

AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE METAIS PESADOS  
NO RIO PARAÍBA DO SUL E RIO IMBÉ POR MEIO DE  
PLANTAS DE *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (AGUAPÉ),  
SÉSTON E SEDIMENTO

LEONARDO BERNARDO CAMPANELI DA SILVA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO

CAMPOS DO GOYTACAZES – RJ  
JANEIRO DE 2008

AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE METAIS PESADOS  
NO RIO PARAÍBA DO SUL E RIO IMBÉ POR MEIO DE  
PLANTAS DE *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (AGUAPÉ),  
SÉSTON E SEDIMENTO

LEONARDO BERNARDO CAMPANELI DA SILVA

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biociências da  
Universidade Estadual do Norte  
Fluminense Darcy Ribeiro como  
parte das exigências para  
obtenção de título de Mestre em  
Ecologia e Recursos Naturais

Orientadora: Angela Pierre Vitória

Co-orientadora: Cristina Maria Magalhães de Souza

CAMPOS DO GOYTACAZES – RJ  
JANEIRO DE 2008

AVALIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE METAIS PESADOS  
NO RIO PARAÍBA DO SUL E RIO IMBÉ POR MEIO DE  
PLANTAS DE *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (AGUAPÉ),  
SÉSTON E SEDIMENTO

LEONARDO BERNARDO CAMPANELI DA SILVA

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biociências da  
Universidade Estadual do Norte  
Fluminense Darcy Ribeiro como  
parte das exigências para  
obtenção de título de Mestre em  
Ecologia e Recursos Naturais

Aprovada em 14 de janeiro de 2008

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Arnaldo Rocha Façanha

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho

---

Prof. Dr. Vicente de Paulo Santos de Oliveira

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Maria Magalhães de Souza  
Co-orientadora

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela Pierre Vitória  
Orientadora

Dedico este trabalho ao Deus trino:  
Pai criador, Filho redentor e Espírito  
Santo consolador.

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por me ter permitido concluir esta etapa de minha vida. Graças, Senhor!

Agradeço aos meus pais pela contribuição generosa em compreensão e motivação. Agradeço à minha irmã por ser um exemplo de simplicidade e carinho para mim.

Agradeço à minha Tia Vania pelo apoio incondicional e por revisar a grafia deste texto.

Agradeço à Nélia Paula Freesz pela amizade incondicional e por ter-me encaminhado para este Mestrado. Sem você, Freesz, não teria eu chegado aqui.

Agradeço à Luisa Paiva por ter carregado parte do piano comigo de forma sempre solícita. Agradeço ao Frederico Lage pelo espírito de equipe. Agradeço a Thiago Ribeiro pela grande cooperação no processamento das amostras.

Agradeço à orientadora Angela Pierre Vitória pela oportunidade que me deu, pela confiança que depositou em mim, pelo exemplo de pesquisadora, pelo exemplo de professora e pela amizade honesta.

Agradeço à co-orientadora Cristal pelas lições acadêmicas e pela revisão acurada.

Agradeço aos técnicos Marcelo, Cristiano, Alcemir, Ana Paula, Gérson, Vanderlei e Ivanilton pela ajuda na coleta e processamento das amostras.

Agradeço aos irmãos de fé pela força dada nos momentos de exaustão.

Agradeço aos colegas de curso que bem trabalharam em equipe nas disciplinas que compartilhamos. Especialmente à Tatiana Staniz e à Bruna D'Angelo que muito me ensinaram sobre limnologia e fitoplâncton.

Agradeço ao Ricardo Antunes de Azevedo (ESALQ – USP) pela colaboração na execução da tese.

Agradeço à FAPESP, ao CNPq e à UENF por terem financiado esta dissertação.

Agradeço à banca examinadora por apreciar este documento.

Ó profundidade das riquezas, tanto da sabedoria como da ciência de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos e inescrutáveis os seus caminhos! Quem compreendeu a mente do nosso Senhor? Ou quem foi o seu conselheiro? Ou quem lhe deu primeiro a ele, para que lhe seja recompensado? Porque dele, por ele e para ele são todas as coisas. Glória, pois, a ele eternamente. Amém. (Romanos 11:33-36, edição contemporânea).

## Lista de abreviaturas e siglas

Al – alumínio

ATP – adenosina 5' trifosfato

°C – graus Celsius

CEIVAP – Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do rio Paraíba do Sul

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CV – coeficiente de variação

Cr – cromo

CSN – Companhia Siderúrgica Nacional

Cu – cobre

Eh – potencial eletromotivo de reação de redução ou potencial redox do meio

Fe – ferro

g – grama

L – litro

LD – limite de detecção

Ln – logarítimo com base natural (e)

mL – mililitro

Mn – manganês

Mo – molibdênio

MPS – material particulado em suspensão

n – número de amostras

N – nitrogênio

nd – não detectado

Ni – níquel

O – oxigênio

P – fósforo

p<5% – probabilidade de erro do teste estatístico menor que 0,05.

Pb – chumbo

pH – potencial hidrogeniônico

ppm – parte por milhão

ppb – parte por bilhão

RPS – rio Paraíba do Sul

SEMADS – Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado do Rio de Janeiro

µg – micrograma

µL – microlitro

ng – nanograma

Zn – zinco

## Resumo

Os metais pesados participam da dinâmica de ecossistemas lóticos sendo potencialmente incorporados basicamente por 3 compartimentos: sedimento fluvial, coluna d'água e biota. O aguapé é uma macrófita aquática útil como planta modelo do compartimento biótico por sua característica de bioacumular metais pesados sem aparentes sintomas de estresse. O ecossistema avaliado neste estudo é o rio Paraíba do Sul (RPS) que possui vital importância para o sudeste, já que seu leito assume várias funções para população de sua bacia. Do ponto de vista ecológico, os rejeitos antrópicos são a forma mais pronunciada de impactar o RPS. Entre os rejeitos, destacam-se os metais pesados por serem bioacumulativos e não-decomponíveis. Este trabalho objetivou avaliar a dinâmica de metais pesados (Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb) em função de suas variações espaciais (três locais de coleta no RPS e um local no rio Imbé, o qual foi tomado por controle) e temporais (duas estações do ano em dois anos de coletas). Para isto foi utilizado o aguapé como planta modelo do compartimento biótico (amostras separadas em quatro partes: limbo e pecíolo foliares, raízes jovem e adulta) e amostras de sedimento fluvial e séston (material particulado aderido as raízes de aguapé) como componentes abióticos do sistema. Além disto, foram medidos parâmetros físico-químicos para subsidiar a discussão dos dados. Todas as amostras foram submetidas à digestão química baseada no emprego de ácidos fortes concentrados sob elevada temperatura e pressão. A concentração dos metais pesados foi obtida pela leitura dos extratos em espectrofotômetro de emissão atômica acoplado a plasma induzido (ICP-AES). Entre as quatro partes vegetais, foi observado que as raízes são o principal local de acúmulo de metais pesados e que não houve diferença estatística entre as partes da folha analisada (limbo e pecíolo). Como esperado, o rio Imbé apresentou baixas concentrações da maioria dos metais. Dos quatro locais amostrados, apenas o Baixo RPS mostrou dinâmica temporal que se repetiu nos dois anos de amostragem. A região do Médio RPS, em geral, apresentou as maiores concentrações de metais em plantas, principalmente Cr (82,3 e 106  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , raiz jovem e adulta respectivamente) que se equiparou a valores de rios conhecidamente poluídos por este metal. Estes elevados valores foram relacionados à presença de indústrias de metalurgia e siderurgia nesta região. A região do Alto RPS mostrou um descompasso temporal acentuado entre pluviosidade e vazão do RPS. Talvez este

descompasso explique a ausência de dinâmica sazonal para a maioria dos metais pesados analisados nesta região.

## Abstract

Heavy metals take part of the fluvial ecosystem when passing by 3 compartments: fluvial sediment, water column and biota. The water hyacinth is a profitable aquatic plant because it bioaccumulates heavy metals without manifesting stress. The ecosystem evaluated in this study is the Paraíba do Sul river (PRS), which has essential importance for the Brazilian southeastern region due to its important functions in its hydrographical basin. Ecologically, the human rejects are the most important kind of pollution in the PRS. Among the human rejects, heavy metals are detached because they are bioaccumulative and non-decomposable. The aim of this study was to evaluate the concentration of heavy metals (Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb) as to their spatial variation (three sampling points in PRS and one sampling point in Imbé river, which was a ecosystem with less human interference) and temporal variations (two seasons in two years). In order to accomplish the objective, the water hyacinth was taken as a biotic model (the plant was divided in four parts: limb, petiole, young root and adult root) and sediment and seston (matter annexed on roots) representing the abiotic compartment. Over there, the physical-chemistry parameters were measured in order to give subsidy for dynamic discussion. All the samples were digested with concentrated acids in high temperature and pressure. The concentration of heavy metals in extracts was determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscope (ICP-AES). Among the four water hyacinth's parts, it was observed that the roots are the principal local of heavy metals accumulation and there wasn't statistic difference between the parts of the leaves (limb and petiole). Results show that the Imbé river had low concentration of almost every heavy metal that was analyzed. Only the Low PRS point of sampling showed temporal dynamic of heavy metals confirming in two years of sampling. Generally, the region of Medium PRS had the highest concentration of metals per plant, mainly Cr ( $82,3$  e  $106 \mu\text{g.g}^{-1}$ , young and older root respectively), which was similar to other rivers where there is Cr pollution. This Cr pollution might be because there are many industries of metallurgy in the Medium PRS. The region of Upper PRS showed a temporal difference between pluviosity and river discharge. Perhaps this difference can explain the absence of temporal variation for almost all heavy metals analyzed in this region.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Aguapé ( <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms) .....	12
<b>Figura 2.</b> Pontos de coleta nas 3 regiões do RPS e rio Imbé .....	15
<b>Figura 3.</b> Vazão média mensal (m <sup>3</sup> /s) e pluviometria mensal total para as regiões do Baixo RPS, Médio RPS e Alto RPS .....	99

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Cidade, local, período e materiais coletados .....	19
<b>Tabela 2.</b> Limite de detecção do ICP-AES (todos os valores em $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) .....	25
<b>Tabela 3.</b> Exatidão da extração total de metais do presente estudo através da comparação com as concentrações de metais pesados em amostras certificadas de sedimento fluvial (SRM 2704) e folha de maçã (SRM 1515) do National Institute of Standards & Technology .....	25
<b>Tabela 4.</b> Precisão da metodologia avaliada mediante médias dos coeficientes de variação .....	26
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros físico-químicos medidos nos rios Paraíba do Sul (Alto, Médio e Baixo RPS) e rio Imbé ao longo de 2 anos de coleta ao final do período seco (setembro/outubro) e chuvoso (março).....	29
<b>Tabela 6.</b> Concentração de Mn ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em 2 anos de coleta.....	32
<b>Tabela 7.</b> Concentração média de Mn ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: 3 valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e 2 componentes abióticos (séston e sedimento superficial) .....	34
<b>Tabela 8.</b> Concentração de Fe ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em 2 anos de coleta .....	36
<b>Tabela 9.</b> Concentração média de Fe ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca para amostras do aguapé e % de matéria seca para séston e sedimento superficial) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: 3 valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e 2 componentes abióticos (séston e sedimento superficial) .....	38
<b>Tabela 10.</b> Concentração de Cu ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em 2 anos de coleta .....	40
<b>Tabela 11.</b> Concentração média de Cu ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: 3 valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e 2 componentes abióticos (séston e sedimento superficial) .....	42
<b>Tabela 12.</b> Concentração de Zn ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em 2 anos de coleta .....	44

<b>Tabela 13.</b> Concentração média de Zn ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: 3 valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e 2 componentes abióticos (séston e sedimento superficial) .....	46
<b>Tabela 14.</b> Concentração de Ni ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em 2 anos de coleta .....	48
<b>Tabela 15.</b> Concentração média de Ni ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: 3 valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e 2 componentes abióticos (séston e sedimento superficial) .....	50
<b>Tabela 16.</b> Concentração de Cr ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em 2 anos de coleta .....	52
<b>Tabela 17.</b> Concentração média de Cr ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: 3 valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e 2 componentes abióticos (séston e sedimento superficial) .....	53
<b>Tabela 18.</b> Concentração de Pb ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em 2 anos de coleta .....	55
<b>Tabela 19.</b> Concentração média de Pb ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: 3 valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e 2 componentes abióticos (séston e sedimento superficial) .....	57
<b>Tabela 20.</b> Correlação entre as partes vegetais para Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb. ....	95
<b>Tabela 21.</b> Correlação entre as partes vegetais, séston e sedimento superficial para Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb .....	96
<b>Tabela 22.</b> Valor da razão entre raiz adulta e limbo foliar para 2 anos de coleta: primeiro ano (período seco 2005 e período chuvoso 2006) e segundo ano (período seco 2006 e chuvoso 2007) .....	97
<b>Tabela 23.</b> Valor da razão entre sistema radicular (raiz) e parte aérea (folha) para amostras coletadas no ano de 2006 durante o período seco e período chuvoso .....	97

# SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 – Metais pesados .....	1
1.1.1 – Metais pesados em ecossistemas aquáticos .....	2
1.1.2 – Metais pesados no rio Paraíba do Sul (RPS) .....	3
1.1.3 – Metais pesados essenciais .....	5
1.1.3.1 – Cobre .....	5
1.1.3.2 – Ferro .....	6
1.1.3.3 – Manganês .....	7
1.1.3.4 – Níquel .....	8
1.1.3.5 – Zinco .....	8
1.1.4 – Metais pesados não-essenciais .....	9
1.1.4.1 – Chumbo .....	9
1.1.4.2 – Cromo .....	10
1.2 – <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms .....	11
<b>2 – OBJETIVO</b> .....	14
2.1 – Geral .....	14
2.2 – Específico .....	14
<b>3 – MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	15
3.1 – Áreas de Estudo .....	15
3.1.1 – Rio Paraíba do Sul .....	16
3.1.2 – Rio Imbé .....	17
3.2 – Coleta do materiais bióticos e abióticos .....	18
3.3 – Medição dos parâmetros físico-químicos .....	19
3.4 – Determinação da concentração de metais pesados em aguapé .....	20
3.5 – Determinação da concentração de metais pesados no séston .....	21
3.6 – Determinação da concentração de metais pesados no sedimento .....	23
3.7 – Cálculo da concentração média de metais na folha, sistema radicular e planta .....	23
3.8 – Limite de detecção, exatidão e precisão da metodologia de digestão .....	25
3.9 – Análise estatística dos dados .....	26

<b>4 – RESULTADOS</b> .....	27
4.1 – Parâmetros físico-químicos .....	27
4.2 – Concentração de metais pesados no aguapé, séston e sedimento .....	28
4.2.1 – Variação espaço-temporal da concentração de Mn em aguapé (dois anos de amostragem) .....	30
4.2.2 – Variação espaço-temporal da concentração de Mn em aguapé, séston e sedimento em 2006 .....	31
4.2.3 – Variação espaço-temporal da concentração de Fe em aguapé (dois anos de amostragem) .....	34
4.2.4 – Variação espaço-temporal da concentração de Fe em aguapé, séston e sedimento em 2006 .....	35
4.2.5 – Variação espaço-temporal da concentração de Cu em aguapé (dois anos de amostragem) .....	38
4.2.6 – Variação espaço-temporal da concentração de Cu em aguapé, séston e sedimento em 2006 .....	39
4.2.7 – Variação espaço-temporal da concentração de Zn em aguapé (dois anos de amostragem) .....	42
4.2.8 – Variação espaço-temporal da concentração de Zn em aguapé, séston e sedimento em 2006 .....	43
4.2.9 – Variação espaço-temporal da concentração de Ni em aguapé (dois anos de amostragem) .....	46
4.2.10 – Variação espaço-temporal da concentração de Ni em aguapé, séston e sedimento em 2006 .....	47
4.2.11 – Variação espaço-temporal da concentração de Cr em aguapé (dois anos de amostragem) .....	50
4.2.12 – Variação espaço-temporal da concentração de Cr em aguapé, séston e sedimento em 2006 .....	51
4.2.13 – Variação espaço-temporal da concentração de Pb em aguapé (dois anos de amostragem) .....	54
4.2.14 – Variação espaço-temporal da concentração de Pb em aguapé, séston e sedimento em 2006 .....	56
<b>5 – DISCUSSÃO</b> .....	58
5.1 – Parâmetros físico-químicos .....	58
5.2 – Metais pesados .....	59
5.2.1 – Manganês .....	62
5.2.1.1 – Análise no aguapé .....	62
5.2.1.2 – Variação temporal .....	62
5.2.1.3 – Variação espacial .....	65

5.2.2 – Ferro .....	66
5.2.2.1 – Análise no aguapé .....	66
5.2.2.2 – Variação temporal .....	66
5.2.2.3 – Variação espacial .....	67
5.2.3 – Cobre .....	68
5.2.3.1 – Análise no aguapé .....	68
5.2.3.2 – Variação temporal .....	69
5.2.3.3 – Variação espacial .....	70
5.2.4 – Zinco .....	70
5.2.4.1 – Análise no aguapé .....	70
5.2.4.2 – Variação temporal .....	71
5.2.4.3 – Variação espacial .....	72
5.2.5 – Níquel .....	73
5.2.5.1 – Análise no aguapé .....	73
5.2.5.2 – Variação temporal .....	74
5.2.5.3 – Variação espacial .....	75
5.2.6 – Cromo .....	75
5.2.6.1 – Análise no aguapé .....	75
5.2.6.2 – Variação temporal .....	76
5.2.6.3 – Variação espacial .....	77
5.2.7 – Chumbo .....	78
5.2.7.1 – Análise no aguapé .....	78
5.2.7.2 – Variação temporal .....	79
5.2.7.3 – Variação espacial .....	79
<b>6 – CONCLUSÃO .....</b>	<b>81</b>
<b>7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>83</b>
<b>8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>85</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>94</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>98</b>
<b>PROPORÇÕES DESTA DISSERTAÇÃO .....</b>	<b>100</b>

## 1 – INTRODUÇÃO

O homem, desde o período do Brasil-colônia, tem feito usos múltiplos das águas do rio Paraíba do Sul (RPS), o qual está situado na região sudeste. Como resultado das atividades antrópicas, os compartimentos bióticos e abióticos deste ecossistema têm sofrido impactos de diferentes formas. Entre as formas de impactar este ecossistema está o despejo de metais pesados, os quais são bioacumulativos e não-decomponíveis. A biota, como compartimento intrínseco deste ecossistema, sofre os impactos causados a este corpo hídrico. Os vegetais, como parte do compartimento biótico, refletem a condição de estresse à qual o ecossistema está submetido. Plantas acumuladoras de metais pesados são boas amostras biológicas para determinação dos metais que estão disponíveis na coluna d'água, ou seja, que podem ser bioacumulados (Weis e Weis, 2004). Dentre as espécies sabidamente acumuladoras está a espécie *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (aguapé ou jacinto-d'água) que tem sido largamente utilizada como bioindicadora pela sua característica hiperacumuladora de metais pesados (Wolverton e McDonald, 1977; Yahya, 1990; Vesk e Allaway, 1997; Ali e Soltan, 1999; Kelley *et al.*, 2000; Soltan e Rashed, 2003).

### 1.1 – Metais pesados

Metal pesado é um termo controvertido que está muito associado a efeitos ambientais maléficos. Há muitas definições diferentes baseadas em densidade, massa atômica, número atômico, em outras propriedades dos elementos e seus compostos, ou ainda baseadas na associação destas características citadas (Hodson, 2004). Duffus (2002) restringiu esta definição tomando como parâmetro a densidade do elemento. Este autor traz referências que discutem os valores mínimos de densidade para a caracterização de um metal como pesado: 3,5 (Falbe, 1996); 4,5 (Streit, 1994); 5,0 (Morris, 1992) e 6,0 g.cm<sup>-3</sup> (Thornton, 1995). Para efeito deste estudo, foi adotada a caracterização de metal pesado como sendo o elemento metálico da tabela periódica que possui densidade acima de 6,0 g.cm<sup>-3</sup> (Thornton, 1995) conforme já adotado por estudos prévios desenvolvidos no Laboratório de

Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (Carvalho *et al.* 1999; Gonçalves, 2003).

### 1.1.1 – Metais pesados em ecossistemas aquáticos

Os metais em ambientes aquáticos podem ter duas fontes: natural ou antropogênica. As fontes antropogênicas podem ser pontuais — como esgoto industrial e doméstico — ou difusas — como deposição atmosférica e defensivos agrícolas. Entre estas fontes, uma maior atenção deve ser dada a fontes difusas, já que estas irão afetar a qualidade das águas por muitos anos mesmo após o controle de fontes pontuais (Suschka *et al.*, 1994).

Na prática, é muito complexa a identificação da origem de materiais alóctones<sup>1</sup> como naturais ou antropogênicos em ecossistemas aquáticos já que estes se misturam durante o processo de lixiviação do solo, percolação da água nos solos, deposição atmosférica e entrada por afluentes (Förstner e Wittmann, 1983).

A concentração de metais pesados em um corpo hídrico é influenciada por diversos fatores: clima, vegetação, geologia, tipo e uso de solo da bacia de drenagem, biota, pluviosidade, entre outros. Por exemplo, Salomão, Molisani, Carvalho e colaboradores, todos em 1999, discutiram que a composição de ferro (Fe), de alumínio (Al) e manganês (Mn) nos solos do Baixo RPS são maiores que a média mundial. Contudo, esses valores elevados são ratificados por outros rios tropicais no mundo. Assim as elevadas concentrações destes elementos são naturais em virtude de características geoquímicas destes solos, os quais são enriquecidos por estes metais e sofrem intenso intemperismo. O resultado é a lixiviação de argilo-minerais com alta composição de Fe, Al e Mn para dentro do corpo hídrico, como corroborado pelas elevadas concentrações encontradas no material particulado e sedimento fluvial.

Os metais pesados presentes no material abiótico dos rios podem estar na forma particulada em suspensão, no sedimento de fundo de rio, na forma coloidal ou dissolvidos, sendo constantemente redistribuídos entre esses compartimentos durante o transporte fluvial (Shi *et al.*, 1998). Entre os principais mecanismos de

---

<sup>1</sup> Toda matéria cuja origem é externa ao ambiente no qual ela é encontrada.

regulação desta dinâmica estão: a vazão, a produtividade primária, o pH, o Eh, a temperatura, o oxigênio dissolvido, a alcalinidade, etc.

De uma maneira geral, sob condições oxidantes, a um pH entre levemente ácido e neutro e com abundância de material particulado em suspensão (MPS), o metal pesado tende a se associar à fração particulada da coluna d'água (Salomão, 1999; Carvalho *et al.*, 1999).

A toxicidade dos metais pesados dissolvidos para as plantas e para os animais é dependente da concentração dos metais na forma livre (dissolvidos na coluna d'água).

No MPS e sedimento, os metais pesados podem estar sob duas formas: na fase residual e nas fases móveis (forma biodisponível). A fase residual corresponde aos metais pesados incorporados à estrutura cristalina dos argilo-minerais (Meguellati *et al.*, 1983). As fases móveis são constituídas de: fase trocável, redutível e oxidável. A fase trocável está adsorvida aos argilo-minerais (através de ligantes como a matéria orgânica e/ou óxidos e hidróxidos) como resultado de forças moleculares relativamente fracas (Förstner e Wittmann, 1981). Ainda nesta fase há a presença de carbonatos insolúveis que advém da precipitação de metais pesados decorrentes da mistura de águas alcalinas com águas fluviais, elevando bruscamente o pH do meio. Os carbonatos são precipitados na zona de mistura, carreando metais pesados da solução (Deurer *et al.*, 1978). A fase oxidável caracteriza-se pelos metais pesados associados aos compostos orgânicos como as substâncias húmicas e fúlvicas e pelos precipitados de sulfetos e sulfatos pouco solúveis (Lövgren e Sjöberg, 1989). A fase redutível compreende os metais pesados precipitados na forma de óxidos e hidróxidos ou co-precipitados a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Meguellati *et al.*, 1983).

### **1.1.2 – Metais pesados no rio Paraíba do Sul (RPS)**

As águas do RPS estão enquadradas dentro da definição de águas doces de classe II segundo resolução CONAMA 357/2005 (concordando com a CEIVAP). Por esta norma, as águas deste rio podem ser destinadas

ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à

recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e à aquicultura e à atividade de pesca.

Segundo o CONAMA, as concentrações permissíveis de metais pesados para as águas que se enquadrem nesta categoria (águas doces de classe II) são listadas a seguir: 0,02 mg.L<sup>-1</sup> de Cu total; 0,3 mg.L<sup>-1</sup> de Fe dissolvido; 0,1 mg.L<sup>-1</sup> de Mn total; 0,025 mg.L<sup>-1</sup> de Ni total; 0,18 mg.L<sup>-1</sup> de Zn total; 0,03 mg.L<sup>-1</sup> de Pb total; 0,05 mg.L<sup>-1</sup> de Cr total.

As concentrações de alguns metais (chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr) e zinco (Zn)) na porção média do RPS foram consideradas críticas no MPS (Malm, 1986), estando o material dissolvido dentro dos limites permissíveis pelo CONAMA para águas de classe II. Bizerril e colaboradores (1998) associaram este fato ao lançamento de dejetos industriais e urbanos no canal fluvial sem tratamento prévio. Estes lançamentos também ocorreram em afluentes do RPS, como o rio Paraibuna, conforme descrito por Torres (1992) no MPS.

Estudos desenvolvidos no Baixo RPS, nos anos de 1994, 1995 e 1996 mostraram baixas concentrações de metais pesados (Cr, Cu e Zn) associados ao MPS e sedimentos quando comparados à porção do Médio RPS e rios poluídos da Europa e EUA. Este fato foi explicado pelo efeito diluidor causado pelo aporte de partículas não contaminadas provenientes da bacia de drenagem desta região, além da sedimentação do MPS enriquecido por metais pesados em represas localizadas entre essas duas áreas de estudo (Carvalho, 1997; Salomão, 1997; Salomão, 1999; Molisani, 1999; Carvalho *et al.*, 1999).

