando a 14.360 mg/L, o que já era esperado inclusive pelos valores da condutância elétrica (Tabelas 4 e 7).

Tabela 6 . Médias determinadas nas águas, nos períodos de estiagem e chuvoso (dezembro-96 e maio-97), para os parâmetros alcalinidade, acidez e gás carbônico

Parâmetro Local	amostragem na estiagem			amostragem no período chuvoso		
	alcalinidade total (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	acidez total (mg/L )	CO <sub>2</sub> livre (mg/L)	alcalinidade total (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	acidez total (mg/L)	CO <sub>2</sub> livre (mg/L)
rio Guamá Ourém	6	7	6,55	7	8	13,59
rio Guamá Bujaru	8	4	7,78	11	5	22,36
rio Guamá Belém	5	4	7,53	6	5	9,47
lago I Atalaia	11	12	74,05	13	18	49,21
lago II Atalaia	13	10	82,36	14	14	160,1
rio Arapepó Cuiarana	138	3	4,66	113,5	2	19,19

Na amostragem de maio/97, correspondente ao período chuvoso, os teores de cloreto foram menores, se comparados aos obtidos no período de estiagem, dezembro/96, sendo que a redução observada para as amostras de água do rio Arapepó (Figura 40) e dos lagos (Figura 42) foi bem inferior àquela ocorrida nas amostras do rio Guamá (Figura 41). Essa menor redução do teor de cloretos na região de Salinópolis tem como possível explicação, a intrusão marinha, devido à proximidade de águas oceânicas e ainda pela contribuição das águas de chuvas, que apesar de ocorrerem com pouca frequência devido a se tratar de período de estiagem, normalmente contém maiores quantidades do íon cloreto, devido a evapotranspiração do oceano Atlântico. Esse comportamento demonstra que o cloreto é um parâmetro que sofre influência sazonal.

O sulfato é um íon comum nas águas naturais sendo a forma predominante do enxofre em ambientes aerados. Estudos realizados por SIOLI (1951 b, 1960), na região Bragantina (PA) mostram que o sulfato presente está num valor máximo de 2 mg/L, enquanto que em outros estudos na Amazônia, SIOLI (1951 a) encontrou valores para sulfato de até 500 mg/L.

Estudos realizados por CORDEIRO (1987) no estuário do rio Pará encontraram concentrações de sulfato variando de 1,8 mg/L a 502 mg/L, enquanto LIMA & KOBAYASHI (1988), trabalhando no sistema flúvio estuarino de Barcarena - PA encontraram teores de sulfato desde 0,61 mg/L até 303 mg/L, sendo que os valores mais elevados deveram-se a ocorrência de intrusão salina.

As amostras analisadas apresentaram baixos valores de sulfato, variando para as águas do rio Guamá entre 1,4 mg/L e 9,6 mg/L (Figura 43) e para os lagos entre 0,05 mg/l e 86 mg/L (Figura 44), o que está de acordo com os trabalhos de SIOLI (1951 a, 1951 b, 1960). Em relação às águas do rio Guamá ocorreu uma elevação nos teores de sulfato na direção Ourém-Belém, principalmente nos valores obtidos em Belém no período de estiagem (Figura 43), o que deve-se a influência das águas oceânicas sobre o estuário Guajará e conseqüentemente sobre o rio Guamá. A presença do oceano também altera as concentrações de sulfato nos lagos I e II, provocando um sensível aumento no período de estiagem (Figura 44).

Tabela 7 . Médias dos ânions maiores ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) determinados nas águas, nos períodos de estiagem e chuvoso (dezembro-96 e maio-97)

Parâmetro Local	amostragem na estiagem			amostragem no período chuvoso		
	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)
rio Guamá Ourém	7,32	8	1,4	8,54	2	1,4
rio Guamá Bujaru	9,76	8,5	1,6	13,42	3	1,0
rio Guamá Belém	6,1	20,5	9,6	7,32	2,5	4,8
lago I Atalaia	13,42	32	57	15,86	14	0,05
lago II Atalaia	15,86	35	86	17,08	13	0,05
rio Arapepó Cuiarana	168,4	14.360	1.920	138,5	11.175	1.100

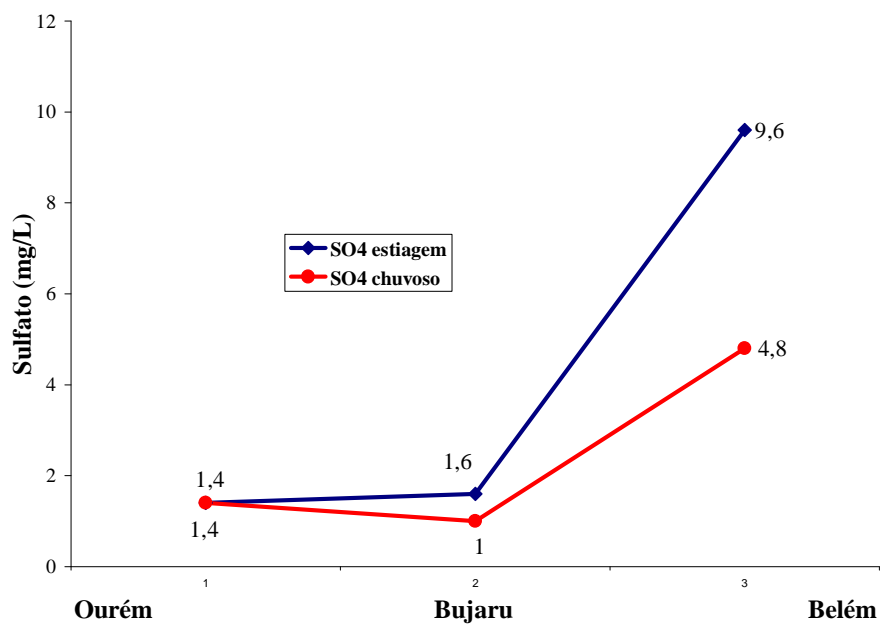


Figura 43 . Teores de sulfato obtidos no rio Guamá, de acordo com a sazonalidade (1996/97).

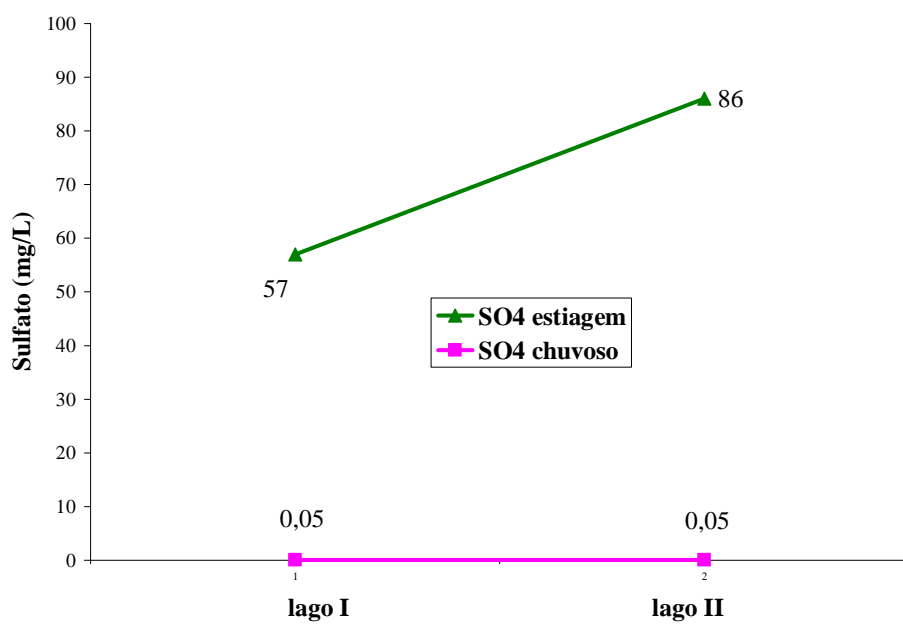


Figura 44 - Teores de sulfato obtidos nos lagos I e II (Atalaia), de acordo com a sazonalidade (1996/97).

Entretanto, as águas do rio Arapepó apresentaram resultados bem mais elevados, variando numa faixa entre 1.000 mg/L e 2.000 mg/L, naturalmente devido forte influência do oceano Atlântico.

O oxigênio dissolvido é um parâmetro de fundamental importância ambiental pois determina as transformações biológicas que serão desenvolvidas pelos organismos aquáticos; sendo um índice de qualidade das águas de alto significado.

A medida de oxigênio dissolvido permite avaliar a disponibilidade de oxigênio para oxidar a matéria orgânica presente nas águas.

Como a solubilidade do oxigênio é inversamente proporcional à temperatura, sua concentração tende a diminuir durante o dia. Através dos processos fotossintéticos, a vegetação submersa também exerce influência sobre a variação diurna dos teores de oxigênio.

Já os relativamente baixos teores de oxigênio dissolvido encontrados para o rio Arapepó, que variaram entre 4,0 mg/L e 5,4 mg/L (Figura 45), provavelmente são em decorrência de vários fatores como: alguma influência da constituição geológica e geomorfológica da bacia (PORTO et al., 1991); da presença de manguezais nas suas margens; de pequenas descargas de efluentes domésticos; da presença de matéria orgânica acumulada no fundo do rio (Tabela 8).

Os valores mais altos foram encontrados nas águas do rio Guamá, situando-se entre 5,2 mg/L e 6,9 mg/L (Figura 46), o que está coerente com os valores de Eh encontrados (Tabela 4). Nota-se que ocorre uma diminuição dos teores de oxigênio dissolvido do rio Guamá no sentido do alto curso para a foz, ou seja, de Ourém para Belém, indicando maior consumo para estabilização de matéria orgânica proveniente da maior urbanização (Tabela 8).

CORDEIRO (1987) encontrou para o rio Guamá, na região de Belém, valores de oxigênio dissolvido que situaram-se entre 6,15 mg/L e 6,4 mg/L, coerentes com os resultados encontrados neste trabalho.

O efeito sazonal não apareceu nas concentrações de oxigênio dissolvido obtidas nas águas do rio Guamá. Nos lagos e no rio Arapepó (Figura 45), ocorreu pequena elevação por ocasião da segunda amostragem, em período chuvoso.

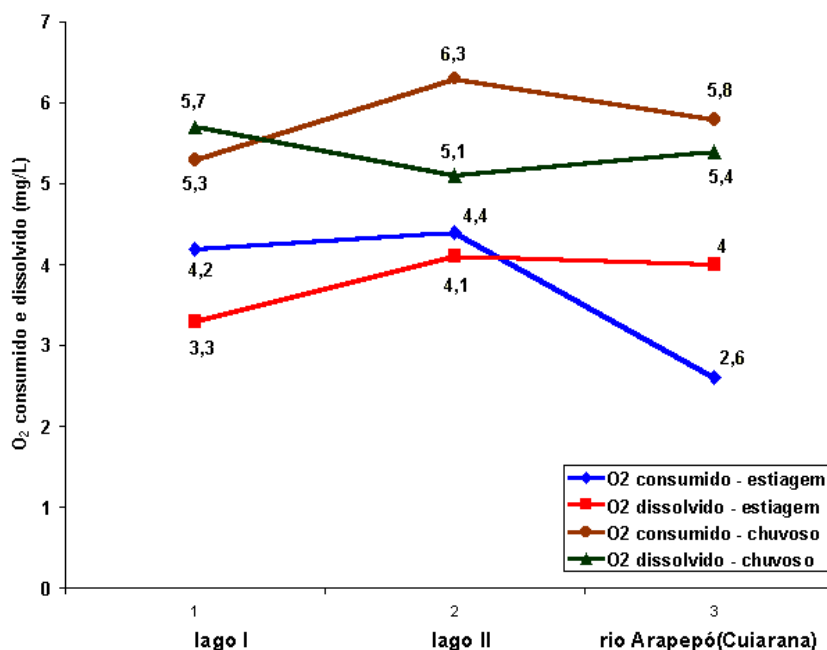


Figura 45 - Valores de oxigênio consumido e dissolvido, segundo a sazonalidade (1996/97). Lagos I e II (Atalaia) e rio Arapepó (Cuiarana)

Quanto aos teores obtidos para o oxigênio consumido (Figuras 45 e 46), nota-se que os valores encontrados na segunda amostragem (maio/97), foram na sua totalidade, mais elevados que no período de estiagem (dezembro/96). No período chuvoso há lixiviação dos terrenos, arrastando a matéria orgânica para a massa de água. Observa-se que os resultados mais altos corresponderam às águas dos lagos, alcançando 6,3 mg/L, o que comprova os demais resultados encontrados relacionados à presença de matéria orgânica (Tabelas 4, 6 e 7). Esses resultados evidenciam a influência da sazonalidade neste parâmetro.

Maiores teores de oxigênio consumido estão relacionados com elevação de matéria orgânica e podem ser responsáveis pela diminuição do pH e pelo aumento da cor. Essas observações podem ser verificadas através das Tabelas 4 e 8.

Muitas vezes, apesar das águas de superfície conterem matéria orgânica dissolvida e em suspensão em quantidades elevadas, os resultados analíticos obtidos através da determinação de oxigênio consumido podem ser subestimados, pois uma parte significativa de matéria orgânica pode ser precipitada pelos sais dissolvidos (TCHOUBANOGLIOUS & SCHROEDER, 1985; MAIER, 1987).



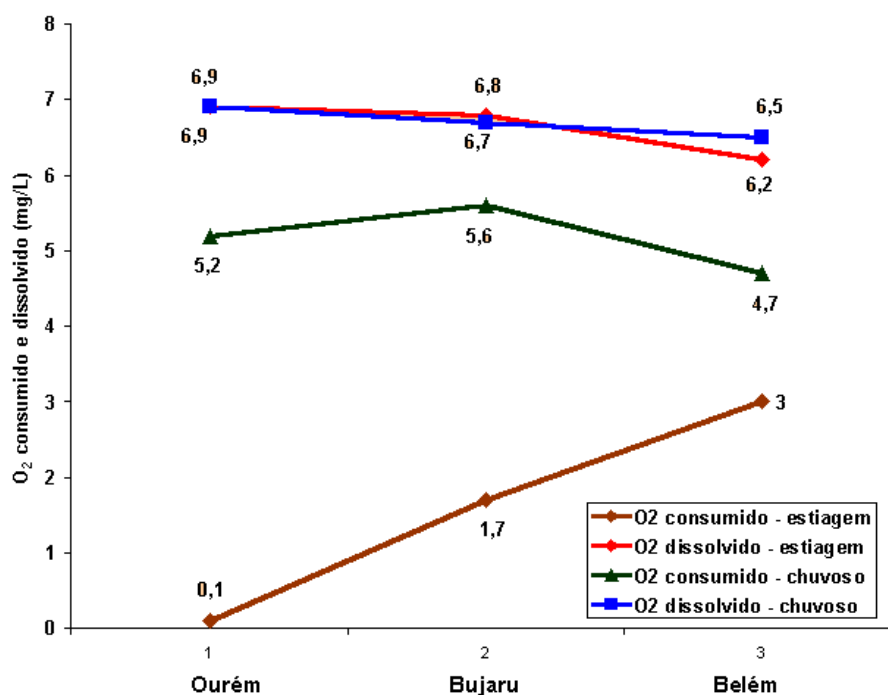


Figura 46 - Valores de oxigênio consumido e dissolvido, segundo a sazonalidade (1996/97). Rio Guamá, trecho Ourém-Bujaru-Belém (foz)

Os resultados de oxigênio consumido em período chuvoso (maio/97) apresentados na Tabela 8, foram obtidos com e sem filtração da água, através de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . Pode-se observar que as concentrações encontradas para as amostras filtradas foram sempre menores que os das não filtradas, significando que há presença de material dissolvido e particulado nas águas, sendo que esse fica retido na membrana; assim percebe-se que há maior quantidade de matéria orgânica dissolvida que particulada nas amostras e, segundo LARSON & WEBER (1994), é onde se encontra maior teor de substâncias húmicas.

Tabela 8 - Médias dos valores de oxigênio dissolvido e consumido determinados nas águas, nos períodos de estiagem e chuvoso (dezembro/96 e maio/97)

Parâmetro Local	amostragem na estiagem		amostragem no período chuvoso		
	O <sub>2</sub> consumido (mg/L)	O <sub>2</sub> dissolvido (mg/L)	O <sub>2</sub> consumido (mg/L)	O <sub>2</sub> consumido (filtrado em membrana de 0,45 µm) (mg/L)	O <sub>2</sub> dissolvido (mg/L)
rio Guamá Ourém	0,1	6,9	5,2	4,1	6,9
rio Guamá Bujaru	1,7	6,8	5,6	3,5	6,7
rio Guamá Belém	3	6,2	4,7	3,5	6,5
lago I Atalaia	4,2	3,3	5,3	5	5,7
lago II Atalaia	4,4	4,1	6,3	4,1	5,1
rio Arapepó Cuilarana	2,6	4	5,8	4	5,4

Deve-se ressaltar que o valor de oxigênio consumido obtido no período de estiagem (dezembro/96), para a amostra do rio Guamá em Ourém (Figura 46), apresentou um valor extremamente pequeno (0,1 mg/L), o que está coerente com a cor observada (7,5 UC), conforme Tabela 4.

No rio Arapepó, no mês de outubro/97, ocorreu uma elevação do conteúdo em matéria orgânica no sentido foz-nascente (Figura 47), o que confirma a diminuição de pH observada no mesmo sentido (Tabelas 4 e 9), pois o pH mais elevado na foz é devido à influência de águas oceânicas.

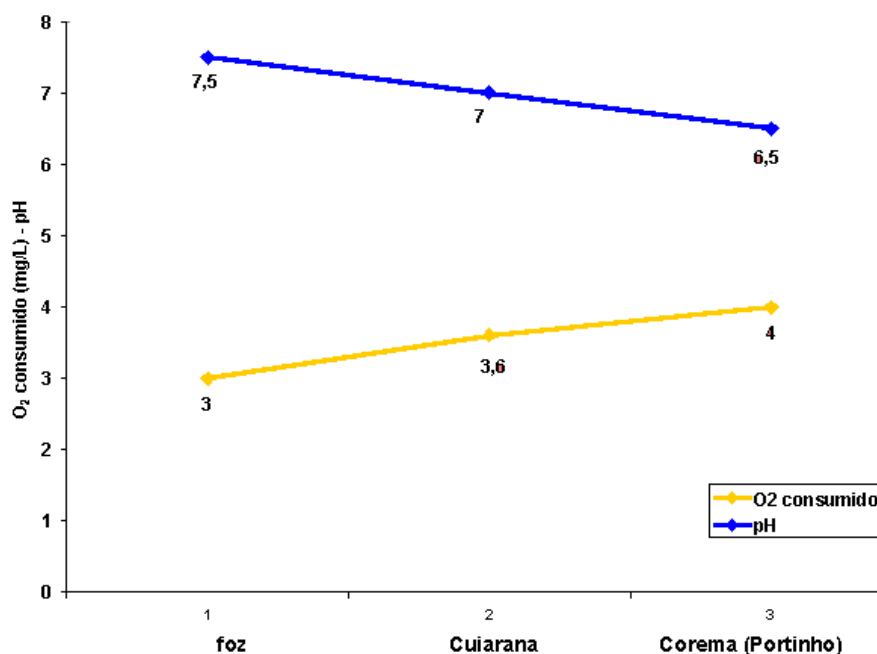


Figura 47 - Variação do pH e do oxigênio consumido no rio Arapepó, no trecho foz, Cuiarana e Corema (Portinho), obtidos em período de estiagem (outubro/97)

Tabela 9 . Médias dos teores de oxigênio consumido nas águas do rio Arapepó na terceira amostragem, período de estiagem (outubro/97)

Parâmetro	O <sub>2</sub> consumido (mg/L)
Local	
Foz	3
Cuiarana	3,6
Corema	4

Através dos resultados obtidos para o oxigênio consumido (Tabela 8), pode-se calcular a quantidade de matéria orgânica presente, oxidável pelo  $\text{KMnO}_4$ , expressa em mg de carbono por litro. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 10.

SIOLI (1951 a, 1951 b) encontrou em águas da Amazônia, teores entre 11,3 mg/L e 35,1 mg/L de matéria orgânica oxidável pelo  $\text{KMnO}_4$ , enquanto que SANTOS (1980) encontrou valores que variaram entre 8 mg/L e 58 mg/L, resultados compatíveis com os encontrados neste trabalho, exceto para as amostras do rio Guamá (Ourém) que apresentaram teores muito baixos (Tabela 10).

A matéria orgânica presente nas águas pode estar em solução ou em suspensão, ou seja, como matéria dissolvida ou particulada. Assim, os resultados obtidos para as amostras de água submetidas à filtração em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , fornecem valores de matéria orgânica dissolvida, enquanto que os demais correspondem a matéria orgânica total, ou seja, dissolvida e particulada (Tabelas 8 e 10). Os valores encontrados correspondem a situação descrita, pois se apresentaram sempre menores para as amostras que foram submetidas à filtração.

Tabela 10 - Médias dos teores de matéria orgânica oxidável pelo  $\text{KMnO}_4$ , determinadas nas águas, nos períodos de estiagem (dezembro - 96) e chuvoso (maio - 97), obtidas através dos valores de oxigênio consumido.

Parâmetro Local	Matéria orgânica oxidável pelo $\text{KMnO}_4$		
	amostragem na estiagem		amostragem no período chuvoso
	C orgânico total (mg/L)	C orgânico dissolvido (mg/L)	C orgânico total (mg/L)
rio Guamá Ourém	0,4	16,19	20,54
rio Guamá Bujaru	6,72	13,83	22,12
rio Guamá Belém	11,85	13,83	18,57
lago I Atalaia	16,59	19,75	20,93
lago II Atalaia	17,38	16,19	24,88
rio Arapepó Cuiarana	10,27	15,8	22,91

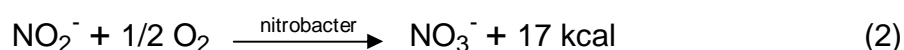
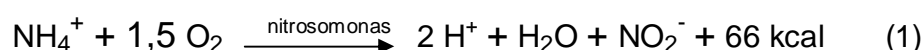
Os resultados mostram que o rio Guamá, em Ourém, reflete a área geológica por ele drenada (Pré-Cambriano . Gurupi), enquanto que em Bujaru, o rio Guamá é o produto de uma mistura com as águas do rio Capim, que drena uma vasta área ao sul de Belém, representada principalmente por cobertura sedimentar. Assim, os resultados mais elevados em relação a matéria orgânica, obtidos em Bujaru, devem-se principalmente a influência do rio Capim.

O nitrogênio é considerado como um nutriente de origem antropogênica (TCHOUBANOGLIOUS & SCHROEDER, 1985) e é um parâmetro indicador de poluição por matéria orgânica, existindo em diversos estágios de oxidação, tais como nitrogênio gasoso, nitrogênio orgânico, amônia, nitrito, nitrato e uréia.

No ciclo do nitrogênio, nas águas naturais, através de mecanismos de oxidação biológica da matéria orgânica, sob condições aeróbias ocorre uma conversão gradual das formas de nitrogênio, assim a amônia é oxidada à nitrito, com o auxílio das bactérias *nitrosomonas* e esse à nitrato, na presença de bactérias *nitrobacter*. Desse modo, águas que apresentem concentrações mais elevadas de nitrogênio amoniacal são ditas como recentemente poluídas e águas com teores mais altos de nitrato são consideradas como tendo sido poluídas há longo tempo (BRANCO, 1993).

Os nitritos são instáveis em águas contendo oxigênio e principalmente devido a presença de *nitrobacter*, seu aparecimento é transitório, se verificando no momento em que se dá a degradação da matéria orgânica e nem sempre revela a presença de esgotos, pois a formação de húmus ou a decomposição de restos vegetais leva à formação de nitrito (BRANCO, 1993).