No RPS já foram conduzidos diversos estudos sobre concentrações de metais pesados em alguns de seus compartimentos: MPS (Malm, 1986; Carvalho, 1997; Salomão, 1997; Carvalho *et al.*, 1999; Salomão, 1999; Pereira, 2004; Almeida *et al.*, 2007), material dissolvido (Salomão, 1999; Gonçalves, 2003; Pereira, 2004), sedimento (Molisani, 1999; Pereira, 2004) e peixes (Rodrigues, 2003; Couto, 2006). Contudo, ainda não foram abordados temas relativos às plantas aquáticas ou terrestres próximas ao RPS. Desta forma, este trabalho é pioneiro em avaliar

variações temporais e espaciais de metais pesados através de macrófita aquática no RPS.

Os metais pesados em ecossistemas hídricos, sob a perspectiva nutricional dos vegetais, podem ser reunidos em dois grandes grupos: essenciais (por participarem do metabolismo dos seres vivos) e não-essenciais. Os elementos essenciais são indispensáveis ao adequado funcionamento do metabolismo dos seres vivos, afetando os organismos quando assimilados tanto em concentrações abaixo quanto em concentrações acima do nível vital requerido. Os metais não-essenciais interferem apenas quando acumulados em nível tóxico. Sob esta ótica, serão feitas as caracterizações dos elementos a seguir.

### **1.1.3 – Metais pesados essenciais**

O cobre, o Fe, o Mn, o Ni e o Zn são considerados metais pesados por possuírem densidade acima de  $6 \text{ g.cm}^{-3}$  e micronutrientes por serem necessários ao funcionamento adequado de organismos vivos em pequenas concentrações.

#### **1.1.3.1 – Cobre**

O cobre é utilizado para a produção de materiais condutores de eletricidade (fios e cabos), e em ligas metálicas como latão e bronze. O sulfato de cobre II ( $\text{CuSO}_4$ ) é um composto de Cu de grande importância industrial, sendo empregado na agricultura, na purificação da água e como conservante da madeira. Na indústria, é amplamente utilizado, destacando seu uso na fabricação de fios elétricos, variedades de aço e em uma série de ligas metálicas (ex.: bronze, latão, etc). Na maioria de seus compostos, apresenta estado de oxidação +2, ainda que existam alguns com estado de oxidação +1 (Koogan e Houaiss, 1996).

O cobre disponível para a biota é encontrado em sistemas aquáticos em pequenas concentrações. Normalmente, está presente na forma cúprica ( $\text{Cu}^{+2}$ ), ligado a carbonatos, cianetos, aminoácidos e outras substâncias químicas. Em sedimentos, apresenta-se depositado nas formas de hidróxidos, fosfatos e sulfetos (Shotyk e Le Rouxy, 2005).

O cobre é um micronutriente importante no metabolismo vegetal, pois está associado com proteínas envolvidas em reações redox. Um exemplo destas proteínas é a plastocianina, a qual está envolvida em transporte de elétrons durante as reações fotoquímicas da fotossíntese (Haehnel, 1984). A mesma propriedade de catalisar reações redox é prejudicial quando o Cu se acumula em níveis tóxicos nas células vegetais (Li e Trush, 1993 a, b). Elevadas concentrações deste metal em tecidos foliares causam redução das membranas de tilacóides (Elefteriou e Karataglis, 1989) provavelmente pela peroxidação de lipídeos (Luna *et al.*, 1994; Gallego *et al.*, 1996).

#### 1.1.3.2 – Ferro

O ferro é extraído da natureza sob a forma de minério o qual, depois de passar ao estágio de Fe-gusa através de processos de transformação físicas, assume a forma de lingotes. Adicionando-se carbono, dá-se origem a várias formas de aço. É o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (aproximadamente 5%) e, entre os metais, somente o Al é mais abundante — vale lembrar que o núcleo de nosso planeta é formado por uma liga de Ni-Fe. O Fe, atualmente, é utilizado extensivamente na produção de aço, liga metálica para a produção de ferramentas, máquinas, veículos de transporte (automóveis, navios, etc), como elemento estrutural de pontes, edifícios, e uma infinidade de outras aplicações. Este elemento apresenta os estados de oxidação +2 e +3 e é raramente encontrado livre (Koogan e Houaiss, 1996).

O ferro tem grande afinidade por oxigênio, sendo facilmente oxidado em solução aquosa. Em águas, ele pode solubilizar-se na forma iônica ou precipitar-se quando ligado a íons como o fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), o sulfeto ( $\text{S}^{-2}$ ) e ânions orgânicos (principalmente os provenientes dos ácidos húmicos e fúlvicos). No sedimento, interage principalmente com partículas de argilas de carga negativa ficando aderido à superfície delas (Shotyk e Le Rouxy, 2005).

Nos vegetais, o Fe tem papel importante como componente de enzimas envolvidas na transferência de elétrons (reação redox), como os citocromos. Nesse papel, ele é redox sensível ( $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$ ) (Chaney *et al.*, 1972). A deficiência de Fe traz transtornos ao metabolismo vegetal tais como: alterações na morfogênese de

pêlos radiculares (Brown, 1978; Marschner *et al.*, 1986), amarelecimento de folhas (De Kocx, 1955; Taiz e Zeiger, 2004), desorganização ultraestrutural de cloroplastos (Stocking, 1975), bem como aumento da síntese de ácidos orgânicos (Landsberg, 1986) e compostos fenólicos (Marschner e Romheld, 1994). Danos celulares causados pelas reações redox do processo Fenton<sup>2</sup> são bem conhecidos quando há Fe em níveis elevados (Halliwell e Gutteridge, 1986; Imlay *et al.*, 1988) devido principalmente à oxidação do oxigênio e à formação de suas espécies reativas livres.

#### 1.1.3.3 – Manganês

O manganês é usado em ligas, principalmente de aço. Este elemento químico também é usado na produção de pilhas. Suas principais aplicações estão na metalurgia, na preparação de aços especiais e na química fina para a preparação de compostos orgânicos. Seus estados de oxidação mais comuns são +2, +3, +4, +6 e +7, ainda que encontrados desde +1 a +7. Os compostos que apresentam Mn com estado de oxidação +7 são fortes agentes oxidantes (Koogan e Houaiss, 1996).

O manganês, em águas, é proveniente do intemperismo de rochas e minerais ou de efluentes industriais. Forma óxidos e hidróxidos negativamente carregados que podem se precipitar quando em associação com cátions que resultam em sais insolúveis (Shotyk e Le Rouxy, 2005).

O manganês é um micronutriente essencial para diversos seres vivos, sendo absorvido principalmente na forma  $Mn^{+2}$ . No metabolismo vegetal, participa constitutivamente na estabilização de proteínas e manutenção da ultraestrutura e funcionamento de cloroplasto (Weiland *et al.*, 1975; Simpson e Robinson, 1984; Popelkova *et al.*, 2003). Este elemento também é co-fator de enzimas anti-estresse oxidativo (Bowler *et al.*, 1994; González *et al.* 1998) e participa dos processos de transferência de elétrons no centro reacional do fotossistema II (Yamamoto e Nishimura, 1983; Packman e Barber, 1984). Assim, tanto a deficiência quanto o

---

<sup>2</sup> H.H.J. Fenton observou pela primeira vez em 1876 a propriedade fortemente oxidante de uma solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e íons ferroso ( $Fe^{+2}$ ). Fenton observou que utilizando estes reagentes muitas moléculas orgânicas poderiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a elevadas pressões e temperaturas ou equipamentos complexos (Fenton, 1876 *apud* Scheunemann, 2005). O processo Fenton é definido hoje como a geração catalítica de radical hidroxil ( $\cdot OH$ ) a partir da reações em cadeia entre o  $Fe^{+2}$  e o  $H_2O_2$  em meio ácido; gerando gás carbônico ( $CO_2$ ), água ( $H_2O$ ), e sais inorgânicos como produto final de sua reação. Como produtos de etapas intermediárias aparecem o radical hidroperóxil ( $HO_2\cdot$ ), o oxigênio ( $O_2$ ) e ânion hidroxila ( $HO^-$ ) (Scheunemann, 2005).

excesso de Mn causam efeito direto no funcionamento do aparato fotossintético e propiciam estresse oxidativo pela formação de radicais livres (González *et al.*, 1998).

#### 1.1.3.4 – Níquel

Aproximadamente 65% do Ni consumido são empregados na fabricação de aço inoxidável austenítico<sup>3</sup> e outros 12% em superligas de Ni. O restante é repartido na produção de outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição (Koogan e Houaiss, 1996).

O níquel é um dos micronutrientes requerido em menores quantidades no metabolismo vegetal (cerca de 0,1  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de massa seca, Brown *et al.*, 1987; Dalton *et al.*, 1988). Este metal é co-fator da enzima urease (Dixon *et al.*, 1975; Taiz e Zeiger, 2004), conseqüentemente a deficiência de Ni causa acúmulo de uréia na planta pela diminuição da atividade ou inativação da urease (Eskew *et al.*, 1983) com efeitos sobre o metabolismo do nitrogênio. Em geral, o níquel é tolerado pelas plantas até valores de 48,9  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Acima deste valor, ele apresenta seus sintomas de toxidez como inibição da elongação da raiz e clorose internerval (Gabbrielli *et al.*, 1990; Brune e Dietz, 1995). O Ni, em plantas hiperacumuladoras, é translocado e estocado na parte aérea, principalmente no vacúolo de folhas (Brown *et al.*, 1995; Lasat *et al.* 1996; Krämer *et al.*, 1997; Persans *et al.*, 2002).

#### 1.1.3.5 - Zinco

A principal aplicação do Zn — cerca de 50% do consumo anual — é na galvanização do aço ou Fe a fim de protegê-los da corrosão. O Zn é usado como anodo de sacrifício<sup>4</sup>. Na metalurgia, é empregado em processos denominados eletrodeposição. Alguns de seus óxidos e cromatos são usados como corantes (Koogan e Houaiss, 1996).

---

<sup>3</sup> O aço inoxidável austenítico (aço 254) é uma liga metálica que apresenta em sua composição em massa, além de Fe, 20% de Cr, 18 % de Ni e 6% de Mo. Destacam-se ainda 0,77% de Cu e 0,21% de N. Os maiores teores de Cr, Ni e Mo conferem a este aço resistência à corrosão bem maior que a observada em outros aços inoxidáveis comerciais como o 304 e o 316L.

<sup>4</sup> O anodo de sacrifício é aquele que se oxida em lugar de outro anodo. Geralmente o anodo de sacrifício reveste o anodo pelo qual se oxida.

O zinco, pela sua característica anfótera<sup>5</sup>, em solução aquosa pode dar origem tanto a ânions quanto a cátions a depender das condições de oxidação e pH do meio. Os compostos de Zn são pouco solúveis, ficando adsorvido a partículas em suspensão e no sedimento de fundo (Shotyk e Le Rouxy, 2005).

No metabolismo vegetal, muitas enzimas requerem o íon  $Zn^{+2}$  como co-fator para seu funcionamento adequado, como, por exemplo, a anidrase carbônica (Randall e Bouma, 1973; Taiz e Zeiger, 2004). A deficiência de Zn é caracterizada pela redução do conteúdo de grãos de amido em folhas, afetando a morfologia celular e tecidual (Reed, 1939; Vesik *et al.*, 1966; Woon *et al.*, 1975; Taiz e Zeiger, 2004). Como resultado, as plantas apresentam um hábito de crescimento rosetado. O excesso de Zn causa distúrbio do metabolismo de açúcares, os quais se acumulam na parte aérea, (Agarwala *et al.*, 1977; Peterson *et al.*, 1979) e de moléculas orgânicas compostas por grupos fosfato, como ATP e ácidos fílicos (pela propriedade reguladora do Zn na absorção de fosfato) (Raboy e Dickinson, 1984).

#### 1.1.4 – Metais pesados não-essenciais

Os metais pesados não-essenciais não têm função conhecida no metabolismo vegetal e suas presenças são maléficas quando suas concentrações estão acima do nível de tolerância da espécie.

##### 1.1.4.1 – Chumbo

O chumbo é um metal tóxico, macio, maleável e mau condutor de eletricidade. Apresenta coloração branco-azulada quando recentemente cortado. Porém, adquire coloração acinzentada quando exposto ao ar. É usado na construção civil, em baterias que contêm ácido, em munição, em proteção contra raios-X, e forma parte de ligas metálicas para a produção de soldas, fusíveis, revestimentos de cabos elétricos, materiais antifricção, metais de tipografia, etc. O Pb tem o número atômico (82); o mais elevado entre todos os elementos estáveis. Apresenta os estados de oxidação +2 e +4 (Koogan e Houaiss, 1996).

---

<sup>5</sup> Elemento químico capaz de formar tanto substâncias com propriedades ácidas como substâncias com propriedades básicas.

Em ambiente aquático, o Pb, na coluna d'água, pode estar no MPS ou no material dissolvido. Neste último caso, ele está provavelmente associado com ligantes orgânicos na forma solúvel e/ou coloidal. Os sais de Pb têm pouca solubilidade ficando na maioria das vezes precipitados no sedimento (Shotyk e Le Rouxy, 2005).