As reações de oxidação no ciclo do nitrogênio estão representadas a seguir e para que essas reações ocorram, é necessário que haja presença de oxigênio, de matéria orgânica e das nitrobactérias.



Foram analisados o nitrogênio presente nas formas de amônia, nitrito e nitrato. Os teores encontrados foram muito baixos, indicando apenas alguma contribuição natural, decorrente de matéria orgânica decomposta da vegetação, apresentando como valores máximos 160 µg/L e 130 µg/L para a amônia; 1.480 µg/L e 1.450 µg/L para o nitrito; 510 µg/L e 770 µg/L para o nitrato, no ambiente dos lagos e do rio Arapepó respectivamente, sempre no período chuvoso. Observa-se que ocorreu aumento nos resultados encontrados da primeira (dezembro/96) para a segunda amostragem (maio/97), aumento esse que foi discreto para as amostras de água do rio Guamá e mais sensível para as amostras de água dos lagos e do rio Arapepó, mostrando que ocorreu influência sazonal (Tabela 11).

No entanto, os baixos valores encontrados para o nitrogênio estão de acordo com resultados obtidos anteriormente para águas amazônicas (SIOLI, 1951 b; LOPES et al., 1983), que encontraram para o nitrogênio amoniacal teores entre 0,06 mg/L e 0,19 mg/L; para o nitrito valores de 0,006 mg/L a 4,0 mg/L e para o nitrato, resultados que variaram de zero a 1,9 mg/L.

Deve-se ressaltar que os teores de nitrato foram mais elevados que os de amônia, sugerindo a ocorrência dos processos de oxidação, já que o nitrato é a forma mais estável no ciclo do nitrogênio.

Comparou-se graficamente apenas o comportamento dos teores de nitrito, nitrogênio amoniacal e nitrato, com os valores obtidos para carbono orgânico, apenas das amostras dos lagos I e II (Figuras 48, 49 e 50), devido terem mostrado uma variação sazonal significativa. Nota-se através dos gráficos e da análise da Tabela 11, que os sistemas estudados (lagos e rio Arapepó) apresentam um comportamento semelhante entre si.

Observando-se os resultados obtidos para cor (Tabela 4) e ainda os valores obtidos para carbono orgânico (Tabela 10), pode-se dizer que a elevação dos teores dos compostos nitrogenados na amostragem no período chuvoso deve-se à influência da matéria orgânica (HUTZINGER, 1980, MAIER, 1987), que refletiu-se de forma mais intensa no aumento dos teores de nitrito (Figura 49), sugerindo que estava ocorrendo no momento, degradação da matéria orgânica nos ambientes dos lagos e do rio Arapepó, visto que o nitrito é um composto intermediário, instável (BRANCO, 1993).

Tabela 11 . Médias dos valores das formas nitrogenadas nas águas,  
nos períodos de estiagem e chuvoso (dezembro/96 e maio/97)

Parâmetro Local	amostragem na estiagem			amostragem no período chuvoso		
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg/L)
rio Guamá Ourém	67	7,5	90	72	12	220
rio Guamá Bujaru	67	9,8	60	58	11	170
rio Guamá Belém	25	10	150	110	17	200
lago I Atalaia	95	6,4	90	150	1.480	360
lago II Atalaia	81	6,4	110	160	1.480	510
rio Arapepó Cuiarana	39	6	60	430	1.450	770

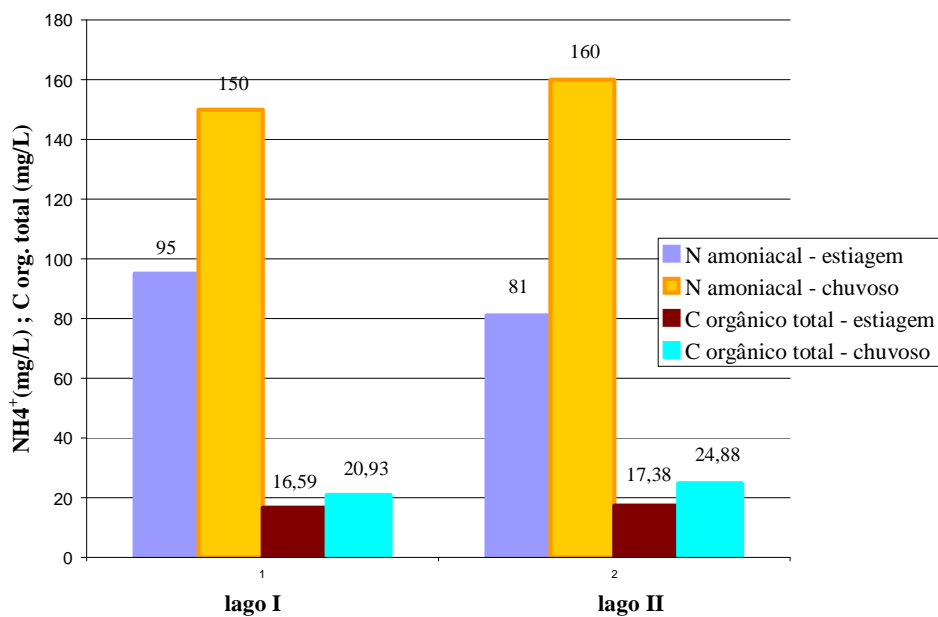


Figura 48 . Comparação entre variações de carbono orgânico e teores de N amoniacal, nos lagos I e II (Atalaia), de acordo com o período sazonal (1996/97).

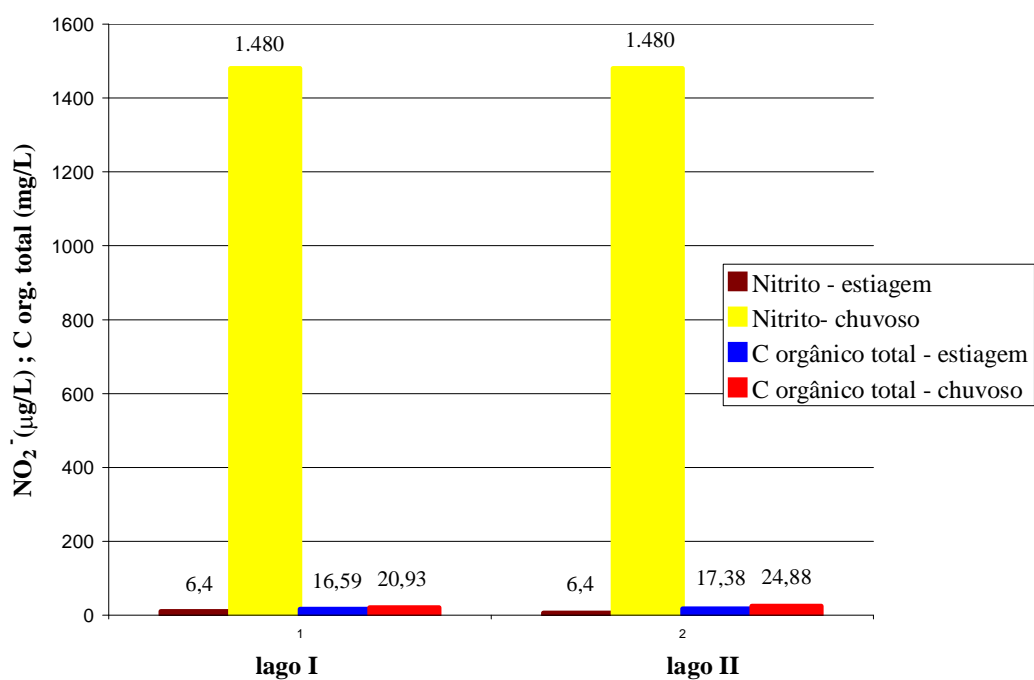


Figura 49 - Comparação entre variações de carbono orgânico e teores de nitrito, nos lagos I e II (Atalaia), de acordo com o período sazonal (1996/97).



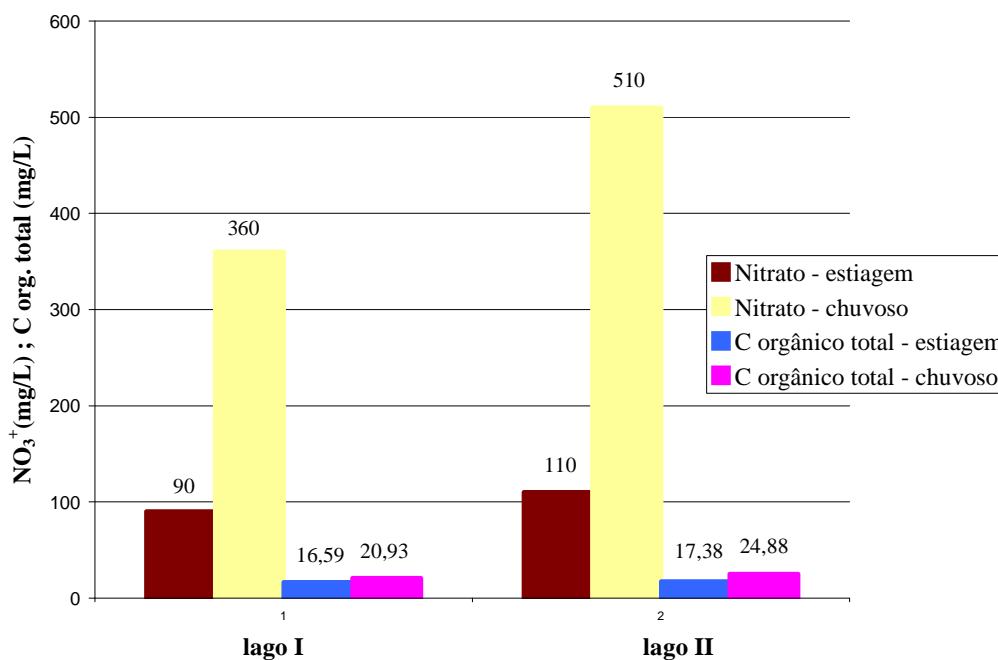


Figura 50 - Comparação entre variações de carbono orgânico e teores de nitrato, nos lagos I e II (Atalaia), de acordo com o período sazonal (1996/97).

As concentrações de nitrogênio encontradas não sugerem influência antrópica, inclusive no rio Guamá (Belém), o que pode ser devido à diluição sofrida pelos efluentes lançados, o que sabe-se ser uma realidade.

Os valores de ferro total variaram entre 0,33 mg/L e 3,2 mg/L (Tabela 12), nos rios Arapepó e Guamá (Belém), respectivamente. Pode-se dizer também, que no rio Guamá há uma elevação gradual dos teores de ferro encontrados no sentido nascente-foz, que se fazem notar principalmente no período de estiagem (Figura 51).

Pela observação da Tabela 12 nota-se que a espécie iônica que apresentou os maiores valores foi o ferro divalente, exceto para as amostras do rio Arapepó, nas quais predominou o ferro trivalente. A análise do diagrama Eh-pH (Figura 39), mostra que as amostras estão situadas em ambiente aeróbio, assim seria de se esperar que houvesse predominância do  $\text{Fe}^{3+}$ , já que esta espécie iônica está mais associada aos ambientes mais aerados, enquanto o  $\text{Fe}^{2+}$  aparece mais associado aos ambientes menos aerados. Por outro lado, esta predominância do ferro divalente está coerente com os valores de pH encontrados (Tabela 4), pois águas mais ácidas, com maior quantidade de matéria

orgânica, favorecem a permanência do ferro na sua forma divalente (Figura 52), o que foi o fator preponderante nos ecossistemas considerados.

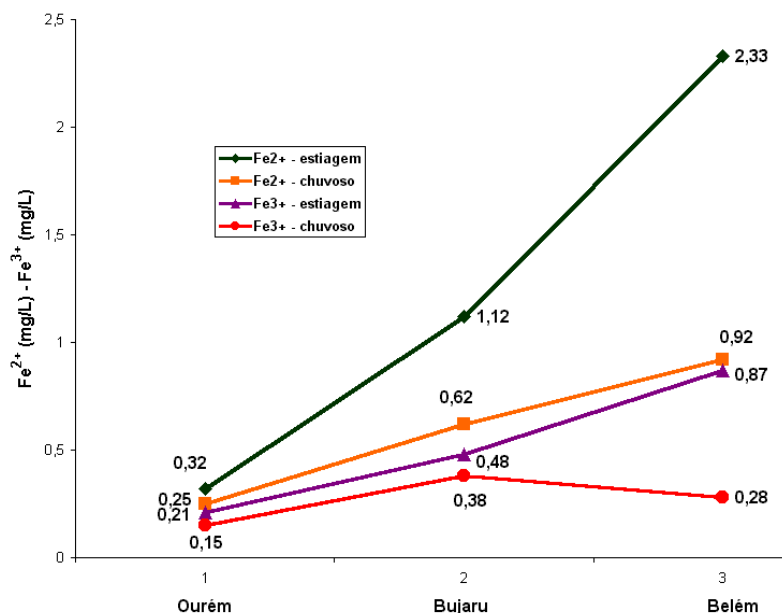


Figura 51 - Teores de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> no rio Guamá, de acordo com o período sazonal (1996/97).

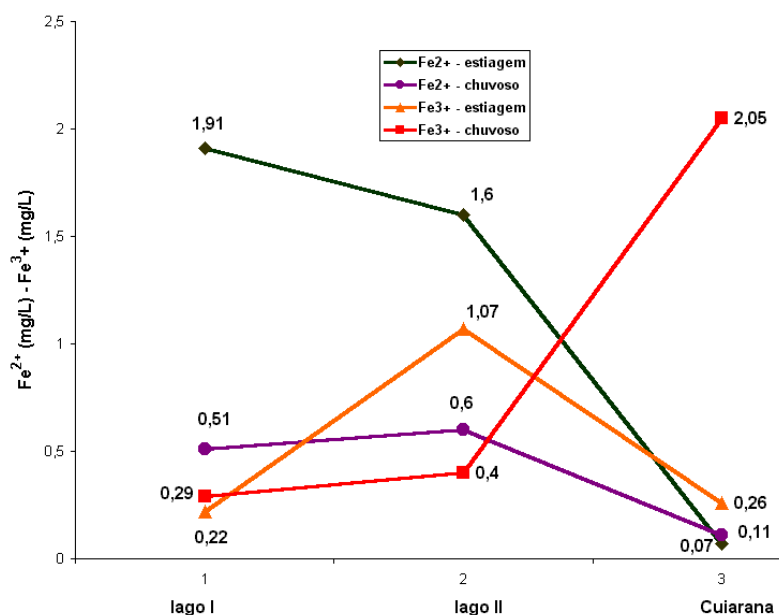


Figura 52 - Teores de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> nos lagos I e II e no rio Arapepó (Cuiarana), de acordo com o período sazonal (1996/97).

Tabela 12 . Médias dos teores de ferro nas águas, nos períodos de estiagem e chuvoso (dezembro/96 e maio/97)

Parâmetro Local	amostragem na estiagem			amostragem no período chuvoso		
	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Fe <sup>3+</sup> (mg/L)	Fe <sub>total</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Fe <sup>3+</sup> (mg/L)	Fe <sub>total</sub> (mg/L)
rio Guamá Ourém	0,32	0,21	0,53	0,25	0,15	0,4
rio Guamá Bujaru	1,12	0,48	1,6	0,62	0,38	1,0
rio Guamá Belém	2,33	0,87	3,2	0,92	0,28	1,2
lago I Atalaia	1,91	0,22	2,13	0,51	0,29	0,8
lago II Atalaia	1,6	1,07	2,67	0,6	0,4	1,0
rio Arapepó Cuiarana	0,07	0,26	0,33	0,11	2,05	2,16

Observa-se também que os resultados obtidos para o ferro total foram maiores na primeira amostragem, período de estiagem, à exceção das amostras de água do rio Arapepó. Assim, verifica-se que os teores de ferro encontrados sofrem influência sazonal, notadamente aqueles correspondentes às águas dos lagos e do rio Arapepó. Em relação ao rio Guamá a sazonalidade se reflete em pequena intensidade em Ourém, mas em Belém observa-se uma alteração significativa, de 3,2 mg/L no período de estiagem a 1,2 mg/L no período chuvoso, teores referentes ao ferro total (Tabela 12).

Segundo SIOLI (1957, 1967, 1968), águas pobres em íons tem baixo teor de alcalino-terrosos e são relativamente ricas em alcalinos. A maioria das águas doces contém cálcio como cátion dominante; a sua pobreza nas águas só é conhecida na região Amazônica. O cálcio tem papel importante na mineralização de substâncias orgânicas, sua escassez impede parcialmente a ação bacteriana e conseqüentemente a matéria orgânica não é degradada com a rapidez esperada (SIOLI, 1967; MAIER, 1987; ESTÊVES, 1988).

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados obtidos para as análises de cálcio, magnésio, sódio e potássio.

Os teores de cálcio situaram-se entre 0,45 mg/L (rio Guamá-Ourém) e 1,4 mg/L (lago I), enquanto que para o magnésio variaram entre 0,39 mg/L (rio Guamá-Bujaru) e 3,94 mg/L (lago II). Em relação as amostras de água do rio Guamá, os teores mais altos foram os obtidos em Belém, mas as águas dos lagos mostraram valores maiores que os do rio Guamá (Tabela 13).

As concentrações de sódio variaram entre 2,02 mg/L (rio Guamá-Bujaru) e 36,7 mg/L (lago I), enquanto as de potássio situaram-se entre 1,6 mg/L (lago II) e 4,58 mg/L (rio Guamá-Belém). Em relação ao sódio, os maiores valores foram encontrados nos lagos, embora a amostra correspondente ao rio Guamá-Belém no período de estiagem tenha apresentado um valor elevado (Tabela 13).

Observa-se que ocorre um aumento na concentração dos cátions no rio Guamá, no sentido nascente-foz, principalmente no período de estiagem e de modo mais intenso, nos teores de sódio que chegaram a 12,2 mg/L, demonstrando a influência das águas salobras do estuário Guajará.

Os teores mais elevados de cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) encontrados nos lagos I e II, notadamente em período de estiagem, quando o sódio alcançou valores de 36,7 mg/L e 33,2 mg/L, respectivamente, são uma clara demonstração da influência da proximidade do oceano.

Em relação ao rio Arapepó, suas águas apresentaram concentrações de cálcio, magnésio, sódio e potássio muito mais altas que nos demais pontos de amostragem (Tabela 13), devido a ser um ambiente com influência de águas oceânicas.

Observa-se também que no rio Guamá, os teores de cálcio foram sempre maiores que os de magnésio, o que é característico de ambiente fluvial, enquanto que para as águas dos lagos e do rio Arapepó ocorreu o contrário, ou seja, concentrações de magnésio maiores que os de cálcio, o que é mais uma indicação da influência de águas oceânicas.

Já em relação aos teores encontrados para sódio e potássio, todos os ecossistemas estudados mostraram concentrações de sódio maiores que as de potássio, que é o normalmente encontrado em ambientes de água doce (Tabela 14).

Nota-se uma nítida influência da sazonalidade no conteúdo catiônico das águas estudadas, com uma diminuição nas concentrações obtidas para os cátions na amostragem correspondente ao período chuvoso (maio-97).

O comportamento dos cátions de acordo com a sazonalidade, para os ecossistemas do lago I e rio Arapepó, está apresentado nas Figuras 53 e 54 respectivamente, por serem os ambientes onde ocorreram as maiores variações.

Analisando-se a Figura 53, observa-se a diferença nos teores dos cátions encontrados no lago I em período de estiagem e em período chuvoso, sendo que sempre os valores mais elevados foram obtidos na estiagem, principalmente os teores de sódio que passaram de 36,7 mg/L para 12,5 mg/L. Esses valores mais elevados encontrados nos lagos no período de estiagem (Tabela 13) são decorrentes tanto da evapotranspiração como da percolação de águas oceânicas nos lençóis freáticos que fazem a recarga dos lagos.

A Figura 54 mostra que no rio Arapepó ocorre um aumento na concentração dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  no período de estiagem, menos intenso do que aquele observado nos lagos, o que deve-se a forte influência do oceano Atlântico.

Tabela 13 . Médias dos teores dos cátions (maiores) nas águas nos períodos de estiagem e chuvoso (dezembro/96 e maio/97)

Parâmetro Local	amostragem na estiagem				amostragem no período chuvoso			
	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)
rio Guamã Ourém	0,56	0,48	2,45	2,4	0,45	0,45	2,24	2,0
rio Guamã Bujaru	0,69	0,48	2,73	2,6	0,59	0,39	2,02	2,32
rio Guamã Belém	1,32	0,56	12,2	4,58	0,55	0,5	2,15	3,04
lago I Atalaia	1,4	3,87	36,7	3,15	1,3	2,1	12,5	2,32
lago II Atalaia	1,31	3,94	33,2	3,13	0,91	1,29	13,5	1,6
rio Arapepó Cuiarana	781,3	1.670	8.042	1.250	227,3	476	6.500	1.000

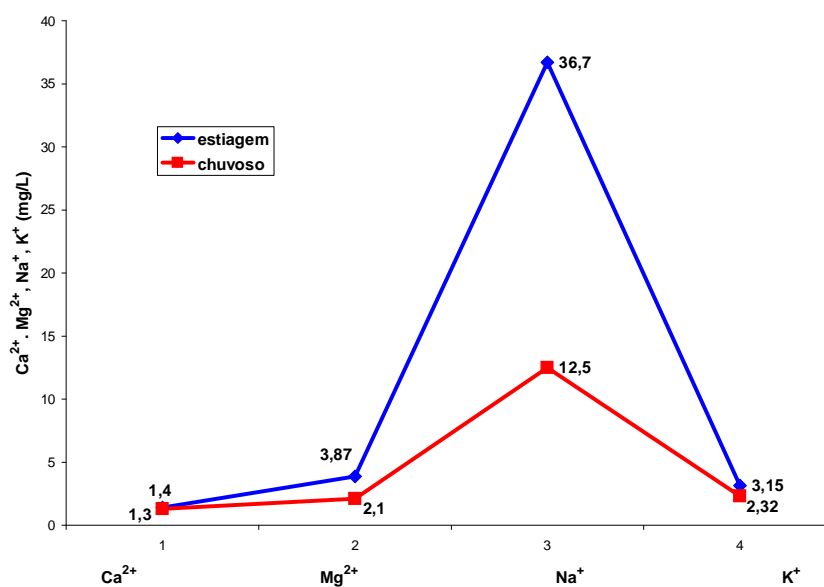


Figura 53 - Teores dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  no lago I (Atalaia), de acordo com o período sazonal (1996/97).

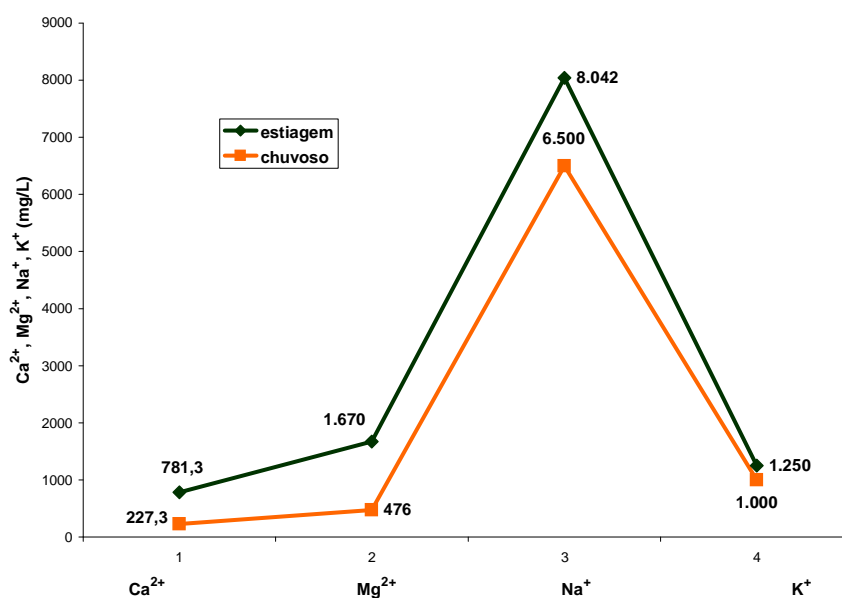


Figura 54 - Teores dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  no rio Arapepó (Cuiarana), de acordo com a sazonalidade (1996/97).