O chumbo é um elemento não-essencial para os organismos, sendo acumulado metabolicamente pelo homem, animais, plantas e plâncton. Nos vegetais, o Pb inibe a fotossíntese, a síntese de ATP (adenosina trifosfato) e de algumas proteínas estruturais (He *et al.*, 2005; Schell *et al.*, 2006).

#### 1.1.4.2 – Cromo

O cromo é um metal de transição, duro, pouco tenaz, de coloração cinza semelhante ao aço. É muito resistente à corrosão. Seu maior estado de oxidação é +6, caracterizando-se como o estado com maior poder redutor. Os estados de oxidação +4 e +5 são pouco freqüentes, enquanto os estados mais estáveis na natureza são +3 e +6. Também é possível obterem-se compostos nos quais o Cr apresenta estados de oxidação mais baixos, porém são bastante raros. O Cr é empregado principalmente em metalurgia para aumentar a resistência à corrosão e dar um acabamento brilhante em ligas metálicas. O aço inoxidável, por exemplo, apresenta aproximadamente 8% de Cr. No curtimento de couros, é freqüente empregar o denominado "curtido ao cromo", que consiste em utilizar o hidroxissulfato de Cr III ( $\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)$ ) (Koogan e Houaiss, 1996).

Propriedades de controle da homeostase da glicose para seres humanos têm sido associadas ao Cr em pequenas concentrações (Lamson e Plaza, 2002). Os efeitos tóxicos se manifestam gerando principalmente problemas renais em humanos (Lamson e Plaza, 2002). Em plantas, já foram descritos efeitos mutagênicos (Qian, 2004), inibição de germinação de sementes e crescimento de plântulas (Yogeetha *et al.*, 2004) e peroxidação de lipídios associada à formação de espécies reativas de oxigênio (Pandey *et al.*, 2005).

## 1.2 – *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms

A espécie vegetal *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms, conhecida popularmente como aguapé ou jacinto d'água, é uma macrófita aquática tropical livre flutuante nativa da região amazônica. Possui como partes constituintes folhas de limbo liso e pecíolo rico em aerênquima; um caule achatado (rizoma) do qual partem as folhas em touceira e um segundo tipo de caule em estolão que é responsável pelo crescimento vegetativo da espécie; raízes fasciculadas de cor algumas vezes arroxeada e com zona pilífera bem pronunciada. Suas folhas constituem a parte aérea que não entra diretamente em contato com a coluna d'água, enquanto suas raízes estão totalmente imersas e livres — não sésseis (Figura 1).

O aguapé pode ser classificado como: Reino Plantae, Divisão Spermatophyta, Classe Monocotyledonea, Ordem Commelinales, Família Pontederiaceae, Gênero *Eichhornia*, Espécie *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (Souza e Lorenzi, 2005).

O aguapé tem sido utilizado para diversas finalidades pelo homem: produção de biomassa para alimentação de animais, produção de fibras, ornamentação, detoxificação de corpos hídricos, entre outras. De todas as suas aplicações, a que mais chama atenção é esta última citada, principalmente pela capacidade de assimilar grande quantidade de nutrientes e hiperacumular metais pesados, o que é aplicado na remoção destes elementos em resíduos de atividades antrópicas (Chua, 1998; Soltan e Rashed, 2003; Lu *et al.*, 2004; Jayaweera *et al.*, 2007). A hiperacumulação é discutida na literatura, para plantas superiores em geral, como sendo uma estratégia que foi naturalmente selecionada para proteção de vegetais contra herbivoria e ataque de patógenos (Boyd e Martens, 1994; Boyd *et al.*, 1994; Pollard e Baker, 1997). Esta característica é muito interessante do ponto de vista econômico por ser eficiente e de baixo custo para manejo. Ecologicamente, a bioacumulação contribui para o esclarecimento sobre a qualidade ambiental por concentrar, em níveis passíveis de detecção, espécies químicas que estão muito diluídas ou pouco disponíveis no meio.

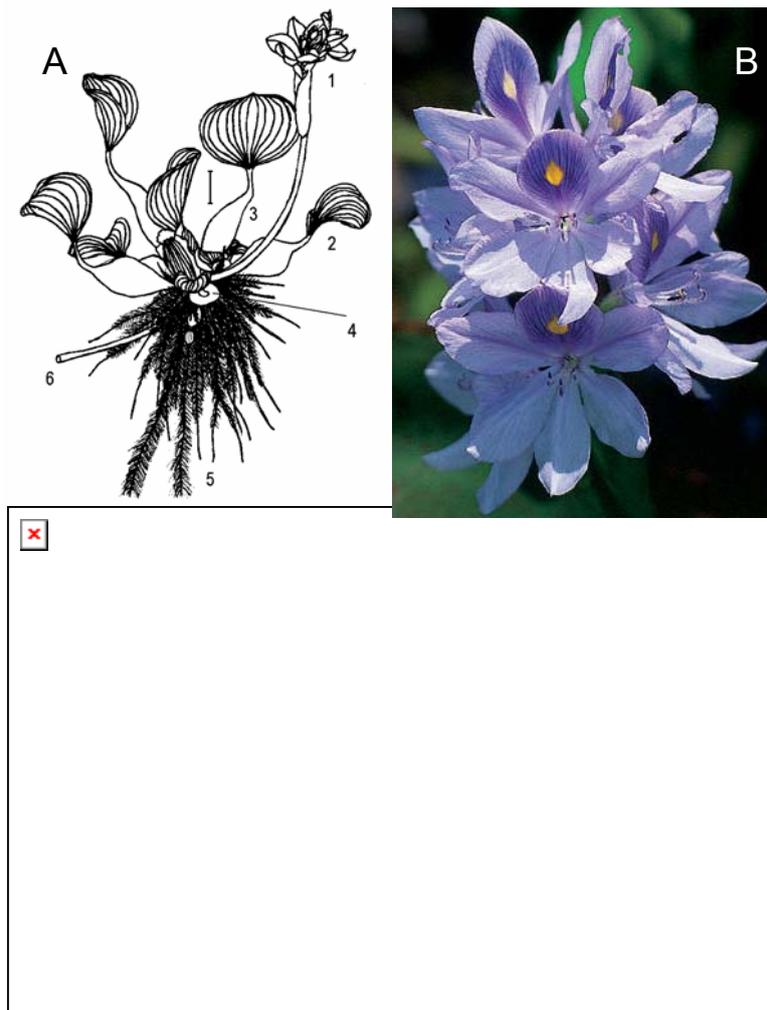


Figura 1. Aguapé (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms). (A) Estrutura: 1 – Flor, 2 – Limbo, 3 – Pecíolo, 4 – Rizoma, 5 – Raiz e 6 – Estolão. Desenho de Paula A.S.S. Nunes, Adaptado de Cook *et al.* (1974); (B) Flor de aguapé (C) Plantas de aguapé.

Para suportar a presença de metais pesados em seus tecidos em concentrações superiores às da maioria das plantas já estudadas, o aguapé utiliza várias estratégias entre as quais é possível destacar: compartimentalização no sistema radicular (no qual o dano bioenergético é menor) (Vesk *et al.*, 1999); associação dos metais com íons de oxalato com armazenamento no vacúolo celular (Mazen e Marghraby, 1997/98); conversão de íons metálicos em espécies químicas menos tóxicas, como a conversão do  $\text{Cr}^{+6}$  em  $\text{Cr}^{+3}$  (Lytle *et al.*, 1998) e quelação dos íons metálicos por fitoquelatinas (Zenk, 1996; Hirata *et al.*, 2005; Inouhe, 2005).

A diferença na concentração de metais entre raiz e folha é um dado importante no entendimento sobre concentração de metais no meio (Vesk e Alloway, 1997; Mazen e Maghraby, 1997/1998; Lytle *et al.*, 1998; Soltan e Rashed, 2003; Odjegda e Fasidi, 2007). Isto se deve ao fato de as raízes serem o principal local de retenção de metais no aguapé. Um dos parâmetros utilizados que indica se a planta está suportando as concentrações de metais às quais está exposta é a razão entre as concentrações na raiz e folha. Quando as concentrações na raiz e folha são elevadas e a razão entre elas é igual ou menor que 1, seguramente a planta não está mais conseguindo reter metal na raiz; por isto transporta-o ativamente para a parte aérea (Soltan e Rashed, 2003).

Como já mencionado anteriormente, há vários trabalhos no RPS que avaliam a dinâmica de metais pesados em componentes do sistema como: material particulado, material dissolvido, sedimento e peixes. Contudo, poucos são os estudos que avaliam simultaneamente componentes bióticos e abióticos deste ecossistema. Também é notória a carência de estudos sobre metais pesados em macrófitas neste ambiente lótico. Assim, destacamos a relevância desta dissertação por, além de utilizar o aguapé (uma macrófita) como representante da biota, avaliar concomitantemente a concentração de metais pesados em dois componentes abióticos: material particulado agregado às raízes do aguapé (séston) e sedimento superficial.

## 2 – OBJETIVO

### 2.1 – Geral

Avaliar a variação espaço-temporal de metais pesados no RPS (três pontos de coleta) e no rio Imbé (um ponto de coleta) utilizando três componentes destes ecossistemas: plantas de aguapé (representando o compartimento vegetal), séston (representando a coluna d'água) e sedimento superficial. A partir dos dados obtidos, inferir — por meio de comparações entre os resultados — sobre o(s) local(is) de maior(es) concentração(ões) de metais pesados no ecossistema do RPS.

### 2.2 – Específico

1- Determinar no Baixo, Médio e Alto RPS e no rio Imbé ao final dos períodos seco e chuvoso:

- ✓ Concentração de Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb, no limbo foliar, pecíolo foliar, raiz jovem (menor que 10 cm) e raiz adulta (maior que 10 cm) de plantas de aguapé, em dois anos de coleta, visando avaliar a distribuição de metais pesados na planta;
- ✓ Concentração de Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb, na parte aérea, sistema radicular, média da planta, séston e sedimento fluvial em um ano de coleta (2006), visando avaliar a interação entre os componentes bióticos e abióticos dos ecossistemas lóticos.

2- Caracterizar o Baixo, Médio e Alto RPS e rio Imbé, ao final dos períodos seco e chuvoso, por meio da medição dos parâmetros físico-químicos a fim de subsidiar a discussão sobre variações de concentração de metais pesados. Para isto serão medidos:

- ✓ No campo: oxigênio dissolvido na água, temperaturas da água e do ar, pH e condutividade.
- ✓ No laboratório: alcalinidade e concentração de MPS na coluna d'água.

### 3 – MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 – Áreas de estudo

Ao longo da extensão do RPS, foram feitas coletas em três pontos (Baixo, Médio e Alto RPS) e um ponto no rio Imbé. Estes rios diferem quanto ao grau de influência do homem, sendo o rio Imbé menos sujeito a rejeitos antropogênicos (Figura 2).

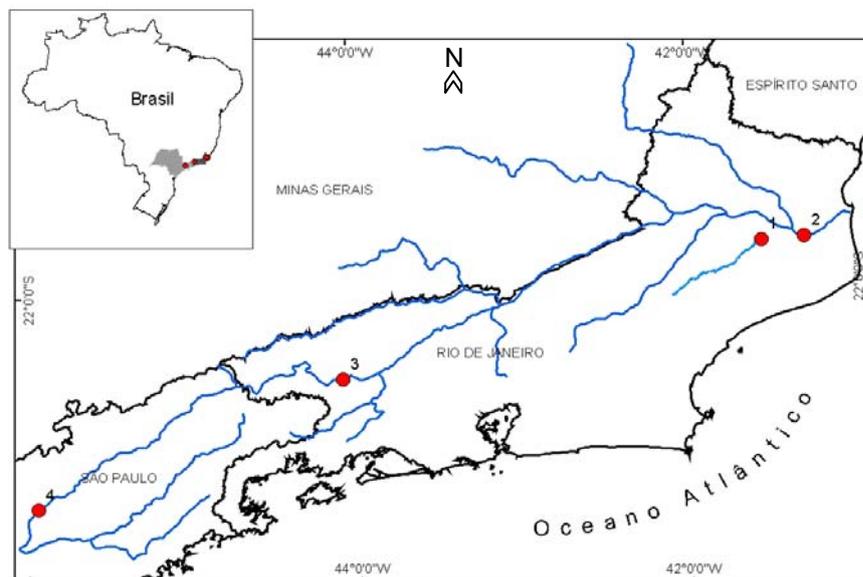


Figura 2. Pontos de coleta nas três regiões do RPS e rio Imbé: 1- rio Imbé (município de Campos dos Goytacazes); 2- Jusante da cidade de Campos dos Goytacazes (Baixo RPS, RJ); 3- Jusante da cidade de Volta Redonda (Médio RPS, RJ); 4- Montante da cidade de São José dos Campos (Alto RPS, SP). Escala: 1 cm  $\cong$  48 Km.

O primeiro ponto de coleta mostrado no mapa foi no rio Imbé próximo ao local de encontro com a Lagoa de Cima. Neste local, o rio tem profundidade de cerca de 3,00 m no período chuvoso e 1,00 m no período seco. A distância entre as margens era de cerca de 5 m, com pouca vegetação ciliar e pastagens ao redor do rio. O leito do rio neste local é predominantemente composto pela fração maior que 1 mm (areia). Este local foi escolhido por ser o final do rio o qual reflete, pelo menos em parte, o que ocorre nas porções a montante deste ponto.

O segundo ponto de coleta mostrado no mapa foi na cidade de Campos dos Goytacazes (RJ), à margem do bairro residencial Lapa e abaixo da ponte Saturnino Braga. Neste local, o rio tem largura de cerca de 100 m e profundidade de até 10,0 m na vazão máxima. As margens do rio neste ponto são antropizadas e o sedimento fluvial é predominantemente argiloso. Este local foi escolhido por estar próximo ao final da cidade de Campos dos Goytacazes (último grande centro urbano às margens do rio) e por refletir as influências antrópicas e naturais do Baixo RPS já que a partir deste local não há mais entrada de afluentes no RPS.

O terceiro ponto de coleta mostrado no mapa foi na cidade de Volta Redonda (RJ), à margem do bairro residencial Volta Grande 3. Neste local, a margem direita do rio está sendo recuperada com replantio de mata ciliar, mas a margem esquerda está quase toda tomada por habitações irregulares. Neste ponto de amostragem, o rio tem largura de cerca de 60 m e profundidade de até 5,00 m na vazão máxima. O sedimento fluvial é predominantemente silto-argiloso. Este sítio de coleta foi escolhido por estar logo após o último ponto de despejo do parque siderúrgico localizado nesta cidade.

O quarto ponto de coleta mostrado no mapa foi na cidade de São José dos Campos (SP), numa vila de pescadores fora do perímetro urbano (o RPS passa por fora da cidade de São José dos Campos), estando o bairro residencial Urbanova I (o mais próximo) a uma distância de cerca de 1 Km. Neste local, a margem direita e esquerda do rio apresentam vegetação ciliar, embora a margem esquerda esteja mais perturbada pelo homem principalmente pela presença de habitações irregulares. Neste ponto de amostragem, o rio tem largura de cerca de 30 m e profundidade de até 5,40 metros na vazão máxima. O sedimento fluvial é predominantemente silto-argiloso. Este sítio de coleta foi escolhido pela facilidade de acesso e por estar na divisa entre as regiões do Alto e Médio RPS. Assim, as amostras deste local refletem as influências antrópicas e naturais do Alto RPS, mas não as influências do Médio RPS.

### **3.1.1 – Rio Paraíba do Sul**

O mais extenso dos formadores do RPS, cuja extensão total é de 1.144 km, é o rio Paraitinga com comprimento de ordem de 200 km. A nascente do RPS está situada no município de Areias (SP), e ele é assim denominado a partir do ponto em

que ocorre a fusão do rio Paraitinga com o rio Paraibuna paulista. O RPS flui no início do seu percurso em direção a sudoeste até encontrar a Serra de Itapebi, em Guararema (SP), onde sofre uma brusca deflexão de quase 180°, invertendo seu curso para nordeste. Adentra no estado do RJ e, na altura de São Fidélis, muda seu curso rumo leste e alcança o litoral fluminense em forma de delta, no município de São João da Barra.

A bacia do RPS ocupa uma área de aproximadamente 55.500 km<sup>2</sup>, estendendo-se pelos estados de SP (13.900 km<sup>2</sup>), RJ (20.900 km<sup>2</sup>) e MG (20.700 km<sup>2</sup>), abrangendo 180 municípios. A área da bacia corresponde a cerca de 0,7% da área do país e, aproximadamente, 6% da região sudeste do Brasil. Em SP, a bacia abrange 5% da área total do estado; no RJ, 63% e, em MG, apenas 4% (CEIVAP, 2001).

Segundo a CEIVAP, o RPS é dividido, quanto à morfologia do seu leito, em três trechos:

1- Alto RPS (Porção superior): possui 7363 km<sup>2</sup> e corresponde à área drenada da nascente à cidade de Jacareí (SP);

2- Médio RPS (Porção Média): possui 27570 km<sup>2</sup> e corresponde à região entre São José dos Campos (SP) e a cidade de Itaocara (RJ);

3- Baixo RPS (Porção Inferior): possui 22402 km<sup>2</sup> e se inicia após as encostas da serra, em Itaocara (RJ), terminando no município de São João da Barra (RJ), onde encontra o oceano Atlântico.

### **3.1.2 – Rio Imbé**

O rio Imbé nasce na serra que possui o mesmo nome no município de Santa Maria Madalena (RJ), desenvolvendo um percurso total de 70 km até sua desembocadura na Lagoa de Cima a qual está situada no município de Campos dos Goytacazes (RJ). Confluem ao rio Imbé, pela margem esquerda, o Valão Sossego, o Segundo do Norte, o Mocotó e o Opinião e, pela margem direita, o rio Santo Antônio e o rio do Mundo (SEMADS, 2001).

O rio Urubu nasce na Serra do Quimbira tendo seu curso cerca de 40 km de extensão. Juntos, rio Imbé e rio Urubu drenam uma área de 986 km<sup>2</sup> alimentando a

Lagoa de Cima. Por meio do canal Ururaí, a Lagoa de Cima escoia suas águas para a Lagoa Feia. O complexo hídrico rio Imbé-Lagoa de Cima-rio Ururaí compõe a bacia hidrográfica da Lagoa Feia (SEMADS, 2001).

A região drenada pelo rio Imbé fica dentro do município de Santa Maria Madalena (cerca de 10.500 habitantes) e dentro de uma porção rural (pouco habitada) do município de Campos dos Goytacazes, resultando em aporte reduzido de dejetos antropogênicos às águas deste rio e de seus afluentes.

### 3.2 – Coleta dos materiais bióticos e abióticos

Para a execução deste trabalho foram utilizadas plantas de *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (aguapé), séston (material particulado agregado à superfície das raízes do aguapé) e sedimento superficial. Todos os materiais foram coletadas em três pontos ao longo do RPS e em um ponto no rio Imbé sempre em regiões de remanso, onde os indivíduos de aguapé ficam retidos. Esta retenção viabiliza interações entre a população local de aguapé e os ambientes de coleta, permitindo um retrato real do sítio de amostragem. As plantas, no campo, foram selecionadas de modo a levar para análises laboratoriais indivíduos com a maioria das folhas fotossinteticamente ativas, cujos órgãos estivessem em bom estado de preservação. Assim evitaram-se os indivíduos com danos físicos aparentes os quais se manifestaram principalmente por mudança visual de coloração dos órgãos vegetais e ausência de partes do vegetal. Em média foram coletados em cada ponto 15 indivíduos para triagem em laboratório.

Nos mesmos locais onde as moitas de aguapé foram coletadas, o sedimento superficial (até 10 cm de profundidade) foi amostrado com auxílio de busca-fundo (em cada local de coleta foi feita uma amostragem composta) e acondicionados em sacos plásticos devidamente identificados e armazenados em gelo (4,0 °C) durante o transporte até o laboratório. No laboratório, o sedimento foi armazenado em geladeira (4,0 °C) até o momento do processamento do material.

O séston foi obtido em laboratório a partir da sedimentação da água de quatro lavagens (cerca de 10 L) da rizosfera do aguapé.

Os materiais foram coletados sempre ao final de cada período (seco e chuvoso), conforme relacionados na Tabela 1:

Tabela 1- Cidade, local, período e materiais coletados.

Cidade e coordenada (geográfica)	Local	Data	Período do ano	Material(is)
São José dos Campos (SP) S: 23° 11' 29" W: 045° 55' 49"	Alto RPS	03/10/05	seco	aguapé
		20/03/06	chuvoso	aguapé, séston e sedimento
		04/10/06	seco	aguapé, séston e sedimento
		27/03/07	chuvoso	aguapé
Volta Redonda (RJ) S: 22° 28' 94" W: 044° 04' 70"	Médio RPS	05/10/05	seco	aguapé
		21/03/06	chuvoso	aguapé, séston e sedimento
		05/10/06	seco	aguapé, séston e sedimento
		28/03/07	chuvoso	aguapé
Campos dos Goytacazes (RJ) S: 21°45' 28" W: 041° 19' 35"	Baixo RPS	26/09/05	seco	aguapé
		29/03/06	chuvoso	aguapé, séston e sedimento
		27/09/06	seco	aguapé, séston e sedimento
		22/03/07	chuvoso	aguapé
Campos dos Goytacazes (RJ) S: 21°47' 75" W: 041° 33' 30"	Rio Imbé	28/09/05	seco	aguapé
		27/03/06	chuvoso	aguapé, séston e sedimento
		25/09/06	seco	aguapé, séston e sedimento
		20/03/07	chuvoso	aguapé

### 3.3 – Medição dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos foram mensurados nos quatro pontos de coleta em quatro ocasiões englobando os períodos seco e chuvoso, como descrito na Tabela 1.

Os parâmetros físico-químicos determinados diretamente no campo foram: pH (potenciômetro portátil com eletrodo de Ag/AgCl, marca Digimed modelo DM – PV); condutividade elétrica (condutivímetro portátil com eletrodo, marca WTW modelo LF 96) temperatura e oxigênio dissolvido (oxímetro portátil com eletrodo, marca Horiba modelo OM – 14).

Os parâmetros determinados em laboratório foram concentração de MPS e alcalinidade. Ambos foram obtidos a partir de 2 L de água de cada local de coleta. As águas dos pontos de amostragem foram trazidas ao laboratório em garrafas de polietileno e acondicionadas em gelo (4,0 °C) durante o transporte. As medidas de concentração de MPS foram realizadas da seguinte forma: filtros de acetato de celulose (0,45 µm de diâmetro de poro) foram colocados em estufa (40 °C) por 12 horas para completa secagem. Decorrido esse tempo, o filtro foi pesado e submetido

a filtração de 275 mL de água coletada nos diferentes pontos dos rios. Em seguida, o filtro foi novamente para a estufa (40 °C) por mais 12 horas; após este período, o filtro foi novamente pesado. A concentração de MPS foi obtida por gravimetria, dividindo a massa de MPS do filtro pelo volume filtrado (Warren e Zimmerman, 1994).

A alcalinidade foi determinada por titulação com HCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup> em titulador automático (marca Tritrator modelo Mettlers DL21).

### 3.4 – Determinação da concentração de metais pesados em aguapé

Plantas de aguapé coletadas nos diferentes pontos de amostragem foram trazidas para o laboratório e suas raízes foram lavadas quatro vezes em água destilada. A água da lavagem foi reservada para quantificação de metais pesados no séston (partículas agregadas às raízes da planta). As plantas foram separadas em quatro partes para determinação de metais pesados: limbo foliar, pecíolo foliar, raiz jovem (menor que 10 cm, pouca pigmentação e origem caulinar) e raiz adulta (maior que 10 cm, intensa pigmentação e origem na radícula do embrião). Após esta separação, as amostras vegetais foram congeladas em nitrogênio líquido e liofilizadas.

O procedimento seguinte à liofilização foi a moagem das amostras: as amostras foliares (limbo e pecíolo) foram moídas em moinho de faca enquanto as raízes foram moídas em moinho de bola (para evitar ao máximo a perda de material vegetal). A partir das etapas de desidratação e moagem, os órgãos vegetais sofreram digestão ácida conforme esquematizado abaixo (Klumpp *et al.*, 2002 com modificações).

- ✓ 1º passo: O material foi pesado (0,5000 g) em triplicata e colocados em bomba de Teflon;
- ✓ 2º passo: As bombas de Teflon contendo o material foram levadas à capela para a adição de 10,0 mL de ácido fluorídrico (HF 48%) e 10,0 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 65%);

- ✓ 3º passo: As bombas de Teflon foram colocadas em bloco digestor para aquecimento por 12 horas a 150 °C;
- ✓ 4º passo: Após o resfriamento total, as bombas foram destampadas e colocadas novamente no bloco digestor a 150 °C para evaporação dos ácidos de modo a deixar cerca de 1,0 mL de amostra;
- ✓ 5º passo: Após o resfriamento total, as paredes das bombas foram lavadas com 10,0 mL de HNO<sub>3</sub> a 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e as bombas aquecidas a 80 °C por 30 min;
- ✓ 6º passo: As amostras (a temperatura ambiente) foram filtradas em papel de filtro analítico (filtro quantitativo Framex faixa branca) de modo a retirar substâncias que possam interferir na determinação de metais pesados, principalmente a sílica amorfa;
- ✓ 7º passo: As amostras já filtradas foram aferidas em 20,0 mL com HNO<sub>3</sub> a 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.
- ✓ Observação: Brancos foram feitos simultaneamente à digestão ácida do material vegetal. Estes brancos constituem-se de 10,0 mL de HNO<sub>3</sub> (65%) e 10,0 mL de HF (48%) que foram colocados diretamente nas bombas de Teflon, seguindo todos os demais passos realizados a partir do 2º item.