### 4.1.3 É Composição das águas superficiais e suas relações iônicas

A qualidade das águas superficiais depende de uma série de fatores, dentre os quais clima, litologia, vegetação, biota aquática e ação antropogênica. A influência do clima se dá através da distribuição das chuvas, temperaturas e ventos que ocorrem na região. Esses fatores influenciam os processos de intemperismo e erosão e o material resultante atingirá os rios e oceanos. O clima também está associado ao tipo de vegetação existente na região e esta, a qualidade natural da água. Os seres vivos presentes nas águas e as plantas aquáticas também alteram sua composição; toda cadeia alimentar é sustentada pelos nutrientes presentes, que por sua vez, regulam a produtividade do ecossistema. Mas hoje, a ação antropogênica sobre o meio aquático talvez seja a maior responsável pelas alterações na composição da água (PORTO et al, 1991).

Assim, a composição química das águas depende dos ganhos e perdas de solutos, que ocorrem através de reações químicas e bioquímicas, e de processos físicos e geoquímicos. A Tabela 14 mostra a composição média de águas de rios e oceanos, que têm composição variável, sendo que a maior variação ocorre nas águas de rios (BAILEY et al., 1988).

Tabela 14 - Composição média de águas de rios e oceânicas (elementos maiores) (BAILEY et al., 1988; DREVER, 1988)

íons	rios (mmoles/L)	oceanos (mmoles/L)
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,40	2,3
Ca <sup>2+</sup>	0,04	10
Cl <sup>-</sup>	0,23	560
K <sup>+</sup>	0,06	10
Mg <sup>2+</sup>	0,0002	50
Na <sup>+</sup>	0,39	480
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,12	30



Os íons dissolvidos nas águas possuem relações iônicas características, tanto para o ambiente fluvial quanto para o marinho (Tabela 15). Essas relações numéricas entre o número de miliequivalentes de cátions e ânions, são também chamadas de índices hidrogequímicos e têm sido utilizadas nas tentativas de estabelecer diferenciação entre os diversos tipos e origens das águas (HEM, 1970; CUSTODIO & LLAMAS, 1976; LIMA & KOBAYASHI, 1988).

Tabela 15 - Relações iônicas características das águas de rios e do mar (CUSTODIO & LLAMAS, 1976).

Local	águas de rios	águas do mar
Relações iônicas (meq/L)		
r Mg/ r Ca	0,3 - 1,5	5,0
r Cl / r HCO <sub>3</sub>	0,1 - 5,0	20 - 50
r Cl / r SO <sub>4</sub>	0,94	9,7
r K/ r Na	0,004 - 0,3	0,02 - 0,025

A ordem predominante de cátions nas águas do rio Guamá, em período de estiagem (dezembro/96) é:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Em período chuvoso, para as amostras de Bujaru e Belém a ordem passa a ser  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

Já em relação aos ecossistemas dos lagos e rio Arapepó (Salinópolis - PA), no período de estiagem, a ordem predominante dos cátions apresenta o magnésio, vindo logo a seguir do sódio:  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ . Em período chuvoso, os cátions apresentam-se na seguinte ordenação:  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ . Esse comportamento reflete a proximidade do oceano Atlântico nos ambientes dos lagos e do rio Arapepó (Tabela 14).

No entanto em relação a ordem predominante dos ânions encontrou-se diferentes situações. Assim, em relação ao rio Guamá (estiagem e chuvoso), a ordem de predominância é  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ , exceto para a amostra do rio Guamá - Belém, que na estiagem apresenta a ordenação  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ , enquanto que no

período chuvoso a ordem torna-se  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ . A predominância do cloreto, no rio Guamá-Belém, se deve à penetração de águas salobras do estuário.

Nos lagos I e II em período de estiagem a ordem de predominância dos ânions é  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ , e em período chuvoso  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ , tal como a encontrada para o rio Guamá (Ourém e Bujaru), enquanto que para o rio Arapepó (Cuiarana), independente da sazonalidade, a ordem é  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ . Essa predominância de cloreto no rio Arapepó, deve-se a forte influência oceânica.

A relação iônica  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  é importante na indicação de intrusão marinha em águas fluviais, visto que a concentração do íon magnésio nessas águas é menor que a do íon cálcio. Assim, um aumento desta, juntamente com o conteúdo do íon cloreto, indica penetração de águas oceânicas em ambiente de água doce (HEM, 1970). A relação  $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$  também auxilia na detecção de intrusão marinha (CUSTODIO & LLAMAS, 1976). Em águas fluviais misturadas com águas marinhas, a relação  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  apresenta valores baixos devido ao elevado teor de sódio proveniente do mar.

Foram calculadas as relações iônicas  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ , a partir das médias das concentrações obtidas (Tabelas 7 e 13). Os valores estão apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Observando-se os resultados encontrados para as relações iônicas verifica-se que os valores correspondentes aos lagos I e II e ao rio Arapepó são indicativos da ocorrência de intrusão marinha, enquanto que as relações obtidas para o rio Guamá são bem características de águas fluviais, à exceção dos resultados encontrados para a amostra Belém (estiagem) através das relações iônicas  $\text{K}^+/\text{Na}^+$ , que diminuiu devido o aumento na concentração de  $\text{Na}^+$ , e  $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ , que apresentou valor mais elevado, pelo teor de cloreto ter sido maior, o que sugere intrusão de águas oceânicas no rio Guamá.

Tabela 16 - Principais relações iônicas nas águas. Período de estiagem (dezembro/96).

Local	rio Guamá (Ourém)	rio Guamá (Bujaru)	rio Guamá (Belém)	lago I	lago II	rio Arapepó (Cuiarana)
Relações iônicas (meq/L)						
r Mg / Ca	1,39	1,15	0,70	4,54	5,06	3,52
r K / Na	0,57	0,56	0,22	0,05	0,06	0,09
r Cl / HCO <sub>3</sub>	0,38	0,30	1,14	0,81	0,12	28,89

Tabela 17 - Principais relações iônicas nas águas. Período chuvoso (maio/97).

Local	rio Guamá (Ourém)	rio Guamá (Bujaru)	rio Guamá (Belém)	lago I	lago II	rio Arapepó (Cuiarana)
Relações iônicas (meq/L)						
r Mg / Ca	1,68	1,10	1,52	2,66	2,35	3,45
r K / Na	0,52	0,67	0,84	0,11	0,07	0,09
r Cl / HCO <sub>3</sub>	0,08	0,07	0,15	0,74	0,26	26,91

Os gráficos apresentados nas Figuras 55 e 56 mostram a correlação linear obtida entre os teores de cloreto e sódio (HEM, 1970), em período de estiagem e chuvoso, respectivamente, para o rio Guamá. Ambos apresentam uma excelente correlação, da ordem de 99%.

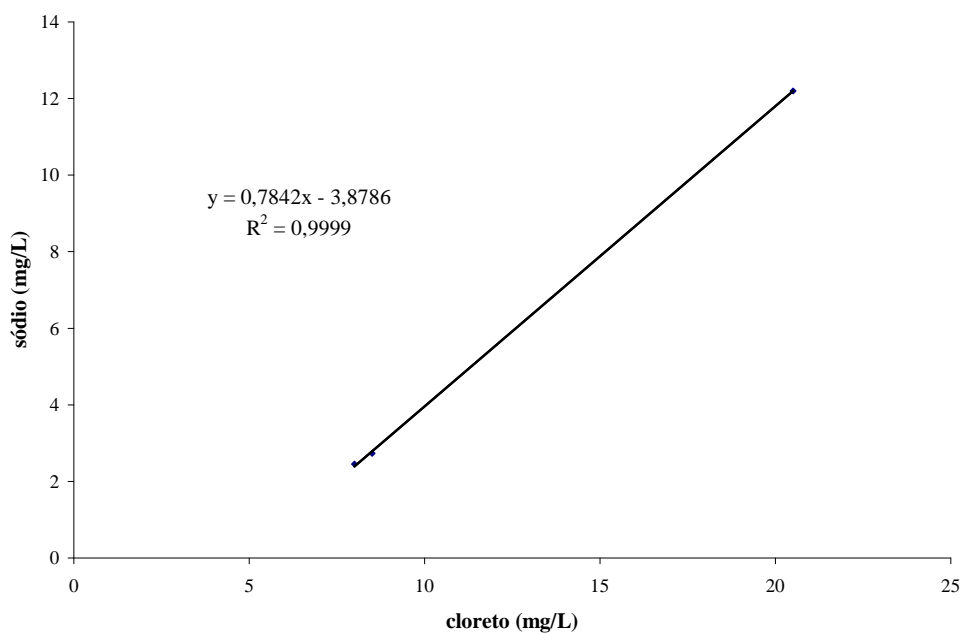


Figura 55 - Correlação linear entre os teores de cloreto e sódio determinados no rio Guamá em período de estiagem (dezembro/96).

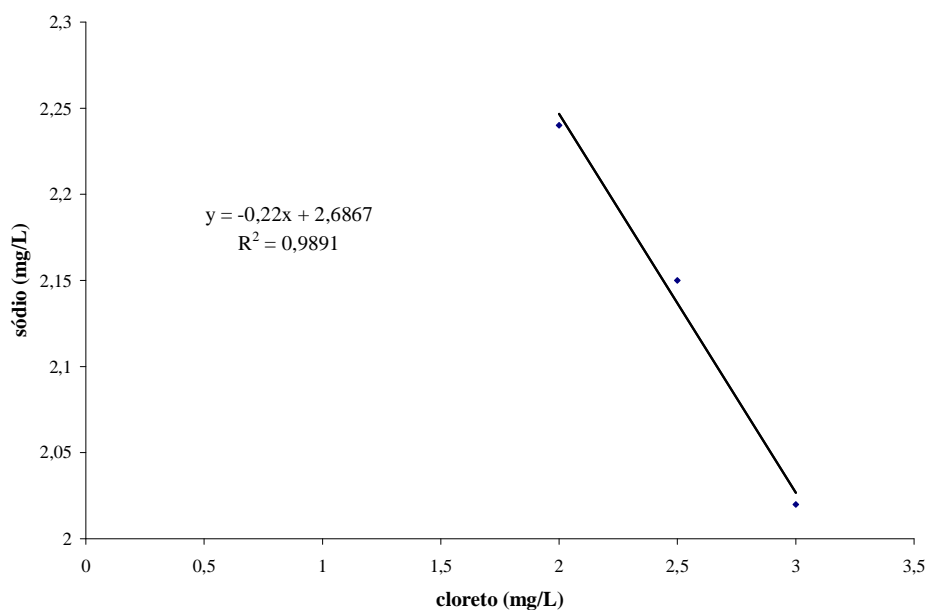


Figura 56 - Correlação linear entre os teores de cloreto e sódio determinados no rio Guamá em período chuvoso (maio/97).

Os teores de sulfato plotados contra os teores de cálcio, para os resultados obtidos no rio Guamá, tanto para o período de estiagem como para o período chuvoso, após correlação logarítmica, aparecem semelhantes aos observados por HEM (1970), apresentando correlação na ordem de 99 %, conforme pode ser verificado nas Figuras 57 e 58.

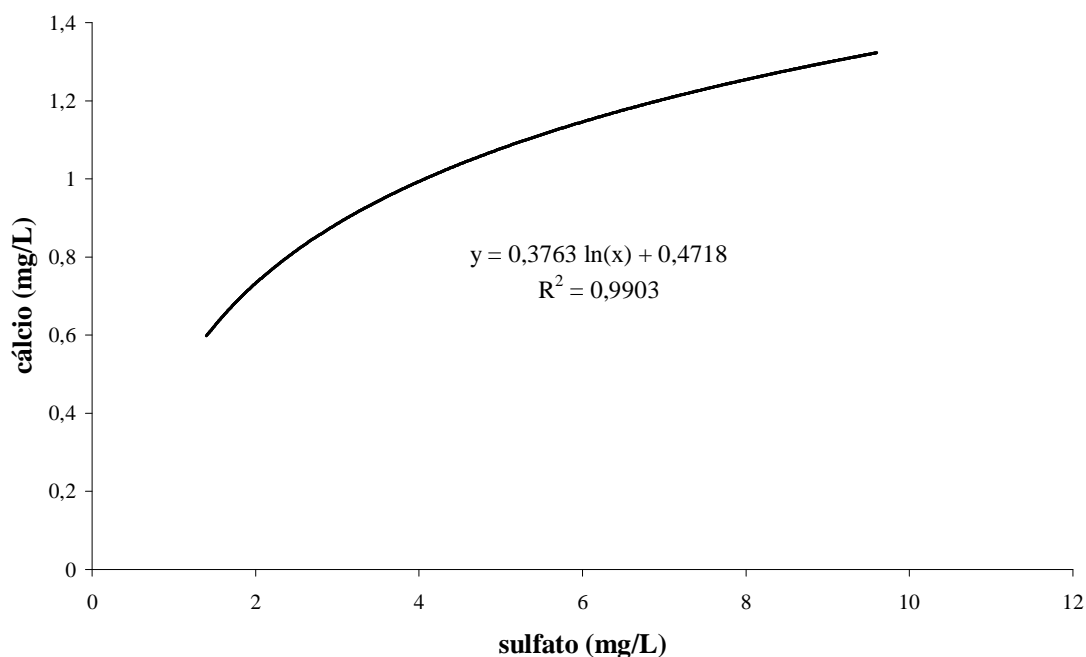


Figura 57 - Correlação logarítmica entre os teores de sulfato e cálcio determinados no rio Guamá, em período de estiagem.

Outro tipo de correlação linear que pode ser obtida, envolve os dados de condutância elétrica associados à somatória de cátions e ânions expressos em miliequivalentes por litro, pois os valores de condutância elétrica são mais elevados quanto maiores são os teores dos cátions (Tabelas 4 e 13).

A correlação linear entre os resultados obtidos para condutância elétrica e somatória de cátions e ânions, retirando os valores do rio Arapepó que apresentaram teores muito elevados, distantes do padrão das demais amostras, estão apresentados nas Figuras 59 e 60, onde observa-se que tanto para o período de estiagem como para o chuvoso, ocorreu um ótimo coeficiente de correlação, de 0,96 e 0,99 respectivamente.

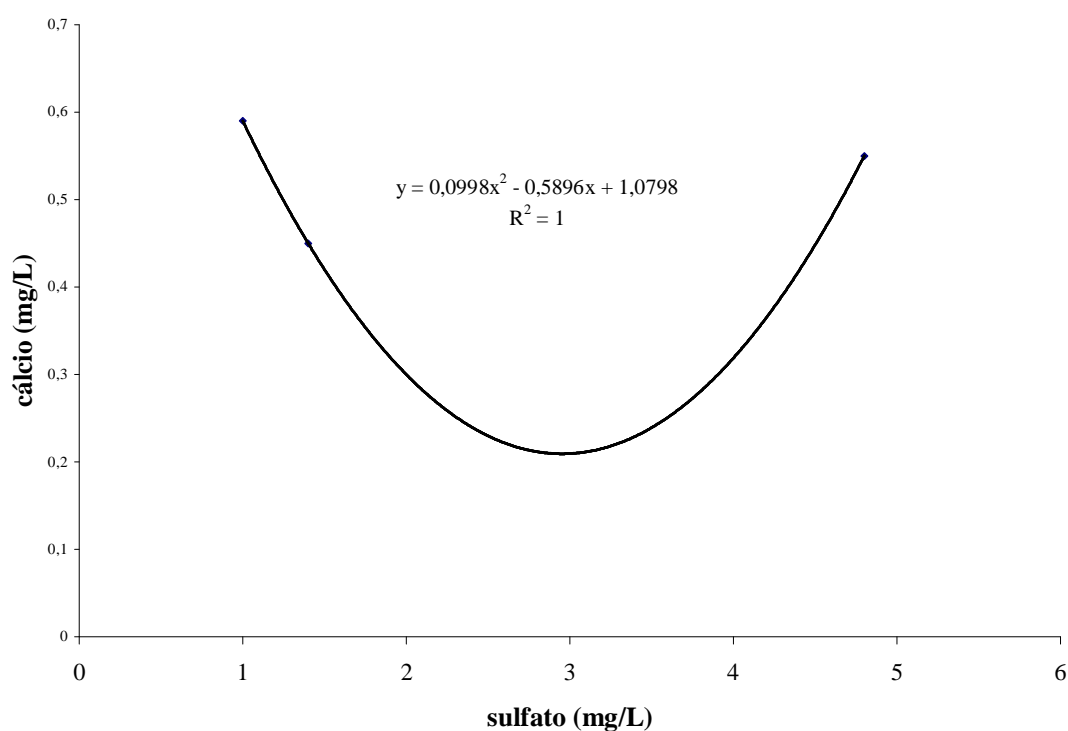


Figura 58 - Correlação logarítmica entre os teores de sulfato e cálcio determinados no rio Guamá, em período chuvoso.

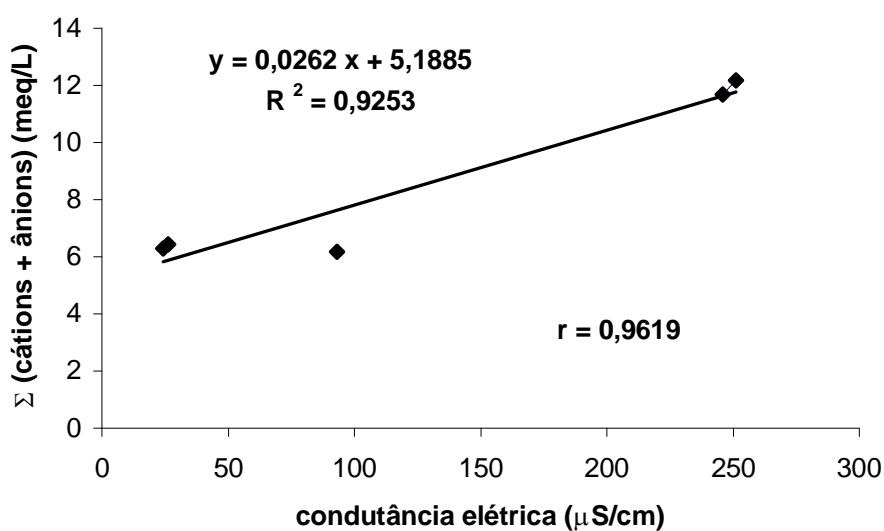


Figura 59 - Correlação entre os valores de condutância específica e a somatória de cátions e ânions determinados para o rio Guamá e lagos I e II. Período de estiagem (dezembro/96).

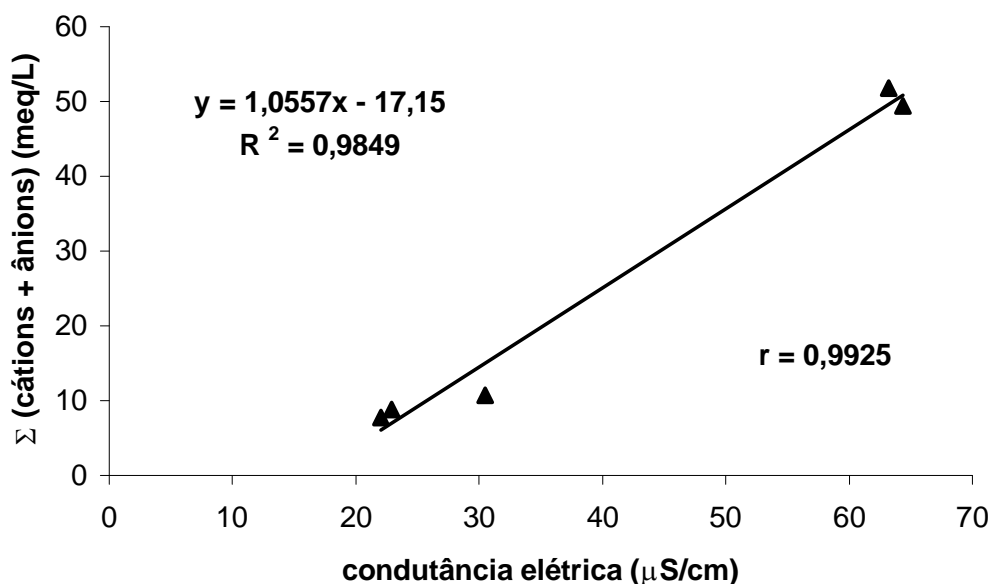


Figura 60 - Correlação entre os valores de condutância específica e a somatória de cátions e ânions determinados para o rio Guamá e lagos I e II. Período chuvoso (maio/97).

#### 4.1.4 É Determinação de clorofila

As amostras de água coletadas nas áreas de estudo não apresentaram resultados satisfatórios para a quantificação de clorofilas, ou seja, os espectros não apresentaram as bandas de absorção características da clorofila (Figura 8) à exceção das amostras de água do rio Arapepó.

Em relação aos lagos pode-se dizer que a existência de macrófitas emersas não é compatível com uma elevada população planctônica e portanto com uma alta produtividade. Da mesma forma, os lagos também possuem muita vegetação submersa, o que não permite altas concentrações de clorofila (STEVENSON et al.,1993).

Quanto ao rio Guamá, sua produção primária é limitada, porque são águas pobres e ácidas (WALKER, 1990) e ainda devido a atenuação da luz, causada pela presença de altas concentrações de sólidos em suspensão (WISSMAR et al. 1980), com valores de turbidez alcançando 36 UNT (Tabela 4).

As absorvâncias dos extratos de clorofila estão apresentadas nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 . Absorvâncias dos extratos de clorofila das amostras do rio Arapepó nos diferentes comprimentos de onda. Período de estiagem (outubro/97)

Comprimento de onda	$\lambda = 750 \text{ nm}$	$\lambda = 664 \text{ nm}$	$\lambda = 647 \text{ nm}$	$\lambda = 630 \text{ nm}$
Local				
foz	0,005	0,064	0,061	0,062
Cuiarana	0,004	0,064	0,045	0,045
Corema	0,002	0,111	0,061	0,068

A = absorvância lida em espectrofotômetro UV-VIS

Tabela 19 . Absorvâncias corrigidas dos extratos de clorofila das amostras do rio Arapepó nos diferentes comprimentos de onda. Período de estiagem (outubro/97)

Comprimento de onda	(valores corrigidos)		
	$\lambda = 664 \text{ nm}$	$\lambda = 647 \text{ nm}$	$\lambda = 630 \text{ nm}$
Local			
foz	0,059	0,056	0,057
Cuiarana	0,060	0,041	0,041
Corema	0,109	0,059	0,066

Utilizando as equações tricromáticas (APHA, 1995), obteve-se os valores da Tabela 20.



Tabela 20 . Valores de  $C_a'$ ,  $C_b'$  e  $C_c'$  obtidos pela resolução das equações tricromáticas

Local \ Clorofila	$C_a'$ (mg/L)	$C_b'$ (mg/L)	$C_c'$ (mg/L)
foz	0,61	0,71	0,87
Cuiarana	0,65	0,43	0,53
Corema	1,19	0,46	0,88

As concentrações de clorofila a, b e c foram então calculadas utilizando a equação geral (APHA, 1995), que estão na Tabela 21.