Todos os extratos foram armazenados na geladeira (4,0 °C) até a determinação dos metais pesados nas amostras. Para a determinação de metais pesados, as amostras à temperatura ambiente foram homogeneizadas por agitação e analisadas em espectrofotômetro de emissão atômica (ICP-AES, marca Varian modelo Liberty Series II) para a determinação de Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb. As concentrações para todos os metais foram expressas em µg.g<sup>-1</sup>.

### 3.5 – Determinação da concentração de metais pesados no séston

A água restante das quatro lavagens das raízes de aguapé foi peneirada através de peneira de aço inoxidável de 63 µm de malha. O material permeado foi colocado em repouso por 48 h em geladeira para que houvesse a sedimentação do séston menor que 63 µm. A fração maior que 63 µm não foi avaliada neste estudo.

Após decorrido o período de sedimentação, o sobrenadante foi cuidadosamente sifonado. Esta metodologia de análise foi testada por Salomão (1999) o qual observou uma recuperação de 94% do MPS.

Após estes procedimentos, o séston ainda úmido foi alicotado em tubos rosqueáveis de 50 mL e colocado para centrifugar a  $800 \times g^6$  (HITACHI himac CP 85 $\beta$ ) durante 20 minutos. O sobrenadante foi retirado e o restante congelado com nitrogênio líquido para liofilização. Após a liofilização, as amostras foram moídas em moinho de bolas a 500 rpm por 10 min e digeridas segundo Salomons e Förstner com modificações (1984):

- ✓ 1º passo: O material foi pesado (0,3000 g) em triplicata e colocado em bombas de Teflon;
- ✓ 2º passo: Em capela, foram adicionados a estas bombas 6,0 mL de HF (48%), 7,0 mL de HNO<sub>3</sub> (65%) e 3,0 mL de ácido clorídrico (HCL 37%). As mesmas foram aquecidas por 12 h a 150 °C;
- ✓ 3º passo: Após o resfriamento total foi adicionado às bombas o mesmo volume da mistura dos ácidos supracitados (devido a evaporação) e novamente aquecidas por 12 h a 150 °C;
- ✓ 4º passo: Foram adicionados após o resfriamento total, 10,0 mL de água régia (HCl + HNO<sub>3</sub>; 3:1 v/v). Após esta adição, o bloco foi novamente ligado por mais 12 h a 130 °C;
- ✓ 5º passo: Após o resfriamento total e com as bombas de Teflon destampadas, o bloco digestor foi novamente ligado a 150 °C até redução do volume das amostras a cerca de 1,0 mL;
- ✓ 6º passo: Em seguida, as amostras foram acrescidas de 10,0 mL de HNO<sub>3</sub> a 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e aquecidas por 2 h a 80 °C;
- ✓ 7º passo: As amostras foram filtradas em papel de filtro analítico (filtro quantitativo Framex faixa branca) de modo a retirar substâncias que possam interferir na determinação de metais pesados, principalmente a sílica amorfa;

---

<sup>6</sup> Oitocentas vezes o valor da aceleração da gravidade na superfície da Terra. Isto equivale a uma frequência de aproximadamente 2000 rpm do rotor de tubos Falcon 50 mL na centrífuga da marca supracitada.

- ✓ 8º passo: As amostras já filtradas tiveram seus volumes aferidos em 20,0 mL com  $\text{HNO}_3$  a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- ✓ Observação: durante o processo de digestão, foram utilizadas bombas de Teflon nas quais foram adicionadas apenas os reagentes sem amostra para determinar possíveis contaminações (branco analítico).

Os extratos foram armazenados em geladeira ( $4,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até a determinação de metais pesados. Para a determinação de metais pesados, as amostras à temperatura ambiente foram homogeneizadas por agitação e analisadas em espectrofotômetro de emissão atômica (ICP-AES, marca Varian modelo Liberty Series II) para a determinação de Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb. As concentrações dos metais pesados foram expressas em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , exceto para Fe que foi expressa em %.

### 3.6 – Determinação da concentração de metais pesados no sedimento

As amostras de sedimento foram homogeneizadas e peneiradas a úmido (com água ultra-pura) com peneira de aço inoxidável de  $63 \mu\text{m}$  de diâmetro de poro. Em seguida, o material menor que  $63 \mu\text{m}$  foi colocado para sedimentar por 48 h em geladeira. A fração maior que  $63 \mu\text{m}$  não foi avaliada neste estudo. Após decorrido o período de sedimentação, o sobrenadante foi cuidadosamente sifonado.

O restante dos passos metodológicos até a leitura no espectrofotômetro de emissão atômica (ICP-AES, marca Varian modelo Liberty Series II) foi realizado conforme descrito no sub-item 3.5. As concentrações dos metais pesados foram expressas em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , exceto para Fe que foi expressa em %.

### 3.7 – Cálculo da concentração média de metais na folha, sistema radicular e planta

Para calcular a concentração média de metais nas folhas, foi feita, primeiramente, uma estimativa da porcentagem da massa foliar correspondente ao limbo e ao pecíolo. Todas as folhas de 20 plantas adultas e saudáveis foram retiradas, separadas em limbo e pecíolo foliar e secas em liofilizador. As

porcentagens de massa correspondente ao limbo e pecíolo foliares foram calculadas dividindo suas massas pela massa total da folha (limbo + pecíolo), conforme a equação seguinte:

$$p_L = (\text{massa do limbo foliar} / \text{massa total da folha}) \cdot 100$$

$$p_P = (\text{massa do pecíolo foliar} / \text{massa total da folha}) \cdot 100$$

nas quais

$p_L$  = porcentagem de massa correspondente ao limbo foliar;

$p_P$  = porcentagem de massa correspondente ao pecíolo foliar.

O valor médio de  $p_L$  foi 56,4%; enquanto o valor médio de  $p_P$  foi 43,6%.

O cálculo médio de metal na folha foi obtido de acordo com a seguinte equação:

$$C_{mf} = [(\text{concentração média de metal no limbo foliar}) \times 0,564] + [(\text{concentração média de metal no pecíolo foliar}) \times 0,436]$$

Na qual  $C_{mf}$  = concentração média de metal na folha.

Para o cálculo da concentração de metal no sistema radicular foi utilizado o mesmo princípio matemático do cálculo para a folha. Para fins deste, cálculo foi considerada a contribuição em massa das raízes jovem e adulta. Assim, a porcentagem média calculada de contribuição em massa da raiz jovem foi 14,5% e da raiz adulta foi 85,5%.

O cálculo médio de metal no sistema radicular foi obtido segundo a seguinte equação:

$$C_{msr} = [(\text{concentração média de metal na raiz jovem}) \times 0,145] + [(\text{concentração média de metal na raiz adulta}) \times 0,855]$$

Na qual

$C_{msr}$  = concentração média de metal no sistema radicular.

Para o cálculo da concentração média de metal na planta, foram utilizadas a porcentagem obtida a partir da massa total da folha e a porcentagem obtida a partir da massa total do sistema radicular. Assim, a porcentagem média calculada de contribuição em massa da folha foi 61,3% e do sistema radicular foi 38,7%.

O cálculo médio de metal na planta foi obtido segundo a seguinte equação:

$$C_{mp} = [(concentração\ média\ de\ metal\ na\ folha) \times 0,613] + [(concentração\ média\ de\ metal\ no\ sistema\ radicular) \times 0,387]$$

Na qual

$C_{mp}$  = concentração média de metal na planta.

### 3.8 – Limite de detecção (LD), exatidão e precisão da metodologia de digestão

O LD da metodologia utilizada na extração de metais pesados foi calculado por Molisani (1999) e aproveitados neste estudo, já que sua técnica de extração é muito semelhante à técnica deste estudo (Tabela 2).

Tabela 2. Limite de detecção da metodologia de determinação de metais pesados pelo ICP-AES (todos os valores em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

	Mn	Fe	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb
Limite de detecção	0,004	0,02	0,2	0,004	0,07	0,1	0,01

Com o objetivo de se testar a exatidão do método de extração total adotado para sedimento e séston, foram analisadas por Molisani (1999) triplicatas de amostras certificadas padrão de sedimento fluvial (SRM 2704 do National Institute of Standarts & Technology). Para material vegetal, foram analisadas por Ribas (dados não publicados) triplicatas de amostras certificadas padrão de folhas de maçã (SRM 1515 do National Institute of Standarts & Technology) (Tabela 3).

Tabela 3. Exatidão da extração total de metais do presente estudo através da comparação com as concentrações de metais pesados em amostras certificadas de sedimento fluvial (SRM 2704) e folha de maçã (SRM 1515) do National Institute of Standarts & Technology.

	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
% recuperação (sedimento fluvial)	80	86	103	90	nd	93	nd
% de recuperação (folha de maçã)	72	103	80	78	nd	nd	nd

A Tabela 4 apresenta as médias dos coeficientes de variação dos metais pesados de todas as triplicatas das determinações feitas, sem excluir os resultados mais discrepantes.

Tabela 4. Precisão da metodologia avaliada mediante médias dos coeficientes de variação: material vegetal (n=64), sedimento superficial (n=8), séston (n=8), todos em %.

	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
Material vegetal	7,96	9,49	8,78	7,49	64,0	50,2	59,0
Sedimento superficial	13,2	5,53	5,19	3,33	11,6	3,63	14,9
Séston	14,6	6,73	8,71	5,27	7,41	6,43	14,9

Os resultados de exatidão e precisão indicam que o protocolo analítico empregado neste trabalho se mostrou eficiente para a maior parte dos metais.

A maioria das médias dos coeficientes de variação foram menores que 20%, mostrando a precisão da técnica. Contudo para Ni, Cr e Pb, nas amostras de planta, as médias dos coeficientes de variação ficaram acima de 20%. Isto é explicado pelo fato de a maioria das amostras detectadas estarem muito próximas ao LD, o que aumenta o erro associado aos valores. Contudo, isto não invalida a metodologia empregada já que os mesmos elementos avaliados em extratos de sedimento superficial e séston tiveram seus coeficientes de variação abaixo de 20% (nestes materiais a concentração dos metais pesados estiveram próximas aos valores medianos da curva padrão; o que diminui o coeficiente de variação da triplicata).

### 3.9 – Análise estatística dos dados

Todas as amostras foram analisadas em triplicata e calculados a média e o erro padrão. A partir da média das triplicatas, foram realizadas três comparações para averiguar se havia diferença significativa entre as amostras: entre as quatro partes vegetais, entre as quatro regiões de coleta e entre as coletas dos períodos seco e chuvoso de um mesmo ciclo hidrológico. Para tanto, foi utilizado o programa de estatística VARPC.EXE que realizou análise de variância com o resultado final expresso através do teste Tukey ( $p < 5\%$ ). As análises de correlação foram feitas no programa Microsoft Office Excel 2003 utilizando-se o coeficiente de correlação de Pearson ( $p < 5\%$ ).

## 4 – RESULTADOS

### 4.1 – Parâmetros físico-químicos

As temperaturas da água e ambiental tendem a ser maiores durante o período chuvoso coincidindo com o período de maior pluviosidade e vazão dos respectivos pontos de coleta (Anexo Figura 3). As temperaturas da água e ambiente mais elevadas foram medidas no rio Imbé, no segundo ano de coleta, no período chuvoso (32,6 e 33,4 °C respectivamente). Em geral a temperatura da água é bem próxima à temperatura ambiente (Tabela 5).

A condutividade elétrica apresentou repetição temporal nos dois anos de amostragem para o rio Imbé e Baixo RPS com valores mais elevados durante o período seco (em 2005 27,4  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e em 2006 28,5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Já o Médio e Alto RPS não apresentaram um padrão que se repetisse nos dois anos de amostragem, embora tenham apresentado os valores mais elevados de condutividade elétrica, chegando a 126,4  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , no período chuvoso de 2005, no Médio RPS e 120,3  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , no período chuvoso de 2006, no Alto RPS (Tabela 5).

O pH da água nos pontos avaliados, na grande maioria das vezes, se mostrou levemente ácido. Apenas o Baixo RPS mostrou um padrão temporal que se repetiu nos dois anos de amostragem para pH, com os maiores valores durante o período seco (7,76 em 2005 e 7,10 em 2006). Estes valores do Baixo RPS também foram os maiores entre os quatro locais amostrados. Os menores valores de pH foram mensurados nas águas do rio Imbé, no 1º ano de coleta (6,25 no período seco e 5,59 no período chuvoso) (Tabela 5).

Quanto à variação temporal, o oxigênio dissolvido apresentou valores mais elevados durante o período seco no Baixo RPS e durante o período chuvoso no Médio RPS. O Alto RPS e o rio Imbé não apresentaram variação temporal que se repetisse nos dois anos de coleta. Entre os pontos de amostragem, os maiores valores foram observados, no período chuvoso, no primeiro ano de coleta, nas amostras do Médio e Alto RPS (11,8 e 11,6  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente). O menor valor observado entre as amostras foi também, no Alto RPS, no período chuvoso de 2007 (3,93  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (Tabela 5).

A alcalinidade não apresentou padrão temporal que se repetisse nos dois anos em nenhum dos quatro locais de coleta. O maior valor de alcalinidade foram encontrados na água do Alto RPS ( $0,544 \text{ meq.L}^{-1}$  no período seco 2005) e o menor na água do rio Imbé ( $0,071 \text{ meq.L}^{-1}$  no período chuvoso 2006) (Tabela 5).