Tabela 21 . Concentrações de clorofila a, b e c do rio Arapepó obtidas pela resolução da equação geral

Local \ Clorofila	$C_a$ ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	$C_b$ ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	$C_c$ ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	Total ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )
Foz	0,61	0,71	0,87	2,19
Cuiarana	0,65	0,43	0,53	1,61
Corema	1,19	0,46	0,88	2,53

Segundo FERREIRO (1987) a taxa de insolação interfere nas medidas de clorofila, de modo que os amostras coletadas pela manhã mostram valores sempre inferiores àquelas coletadas no período vespertino. Por outro lado, devido a clorofila ser uma molécula instável, a luminosidade excessiva, o pH e a temperatura, são fatores que podem contribuir para a degradação da clorofila. Assim, águas ácidas que contenham material húmico dissolvido, por exemplo, dificultam ou inviabilizam a presença da clorofila (CETESB, 1990).

Os produtos originados da degradação da clorofila são chamados de feopigmentos, dos quais, a feofitina a, se presente, pode interferir nas medidas de

clorofila, pois absorve na mesma região do espectro UV-VIS que a clorofila (CETESB, 1990).

No meio aquático a fotossíntese é efetuada basicamente pelo fitoplâncton e por macrófitas submersas e além da dependência das condições de luminosidade, também depende da presença de nutrientes (ESTEVEES et al., 1984; CETESB, 1990).

Fatores como elevados valores de turbidez, sólidos em suspensão, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), podem inibir o desenvolvimento do fitoplâncton e por consequência os processos fotossintéticos (MATHEUS et al., 1989).

Em relação às considerações feitas, deve-se ressaltar que as amostras foram coletadas sempre em período vespertino, em época de estiagem, com bastante insolação, fatores que influenciaram negativamente os resultados, devido a possibilidade de degradação da clorofila. Deve-se ainda considerar as prováveis interferências provocadas pela matéria orgânica (Tabelas 8, 9 e 10), especialmente pela área fisiográfica em estudo ser margeada por vegetação de mangue.

O rio Arapepó apresenta algumas características ao longo do trecho em que foram efetuadas as amostragens, que podem ter influenciado os resultados obtidos. Assim, na sua foz as águas são mais claras, com menor turbidez e pH mais elevado; já em Cuiarana há influência do manguezal existente em suas margens e o local é o mais habitado, sendo uma área de pesca. Mais para o interior, em Portinho (Corema), ocorre também a influência do mangue, mas o local é mais protegido de ações antrópicas.

Observa-se que os valores de clorofila a das amostras do rio Arapepó, crescem no sentido da foz para a nascente (Figura 61), com percentuais de 27,85 % (foz), 40,37 % (Cuiarana) e 47,04 % (Corema), atingindo um máximo de 1,19 µg/L na amostra obtida em Corema (Portinho), caracterizando o ecossistema aquático do rio Arapepó como um ambiente oligotrófico, ou seja, pouco produtivo.

Em águas de alguns lagos de água branca da Amazônia Central, foram encontrados valores de clorofila a muito baixos, com um máximo de 1,92 µg/L (RAIL & HILL apud ESTÊVES, 1988). Já em alguns reservatórios no estado de São Paulo, ESTÊVES et al. (1984) obteve para a concentração de clorofila a, valores mais elevados, com um mínimo de 7,1 µg/L e um máximo de 19,0 µg/L.

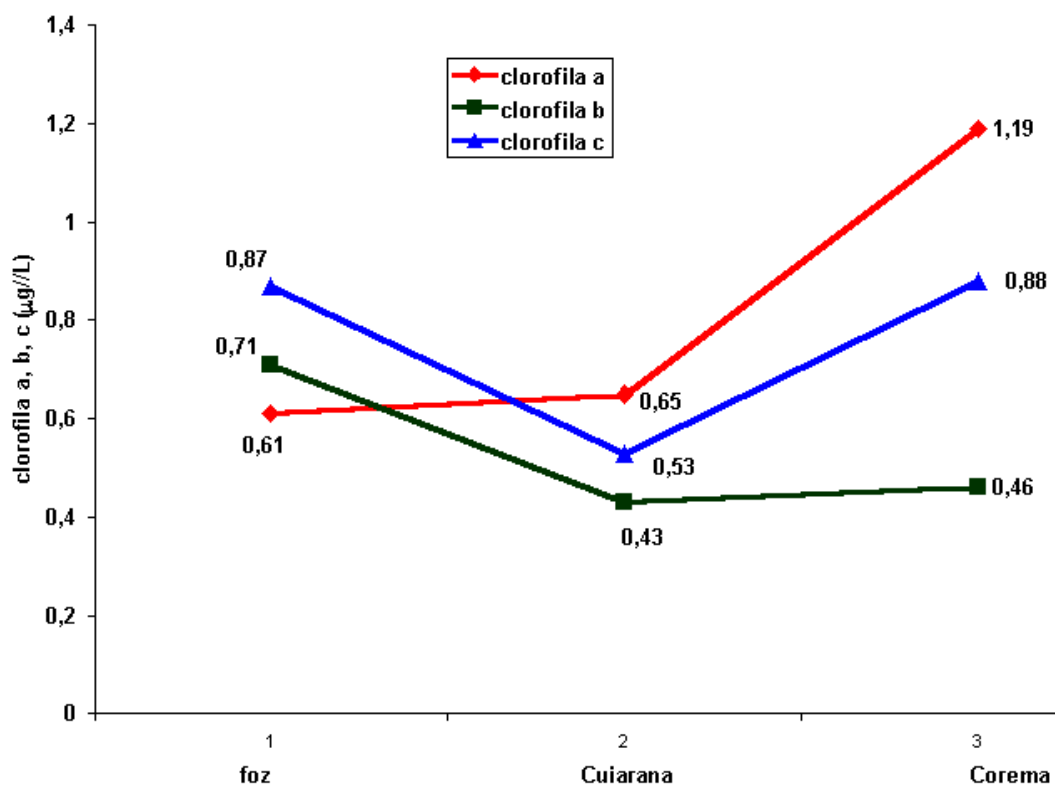


Figura 61 . Valores de clorofila (a, b, c) obtidos para o rio Arapepó (foz, Cuiarana, Corema), em período de estiagem (outubro/97)

Os espectros ultravioleta-visível obtidos no rio Arapepó (Figura 62) guardaram semelhanças entre si. Observa-se que os picos correspondentes aos máximos de absorção de luz pela clorofila, que são de 430 nm e 664 nm, aparecem nas amostras, nos valores de 434,29 nm e 662,86 nm, pouco definidos para a amostra coletada na foz e bem definidos para a amostra obtida em Corema (Portinho), no curso do rio algo mais afastado da foz, mas ainda guardando as características da influência de águas oceânicas.

Verifica-se que os picos máximos de absorção obtidos nos espectros UV-VIS foram muito próximos aos valores da clorofila pura, o que não deixa dúvidas quanto a presença de clorofila nas amostras e que os maiores valores de clorofila a (1,19 µg/L)

obtidos para as amostras em Corema, retratam justamente a maior distância do oceano Atlântico e podem ainda estar relacionados com um ambiente mais protegido da ação antrópica.

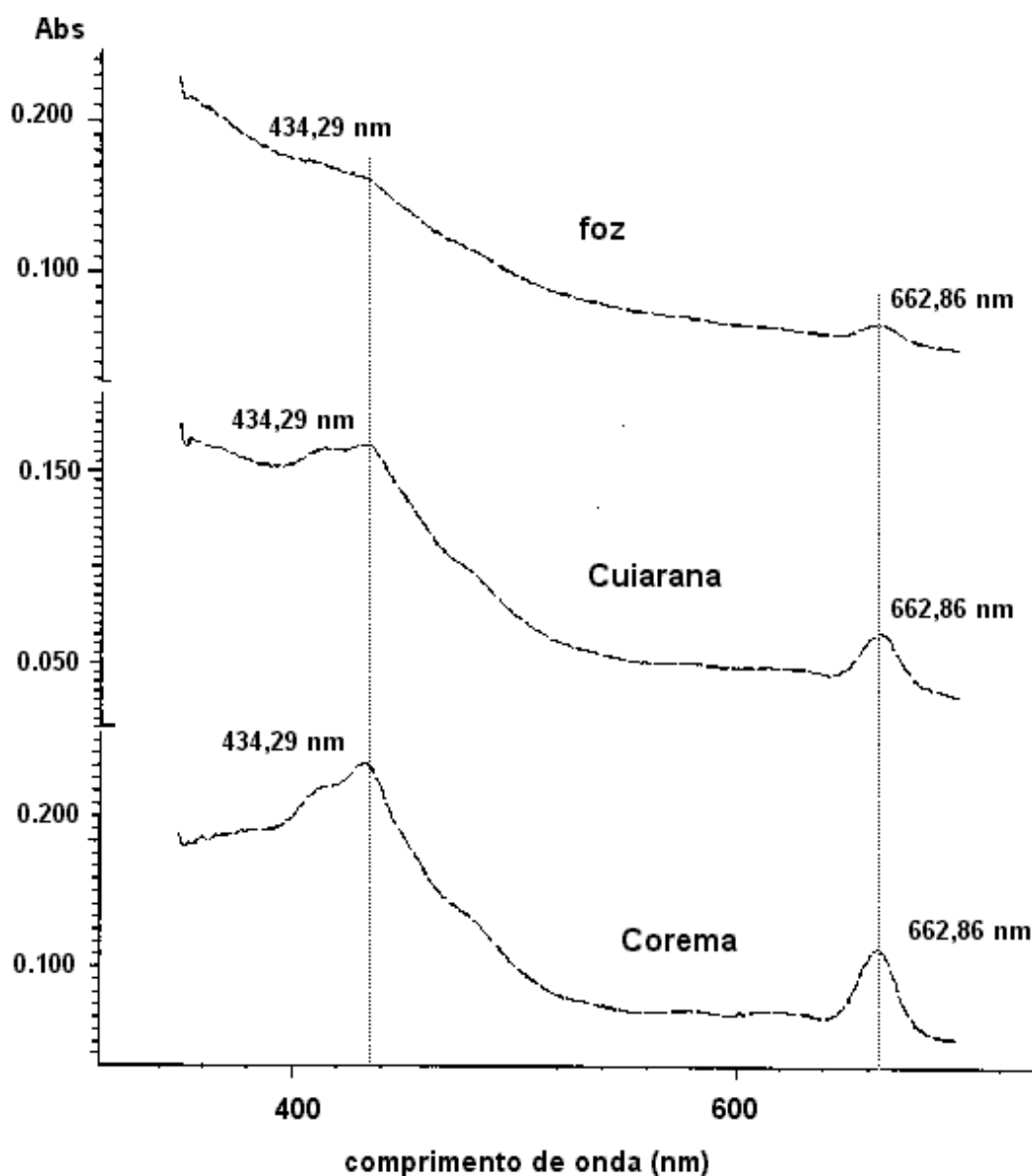


Figura 62 . Espectros de absorção UV-VIS da clorofila, obtidos das amostras do rio Arapepó (foz, Cuiarana e Corema em período de estiagem).

## 4.2 - RESULTADOS ANALÍTICOS DO MATERIAL HÚMICO DA ÁREA DE ESTUDO

Após os processos de extração e purificação do material húmico coletado, obteve-se de ácidos húmicos (Figuras 34 e 35), 77,0 g (rio Guamá - Ourém), 76,8 g (rio Guamá - Bujaru), 76,86 g (rio Guamá - Belém), 78,0 g (lago I - Atalaia) e 76,9 g (rio Arapepó - Cuiarana). Os ácidos fúlvicos (Figuras 34 e 36) foram obtidos nas quantidades de 78,0 g (rio Guamá - Ourém), 78,2 g (rio Guamá - Bujaru), 78,5 g (rio Guamá - Belém), 82,1 g (lago I - Atalaia) e 77,8 g (rio Arapepó - Cuiarana).

Observa-se que apesar da quantidade de material húmico coletado ter variado de 500 g a 2 kg, conforme descrito no item 3.4.2, os processos de purificação conduziram a quantidades muito próximas entre si, variando de 76,8 g a 82,1 g.

### 4.2.1- Análise de carbono orgânico, nitrogênio orgânico e acidez de grupos funcionais

A relação carbono/nitrogênio dá informações sobre o grau de polimerização das substâncias húmicas; assim uma alta relação C/N indica que o material é de formação recente, enquanto uma baixa relação sugere que o material é de formação mais antiga (CHRISTMAN & GJESSING, 1983).

Os resultados encontrados para o carbono orgânico e nitrogênio orgânico, determinados no material húmico, estão apresentados na Tabela 22.

Os valores de carbono orgânico encontrados (Figura 63) situaram-se entre 0,79% no rio Guamá (Belém) e 6,47% no lago I. Baixos teores de nitrogênio orgânico foram encontrados nas amostras de substância húmica seca, variando entre 0,16% e 0,72%, ambas no rio Guamá (Bujaru e Ourém, respectivamente), levando a uma relação C/N entre 5,06 e 4,74. Para as amostras do lago I foi obtido um valor mais elevado de nitrogênio orgânico (5,12%), o que forneceu uma relação C/N de 1,26, mais baixa que as demais. Esses valores indicam que o material húmico do lago I é de formação mais antiga que o material húmico dos rios Guamá e Arapepó.

Tabela 22 . Médias dos teores de carbono orgânico, nitrogênio orgânico e relação C/N determinados no material húmico seco

Local	Parâmetro	carbono orgânico (%)	nitrogênio orgânico (%)	relação C/N	matéria orgânica (%)
rio Guamá	Ourém	3,41	0,72	4,74	5,88
rio Guamá	Bujaru	0,81	0,16	5,06	1,40
rio Guamá	Belém	0,79	0,18	4,39	1,36
lago I	Atalaia	6,47	5,12	1,26	11,15
rio Arapepó	Cuiarana	2,39	0,58	4,12	4,13

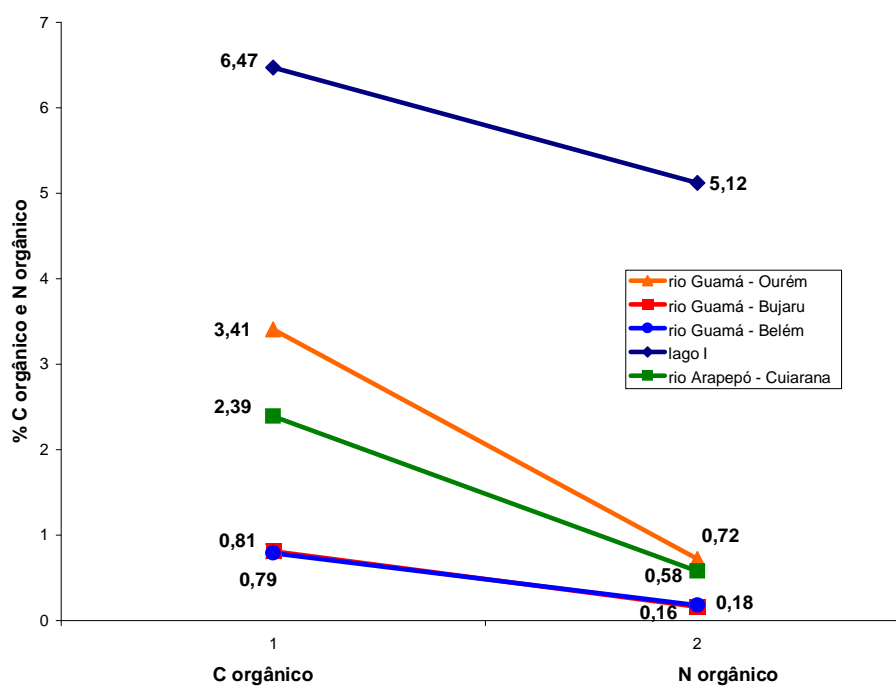


Figura 63 . Teores de carbono orgânico e nitrogênio orgânico no material húmico seco

LEENHEER (1980) obteve em amostras do rio Negro, um valor de 1,7% para o nitrogênio. Os teores encontrados neste trabalho foram todos mais baixos, à exceção das amostras do lago I, único local de águas negras, que foi de 5,12%, mas segundo STEELINK (1963) o conteúdo de nitrogênio pode variar de 0,5 a 5%.

Segundo HUTCHINSON (1975) e JUNK & FURCH (1985), rios podem ser considerados como ambientes abertos e lagos como ambientes fechados e se considerados dessa forma, os resultados obtidos para a relação C/N mostrando um valor menor para as amostras obtidas do lago I, está coerente com os ecossistemas.

Resultados de carbono orgânico dissolvido, obtidos por LEENHEER (1980) para os rios Negro (águas negras), Solimões (águas brancas) e Barro Branco (águas claras), todos na Amazônia, mostraram os valores de ~52%, ~35% e ~39%, respectivamente, enquanto que para o rio Suwanee (Georgia, EUA), também de águas negras, foi encontrado um teor de carbono orgânico dissolvido de ~58% (MALCOLM\* apud LEENHEER, 1980). Esses resultados correspondem a fração hidrofóbica ácida, que contém os ácidos húmicos e fúlvicos.

CHAAR (1997) obteve 46,1% e 48,1% de carbono orgânico e 2,3% e 4,2% de nitrogênio orgânico, para ácidos húmicos obtidos de resíduos de tratamento de água e sedimentos do rio Negro.

Comparando esses valores com os obtidos neste trabalho, observa-se que os menores valores foram obtidos para o rio Guamá em Bujaru e Belém, onde ele se apresenta como um rio de águas brancas e o maior valor foi encontrado para as amostras do lago com águas negras; o rio Arapepó de águas claras apresentou valores intermediários, coerentes com os resultados obtidos por LEENHEER (1980).

Outro ponto a ser considerado é a presença de partículas em suspensão nas águas, pois de acordo com as observações feitas por LEENHEER (1980), quanto maior o teor de sólidos suspensos, menor é a percentagem de carbono orgânico e por conseguinte, de substâncias húmicas presentes nas águas.

Esta observação aplica-se aos resultados encontrados, pois baixos valores de turbidez foram obtidos para os lagos e para os rios Arapepó e Guamá, esse na localidade de Ourém (Tabela 4), enquanto no rio Guamá em Bujaru e Belém obteve-se

os maiores valores para turbidez. Assim pode-se notar que a relação existe, ou seja, águas com maior turbidez contém menos substâncias húmicas.

Os processos de humificação ocorrem muito mais rapidamente na região tropical, se comparados à região temperada, de modo que as menores percentagens encontradas neste trabalho devem-se ao fato das substâncias húmicas serem rapidamente degradadas no calor (LEENHEER, 1980; KUKKONEN & OIKARI, 1991).

Também deve se considerar que os valores de carbono orgânico e nitrogênio orgânico da literatura referem-se ao conteúdo obtido em ácidos húmicos purificados, enquanto que os que aqui estão registrados, correspondem a material húmico bruto.

Nos ácidos húmicos secos foram determinadas a acidez total (COOH + OH), a acidez carboxílica (COOH) e a acidez fenólica (OH). Examinando-se esses resultados (Tabela 23), observa-se que eles estão algo mais elevados que os valores relatados na literatura para ácidos húmicos de clima tropical, que apresentam valores médios de 6,2 . 7,5 meq/g para a acidez total, 3,8 . 4,5 meq/g para a acidez carboxílica e 2,2 . 3,0 meq/g para a acidez fenólica (SCHNITZER & KHAN, 1978). Em estudos realizados em solos por POPPI & TALAMONI (1992) foram encontrados os valores de 7,4 meq/g para acidez total, 3,6 meq/g para acidez carboxílica e 3,8 meq/g para acidez fenólica.

Tabela 23 . Análise quantitativa de acidez para os ácidos húmicos secos

Local \ Acidez	COOH + OH (meq/g)	COOH (meq/g)	OH (meq/g)
rio Guamá Ourém	9,1	5,2	3,9
rio Guamá Bujaru	9,68	5,6	4,08
rio Guamá Belém	9,3	4,73	4,57
lago I Atalaia	12,6	7,1	5,5
rio Arapepó Cuiarana	18	8,32	9,68

\* MALCOLM, R.I. 1968. Freeze-drying of Organic Matter, Clays and other Earth Materials. U.S. Geol. Survey Professional Paper. 600-C: c211-C216.



CHAAR (1997) em estudos no rio Negro, obteve para acidez total 5,7 meq/g e 4,1 meq/g, para acidez carboxílica 3,6 meq/g e 2,7 meq/g e para acidez fenólica 2,1 meq/g e 1,3 meq/g, em ácidos húmicos de resíduos de tratamento de água e de sedimentos, respectivamente.

STEVENSON (1982) apresenta como valores médios para acidez total 7,9 meq/g, acidez carboxílica 3,8 meq/g e acidez fenólica 4,0 meq/g de ácidos húmicos, valores esses que aproximam-se mais daqueles encontrados neste trabalho.

Observa-se na Figura 64 que as amostras obtidas do rio Guamá (Ourém, Bujaru e Belém) foram as que apresentaram o menor conteúdo em grupos funcionais, enquanto que aquelas do rio Arapepó (Cuiarana) foram as que apresentaram os maiores valores de acidez total, carboxílica e fenólica.

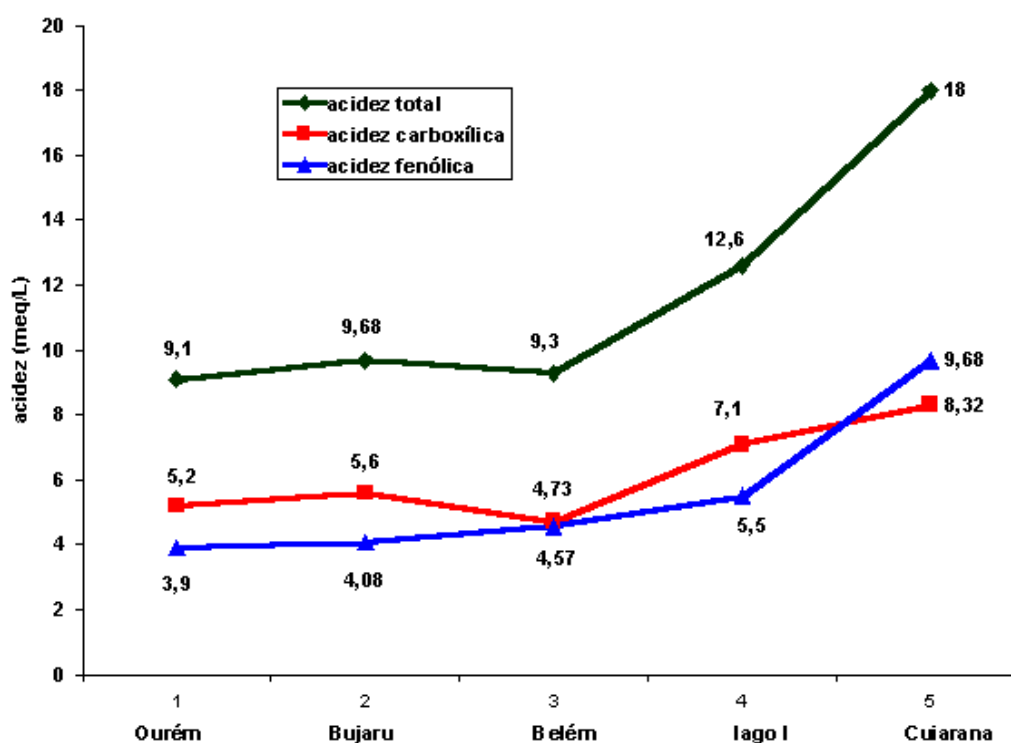


Figura 64 . Valores de acidez total (COOH + OH), carboxílica (COOH) e fenólica (OH) determinados no material húmico seco

A acidez carboxílica tem a maior contribuição para a acidez total (~51% - ~58%), indicando predominância de grupos carboxílicos, o que poderia ser justificado por uma

menor oxidação das substâncias húmicas. Somente para as amostras do rio Arapepó é que a maior contribuição é da acidez fenólica (~54%).

#### 4.2.2 - Razão $E_4/E_6$ dos espectros UV - VIS para os ácidos húmicos e fúlvicos

O espectro de absorção dos ácidos húmicos e fúlvicos nas regiões do ultravioleta e do visível não apresenta bandas de absorção características como ocorre com outros compostos que absorvem na mesma região, o que pode ser atribuído ao fato de possuírem substituintes que absorvem em toda a região analisada, de 200 a 800 nm (STEVENSON, 1982).

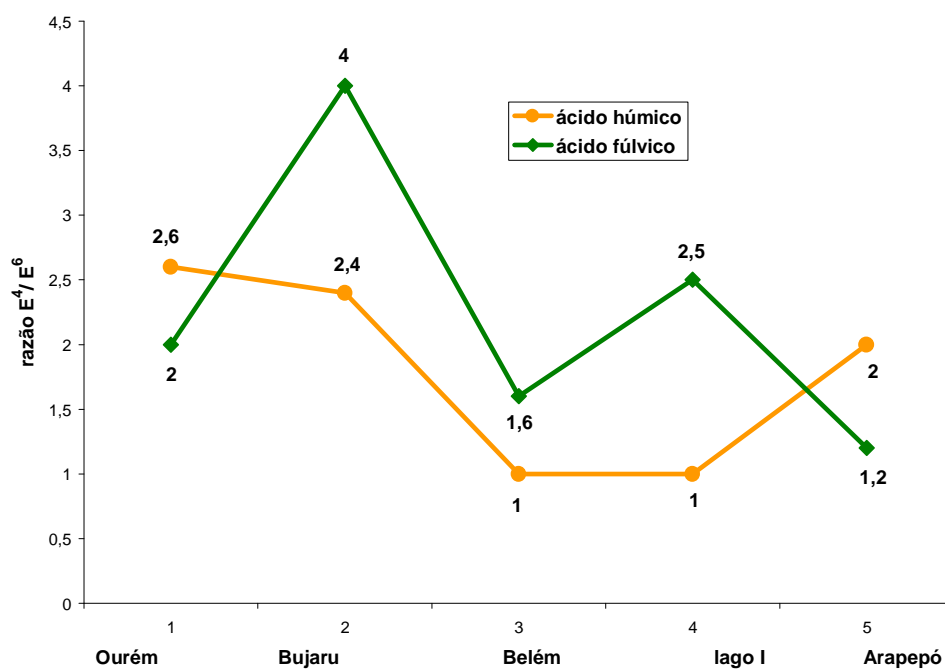
Uma das informações fornecidas através dos espectros UV-VIS é a razão  $E_4/E_6$ , obtida das absorvâncias medidas a 465 e 665 nm, bastante utilizada para fins de caracterização, embora exista muita controvérsia sobre esse assunto (SCHNITZER & KHAN, 1972; STEVENSON, 1982).

Assim, a razão  $E_4/E_6$  tem sido utilizada como um indicador do grau de condensação das substâncias húmicas. Geralmente apresenta um menor valor quanto mais alta é a aromaticidade e conseqüentemente apresenta menos estruturas alifáticas de cadeias menores (NISSENBAUM & KAPLAN, 1982; LEENHEER, 1980; BARROS et al., 1994); quanto mais alto o número de estruturas aromáticas, maior o grau de dispersão (STEELINK, 1963). A razão  $E_4/E_6$  é proporcional ao grau de humificação e ao peso molecular (CHEN et al., 1977; KUKKONEN & OIKARI, 1991; BURBA et al., 1995) e está inversamente relacionada ao tamanho da partícula e diretamente relacionada ao conteúdo em radicais livres (CHEN et al., 1977; LEENHER, 1980).

Os valores das razões  $E_4/E_6$  encontradas para os ácidos húmicos e fúlvicos das amostras analisadas (Figura 65) mostraram uma variação entre 1 e 2,6 (Tabela 24). Esses resultados são baixos, se comparados aos valores médios apresentados na literatura que variam entre 3 e 3,8 (CHEN et al., 1977; LEENHEER, 1980; NISSENBAUM & KAPLAN, 1982; BARROS et al., 1994). No entanto, para KUKKONEN & OIKARI (1991), a razão  $E_4/E_6$  pode variar na faixa de 1 a 12,4.

Tabela 24 . Razão  $E_4/E_6$  dos ácidos húmicos e fúlvicos

Local	Razão $E_4/E_6$	
	ácido húmico	ácido fúlvico
rio Guamá - Ourém	2,6	2
rio Guamá - Bujaru	2,4	4
rio Guamá - Belém	1	1,6
lago I - Salinópolis	1	2,5
rio Arapepó - Salinópolis	2	1,2

Figura 65 . Razão  $E_4/E_6$  dos espectros UV-VIS para os ácidos húmicos e fúlvicos no rio Guamá, lago I e rio Arapepó

Assim, os baixos valores encontrados para a razão  $E_4/E_6$  sugerem que há predominância de estruturas aromáticas, especialmente nas amostras de ácido húmico e ácido fúlvico do rio Guamá - Belém, de ácido húmico do lago I e de ácido fúlvico do rio Arapepó, que apresentaram valores da razão  $E_4/E_6$  variando entre 1 e 1,6.

Os espectros UV-VIS obtidos apresentam essencialmente a mesma forma, com uma diminuição na absorção a medida em que aumenta o comprimento de onda. As Figuras 66 e 67 mostram os espectros UV-VIS obtidos para as amostras de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, respectivamente.

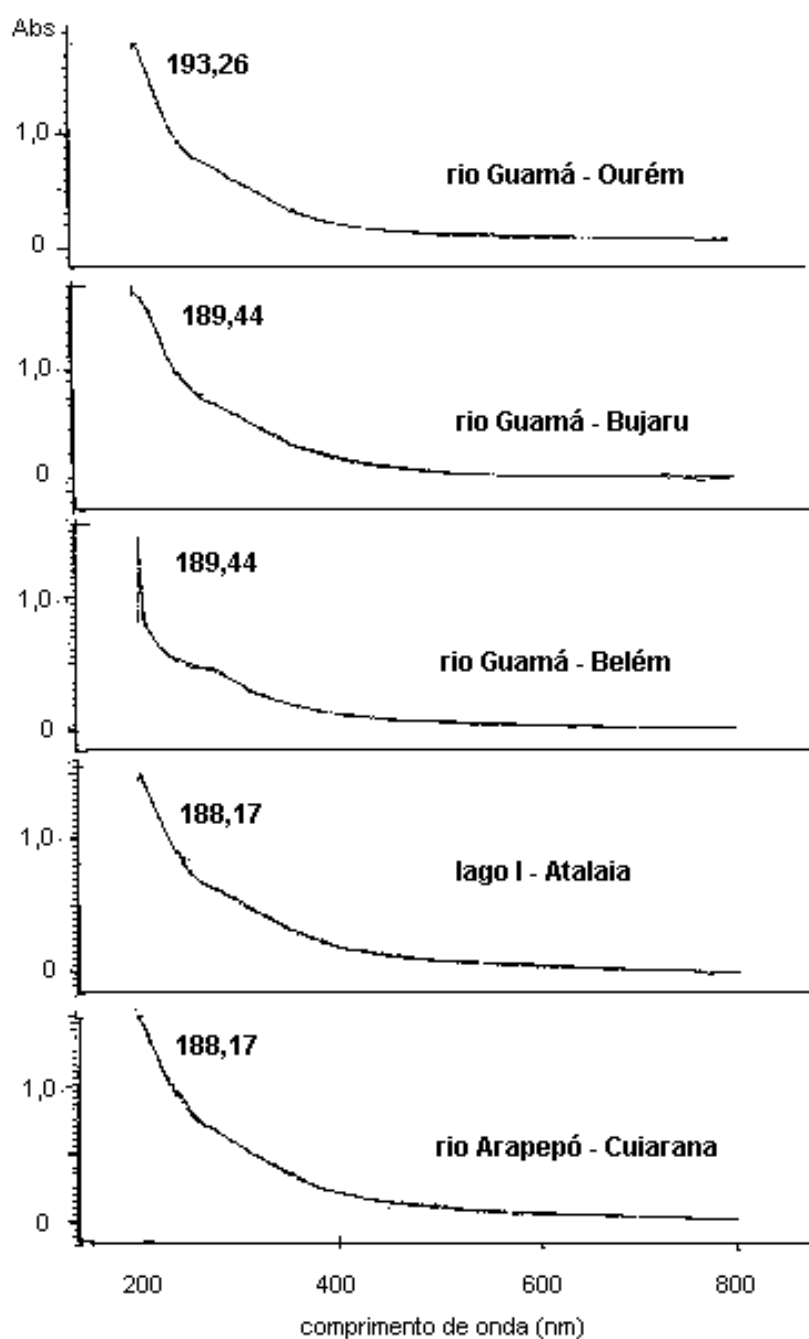


Figura 66 - Espectros na região do ultra violeta . visível para as amostras de ácidos húmicos purificados.

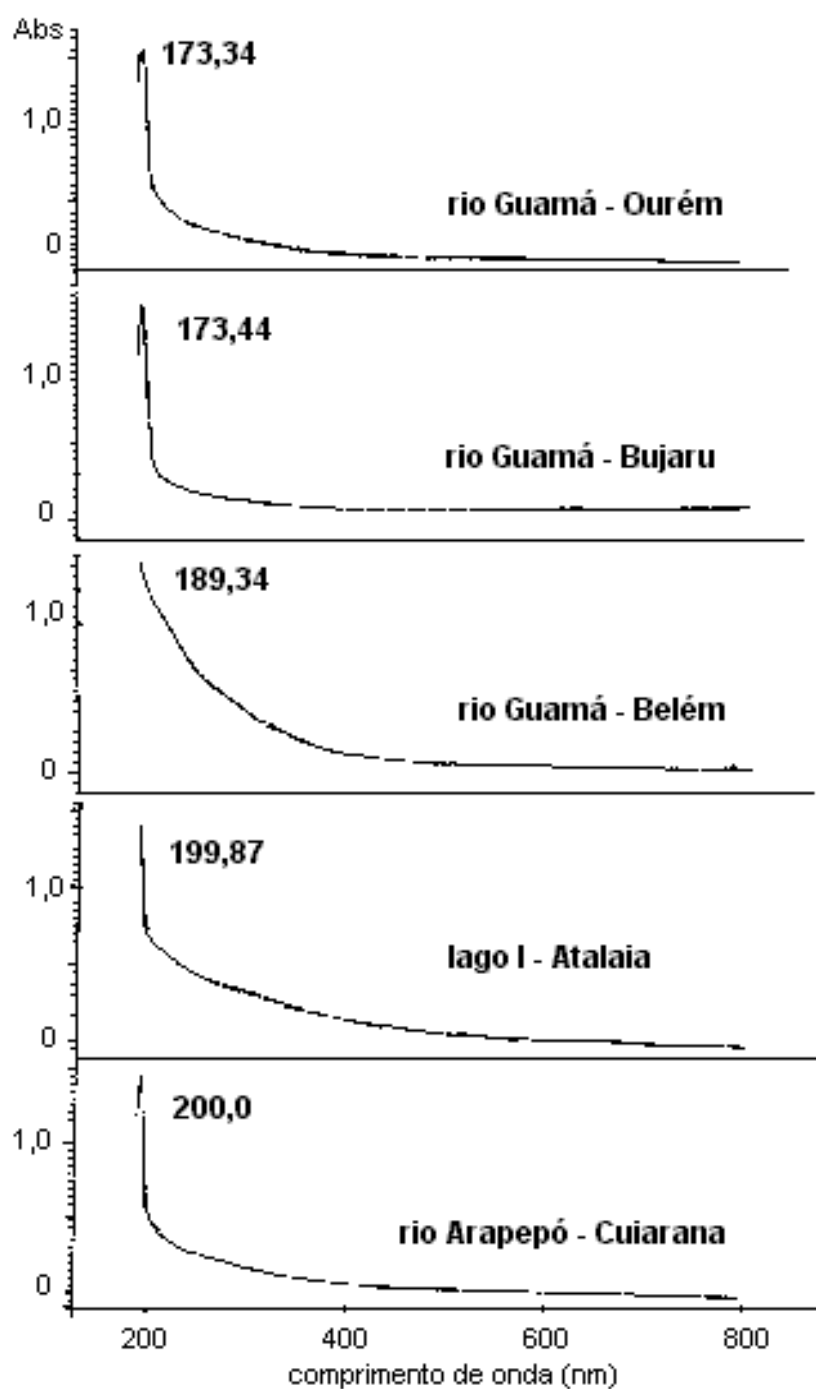


Figura 67 - Espectros na região do ultra violeta - visível para as amostras de ácidos fúlvicos purificados.

#### 4.2.3 - Espectros de absorção na região do infravermelho para os ácidos húmicos e fúlvicos

Importantes informações são fornecidas pelos espectros de absorção na região do infravermelho de substâncias húmicas, com relação à natureza, à reatividade e ao arranjo estrutural dos grupos funcionais. Além disso também podem indicar a presença ou a ausência de impurezas inorgânicas, como íons metálicos e argilas (SCHNITZER & KHAN, 1972; STEVENSON, 1982).

As substâncias húmicas apresentam bandas de absorção características na região do infravermelho. A Tabela 25 apresenta algumas dessas bandas características dos espectros de IV e as respectivas atribuições a estas bandas.

As bandas de absorção geralmente são largas devido à sobreposição de absorções individuais e o espectro reflete a predominância de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como COOH, OH e C=O, no material húmico (SCHNITZER & KHAN, 1972; STEVENSON, 1982).

Os espectros de infravermelho das substâncias húmicas podem ser classificados em três tipos (STEVENSON, 1982):

- Tipo I - espectros característicos de ácido húmico com bandas fortes em 3400, 2900, 1720. 1600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , com a banda de 1600  $\text{cm}^{-1}$  quase igual em intensidade à de 1720  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Tipo II - espectros característicos de ácidos fúlvicos de baixo peso molecular que apresentam uma banda intensa em 1720  $\text{cm}^{-1}$  e uma fraca absorção em 1600  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Tipo III . espectros que apresentam as bandas intensas do tipo I e II, além de uma banda forte na região de 1540  $\text{cm}^{-1}$ , uma absorção pronunciada em 2900  $\text{cm}^{-1}$  e bandas indicativas de proteína e carboidratos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos ácidos húmicos e fúlvicos em estudo estão apresentados nas Figuras 68 e 69, respectivamente, estando indicadas apenas as principais bandas, que estão descritas com as suas atribuições, na Tabela 26. A comparação dos espectros de obtidos permite algumas considerações.

A presença de bandas largas e fortes em 3738 e 3176  $\text{cm}^{-1}$  (AF-Bujaru), 3398  $\text{cm}^{-1}$  (AF-lago I), 3441  $\text{cm}^{-1}$  (AF-Belém), 3427  $\text{cm}^{-1}$  (AH-Belém), 3419  $\text{cm}^{-1}$  (AH-Ourém, AF-Ourém), 3402 e 3147  $\text{cm}^{-1}$  (AH-Bujaru), 3393 e 3165  $\text{cm}^{-1}$  (AH-lago I), 3414 e 3197  $\text{cm}^{-1}$  (AH-Arapepó) é causada pelo estiramento  $\nu$  (O-H) devido a água de constituição (LEENHEER, 1981).

Nas frequências acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$  normalmente as absorções são devidas a ligação C-H de anel aromático, podendo ser mascaradas pela banda larga resultante do estiramento da ligação OH (STEVENSON, 1982).

Tabela 25 . Principais regiões de bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho de ácidos húmicos e fúlvicos

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3500 - 3200	estiramento OH ligado por ponte de hidrogênio de fenóis; estiramento N . H
3000 - 2840	estiramento assimétrico C-H de alifáticos
1725 - 1800	estiramento C = O de grupos carboxílicos e derivados; cetonas
~ 1650	estiramento C = O de amidas (amida I)
1630 - 1600	estiramento C = C de anel aromático; estiramento C = O de cetonas conjugadas estiramento assimétrico de íons $\text{COO}^-$
~ 1530	deformação angular N . H de amidas (amida II)
1400 . 1380	deformação angular OH e estiramento C . O de fenóis; deformação angular C . H de grupos $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ e estiramento simétrico de íon $\text{COO}^-$
1320 - 1200	estiramento C . O de $\text{COOH}$ e deformação O . H de $\text{COOH}$

Fonte: STEVENSON (1982); POPPI & TALAMONI (1992)

As fracas bandas em  $3046\text{ cm}^{-1}$  (AF-Bujaru),  $3045\text{ cm}^{-1}$  (AF- Arapepó),  $2928$  e  $2833\text{ cm}^{-1}$  (AF-Belém),  $2927$  e  $2856\text{ cm}^{-1}$  (AF-Ourém),  $2936\text{ cm}^{-1}$  (AH-Belém),  $2924$  e  $2862\text{ cm}^{-1}$  (AH-Ourém),  $2925$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  (AH-Bujaru),  $2921$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  (AH-lago I) e  $2923$  e  $2857\text{ cm}^{-1}$  (AH- Arapepó) são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos C-H dos grupos alifáticos (BECK et al., 1974).

Em  $1746\text{ cm}^{-1}$ (AF-Bujaru),  $1723\text{ cm}^{-1}$  (AF-Belém) ,  $1724\text{ cm}^{-1}$  (AF-Ourém),  $1737\text{ cm}^{-1}$  (AF- Arapepó) são encontradas bandas consideradas fracas, mas nítidas, que podem ser atribuídas ao estiramento  $\nu$  (C = O) de grupos carboxílicos. As bandas próximas a  $1720\text{ cm}^{-1}$  normalmente estão presentes nos espectros de ácidos fúlvicos (CALDERONI & SCHNITZER, 1984).

As fracas bandas encontradas em  $1655\text{ cm}^{-1}$  (AF- Arapepó),  $1643\text{ cm}^{-1}$  (AF - Belém e AH - Bujaru),  $1645\text{ cm}^{-1}$  (AF-Ourém),  $1638\text{ cm}^{-1}$  (AF-Bujaru),  $1631\text{ cm}^{-1}$  (AH- Arapepó) e  $1636\text{ cm}^{-1}$  (AF-lago) devem-se ao estiramento  $\nu$  (C = C) do anel e às vibrações do esqueleto aromático. Também podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico  $\nu$  (C = O) do grupo COOH, devido ao H ligado ao grupo OH em posição orto. O deslocamento dessas bandas, cujo número de onda seria em  $1615\text{ cm}^{-1}$  , deve-se à formação de complexos ácido húmico-metal (POPPI & TALAMONI, 1992; BARROS et al., 1994).

As bandas encontradas na região de  $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  devem-se a ligações duplas de alcenos conjugados e a ligações C=O de quinonas, que absorvem em  $1690$  e  $1635\text{ cm}^{-1}$ , mas podem deslocar-se para frequências menores quando ligados por pontes de hidrogênio (STEVENSON, 1982).

Em  $1535$  e  $1464\text{ cm}^{-1}$  (AF-Belém),  $1556$ ,  $1535$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  (AF-Ourém),  $1597\text{ cm}^{-1}$  (AH-Belém),  $1603\text{ cm}^{-1}$  (AH-Ourém) e  $1592\text{ cm}^{-1}$  (AH-Bujaru, AH-lago I), foram encontradas bandas de intensidade média, provavelmente associadas ao estiramento assimétrico  $\nu$  (C = O) e relacionadas com os íons carboxílicos ou derivadas da ligação peptídica em proteínas e amidas (CALDERONI & SCHNITZER, 1984).

As fracas bandas em  $1403\text{ cm}^{-1}$  (AF-Belém, AF-lago),  $1405\text{ cm}^{-1}$ (AF-Ourém),  $1402\text{ cm}^{-1}$  (AH-Belém, AH-lago I, AH- Arapepó, AF-Bujaru, AF- Arapepó) e  $1401\text{ cm}^{-1}$  (AH-Ourém) são atribuídas ao estiramento simétrico  $\nu$ (COO<sup>-</sup>) ou ao estiramento alifático (C-H) (BECK et al., 1974; BARROS et al., 1994).



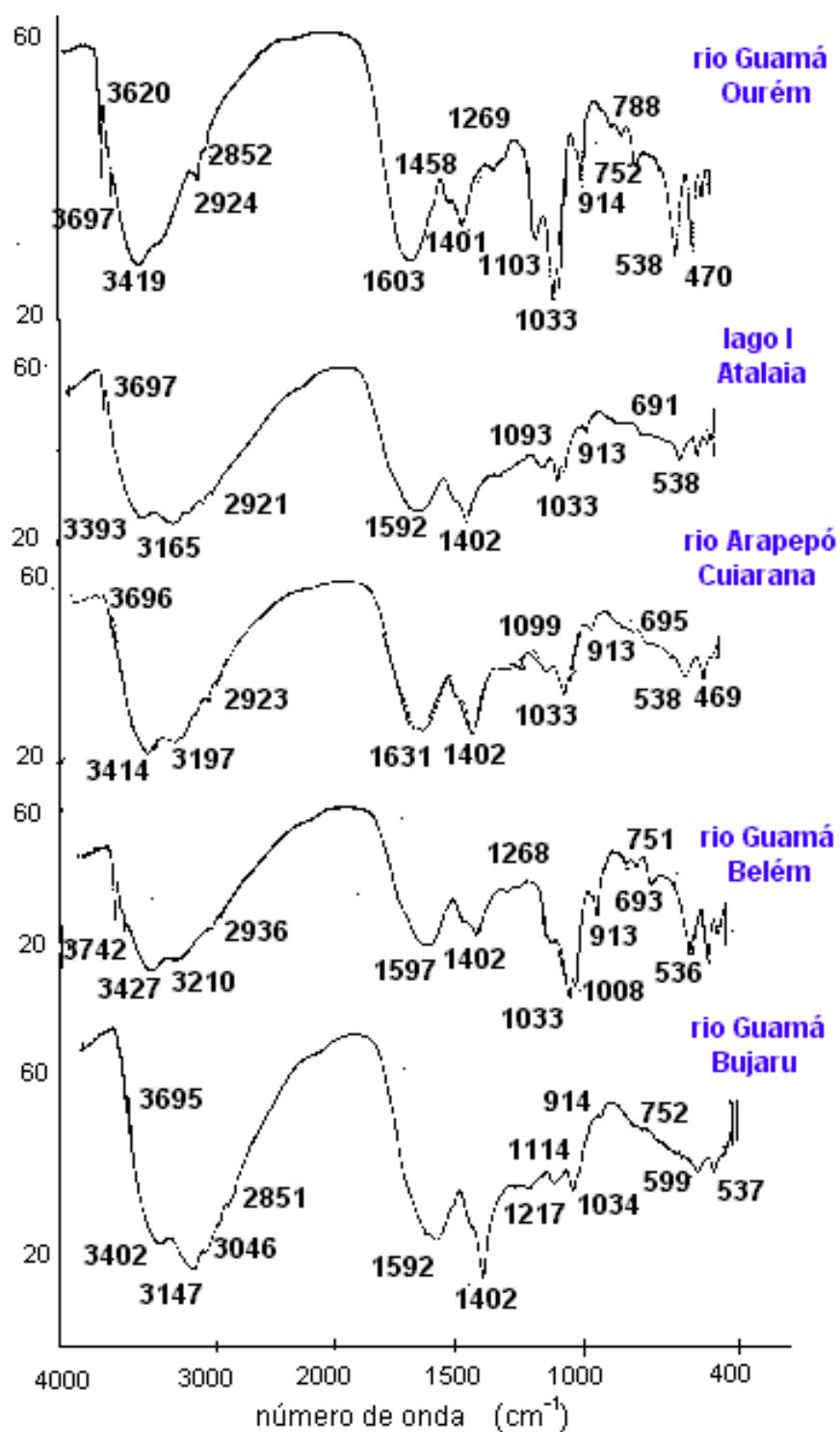


Figura 68 - Espectros na região do infravermelho para as amostras de ácidos húmicos purificados.