Apenas no Baixo RPS foi observada diferença na concentração de MPS entre os períodos do ano nos quatro anos de amostragem com valores mais elevados durante o período chuvoso. Os demais locais de coleta não apresentaram variação temporal da concentração de MPS na coluna d'água. Entre os locais de amostragem, a maior concentração de MPS foi verificada no Médio RPS no período chuvoso de 2006 ( $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e o menor valor no rio Imbé no período chuvoso de 2007 ( $6,90 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (Tabela 5).

#### 4.2 – Concentração de metais pesados no aguapé, séston e sedimento

Os resultados mostram que a concentração de todos os metais pesados na raiz adulta foi sempre superior à parte aérea. A raiz jovem apresentou concentrações ora intermediárias entre a raiz adulta e parte aérea, ora iguais à raiz adulta e ora iguais à parte aérea. O pecíolo foliar, na maioria das detecções, não diferiu das concentrações do limbo foliar. Para a maioria das amostras vegetais não foi possível estabelecer um padrão temporal de concentração de metal pesado. As exceções foram as plantas coletadas no Baixo RPS nas quais, pelo menos nas raízes, as concentrações de Fe, Cu, Ni, Cr e Pb foram maiores no período seco. Nas plantas desta mesma região, o Mn apresentou maiores concentrações no período chuvoso.

A distribuição quantitativa para os metais nas amostras de aguapé no rio Imbé e Baixo RPS foram:  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} \geq \text{Pb}$ ; no Médio RPS:  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb}$  e no Alto RPS:  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} \sim \text{Ni} > \text{Pb}$ . Em geral, os metais apresentaram maiores concentrações no Baixo e Médio RPS e menores no rio Imbé; a exceção foi o Mn que apresentou as maiores concentrações

Tabela 5. Parâmetros físico-químicos medidos nos rios Paraíba do Sul (Alto, Médio e Baixo RPS) e rio Imbé ao longo de dois anos de coleta ao final do período seco (setembro/outubro) e chuvoso (março). As medidas de temperaturas, condutividade elétrica, pH e oxigênio dissolvido foram feitas *in situ*. As medidas de alcalinidade e concentração de MPS foram feitas em laboratório a partir de triplicatas de amostra de água coletadas em garrafas de polietileno e armazenadas em gelo (4 °C) durante o processo de transporte.

		rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
Parâmetros físico-químicos		período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006
1º ano de coleta	Temperatura ambiente (°C)	23,0	28,1	20,4	31,5	24,3	30,0	21,0	31,2
	Temperatura da água (°C)	20,4	26,1	22,8	29,6	25,4	27,7	22,5	27,6
	Condutividade elétrica da água ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	27,4	21,5	76,0	53,4	102	126,4	151	120,3
	pH da água	6,25	5,59	7,76	7,00	6,86	6,84	6,72	6,47
	Oxigênio Dissolvido ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5,74	4,82	6,87	5,53	5,40	11,8	5,40	11,6
	Alcalinidade ( $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,108	0,082	0,407	0,337	0,395	0,349	0,544	0,411
	Concentração de MPS ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	8,80	22,0	13,2	38,0	11,6	50,0	7,20	29,0
	Parâmetros físico-químicos		período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006
2º ano de coleta	Temperatura ambiente (°C)	24,8	32,6	26,0	25,0	23,0	25,9	21,0	22,0
	Temperatura da água (°C)	22,5	33,4	24,0	25,0	23,0	25,0	21,8	22,0
	Condutividade elétrica da água ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	28,5	23,0	86,3	50,5	81,0	57,2	98,0	103
	pH da água	6,30	6,53	7,10	6,46	6,41	7,02	6,32	6,95
	Oxigênio Dissolvido ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6,50	7,72	6,55	6,21	4,60	5,69	4,50	3,93
	Alcalinidade ( $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,071	0,161	0,372	0,427	0,24	0,348	0,299	0,475
	Concentração de MPS ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	26,6	6,90	8,50	36,0	32,2	8,30	30,9	15,8

nas amostras coletadas no rio Imbé. Os elementos que foram detectados em todas as amostras analisadas (Mn, Fe, Cu e Zn) apresentam correlação positiva entre raiz e folha. Os demais elementos não apresentaram este tipo de correlação; mas Cr apresentou correlação positiva entre as partes foliares (limbo e pecíolo) e entre as raízes (jovem e adulta). Ni e Pb só apresentaram correlação entre as raízes (jovem e adulta).

A seguir, os resultados são apresentados por elemento (de 4.2.1 a 4.2.14). Inicialmente, são apresentados os resultados das quatro partes do aguapé (limbo foliar, pecíolo foliar, raiz jovem e raiz adulta) nos dois anos de coleta. A seqüência de apresentação destes dados será: 1) distribuição geral de valores, 2) variação temporal, 3) variação espacial e 4) correlações entre as quatro partes vegetais e razão limbo foliar/raiz adulta. Posteriormente, serão descritos os resultados de aguapé, séston e sedimento no ano de 2006. Neste segundo subitem, a seqüência de apresentação de dados será: 1) variação temporal, 2) variação espacial, 3) análises de correlação entre planta, séston e sedimento e razão parte aérea/sistema radicular e 4) distribuição quantitativa entre planta, séston e sedimento.

Todos os resultados de correlação estão nas Tabelas 20 e 21 (Apêndice), enquanto as razões entre limbo e raiz adulta estão na Tabela 22 (Apêndice) e entre parte aérea e sistema radicular na Tabela 23 (Apêndice).

#### **4.2.1 – Variação espaço-temporal da concentração de Mn em aguapé (dois anos de amostragem)**

A concentração de Mn na folha (limbo+pecíolo) do aguapé variou entre  $220 \pm 11,5 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $1742 \pm 114 \mu\text{g.g}^{-1}$ , enquanto nas raízes ficou entre  $595 \pm 72,9 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $20807 \pm 646 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 6).

Em geral, o Mn não revelou um padrão de variação temporal, sendo os resultados do primeiro ano distintos dos resultados do segundo ano de coleta. As exceções foram as amostras da região do Baixo RPS, onde as plantas do período chuvoso apresentaram maior concentração deste elemento em ambos os anos amostrais (Tabela 6).

A comparação entre a concentração de Mn, nas plantas dos quatro locais de amostragem, revelou que as plantas do rio Imbé apresentaram as maiores concentrações deste elemento, enquanto as plantas do Baixo RPS tendem a apresentar os menores valores. As amostras do Médio e Alto RPS apresentaram valores intermediários (Tabela 6).

A concentração de Mn, na raiz adulta, sempre diferiu significativamente da folha, apresentando correlação positiva com o limbo e pecíolo foliares ( $r = 0,835$  e  $r = 0,810$ , respectivamente). A razão entre raiz adulta e limbo foliar variou entre 2,90 e 28,3. Em relação à raiz jovem, a raiz adulta diferiu significativamente na maioria dos casos (81,3%), sendo que apenas nas amostras do Médio RPS (período chuvoso 2006), a raiz jovem apresentou concentração superior à raiz adulta. Não houve correlação entre as raízes, bem como entre a raiz jovem e as partes foliares. O limbo e pecíolo foliares não diferiram significativamente na maioria das amostras (62,5%) com correlação positiva ( $r = 0,953$ ).

#### **4.2.2 – Variação espaço-temporal da concentração de Mn em aguapé, séston e sedimento em 2006**

A concentração média de Mn nas plantas do rio Imbé e Médio RPS apresentou maior concentração de Mn, no período seco, enquanto a do Baixo e Alto RPS apresentaram maior concentração deste metal no período chuvoso (Tabela 7). Estes resultados diferem do que foi mostrado na Tabela 6 com amostras de dois anos de coleta, sugerindo que há variações interanuais na concentração deste metal pesado. A exceção foi o resultado da região do Baixo RPS que repetiu o mesmo padrão descrito anteriormente. Para o séston, apenas as amostras do rio Imbé e Baixo RPS apresentaram variação temporal com maiores concentrações no período seco; o Médio e Alto RPS não revelaram diferença entre os períodos do ano. O sedimento comportou-se de modo distinto quanto às variações temporais: amostras do rio Imbé e Alto RPS revelaram variação temporal com maiores concentrações durante o período chuvoso. As amostras de sedimento do Baixo e Médio RPS não diferiram entre os períodos (Tabela 7).

Tabela 6. Concentração média de Mn ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em dois anos de coleta. Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta (A, B, C, D; fundo escurecido compara com fundo escurecido e fundo claro com fundo claro); letras minúsculas representam comparação entre as partes da planta em um mesmo ponto em um mesmo período do ano (a, b, c, d); Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para um mesmo ponto de coleta.

Mn		rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
Partes do vegetal	período seco 2005	período chuvoso 2006							
	1º ano de coleta								
Limbo foliar	1841 ± 58,2 AbY	1025 ± 12,5 AcZ	220 ± 11,5 BcZ	471 ± 9,46 CbY	225 ± 1,33 BcZ	433 ± 0,00 DdY	337 ± 5,69 BcY	556 ± 4,47 BdY	
Pecíolo foliar	2824 ± 152 AbY	1520 ± 58,4 AbZ	339 ± 8,81 BbZ	518 ± 8,69 DbY	355 ± 3,83 BcZ	659 ± 5,00 CcY	423 ± 18,8 BcZ	864 ± 17,3 BcY	
Raiz jovem	1108 ± 74,9 BbZ	1560 ± 18,9 BbY	595 ± 72,9 CaY	637 ± 31,0 CbY	1189 ± 197 BbZ	1968 ± 47,3 AaY	2911 ± 32,0 AbY	2063 ± 0,00 AbZ	
Raiz adulta	20807 ± 646 AaY	3558 ± 0,00 BaZ	639 ± 23,6 CaZ	2773 ± 67,6 CaY	6361 ± 899 BaY	1039 ± 52,7 DbZ	4777 ± 97,8 BaY	4883 ± 94,6 AaY	
Mn		rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
Partes do vegetal	período seco 2006	período chuvoso 2007							
	2º ano de coleta								
Limbo foliar	1015 ± 18,2 AcY	687 ± 15,8 AcZ	287 ± 12,4 CdZ	552 ± 5,60 BcY	449 ± 6,10 BbY	225 ± 10,1 DbZ	375 ± 33,1 BCbY	328 ± 10,8 CbY	
Pecíolo foliar	1506 ± 27,2 AcZ	1742 ± 114 AbY	452 ± 11,5 DcZ	755 ± 16,0 BcY	948 ± 46 BbY	489 ± 6,20 BbZ	726 ± 14,1 CbY	627 ± 30,0 BbZ	
Raiz jovem	3014 ± 69,8 AbY	1997 ± 98,9 AbZ	875 ± 34,3 BbZ	2561 ± 321 AbY	2449 ± 238 AaY	1210 ± 14,9 BaZ	905 ± 11,3 BbZ	2392 ± 74,7 AbY	
Raiz adulta	6746 ± 286 AaY	6608 ± 325 AaY	1242 ± 39,5 DaZ	6981 ± 103 AaY	2673 ± 48,0 CaZ	1719 ± 285 BaY	4363 ± 284 BaY	4691 ± 974 AaY	

Os resultados do aguapé (Tabela 7) mostraram ser o rio Imbé o local com maior concentração de Mn bio-assimilável, principalmente durante o período seco. Este resultado reforça o que foi demonstrado na Tabela 6. O séston apresentou o mesmo comportamento da média da planta com maior concentração de Mn na amostra do rio Imbé durante o período seco. Durante o período chuvoso, o Alto RPS destacou-se com maiores valores de Mn no séston. O sedimento apresentou um padrão diferente da planta e do séston: as maiores concentrações de Mn apareceram nas amostras do Baixo RPS em ambos os períodos (apesar de durante o período chuvoso este valor não diferir estatisticamente do Médio RPS) (Tabela 7).

A parte aérea do aguapé sempre apresentou valores inferiores ao sistema radicular quanto à concentração de Mn. A razão entre sistema radicular e parte aérea ficou compreendida entre 2,63 e 7,31. Estes resultados reforçam o que foi descrito para as amostras de dois anos de coleta. Contudo, o coeficiente de correlação entre parte aérea e sistema radicular não foi significativo. Isto é devido à participação da raiz jovem no cálculo médio de concentração no sistema radicular. Esta raiz, como já citado anteriormente, não apresentou correlação com as partes foliares para este metal, diferentemente da raiz adulta. O sistema radicular e a média da planta apresentaram correlação positiva com o séston ( $r = 0,867$  e  $r = 0,802$ , respectivamente) e negativa com o sedimento ( $r = -0,770$  e  $r = -0,775$ , respectivamente). O séston apresentou concentrações de Mn maiores ou próximas às do sedimento, sendo o coeficiente de correlação entre eles não significativo.

A distribuição quantitativa para Mn, nas amostras de 2006, foi: sistema radicular > séston  $\geq$  parte aérea  $\geq$  sedimento.