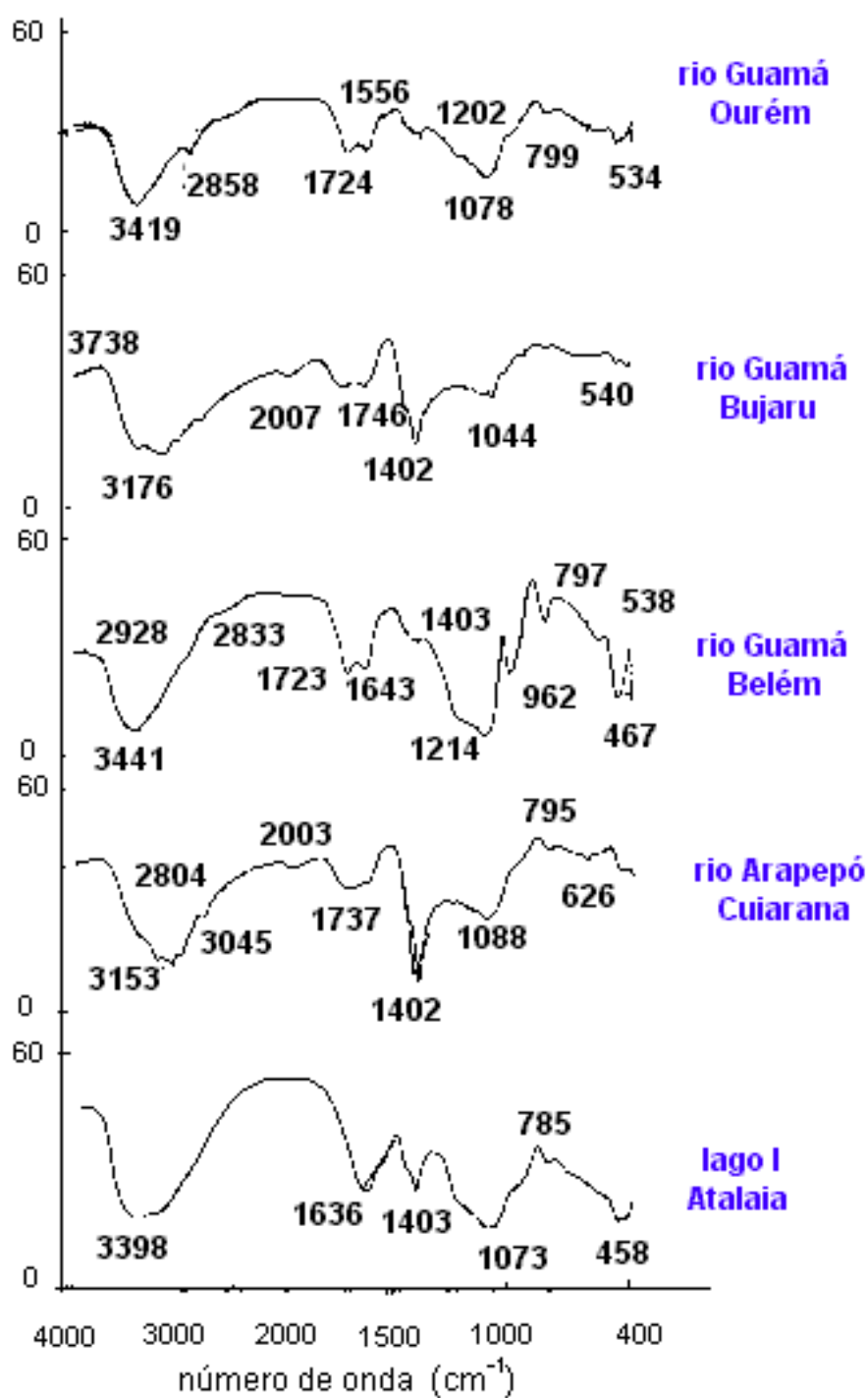


Figura 69 - Espectros na região do infravermelho para as amostras de ácidos fúlvicos purificados.

A região de com número de onda de  $1390\text{ cm}^{-1}$  normalmente não apresenta picos e quando aparecem relacionam-se aos ácidos fúlvicos, e podem ser acompanhadas pela ausência de bandas na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$ . A ligação do ferro trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ) aos ácidos fúlvicos, pode ser responsável por essas mudanças. Os complexos de ácidos fúlvicos com metais mono, di ou trivalentes, tem a característica de apresentarem picos fortes na região de  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  (SCHNITZER, 1971).

As diversas bandas fortes, médias e fracas encontradas entre  $1103$  e  $408\text{ cm}^{-1}$  devem-se a presença de ligações químicas relacionadas com silicatos.

As bandas encontradas nos ácidos húmicos e fúlvicos, indicam a presença de grupos C-H , C=O e COOH e também de esqueleto aromático.

A interpretação realizada nos espectros de absorção na região do infravermelho, conduz a afirmação de que as substâncias húmicas analisadas classificam-se como Tipo III, estando presentes as bandas mais características para os ácidos húmicos e fúlvicos.

Segundo BARROS et al. (1994) a presença de cátions metálicos intensifica as bandas encontradas na região de  $\sim 1600 - \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , com relação as bandas do grupo COOH observadas na região de  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ . Estudos realizados por SCHNITZER (1971) indicam que a presença de bandas na região de  $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ , acompanhada da ausência da banda em  $1200\text{ cm}^{-1}$  e de picos na faixa do espectro de  $\sim 1600 - \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , significa complexação com o ferro e outros metais.

Assim, a interpretação dos espectros de absorção na região do infravermelho, obtidos para os ácidos húmicos e fúlvicos estudados, sugere a formação de complexos substâncias húmicas-metal, o que está em conformidade com os resultados analíticos obtidos para metais no material húmico (Tabelas 27 e 28).

Observando-se os espectros na região do infravermelho para cada um dos ecossistemas, verifica-se que guardam semelhanças entre si, com as maiores diferenças surgindo na região de menores números de onda. Em relação aos espectros de ácidos húmicos, pode-se estabelecer dois pares, um entre as amostras do lago I e do rio Arapepó , e outro entre as amostras do rio Guamá, Ourém e Belém. Os espectros correspondentes ao rio Guamá-Bujaru mostram alguma diferença de forma. Já os espectros de ácido fúlvico exibem maiores diferenças.

Tabela 26 - Principais bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho dos ácidos húmicos e fúlvicos obtidos das amostras dos rios Guamá e Arapepó e lago I.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3738 . 3147	$\nu$ (O-H) devido a água de constituição
3046 . 2833	$\nu_{as}$ e $\nu_s$ (C-H) dos grupos alifáticos
1746 . 1723	$\nu$ (C=O) de grupos carboxílicos
1655 . 1631	$\nu$ (C=C) do anel e às vibrações do esqueleto aromático ; $\nu_{as}$ (C=O) do grupo COOH ; deslocamento da banda devido à formação de sais (carboxilatos) e/ou complexos ácido húmico-metal
1603 . 1440	$\nu_{as}$ (C=O)
1405 . 1401 1103 . 408	$\nu_s$ (COO <sup>-</sup> ) ligações químicas com silicatos

#### 4.2.4 É Determinação de ferro, manganês, cobre, crômio, zinco e chumbo nas substâncias húmicas

É bem conhecido que os elementos traços nas águas naturais estão presentes em várias formas químicas como íons, pares iônicos, complexos orgânicos e inorgânicos e também ocorrem associados com partículas coloidais e/ou com partículas em suspensão (TANIZAKI et al., 1992). Em sistemas confinados ou parcialmente confinados como lagos, baías e estuários, a circulação das espécies poluidoras é limitada acarretando o conseqüente acúmulo. Os cursos d'água funcionam como transportadores, através do material particulado e dissolvido (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983; FERNANDES et al., 1987).

Há uma relação de dependência entre o conteúdo metálico e o tamanho da partícula; quanto menor, maior o conteúdo metálico (FÜLLER et al., 1990). Esse efeito foi observado por SALOMONS & FÖRSTNER (1980), em relação ao Zn e Pb associados aos carbonatos, ao Cr nas frações orgânicas e ao Fe, Pb e Cu nos humatos.

Segundo FÜLLER et al. (1990) existe uma boa correlação entre o Cr e o carbono orgânico. O enriquecimento em Cr, Co, Cu, Ni, Zn, Cd, Hg e Pb normalmente está relacionado à ação antropogênica. Os elementos mais móveis como Fe e Mn,

também podem ser enriquecidos pela ação antrópica (FÖRSTNER & SALOMONS, 1980; FÖRSTNER & WITTMAN, 1983). Esse enriquecimento se deve principalmente aos lançamentos de efluentes industriais e domésticos.

As Tabelas 27 e 28 e as Figuras 70 e 71, mostram os teores dos cátions metálicos encontrados no material húmico, apresentando a concentração total e a correspondente à fração móvel, respectivamente. Na representação gráfica não consta o metal ferro, devido terem sido encontrados valores muito mais elevados que os demais, conforme pode ser visto nas Tabelas 27 e 28. Em nenhuma das amostras foi detectada a presença de Pb, o que sugere que esse elemento não está presente nas atividades antrópicas mais intensas que são desenvolvidas na região.

Fazendo-se uma comparação entre os teores dos metais cromo, cobre e ferro encontrados no material húmico (Tabela 27), com os percentuais de carbono orgânico e nitrogênio orgânico obtidos para as substâncias húmicas (Tabela 22), observa-se que existe uma correlação entre os resultados, pois os maiores valores correspondem as amostras do lago I e os menores, às amostras do rio Guamá (Bujaru). Por outro lado, os metais presentes no material húmico (Tabelas 27 e 28) mostram que sempre os maiores valores foram encontrados nas amostras do rio Guamá (Belém), o que sugere enriquecimento devido a influência antropogênica.

Os ácidos orgânicos em solução, especialmente a matéria húmica, possuem a capacidade de solubilizarem minerais, o que afeta a dispersão dos elementos, tendo considerável importância geoquímica, sendo que a estabilidade dos minerais e a afinidade entre o composto orgânico e o metal são os prováveis fatores controladores. Os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos são os mais abundantes agentes complexantes orgânicos encontrados nas águas naturais e nos sedimentos (JACKSON & SKIPPEN, 1978).

Estudos mostram que Cr, Cu, Ni, Zn e Pb em águas naturais são estabilizados em solução pela complexação com ácidos húmicos e fúlvicos, com clara significância geoquímica, pois também são capazes de remobilizar esses elementos da fase sedimento (AIKEN et al., 1985). A estabilização decresce no sentido  $Cr > Cu > Ni > Zn > Pb$ , enquanto que a desorção cresce no sentido  $Pb < Zn < Ni < Cu < Cr$  (JACKSON & SKIPPEN, 1978). A presença de matéria orgânica nos rios favorece a formação de

complexos estáveis com Fe e Al, o que contribui de forma significativa para a mobilização e transporte desses metais (BECK et al., 1974).

Tabela 27 . Concentração de metais (total) determinadas nas amostras de material húmico dos rios Guamá e Arapepó e lago I.

Parâmetro Local	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)
rio Guamá Ourém	14130	307	9	50	40	n.d.
rio Guamá Bujaru	18880	346	10	37	51	n.d.
rio Guamá Belém	27420	756	14	47	60	n.d.
lago I Salinópolis	25460	326	15	132	58	n.d.
rio Arapepó Salinópolis	22170	149	12	121	54	n.d.

Obs: n.d. = não detectado

Tabela 28 . Concentração de metais (fração móvel) determinadas nas amostras de material húmico dos rios Guamá e Arapepó e lago I.

Parâmetro Local	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)
rio Guamá Ourém	6990	296	n.d.	4	18	n.d.
rio Guamá Bujaru	7930	331	n.d.	n.d.	19	n.d.
rio Guamá Belém	14760	686	6	6	27	n.d.
lago I Salinópolis	8210	74	7	11	17	n.d.
Rio Arapepó Salinópolis	5030	38	4	5	12	n.d.

Obs: n.d. = não detectado

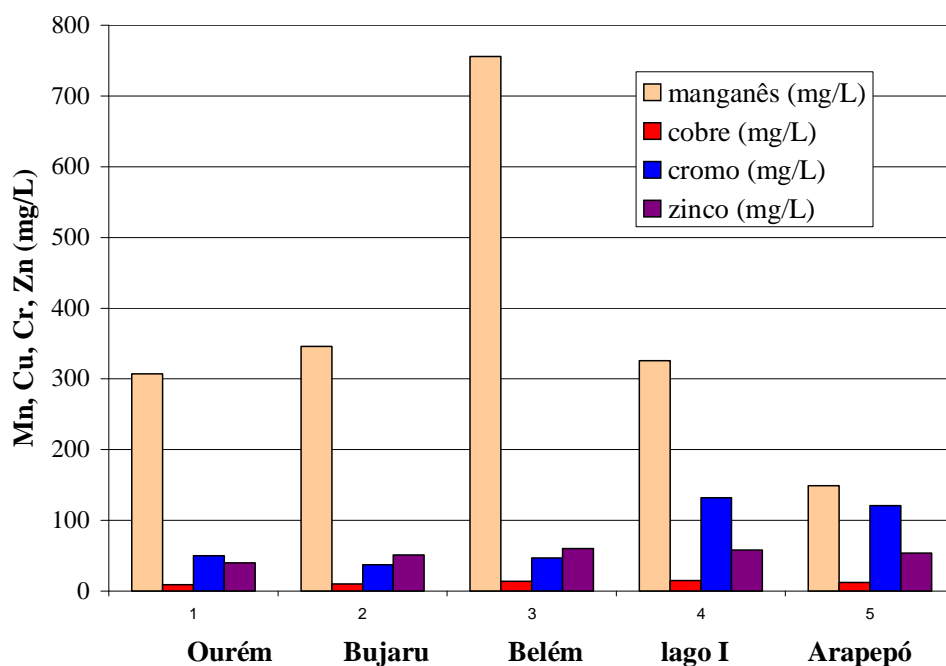


Figura 70 . Variação da concentração (total) dos metais Mn, Cu, Cr e Zn determinadas nas amostras de material húmico.

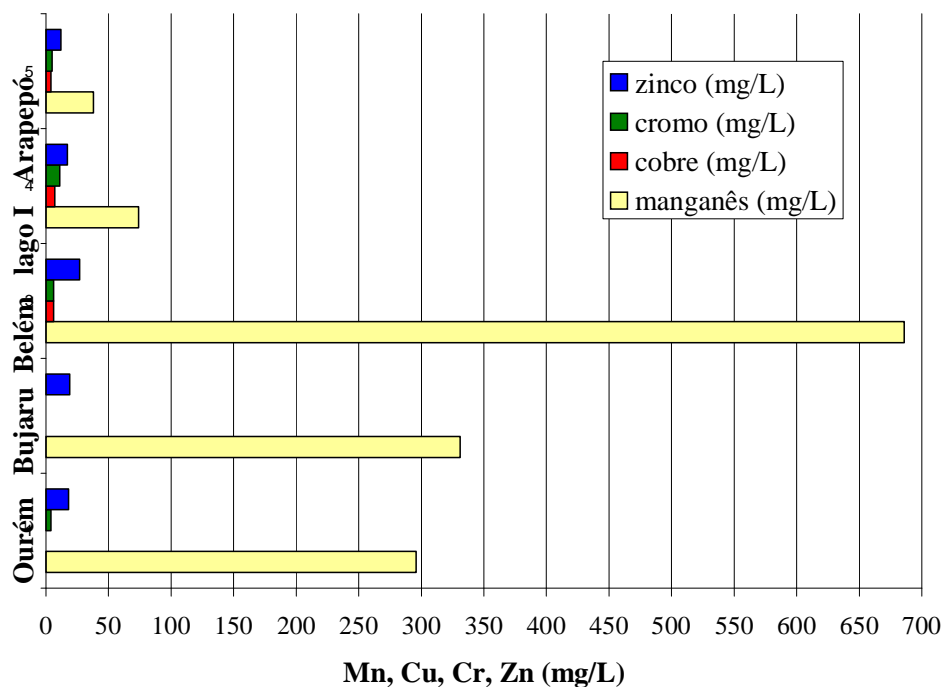


Figura 71 . Variação da concentração (fração móvel) dos metais Mn, Cu, Cr e Zn determinadas nas amostras de material húmico.

Segundo JURINAK & TANJI (1992) os elementos traços catiônicos que interagem com a fração húmica da matéria orgânica, ficam retidos no solo como complexos insolúveis, o que restringe o movimento. A preferência da série com os ácidos húmicos é  $Cu > Pb > Fe > Ni = Co = Zn > Mn = Ca$ . Os ácidos fúlvicos formam complexos mais móveis.

Depois do ferro, os maiores teores obtidos foram de manganês, seguidos do zinco e cromo, sendo os menores valores os encontrados para o cobre. As amostras do lago I mostraram valores relativamente altos, o que está de acordo com as observações de FÖRSTNER & SALOMONS (1980), que dizem haver aumento de poluição por metais em lagos, especialmente se com vegetação abundante.

O grau de afinidade entre os metais pode ser determinado através da elaboração de matrizes de correlação, obtidas após a uniformização das unidades, levando em consideração uma relação linear (Tabelas 29 e 30). Fortes correlações observadas, estranhas ao comportamento geoquímico, sugerem existir uma preponderância do fator fonte de lançamento (caráter antropogênico), sobre a química dos metais no meio (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983; FERNANDES et al., 1987).

Tabela 29 . Matriz de correlação linear obtida para as concentrações de metais (total), determinadas nas amostras de material húmico.

	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn
Fe	1,0				
Mn	0,52	1,0			
Cu	0,94	0,38	1,0		
Cr	0,39	- 0,52	0,58	1,0	
Zn	0,98	0,44	0,89	0,38	1,0

Observa-se na Tabela 29, que altas correlações foram encontradas entre Cu e Fe (0,94), Zn e Fe (0,98) e Zn e Cu (0,89). Na Tabela 30 encontram-se correlações elevadas para Mn e Fe (0,89), Zn e Fe (0,96), Zn e Mn (0,95) e Cr e Cu (0,86).



Tabela 30 . Matriz de correlação linear obtida para as concentrações de metais (fração móvel), determinadas nas amostras de material húmico.

	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn
Fe	1,0				
Mn	0,89	1,0			
Cu	0,42	- 0,02	1,0		
Cr	0,15	- 0,27	0,86	1,0	
Zn	0,96	0,95	0,18	- 0,30	1,0

A Tabela 31 mostra os percentuais dos metais na fração móvel em relação ao total e os valores sugerem que a distribuição dos metais se altera de acordo com o grau de poluição (FERNANDES et al., 1987). Assim, os valores mais elevados foram obtidos para as amostras coletadas no rio Guamá (Belém), onde é mais forte a ação antrópica.

Tabela 31 . Percentuais dos metais na fração móvel em relação ao total (material húmico)

Parâmetro Local	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn
rio Guamá Ourém	49,47	96,42	---	8,0	45,0
rio Guamá Bujaru	42,0	95,66	---	---	37,25
rio Guamá Belém	53,83	90,74	42,86	12,77	45,0
lago I Salinópolis	32,25	22,7	46,66	8,33	29,31
rio Arapepó Salinópolis	22,69	25,5	33,33	4,13	22,22

#### 4.3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS . UMA BREVE ABORDAGEM BIOGEOQUÍMICA

Os parâmetros físicos, físico-químicos e químicos analisados nas águas do rio Guamá (Ourém, Bujaru e Belém), rio Arapepó (Salinópolis) e nos lagos I e II (Atalaia/Salinópolis) mostraram valores compatíveis com os ambientes estudados, exibindo uma clara diferenciação entre eles.

Assim, o ecossistema constituído pelos lagos I e II apresentou valores coerentes entre si, em especial aqueles de cor, pH, acidez e oxigênio consumido, que indicam se tratar de um ambiente com águas ácidas devido a presença de matéria orgânica, principalmente pela existência de vegetação aquática, tanto emergente quanto submersa. Os valores de pH situaram-se entre 5,1 e 5,7 enquanto que os teores de oxigênio consumido ficaram numa faixa entre 4,2 mg/L e 6,3 mg/L e os resultados obtidos para cor oscilaram de 60 UC até 200 UC. Além disso, os altos valores de condutância específica, gás carbônico e bicarbonato, associados a pH baixo e presença de substâncias orgânicas, revelam equilíbrio deslocado e águas pouco tamponadas (JUNK & FURCH, 1985). As determinações de condutância específica apresentaram máximos de 251  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

A questão da presença de macrófitas emersas e de vegetação submersa nos lagos I e II ocasiona redução da produção primária (JUNK, 1980 ; STEVENSON et al., 1993) e pode ter contribuído para a não detecção de clorofila nessas águas.

O outro ecossistema também situado em Salinópolis, o rio Arapepó, mostrou valores compatíveis entre si, com destaque para cor, turbidez, pH, condutância específica, concentrações de cátions (Ca, Mg, Na, K), cloretos e oxigênio consumido, caracterizando esse ambiente como fortemente influenciado por águas oceânicas e apresentando matéria orgânica devido a se tratar de uma área de mangue. Os valores obtidos para pH situaram-se acima de 7 e o teor máximo de oxigênio consumido foi de 5,8 mg/L. Já as determinações de cloreto e da condutância específica forneceram valores muito elevados, com mínimos nas faixas de 11.100 mg/L de cloreto e 35.100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para condutância específica.

As determinações de clorofila-a realizadas no rio Arapepó, apresentaram um aumento no sentido foz-nascente, com um valor máximo de 1,19  $\mu\text{g}/\text{L}$  (Corema -

Portinho) , o que caracteriza o ecossistema como oligotrófico (PORTO et al., 1991; BRANCO, 1993). O fato dos resultados mais elevados terem sido obtidos em Corema, retratam a maior distância do oceano Atlântico e relacionam-se com um ambiente mais protegido. Esses baixos valores encontrados podem ter tido influência da alta insolação, pelo horário em que foram realizadas as amostragens, e da presença de matéria orgânica, visto que a área fisiográfica é margeada por vegetação de mangue.

No ecossistema rio Guamá, os valores encontrados no seu alto curso (Ourém . microrregião Bragantina), foram significativamente diferentes daqueles no seu curso médio (Bujaru) e baixo curso (Belém . microrregião Guajarina), a tal ponto que pode-se classificar o rio Guamá, em Ourém, de acordo com SIOLI (1967), como sendo um rio de águas claras enquanto que em Belém ele seria classificado como um rio de águas brancas. Os valores mínimos obtidos para cor variaram de 7,5 UC em Ourém a 62,5 UC em Belém.

As águas do rio Guamá são ácidas ( $\text{pH} < 6$ ), pobres em íons, com teores de cálcio maiores que de magnésio, enquanto que as águas do rio Arapepó, próximo ao litoral, em Salinópolis, apresentaram pH elevado (7,8), altos valores de bicarbonato e concentrações de magnésio maiores que as de cálcio. Esse comportamento está relacionado com as formações geológicas das áreas estudadas (SIOLI, 1951 b, 1957, 1960, 1967, 1968), pois as águas do rio Guamá são de região onde predomina o Grupo Barreiras e as águas do rio Arapepó são de região da Formação Pirabas.

O não aparecimento das bandas de absorção características da clorofila no rio Guamá deve-se a atenuação da luz, causada pela presença de altas concentrações de sólidos em suspensão, o que limita a produção primária (WISSMAR. 1980).

Existe influência da ação antrópica no rio Guamá, pois observa-se que diversos parâmetros tais como cor, turbidez, condutância específica, ferro, cátions (Ca, Mg, Na, K), tiveram seus valores elevados no sentido nascente-foz, enquanto que as concentrações de oxigênio dissolvido diminuíram. Assim, em Ourém, os valores máximos obtidos para  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foram de 0,32 mg/L e 0,25 mg/L respectivamente, enquanto que os obtidos em Belém foram de 2,33 mg/L e 0,87 mg/L respectivamente. Já os valores máximos de condutância específica e cloretos foram respectivamente

26,3  $\mu\text{S/cm}$  em Ourém e 93  $\mu\text{S/cm}$  em Belém e 8 mg/L em Ourém e 20,5 mg/L em Belém.

A questão da sazonalidade apareceu de forma clara para alguns parâmetros. Assim nas determinações de cor, turbidez e oxigênio consumido, ocorreu aumento nos valores encontrados na amostragem de maio-97, correspondente ao período chuvoso, devido a lixiviação do material das margens, com maior degradação de substâncias orgânicas, e diminuição nos valores obtidos para condutividade, ferro, cátions (Ca, Mg, Na, K) e cloretos.

Particularmente no ambiente do rio Guamá, ocorreu um intenso aumento do teor de cloreto no período de estiagem, principalmente nas amostras obtidas próximo à foz (Belém), alcançando 20,5 mg/L, indicando a clara influência das águas salobras do estuário Guajará sobre as águas do rio Guamá.

Através dos resultados encontrados para as relações iônicas pode-se notar que há indicações de intrusão marinha nos ambientes dos lagos I e II, rio Arapepó e rio Guamá (Belém), esse somente em período de estiagem.

Foram encontradas menores percentagens de carbono orgânico e nitrogênio orgânico no material húmico do que os valores referenciados para climas temperados, o que deve-se ao fato dos processos de humificação ocorrerem muito mais rapidamente na região tropical e assim as substâncias húmicas serem rapidamente degradadas no calor (LEENHEER, 1980; KUKKONEN & OIKARI, 1991). Além disso deve-se considerar ainda que os valores encontrados na literatura referem-se a ácidos húmicos purificados, enquanto que os deste trabalho são de substância húmica bruta.

Analisando-se os resultados de carbono orgânico no material húmico, pode-se estabelecer uma correlação entre os teores obtidos e a turbidez. Assim nota-se que águas com maior turbidez contém menos substâncias húmicas, ou seja, as amostras provenientes do rio Guamá em Bujaru e Belém, onde ele se apresenta como um rio de águas brancas, com turbidez mínima de 14,3 UNT e 22 UNT respectivamente, mostrou os menores teores de carbono orgânico, de 0,81% em Bujaru e 0,79% em Belém, enquanto nas amostras do lago I, águas negras, com turbidez máxima de 6 UNT apareceram os maiores teores de carbono orgânico (6,47%); as amostras do rio Guamá em Ourém e do rio Arapepó, águas claras, apresentaram valores intermediários. Essas

observações estão de acordo com os estudos realizados por LEENHEER (1980) na Amazônia.

A baixa relação C/N obtida das amostras de substância húmica nos rios, indica que o material é de formação recente (CHRISTMAN & GJESSING, 1983). Por outro lado, observa-se que a relação C/N obtida para o lago I foi ainda menor, o que de acordo com HUTCHINSON (1975) e JUNK & FURCH (1985) está coerente com os ecossistemas, partindo da consideração de que rios sejam considerados como ambientes abertos e lagos como ambientes fechados.

Os valores encontrados para a acidez total (COOH + OH), a acidez carboxílica (COOH) e a acidez fenólica (OH) dos ácidos húmicos foram um pouco mais elevados que os valores encontrados na literatura (STEVENSON, 1982).

A razão  $E_4/E_6$  obtida através dos espectros de absorção na região ultravioleta-visível, apresentou valores baixos se comparados com os valores médios da literatura (NISSENBAUM & KAPLAN, 1982; BARROS et al., 1994), com um máximo de 2,6; no entanto, de acordo com KUKKONEN & OIKARI (1991), a razão  $E_4/E_6$  pode variar na faixa de 1 a 12,4. Assim, os resultados encontrados para a razão  $E_4/E_6$  sugerem que os ácidos húmicos e fúlvicos possuem uma alta aromaticidade e conseqüentemente menos estruturas alifáticas de cadeias menores (LEENHER, 1980; NISSENBAUM & KAPLAN, 1982).

A interpretação dos espectros de absorção na região do infravermelho, permitem classificar os ácidos húmicos e fúlvicos estudados como sendo do Tipo III (STEVENSON, 1982), estando presentes nos espectros as bandas mais características, que possuem os seguintes números de onda: 3.400, 2.900, 1.720, 1.600, 1.540 e  $1.200\text{ cm}^{-1}$ . As bandas encontradas indicam a presença de grupos C-H, C=O e COOH e também de esqueleto aromático (POPPI & TALAMONI, 1992).

A verificação da presença de bandas mais intensas na região de  $\sim 1600$  a  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , com relação as bandas do grupo COOH observadas na região de  $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ , juntamente com a presença de bandas na região de  $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ , acompanhada da ausência da banda em  $1200\text{ cm}^{-1}$  e de picos na faixa do espectro de

~1600 a ~1400  $\text{cm}^{-1}$ , nos espectros de absorção na região do infravermelho, sugere a formação de complexos substâncias húmicas-metal (BARROS et al., 1994).

Observando-se os espectros de absorção na região do infravermelho verifica-se que são muito semelhantes para os ácidos húmicos e fúlvicos, independente do local onde as amostras foram obtidas.

De acordo com SALOMONS & FÖRSTNER (1980) há uma relação de dependência entre o conteúdo metálico em crômio, cobre e ferro e as frações orgânicas. Isso pode ser observado nos resultados encontrados para esses metais presentes nas substâncias húmicas, ou seja, comparando com os valores de carbono orgânico e nitrogênio orgânico, verifica-se que os maiores valores correspondem ao lago I e os menores, ao rio Guamá (Bujaru), ou seja, os valores máximos obtidos respectivamente para ferro, crômio e cobre, foram de 25,46 g/L, 132 mg/L e 15 mg/L, nas amostras do lago I, onde foram determinadas os maiores percentuais de carbono orgânico e nitrogênio orgânico. Por outro lado, os menores teores obtidos para os metais citados, foram respectivamente de 18,88 g/L, 37 mg/L e 10 mg/L, nas amostras do rio Guamá - Bujaru, onde foram determinadas as menores percentagens de carbono orgânico e nitrogênio orgânico.

Os teores em metais presentes no material húmico mostram sempre os maiores valores nas amostras do rio Guamá (Belém), o que sugere enriquecimento devido a influência antropogênica (Tabelas 27 e 28). Essa consideração é reforçada quando se verifica que foram encontradas fortes correlações entre alguns metais, estranhas ao comportamento geoquímico (Tabelas 29 e 30), e ainda quando analisa-se os percentuais dos metais na fração móvel em relação ao total (Tabela 31), cujos valores sugerem que a distribuição se altera com o grau de poluição (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983; FERNANDES et al., 1987). Assim, os valores mais elevados foram obtidos para amostras do rio Guamá - Belém, onde se verifica uma ação antrópica mais intensa.

## 5 Ë CONCLUSÃO

A análise dos parâmetros determinados nos ecossistemas objetos de estudo, que foram os rios Guamá (Ourém, Bujaru e Belém) e Arapepó (foz, Cuiarana e Corema-Portinho) em Salinópolis e o sistema de lagos também em Salinópolis, revelou que:

- Os ambientes são bem diferenciados e comprovou-se que a questão sazonal não pode ser negligenciada em estudos realizados na região Amazônica, pois se reflete de forma marcante na composição química, modificando as características das águas. Foram encontradas indicações de intrusão marinha nos três ecossistemas, em período de estiagem, através dos resultados obtidos para cátions e ânions e confirmados pelos cálculos das relações iônicas, particularmente no rio Guamá próximo a sua foz (Belém), o que mostra a influência exercida pelas águas salobras do estuário Guajará.
- O quimismo das águas dos rios Guamá e Arapepó está diretamente associado às formações geológicas das áreas estudadas, apresentando algumas características determinadas respectivamente pelo Grupo Barreiras e pela Formação Pirabas.
- Para o ambiente do rio Arapepó e do sistema de lagos, foi constatada uma forte influência do oceano Atlântico e ainda algumas características relacionadas à parte orgânica, impostas pelo manguezal existente em suas margens, no caso do rio Arapepó e devido a se tratar de um ambiente de águas negras, no caso dos lagos.
- Tanto para o ecossistema formado pelos lagos I e II, como para o rio Guamá, não ocorreram o aparecimento das bandas de absorção características da clorofila, devido a limitação da produção primária, ocasionada pela presença de vegetação e por serem águas ácidas (sistema de lagos) e pelo elevado teor de sólidos em suspensão, o que acarreta alta turbidez (rio Guamá). Para o ecossistema do rio Arapepó foi detectada a presença de clorofila em baixas concentrações, sugerindo influência do oceano Atlântico e do manguezal, ressaltando-se que os maiores valores foram registrados no ponto mais distante do oceano (Corema).

- As percentagens de carbono orgânico e nitrogênio orgânico encontradas no material húmico, sugerem que os processos de humificação ocorrem com maior velocidade na região Amazônica e a relação C/N é indicativa de que as substâncias húmicas presentes são de formação antiga. O ambiente dos lagos, com águas %negras+, foi o que mostrou os maiores valores, enquanto que o rio Guamá (Bujaru e Belém) de águas %brancas+, apresentou as menores percentagens, resultados coerentes com as características de cada ecossistema.
- A razão  $E_4/E_6$  obtida através dos espectros de absorção na região ultravioleta-visível, sugere que os ácidos húmicos e fúlvicos possuem alta aromaticidade, o que também é indicado pela interpretação dos espectros de absorção na região do infravermelho, que permitem classificar os ácidos húmicos e fúlvicos como sendo do Tipo III e ainda dão indicativos de que há formação de complexos substâncias húmicas-metal, o que está em conformidade com os resultados analíticos obtidos para metais no material húmico.
- A influência da ação antrópica se faz sentir em relação ao ecossistema do rio Guamá, pois a análise dos parâmetros mostrou uma elevação dos valores no sentido nascente-foz, de tal modo que as características do rio Guamá em Ourém, são completamente diferentes daquelas exibidas próximas à sua foz. Os resultados encontrados para os metais presentes no material húmico, sempre mais elevados nas amostras do rio Guamá (Belém), também são conclusivos, sugerindo enriquecimento devido a influência antropogênica.
- Os ecossistemas constituídos pelos lagos e pelo rio Arapepó ainda podem ser ditos como ambientes relativamente protegidos. Apesar do sistema de lagos em Salinópolis, vir sofrendo uma progressiva agressão de origem antropogênica, os resultados analíticos de suas águas, não evidenciaram esse processo.
- Embora tenha ficado evidente a manifestação da influência antrópica no ecossistema do rio Guamá, as características de suas águas ainda apresentam pouca alteração, sugerindo um processo de recuperação natural.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AB' SABER, A. N. 1986. Geomorfologia da região. In: ALMEIDA JR., P. **Carajás, desafio político, ecologia e desenvolvimento**. São Paulo, Ed. Brasiliense. p. 88-124 .
- ACKERMANN, F.L.1964. **Esboço para a geologia entre a cidade de Belém - rio Gurupi e Atlântico - rio Guamá**. Belém, UFPA. Imprensa Universitária. 79 p.
- ACKERMANN, F.L.1969. **Geologia e fisiografia da região Bragantina, Estado do Pará**. Manaus, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. 90 p.
- ACKERMANN, F.L.1975. **A Formação Pirabas, sua evolução e interpretação**. Belém, UFPA. Imprensa Universitária. 83 p.
- AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacCARTHY, P. 1985. **Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation and characterization**. New York, John Wiley & Sons. 692 p.
- ALMARAZ, J.S. 1979. **Aspectos geoquímicos e ambientais dos calcários da Formação Pirabas, Estado do Pará**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 186 p. Tese (Doutorado).
- AMALFITANO, C.; QUEZADA, R.A.; WILSON, M.A.; HANNA, J.V. 1995. Chemical composition of humic acids: a comparison with precursor "light fraction litter from different vegetations using spectroscopic techniques. **Soil Science**, 159 (6): 391-401.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. 1995 **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, APHA. AWWA, WPCF.
- ARAÚJO, R.A.B. 1989. A problemática do controle e preservação ambiental dos mananciais de água para abastecimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 15, 1989. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais**, v.2, tomo III, p. 511 - 537.
- AYELE, J. , MAZET, M. 1990. Obtention de substances humiques a partir de differentes sources. Extraction au tetrahydrofurane. (Humic and fulvic acid isolation from different origins. Tetrahydrofuran extraction) **Environmental Technology**, 11 (555 - 564).
- BARROS, A.M.A.; BARROS, A.B.; BOUTRY, J.L.; BRAULT, A. 1987. Produits d'oxidation des lignines comme marqueurs d'environnements. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1, 1987. Sociedade Brasileira de Geoquímica. **Anais**, v.2, p. 493 - 506.
- BARROS, A.B. ; BARROS, A.M.A.; KERFOURN, M.T.M. 1991. Lipídeos, substâncias húmicas, ligninas e metais- uma metodologia de extração a partir de uma mesma amostra de sedimento. **Química Nova**, 14 (1): 17-21
- BARROS, M.C.P. 1991. **Utilização de técnicas analíticas para caracterização do ácido húmico da ilha de Cananéia (São Paulo) e sua interação com metais**. São Carlos. Instituto de Física e Química de São Carlos. Universidade de São Paulo 110 p. Dissertação (Mestrado).
- BARROS, M.C.P. ; PAULA, J.R.; REZENDE, M.O.O. 1994 Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da ilha de Cananéia e de sua interação com Fe (III), Cu (II) e Cd (II). **Química Nova**, 17 (5): 376 - 380.
- BATALHA, B.H.L. 1992. Gestão das atividades antrópicas na Amazônia. **Ambiente**, 6 (1): 12-15.

- BAILEY, R.A.; CLARK, H.M.; FERRIS, J.P.; KRAUSE, S.; STRONG, R.L. 1988. **Chemistry of the environment**. New York, Academic Press.
- BECK, C.K. ; REUTER, J.H.; PERDUE, E.M. 1974. Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern United States. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 28: 341- 364.
- BECK, A.J.; JONES, K.C.; HAYES, M.M.B.; MINGELGRIN, U. 1993. **Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behaviour**. Cambridge, Royal Society of Chemistry.
- BERNARDI, W.; PINHEIRO, R.V.L.; COSTA JR., P.S. 1988. Análise correntométrica do rio Guamá próximo a desembocadura do igarapé Tucunduba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, 1988. Sociedade Brasileira de Geologia. **Anais**, v.2, p. 528-536.
- BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, 16 (2): 145 - 161
- BRANCO, S.M. 1993. **Hidrobiologia aplicada à Engenharia Sanitária**. São Paulo, CETESB. 560 p.
- BRASIL.1973. **Folha SA.23 São Luís e parte da Folha SA.24 Fortaleza; geologia, geomorfologia, solos, vegetação, uso potencial da terra**. Rio de Janeiro, Departamento Nacional de Produção Mineral. Projeto RADAM. Cap.2, 3.
- BRASIL. 1984. **Atlas climatológico da Amazônia**. Brasília, Ministério do Interior, 125 p.
- BRASIL. 1993. **Estudos climáticos do estado do Pará, classificação climática (Köppen) e deficiência hídrica (Thorntwaite, Mather)** Belém Ministério da Integração Regional/SUDAM. 53 p.
- BREZONICK, P.L. 1994. **Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems**. Boca Raton, Lewis Publishers.
- BRINGEL, S.R.B. et al. 1984. Bacia do rio Parauari-Maués-Açú: aspectos químicos devido as alterações hidrológicas da bacia. **Acta Amazônica**,14 (1-2): 77 - 85.
- BRINKMANN,W.L.F.; SANTOS, A. 1971. Time dependency of hydrogen-ion concentration and electric conductivity measurements in river water samples of Central Amazonia. **Acta Amazônica**,1(2): 57-62.
- BUFFLE, J. 1988. **Complexation reactions in aquatic systems**. Chichester, Horwood. 126 p.
- BUFFLE, J.; DE VITRE, R. 1994. **Chemical and biological regulations of aquatic systems**. Boca Raton, Lewis Publishers.
- BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B.Y. 1995. On-line fractionation and characterization on aquatic humic substances by means of sequential stage ultrafiltration. **Fresenius J. Anal. Chem.**, 351: 74 . 82.
- CABANISS, S.E. 1991. Carboxylic acid content of a fulvic acid determined by potentiometry and aqueous Fourier transform infrared spectrometry. **Anal. Chem. Acta**, 255:23-30.
- CALDERONI, G.; SCHNITZER, M. 1984. Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 49: 2045 - 2051.

- CANUEL, E.A.; MARTENS, C.S. 1993. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. **Org. Geochim.**, 20 (5): 563-577.
- CARPENTER, P.D.; SMITH, J.D. 1984. Simultaneous spectrophotometric determination of humic acid and iron in water. **Anal. Chem. Acta**, 159: 299-308.
- CETESB. 1985. **Poluição das águas**. São Paulo, CETESB.
- CETESB. 1988. **Recuperação da qualidade das águas**. São Paulo, CETESB.
- CETESB. 1990. **Normalização técnica NT 5 L5. 306. Determinação de pigmentos fotossintetizantes: Clorofila  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  e  $\bar{c}$  e feofitina -  $\bar{a}$** . São Paulo, CETESB.
- CHAAR, J. S. 1997. **Caracterização de ácidos húmicos extraídos de resíduos de tratamento da água e de sedimentos do rio Negro** São Carlos. Instituto de Física e Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 42 p. Dissertação (Mestrado).
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. 1977. Information provided on humic substances by  $E_4/E_6$  ratios. **Soil Science Society of America Journal**, 40: 866 - 872.
- CHRISTMAN, R.F; GJESSING, E.T. 1983. **Aquatic and Terrestrial Humic Materials**. Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishers. 538 p.
- CLAYTON, R.K. 1974. **Luz y materia viviente: Guia para el estudio de la fotobiología. La parte biológica**. Barcelona, Editorial Reverté. 201 p.
- CORDEIRO, C.A. 1987. **Estudo da salinização do estuário do rio Pará no trecho Belém-Mosqueiro**. Belém. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará. 106 p. Tese (Mestrado).
- COSTA, J.L.; ARAÚJO, A.A.F.; VILLAS BOAS, J.M.; FARIA, C.A.S.; NETO, C.S.S.; WANDERLEY, V.J.R. 1977. **Projeto Gurupi: relatório final de etapa**. Belém, Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, Companhia de Pesquisa de Recursos Naturais. 258p.
- COSTA, J.B.S. ; BORGES, M.S. ; BEMERGUY, R.L. ; FERNANDES, J.M.G. ; COSTA JR., P.S. ; COSTA, M.L. 1992 a. Texto Explicativo. In: **Programa Nacional de Gerenciamento Costeiro: Carta geológica da Folha Salinópolis SA.22-v-a-v**. Belém, IBAMA/IDESP/UFPA.
- COSTA, M.F. ; GOBITSCH NETO, G. ; PENALBER, A.M.C. 1992 b. Zoneamento ecológico - econômico do Estado do Pará: perfil técnico e definição de zonas e sub-zonas. **Pará e Desenvolvimento**. nº especial, p.62-84.
- CUSTODIO, E. ; LLAMAS, M.R. 1976. **Hidrologia subterranea**. Barcelona, Ed. Omega. v.1.
- DALRYMPLE, R.W.; ZAITLIN, B.A.; BOYD, R. 1992. Estuarines facies models: conceptual basis and stratigraphic implications. **Journal of Sedimentary Petrology**, 62 (26): 1130 -1146.
- DIAS, S.F.; LOBATO, C.1983. **Mapa fitogeomorfológico do estado do Pará**. Belém, Idesp.
- DIAS, S.F.1991. Zoneamento ecológico-econômico do estado do Pará. **Estudos Paraenses**, nº 58, v. 1. Belém, Idesp.
- DREVER, J.I. 1988. **The geochemistry of natural waters**. New Jersey, Prentice Hall. 388 p.
- EGLER, W.A.; SCHWASSAMANN, H.O. 1962. Limnological studies in the Amazon estuary. **Bol. Mus. Paraense Emílio Goeldi**, nº 1. 55 p.

- EL-ROBRINI, M. 1998. Dunas do Atalaia. **O Liberal**, Belém, 16 ago. 1998. Caderno Troppo.
- EMBRAPA, 1990. **Uso e ocupação do solo na Amazônia**. Embrapa/SNLOS.
- EMBRAPA. 1992. **Carta de Solos**. In: **Programa Nacional de Gerenciamento Costeiro**. Belém, IBAMA/IDESP/EMBRAPA.
- ERTEL, J.R.; HEDGES, J.I.; PERDUE, E.M.1984. Lignin Signature of aquatic humic substances. **Science**, 223:485-487.
- ESTÊVES, F.A.; AMORIM, J.C.; CARDOSO, E.L.; BARBOSA, F.A.R. 1984. Caracterização limnológica preliminar da represa de Três Marias (MG), com base em alguns parâmetros ambientais básicos. **Ciência e Cultura**, 37(4): 608-617.
- ESTÊVES, F.A..1988. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro, Interciência.575 p.
- FALESI, I.C. 1972. O estado atual dos conhecimentos sobre os solos da Amazônia Brasileira. **Boletim Técnico do IPEAN**, 55: 17 . 61.
- FARIA Jr., L.E.C.; MARÇAL, M.S.; PINHEIRO, R.V.L. 1987. A dinâmica sedimentar da praia do Maçarico/Salinópolis e sua importância para a geologia da região costeira do estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO, 1, Porto Alegre, 1987. Porto Alegre, Associação Brasileira. **Anais**. p. 333 -356.
- FERNANDES, H.M.; AZEVEDO, H.L.P.; BARCELLOS NETO, C.C. 1987. Investigação do arroio Pavuna, Rio de Janeiro, por metais pesados, através do uso do sedimento como parâmetro geoquímico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 17, 1987. Sociedade Brasileira de Geoquímica. **Anais**, vol. 2, p. 171-183.
- FERNANDES, J.M.G. 1988. Bioestatigrafia da Formação Pirabas, Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Belém, 1988. Belém, Sociedade Brasileira de Geologia. **Anais**, v.6, p. 2376-2382.
- FERREIRA, C.S. 1966. Características lito-paleontológicas da Formação Pirabas, Estado do Pará. In: CONFERÊNCIA DE GEOLOGIA DAS GUIANAS, 6. Belém, 1966. Belém, Divisão de Geologia e Mineralogia. **Anais**. p.101-111.
- FERREIRA, C.S. 1977. Fácies da Formação Pirabas (Mioceno Inferior), novos conceitos e ampliações. In: ANAIS DA ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS. Rio de Janeiro, 49 (2): 253 - 257.
- FERREIRA, C.S. 1982. Notas estatigráficas sobre o cenozóico marinho do Estado do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, I, Belém, 1982. Belém, Sociedade Brasileira de Geologia. **Anais**. p.84-88.
- FERREIRA, C.S. ; FRANCISCO, B.H.R. 1988. As relações da Formação Pirabas (Oligoceno-Mioceno) com as formações continentais terciárias do NE do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, Belém, 1988. Belém, Sociedade Brasileira de Geologia. **Anais**. v.2. p.761-764.
- FERREIRA, C.F. 1995. **Produção do espaço urbano e degradação ambiental: um estudo sobre a várzea do igarapé Tucunduba (Belém-PA)**. São Paulo. FFLCH. Universidade de São Paulo. 170 p. Dissertação (Mestrado).
- FERREIRO, M.F.S. 1987. Condição ambiental da enseada dos Tainheiros - baía de Todos os Santos. **Engenharia Sanitária**, 28 (1): 84-90.
- FONSECA, O.J.M.; SALEM, J.I.; GUARIM, V.L. 1982. Poluição e autopurificação do rio Negro nas cercanias de Manaus. **Acta Amazônica**, 12 (2): 271-278.
- FORSTNER, U. ; SALOMONS, W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: Assessment of sources and intensities. **Environmental Technology Letters**. 1: 494-505

- FORSTNER, U. ; WITTMAN, G.T.W. 1983. **Metal pollution in the aquatic environment**. Berlim, Springer-Verlag. 486 p.
- FRANZINELLI, E. 1977. Contribuição à sedimentologia da baía do Marajó. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2, Ouro Preto, 1977. Sociedade Brasileira de Geologia. **Anais**. v.2. p.91-106.
- FRANZINELLI, E. 1982. Evolution of the geomorfology of the coast of the state of Para, Brazil. In: SIMPÓSIO DO QUATERNÁRIO NO BRASIL, 4,1982. Sociedade Brasileira de Geologia. **Atas**. p.203-230.
- FULLER, C.C.; DAVIS, J.A; CAIN, D.J.; LAMOTHE, P.J.; FRIES, T.L.; FERNANDEZ, G.; VARGAS, J.A. ; MURILLO, M.M. 1990. Distribution and transport of sediment bouns metal contaminants in the Rio Grande de Tarcoles, Costa Rica (Central America). **Wat. Res.**, 24 (7): 805 . 812.
- GAUDETTE, H.E.; FLIGHT, W.R.; TONER, L.; FOLGER, D.W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. **Journal of Sedimentary Petrology**, 44(1): 249-253.
- GIBBS, R.J. 1967. Geochemistry of the Amazon river system. Part I: The factors that control the salinity and the composition and the concentration of the suspended solids. **Geol. Soc. Am. Bull.**, 78: 1203-1232.
- GIBBS, R.J. 1970. Circulation in the Amazon river estuary and adjacent Atlantic ocean. **J. Marine Research**, 28: 113-123
- GIBBS, R.J. 1972. Water chemistry of the Amazon river. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 36: 1061-1066.
- GIBBS, R.J.; KONWAR, L. 1986. Coagulation and settling of Amazon river suspended sediment. **Continental Shelf Research**, 6 (1):127-149.
- GÓES, A.M. 1981. **Estudos sedimentológicos dos sedimentos Barreiras, Ipixuna e Itapecuru, no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão**. Belém. Centro de Geociências.Universidade Federal do Pará. 131 p. Tese (Mestrado).
- HALL, D.O; ROE, K.K. 1978. **Fotossíntese**. São Paulo, EPU.
- HEM,J.D. 1970. **Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water**. Washington, U.S. Government Printing Office.368 p.
- HIRAIDE, M.; REN, F.L.; TAMURA, R.; MIZUIKE, A. 1987. Rapid separation of humic acid in fresh waters by coprecipitation and flotation. **Mikrochim. Acta**, 11: 137-142.
- HIRAIDE, M.; TAKAHIRO, U.; MIZUIKE, A. 1989. Humic and other negatively charged colloids of iron and copper in river water. **Anal. Chem. Acta**, 227: 421-424.
- HIRAIDE, M.; TOSHIHIKO,S.; KAWAGUCHI, H. 1996. Separation and determination of dissolved and particulate humic substances in river water. **Mikrochim. Acta** 113 : 269-276.
- HUTCHINSON, G.E. 1975. **A treatise on limnology**. New York: John Wiley & Sons. 2v.
- HUTZINGER, O. 1980. **The handbook of environmental chemistry**. Berlin, Springer-Verlag. v.1, part-A ; v.3, part-A.
- IBGE. 1991. **Geografia do Brasil. Região Norte**. Rio de Janeiro, IBGE. v. 3.
- IMBIRIBA, M.A. L. 1994, Contribuição para o estudo preliminar das causas da erosão da margem do Campus Universitário do Guamá e das soluções para o problema à luz da hidráulica fluvial. **Revista do Tecnológico**, 7: 57-65.
- INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO SOCIAL DO PARÁ - IDESP. 1990. **Belém: Estudo ambiental do estuário Guajarino**. Belém, IDESP. 152 p. (Relatório de Pesquisa, 17).

- JACKSON, K. S.; SKIPPEN, G.B. 1978. Geochemical dispersion of heavy metals via organic complexing: A laboratory study of copper, lead, zinc and nickel behaviour at a simulated sediment-water boundary. **J. Geochemical Exploration**, 10 : 117 . 138.
- JAPIASSÚ, A.M.S.; GOES FILHO, L. 1974. **As regiões fitoecológicas, sua natureza e seus recursos econômicos. Estudos fitogeográficos da Folha SA-22. Belém.** In: Projeto RADAM, Levantamento dos Recursos Naturais, Min. das Minas e Energia - DNPM, v.5.
- JAVARONI, R. C. A.1993. **Aspectos analíticos da interação de ácidos húmicos com os cátions metálicos  $Fe^{3+}$ ,  $Va^{2+}$  e o herbicida Atrazine.** São Carlos. Instituto de Física e Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 144 p. Dissertação (Mestrado).
- JONES, R.A.; LEE, G.F. 1982. Chlorophyll . a raw water quality parameter. **J. AWWA**, september, 490-494.
- JORDÃO, C.P.; COSTA, E.D.; BRUNE, W.; GOULART, A.T.1993. Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de latossolo. **Química Nova**, 16 (6): 517-520.
- JUNK, W.J. 1980. Áreas inundáveis - um desafio para a Limnologia. **Acta Amazonica**, 10 (4): 775-795.
- JUNK, W.J. ; FURCH, K. 1980. Química da água e macrófitas aquáticas de rios e igarapés na bacia Amazônica e nas áreas adjacentes. **Acta Amazônica**, 10(3): 611-633.
- JUNK, W.J. ; FURCH, K. 1985. The physical and chemical properties of Amazonian waters and their relationships with the biota. In: PRANCE,G.T ; LOVEJOY,T.E. **Key Environments: Amazonia.** Oxford, Pergamon Press. p. 3 . 17.
- JURINAK, J.J.; TANJI, K.K. 1992. Geochemical factors affecting trace element mobility. **J. Irrigation and Drainage Engineering**, 119 (5): 848 . 867.
- KRAUSKOPF, K.B. 1972. **Introdução à geoquímica.** São Paulo. Ed. da USP. v. 1.
- KUKKONEN, J. ; OIKARI, A. 1991. Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varyng levels of dissolved organic material. **Water Research**, 4(4): 455-463.
- LARCHER, W. 1975. **Physiological life ecology.** Berlin, Springer-Verlag. 252 p.
- LARSON, R.A.; ROCKWELL, A.L. 1980. Fluorescence spectra of water-soluble humic materials and some potential precursors. **Arch. Hydrobiol.** 89 (4): 416-425.
- LARSON, R.A. ; WEBER, E.J. 1994. **Reactions mechanisms in environmental organic chemistry..** Boca Raton: Lewis Publishers. 432 p.
- LEENHEER, J.A. 1980. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon river basin. **Acta Amazonica**, 10(3): 513-526.
- LEENHEER, J.A. 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. **Environ. Sci. Technol.** 15 (5): 578-587.
- LIMA, R.R. 1956. A agricultura na várzea do estuário do Amazonas. **Bol. Tec. Inst. Agrônômico do Norte**, nº 33. 164p.
- LIMA, R.R. 1979. A influência da água do mar no rio Pará. **Informe Técnico da Faculdade de Ciências Agrárias do Pará**, nº 3, 62 p.
- LIMA, R.R.; TOURINHO, M.M. 1995. **Várzeas do Nordeste Paraense e Pré-Amazônia Maranhense: características e possibilidades agrícolas.** Belém. FCAP. 80 p.
- LIMA, W. N.; KOBAYASHI, C.N. 1988. Sobre o quimismo predominante nas águas do sistema flúvio-estuarino de Barcarena - PA. **Geochim. Brasiliensis** 2 (1): 55-71.

- LOPES, U.B.; SANTOS, U.M.; RIBEIRO, M.N.G. 1983. Limnologia química do lago do Arroz (ilha do Careiro), suas flutuações em função do meio hídrico do rio Amazonas. **Acta Amazônica**, 13 (2): 227-253.
- MAIER, M.H. 1987. Ecologia da bacia do rio Jacaré Pepira (47°55' - 48°55' W; 22°30'-21°55' S - Brasil): qualidade da água do rio principal. **Ciência e Cultura**, 39 (2): 164-185.
- MALCOLM, R.L. 1985. Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation and characterization**. New York: John Wiley & Sons. p. 181-210.
- MATHEUS, C.A; GIANOTTI, E.P.; MORAES, AJ. 1989. Correlações entre clorofila, STV e DQO. **DAE**, 49 (154): 2023.
- MAYER, L.M. 1985. Geochemistry of humic substances in estuarine environments. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation and characterization**. New York: John Wiley & Sons. p. 211-232.
- MCKNIGHT, D. M.; FEDER, G.L.; THURMAN, M.; WERSHAW, R.L.; WESTALL, J.C. 1983. Complexation of copper by aquatic humic substances from different environments. **The Science of the Total Environment**, 28: 65-76.
- MENDES, A.C.; SILVA, M.S.; FARIA Jr., L.E.C. 1996. Expansão urbana e seus efeitos danosos ao meio ambiente da ilha do Atalaia - Salinópolis/PA. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, V, Belém, 1996. Belém, Sociedade Brasileira de Geologia. **Anais**. p.363 . 366.
- MENEZES, L.B.C. 1985. **Estudo de águas destinadas ao consumo da população das baixadas da cidade de Belém -PA (bairro da Sacramento): Avaliação da qualidade sob os aspectos físico - químico, bioquímico e bacteriológico**. Belém. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará. 145 p. Tese (Mestrado).
- MOREIRA, E. 1966. **Belém e sua expressão geográfica**. Belém, Imprensa Universitária. 212 p.
- NISSENBAUM, A.; KAPLAN, I.R. 1982. Chemical and isotopic evidence for the in situ origin of marine humic substances. **Limnol. and Oceanogr.**, 17 (4): 570-581.
- NRIAGU, J.O. 1976. **Environmental biogeochemistry - metals transfer and ecological mass balance**. Michigan, Ann Arbor Science, v.2.
- NRIAGU, J.O. ; COKER, R.D. 1980. Trace metals in humic and fulvic acids from lake Ontario sediments. **Environm. Sci. and Technol**, (4): 443-446.
- ODUM, E.P. 1988. **Ecologia**. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Koogan. 434 p.
- OHZEKI, K.; TATEHANA, M.; NUKATSUKA, I.; ISHIDA, R. 1991. Determination of humic acid and iron (III) by solid-state spectrophotometry to study their interactions. **Analyst**, 116: 199-205.
- OLIVER, B.G.; THURMAN, E.M.; MALCOLM, R.L. 1983 The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 47: 2031 . 2035.
- O' NEIL, P. 1993. **Environmental chemistry**. London. Chapman & Hall. 268 p.

- OTOBO, A. O. ; LIMA, W. N. 1993. The influence of Pirabas formation sediments on natural waters (Physiographic zones of Salgado and Bragantina). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM FOR PERSPECTIVES FOR ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES. Niterói, 1993. **Proceedings**, p.27-31.
- OTTMANN, F. 1968. L'etude des problemes estuariens. **Revue de géographie physique et de géologie dynamiques** 2 (4): 329-353.
- PAULA, J.R. 1992. **Estudo da influência das substâncias húmicas na absorção de metais por plantas através de técnicas analíticas**. São Carlos. Instituto de Física e Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 93 p. Dissertação (Mestrado).
- PENTEADO, A.R. 1968. **Belém do Pará, Estudo da Geografia urbana**. Belém, UFPA, Imprensa Universitária. 183 p.
- PEREIRA, S.W.M. 1995. **Mapeamento plani-altimétrico e morfo-topográfico da micro região do Salgado paraense a partir de procedimentos fotogramétricos**. Belém. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará. 126 p. Tese (Mestrado).
- PINHEIRO, R.V.L. 1987. **Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará-Belém (PA)**. Belém. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará. 160 p. Tese (Mestrado).
- POPPI, N.R. 1988. **Estudo dos ácidos húmico e fúlvico extraído de solos por métodos químicos e espectroscópicos. Separação e identificação de seus produtos de oxidação por CG/EM**. São Carlos. Instituto de Física e Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 178 p. Dissertação (Mestrado).
- POPPI, N.R.; TALAMONI, J. 1992. Estudo dos ácidos húmico e fúlvico, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. **Química Nova**,15 (4): 281- 285.
- PORTO, R.L.; BRANCO, S.M.; CLEARY, R.W.; COIMBRA, R.M.; ELGER,S. LUCA, S.J.; NOGUEIRA, V.P.Q.; PORTO, M.F.A. 1991. **Hidrologia Ambiental**. São Paulo, Ed. USP. 411 p.
- PORTOBRÁS. 1980. **Medição de correntes em suspensão junto ao porto de Belém-PA**. Rio de Janeiro. Portobrás. 162 p. (Relatório INPH 82/80, código Belém 740/01).
- RASHID, M.A.; KING, L.H. 1970. Major oxygen-containing functional groups present in humic and fulvic acid fractions isolated from contrasting marine environments. **Geochim. et Cosmochim. Acta**, 34:193- 201.
- RIBEIRO, J.S.B.; BRINGEL, S.R.B.; SANTOS, A. 1978. Hidroquímica da Amazônia Central II. Flutuações no fluxo de saída de N e P em dois ecossistemas na Amazônia. **Acta Amazônica**, 8 (3): 409-416.
- RODIER, J. 1981. **Análisis de las aguas**. Barcelona, Omega. 1059 p.
- ROSSETTI, D.F. ; TRUCKENBRODT, W. ; GÓES, A.M. 1989. Estudo paleoambiental e estatigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, nordeste do Pará. **Bol. Mus. Par. E. Goeldi**. 1(1): 25-74.
- ROSSETTI, D.F. ; TRUCKENBRODT, W. ; GÓES, A.M. 1990. A influência marinha nos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, nordeste do Pará. **Bol. Mus. Par. E. Goeldi**, 1(1): 25-74.
- SAAR, R.A.; WEBER, J.H. 1982. Fulvic acid:modifier of metal-ion chemistry. **Environ. Sci. Technol.**,16 (9):510A - 517A.



- SALOMONS, W.; FORSTNER, U. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part II: Evaluation of environmental impact. **Environmental Technology Letters**. 1: 506 . 517.
- SANTOS, U.M. 1980. Aspectos limnológicos do lago Grande de Jutai (Amazônia Central) face as alterações químicas do meio hídrico da região. **Acta Amazônica**, 10 (4): 797-822.
- SANTOS, U.M. ; RIBEIRO, M.N.G. 1988. A hidroquímica do rio Solimões-Amazonas. **Acta Amazônica**,18 (3-4):145-172.
- SANTOS, A. ; RIBEIRO, M.N.G.; RIBEIRO, J.S.B.; BRINGEL, S.R. 1981. Hidroquímica da Amazônia Central III. Química da água de lavagem da floresta no ecossistema Campina Amazônica (Stemflow). **Acta Amazonica**, 11(2): 335 -346
- SANTOS, A.; TANCREDI, A.C.N.S. 1986. Limnologia da Amazônia Central - caracterização biogeoquímica da parte sul do estuário do rio Amazonas. **Acta Limnol. Brasileira**, 1: 113-126.
- SCHNITZER, M. 1971. Characterization of humic constituents by spectroscopy. In: McLAREN, A D.; SKUJINS, J. **Soil Biochemistry**. New York, Marcel Dekker. p.60-95.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. 1972. **Humic substances in the environment**. New York, Marcel Dekker. 423 p.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. 1978. **Soil organic matter**. New York, Elsevier. 319 p.
- SCHULTZEN, H.R.; SCHNITZER, M. 1993. **Naturwissenschaften**. V. 80, p. 29-30.
- SECRETARIA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E MEIO AMBIENTE - SECTAM. 1991. **Pará / 92: Perfil ambiental e estratégias. Versão preliminar**. Belém. SECTAM.198 p.
- SECRETARIA ESTADUAL DE INDÚSTRIA E COMÉRCIO - SEICOM. 1991. **Atividades econômicas da indústria florestal e minero-metalúrgica do estado do Pará**. Belém. SEICOM.
- SENESE, N.; GRIFFITH, S.N.; SCHNITZER, M.; TOWSEND, M.G. 1977. Binding of Fe 3+ by humic materials. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 41: 969 - 976.
- SENESE, N. 1993. Nature of interactions between organic chemicals and dissolved humic substances and the influence of environmental factors. In: BECK, A.J.; JONES, K.C.; HAYES, M.M.B.; MINGELGRIN, U. 1993. **Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behaviour**. Cambridge, Royal Society of Chemistry.
- SILVA, O.F ; LOEWENSTEIN, P. 1968. Contribuição à geologia da Folha de São Luís (SA.23) no Estado do Pará II. Novas localidades e razões magnésio/cálcio do calcário Pirabas. **Bol. Mus. Par. E. Goeldi**, 13: 1-17.
- SILVA, J.M.L.; OLIVEIRA Jr., R.C.; RODRIGUES, T.E. 1994. Levantamento de reconhecimento de alta intensidade dos solos da Folha de Salinópolis. **Bol. Mus. Par. E. Goeldi**, 6: 59-90. Série Ciências da Terra.
- SILVA, M.S. 1996. **Monoestratigrafia e evolução holocênica da planície costeira de Salinópolis, nordeste do estado do Pará**. Belém. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará. 145 p. Tese (Mestrado).
- SIOLI, H. 1951a. Alguns resultados e problemas da limnologia amazônica. **Bol. Tec. Inst. Agrônomo do Norte**, (24): 3-45 .
- SIOLI, H. 1951b. Estudo preliminar das relações entre a geologia e limnologia da zona Bragantina (Pará). **Bol. Tec. Inst. Agrônomo do Norte** , (24): 67-76.

- SIOLI, H. 1957. Valores de pH de águas amazônicas. **Bol. Mus. Par. E. Goeldi**, 1(1): 1-37
- SIOLI, H. 1960. Pesquisas limnológicas na região da Estrada de Ferro de Bragança, Estado do Pará -Brasil. **Bol. Tec. Inst. Agrônomo do Norte**, (37): 1-73.
- SIOLI, H. 1967. Studies in Amazonian waters. In: SIMPÓSIO SOBRE A BIOTA AMAZÔNICA. Belém, 1966. Rio de Janeiro, CNPq. **Atas**. v.3, p. 9-50.
- SIOLI, H. 1968. Hydrochemistry and geology in the Brazilian Amazon region. **Amazoniana**, 1 (3): 267 - 277.
- SIOLI, H. 1975. Tropical river - The Amazon. In: WHITTON, B.A. **Ecology**. Oxford. Blackwell. p.461-488.
- SIOLI, H. 1985. **Amazônia. Fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais**. Rio de Janeiro: Ed. Vozes. 112 p.
- SIOLI, H. ; KLINGE, H. 1962. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. **Bol. Mus. Par. E. Goeldi**, (1): 27-41.
- SOARES, L. C. 1977. **Geografia do Brasil, Região Norte**. Rio de Janeiro, IBGE. 466 p.
- SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part II:Evaluation of environmental impact. **Environmental Technology Letters**. 1: 506-517.
- SOUZA, E.L.; LIMA, W. N. 1994. Águas de percolação, mineralogia e teor de carbono orgânico de solos, como indicadores de preservação de áreas degradadas, na região Bragantina, NE do Pará. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE ECOSISTEMAS FLORESTAIS, 3. Porto Alegre, 1994. Sociedade Brasileira para Valorização do Meio Ambiente. **Volume de Resumos**. p. 7-8.
- STEELINK, C. 1963. What is humic acid. **J. of Chem. Education**. 40 (7): 379-384.
- STEINBERG, C.; MUENSTER, U. 1985. Geochemistry and ecological role of humic substances in lake water. In: AIKEN, G.R.; MCKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation and characterization**. New York, John Wiley & Sons., p. 105-146.
- STEVENSON, F.J. 1982. **Humus Chemistry**. New York, John Wiley & Sons. 433 p.
- STEVENSON, J.C.; STAVER, L.W.; STAVER, K.W. 1993. Water quality associated with survival of submersed aquatic vegetation along na estuarine gradient. **Estuaries**, 16 (2): 346 . 361.
- TANIZAKI, Y.; SHIMOKAWA, T.; YAMAZAKI, M. 1992. Physico-Chemical speciation of trace elements in urban streams by size fractionation. **Water Research**, 26 (1): 55-63.
- TCHOUBANOGLIOUS, G. ; SCHROEDER, E.D. 1985. **Water Quality**. Menlo Park, Addison-Wesley Publishing Company. 768 p.
- TEIXEIRA, N.P.; EL-ROBRINI, M. 1992. Salinópolis, Ajuruteua e Algodual: modificações na paisagem litorânea, Nordeste do estado do Pará/Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, São Paulo, 1992. São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia. **Boletim de Resumos Expandidos**. p.81-82.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. 1980. Trace metal speciation of USGS. Reference sample MAG-1. **Geostandards Newsletter**, 4 (2): 145-148.
- THURMAN, E.M.; MALCOLM, R.L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environ. Sci. Technol.**, 15: 463 - 466.

- THURMAN, E.M. 1986. **Organic geochemistry of natural waters**. Dordrecht, Nijhoff-Junk. cap. 10.
- TIPPING, E. ; WOOF, C. ; HURLEY, M.A. 1991. Humic substances in acid surface waters; modelling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance and control of pH. **Water Research**, 25(4): 425-435.
- TOW, R.M.; POWELL, H.J.K. 1993. XAD resins for the isolation of the non-colloidal humic fraction in soil extracts and aquatic samples. **Anal. Chim. Acta**, 271: 195 - 202.
- VIEIRA, L.S. 1971. **Os solos do estado do Pará**. Belém, IDESP. 175 p.
- VIEIRA, L.S. 1979. **Solos da Amazônia: problemas e perspectivas para o seu uso adequado (com ênfase ao estado do Pará)**. Belém. FCAP. (Informe Técnico, 4).
- WALKER, I. 1987. The biology of streams as part of Amazonian forest ecology. **Experientiae**, (73): 279-287.
- WALKER, I. 1990. Ecologia e biologia dos igapós e igarapés. **Ciência Hoje** 11(64): 44-53.
- WALTON, H.F. 1966. **Principles and methods of chemical analysis**. New Delhi. Prentice-Hall of India. Cap. 8, p.138-160.
- WERSHAW, R.L. 1993. Model for humus in soils and sediments. **Environ. Sci. Technol.** 27 (5): 814-816.
- WILLIAMS, P.M. 1968. Organic and inorganic constituent of the Amazon river. **Nature**, 218: 937 . 938.
- WISSMAR, R. C. ; RICHEY, J. E. ; STALLARD, R. F. ; EDMOND, J. M. 1980. Metabolismo do plâncton e ciclo do carbono no rio Amazonas, seus tributários e águas de várzea. Peru - Brasil, maio - junho. **Acta Amazonica**, 10 (4): 823-834.