Tabela 7. Concentração média de Mn ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: três valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e dois componentes abióticos (séston e sedimento). Os materiais foram coletados em quatro pontos de coleta (rio Imbé; Baixo, Médio e Alto RPS) ao final de cada um dos períodos do ano de 2006 (mês de março no período chuvoso e setembro/outubro no período seco). Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas A, B, C, D representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta; Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para uma mesma amostra de um mesmo ponto de coleta.

		rio Imbé	Baixo RPS	Médio RPS	Alto RPS	
Mn em 2006	Parte aérea	período chuvoso	1241 $\pm$ 24,7 AY	497 $\pm$ 6,30 CY	532 $\pm$ 2,20 CZ	690 $\pm$ 8,20 BY
		período seco	1229 $\pm$ 8,70 AY	359 $\pm$ 8,90 DZ	666 $\pm$ 21,9 BY	528 $\pm$ 21,3 CZ
	Sistema Radicular	período chuvosa	3268 $\pm$ 3,00 BZ	2464 $\pm$ 60,7 CY	1745 $\pm$ 203 DZ	4474 $\pm$ 80,9 AY
		período seco	6205 $\pm$ 250 AY	1189 $\pm$ 31,0 DZ	2640 $\pm$ 76,0 CY	3861 $\pm$ 242 BY
	Média da planta	período chuvoso	2025 $\pm$ 155 AZ	1255 $\pm$ 24,0 BY	1001 $\pm$ 77,2 CZ	2154 $\pm$ 33,2 AY
		período seco	3155 $\pm$ 99,4 AY	680 $\pm$ 17,6 DZ	1430 $\pm$ 39,7 CY	1818 $\pm$ 81,6 BZ
	Séston	período chuvoso	983 $\pm$ 50,6 BZ	700 $\pm$ 42,4 BZ	663 $\pm$ 144 BY	2474 $\pm$ 179 AY
		período seco	2507 $\pm$ 110 AY	880 $\pm$ 19,8 BCY	443 $\pm$ 2,88 CY	1679 $\pm$ 336 BY
	Sedimento	período chuvoso	463 $\pm$ 8,32 BY	901 $\pm$ 38,7 AY	634 $\pm$ 47,6 BY	505 $\pm$ 46,5 BY
		período seco	276 $\pm$ 15,4 BZ	762 $\pm$ 96,3 AY	573 $\pm$ 16,2 AY	288 $\pm$ 49,7 BZ

#### 4.2.3 – Variação espaço-temporal da concentração de Fe em aguapé (dois anos de amostragem)

A concentração de Fe na folha de aguapé variou entre  $15,7 \pm 5,11 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $661 \pm 31,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ , enquanto nas raízes variou entre  $173 \pm 0,00 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $31122 \pm 2191 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 8).

Em geral, para as amostras coletadas no rio Imbé e Baixo RPS, as tendências estatísticas quanto às variações temporais do primeiro ano de coleta se repetiram no segundo ano com maiores concentrações de Fe no período seco. No entanto, este padrão temporal bem marcado nestas regiões não se encontra tão bem definido nas regiões do Médio e Alto RPS, onde não se pode afirmar com segurança que no período seco ocorram maiores concentrações deste metal (Tabela 8).

As maiores concentrações de Fe apareceram nas plantas das regiões do Médio e Baixo RPS. Nas raízes, observou-se que as maiores concentrações de Fe, durante o período seco, estavam nas amostras do Baixo RPS; enquanto durante o período chuvoso, nas amostras do Médio RPS. As amostras do rio Imbé e Alto RPS apresentaram valores que, ora são menores que as do Médio RPS e Baixo RPS, ora são estatisticamente iguais (Tabela 8).

A concentração de Fe nas raízes diferiu significativamente da folha — a única exceção foi a amostra do Alto RPS período chuvoso 2006 —, apresentando correlação positiva com o limbo e pecíolo foliares (valores de  $r$  entre 0,505 e 0,712, respectivamente). A única correlação não significativa encontrada foi entre raiz adulta e pecíolo foliar. A razão entre raiz adulta e limbo foliar variou entre 18,0 e 197. Raízes adultas e jovens diferiram significativamente na maioria dos casos (87,5%, com maior concentração na raiz adulta), tendo seus valores iguais nas amostras coletadas no Médio RPS período chuvoso 2006 e rio Imbé período seco 2006. Em nenhuma amostra, a concentração de Fe na raiz jovem foi superior à adulta. O coeficiente de correlação entre as raízes foi positivo e significativo ( $r = 0,882$ ). Não houve amostra na qual a concentração de Fe diferisse entre o limbo e o pecíolo foliares. Estas duas partes da folha apresentaram correlação positiva ( $r = 0,790$ ) entre si.

#### **4.2.4 – Variação espaço-temporal da concentração de Fe em aguapé, séston e sedimento em 2006**

A parte aérea apresentou maiores concentrações de Fe sempre no período seco para todos os locais de amostragem. Este resultado se repetiu no sistema radicular e para a média das plantas do Baixo, Médio e Alto RPS, mas não para as amostras do rio Imbé (Tabela 9). O resultado do ano de 2006 reforça o que já havia sido constatado para dois anos de amostragem. O séston não apresentou variação temporal de concentração de Fe e o sedimento só mostrou diferença nos valores de Fe nas amostras do Baixo RPS (maior concentração no período seco) (Tabela 9).

Tabela 8. Concentração média de Fe ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em dois anos de coleta. Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta (A, B, C, D, fundo escurecido compara com fundo escurecido e fundo claro com fundo claro); letras minúsculas representam comparação entre as partes da planta em um mesmo ponto em um mesmo período do ano (a, b, c); Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para um mesmo ponto de coleta.

Fe		rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
Partes do vegetal	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	
	1º ano de coleta								
Limbo foliar	490 ± 40,3 AcY	56,5 ± 11,2 DcZ	519 ± 8,13 AcY	218 ± 12,9 BcZ	149 ± 40,0 BcZ	347 ± 33,5 AbY	133 ± 16,5 BcY	31,0 ± 6,16 CbZ	
Pecíolo foliar	373 ± 27,2 AcY	15,7 ± 5,11 DcZ	364 ± 19,8 AcY	102 ± 11,9 BcZ	110 ± 19,1 BcZ	285 ± 6,13 AbY	108 ± 3,24 BcY	95,0 ± 12,3 BbY	
Raiz jovem	10561 ± 102 CbY	3706 ± 0,00 CbZ	21918 ± 231 AbY	5774 ± 322 BbZ	13856 ± 99,1 BbZ	14685 ± 198 AaY	5691 ± 76,40 DbY	173 ± 0,00 DbZ	
Raiz adulta	18337 ± 164 BaY	8815 ± 0,00 BaZ	31122 ± 2191 AaY	6913 ± 149 BcaZ	19901 ± 679 BaY	13656 ± 396 AaZ	9345 ± 103 CaY	5044 ± 851 CaY	
Fe		rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
Partes do vegetal	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	
	2º ano de coleta								
Limbo foliar	226 ± 1,26 CbY	91,0 ± 5,69 BcZ	351 ± 8,28 BcY	273 ± 14,1 AcZ	429 ± 6,91 AcY	121 ± 2,81 BcZ	138 ± 9,59 DcY	107 ± 8,70 BcY	
Pecíolo foliar	157 ± 5,43 BbY	88,0 ± 8,83 CcZ	413 ± 9,01 AcZ	661 ± 31,8 AcY	430 ± 24,5 AcY	286 ± 16,4 BcZ	129 ± 13,9 BcY	97,0 ± 13,3 CcY	
Raiz jovem	4153 ± 81,0 CaY	3275 ± 193 CbZ	16256 ± 397 AbY	7081 ± 862 BbZ	9876 ± 851 BbY	9980 ± 111 AbY	1502 ± 11,6 DbZ	5864 ± 194 BbY	
Raiz adulta	4057 ± 155 DaZ	8062 ± 561 CaY	20607 ± 680 AaY	9889 ± 140 BCaZ	16016 ± 158 BaZ	23890 ± 1173 AaY	7884 ± 260 CaZ	13090 ± 729 BaY	

Entre os locais de amostragem, pela média da planta, podemos observar que as maiores concentrações foram encontradas, durante o período chuvoso, nas amostras do Médio RPS e, durante o período seco, do Baixo RPS (confirmando resultado de dois anos de amostragem). Para o séston, no período seco, o maior valor foi encontrado na amostra do Baixo RPS; contudo, durante o período chuvoso, as amostras de séston têm a seguinte distribuição: Baixo RPS  $\geq$  Médio RPS  $\geq$  rio Imbé  $\geq$  Alto RPS. No sedimento, durante o período chuvoso, destacou-se apenas a amostra do Alto RPS com menor concentração de Fe que os demais locais. No período seco, destacaram-se as amostras de sedimento do Baixo e Médio RPS com maiores valores (Tabela 9).

O sistema radicular apresentou concentrações de Fe muito superiores à parte aérea, havendo correlação entre eles ( $r = 0,826$ ). A razão entre raiz e folha variou entre 20,8 e 209. Estes resultados ratificaram o que já havia sido descrito para as quatro partes da planta em relação a Fe. O sistema radicular e a média da planta não apresentaram correlação com o séston, mas sim com o sedimento ( $r = 0,809$  e  $0,813$ , respectivamente). Séston e sedimento apresentaram concentrações de Fe muito próximas entre si em um mesmo local de coleta bem como coeficiente de correlação significativo ( $r = 0,866$ ).

As concentrações de Fe no séston e sedimento foram sempre superiores às concentrações encontradas na planta com a seguinte escala decrescente de grandeza: Séston  $\sim$  sedimento  $>$  sistema radicular  $>$  parte aérea.

Tabela 9. Concentração média de Fe ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  de matéria seca para amostras do aguapé e % de matéria seca para séston e sedimento) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: três valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e dois componentes abióticos (séston e sedimento). Os materiais foram coletados em quatro pontos de coleta (rio Imbé; Baixo, Médio e Alto RPS) ao final de cada um dos períodos do ano de 2006 (mês de março no período chuvoso e setembro/outubro no período seco). Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas A, B, C, D representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta; Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para uma mesma amostra de um mesmo ponto de coleta.

		rio Imbé	Baixo RPS	Médio RPS	Alto RPS	
Fe em 2006	Parte aérea	período chuvoso	38,7 ± 6,20 CZ	167 ± 11,0 BZ	320 ± 16,7 AZ	58,9 ± 4,70 CZ
		período seco	196 ± 2,08 CY	378 ± 5,51 BY	428 ± 6,96 AY	134 ± 10,5 DY
	Sistema Radicular	período chuvoso	8074 ± 0,00 BY	6748 ± 138 CZ	13805 ± 354 AZ	5066 ± 0,00 DZ
		período seco	4071 ± 123 DZ	19976 ± 535 AY	15126 ± 254 BY	6958 ± 224 CY
	Média da planta	período chuvoso	3148 ± 3,78 BY	2714 ± 60,2 CZ	5539 ± 142 AZ	1997 ± 2,90 DZ
		período seco	1696 ± 48,5 DZ	7963 ± 207 AY	6116 ± 101 BY	2775 ± 80,5 CY
	Séston	período chuvoso	4,60 ± 0,18 BCY	6,30 ± 0,38 AY	5,20 ± 0,35 ABY	3,81 ± 0,12 CY
		período seco	4,73 ± 0,17 BY	6,05 ± 0,02 AY	5,24 ± 0,12 BY	3,38 ± 0,16 CY
	Sedimento	período chuvoso	4,66 ± 0,02 AY	5,48 ± 0,32 AZ	4,99 ± 0,22 AY	3,49 ± 0,08 BY
		período seco	4,64 ± 0,06 BY	6,62 ± 0,12 AY	5,81 ± 0,29 AY	4,03 ± 0,19 BY

#### 4.2.5 – Variação espaço-temporal da concentração de Cu em aguapé (dois anos de amostragem)

No aguapé, as concentrações de Cu na folha variaram entre  $3,61 \pm 0,28 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $18,8 \pm 2,12 \mu\text{g.g}^{-1}$ , enquanto na raiz variou entre  $8,00 \pm 0,96 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $50,8 \pm 8,83 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 10).

As tendências estatísticas quanto à variação temporal do primeiro ano de coleta não se repetiram no segundo ano. Em geral, o Cu não apresentou um padrão claro de variação temporal para as amostras das quatro regiões analisadas, contudo as raízes do Baixo e Médio RPS foram exceções com maior concentração no período seco (Tabela 10).

As concentrações de Cu nas amostras dos três locais de coleta do RPS não revelaram um local onde a planta estivesse exposta a maior aporte deste metal, já que em ambos os anos de coleta Baixo, Médio e Alto RPS tenderam a apresentar valores semelhantes de Cu. Entretanto, as amostras do rio Imbé sempre apresentaram as menores concentrações médias de Cu: no primeiro ano, equivalente às amostras do Baixo e Alto RPS e, no segundo ano, período seco, equivalentes às amostras do Alto RPS (Tabela 10).

A concentração de Cu na raiz adulta sempre diferiu significativamente do limbo ou pecíolo foliar, apresentando correlação com pecíolo foliar ( $r = 0,534$ ) mas não com o limbo foliar. A razão entre raiz adulta e limbo foliar ficou compreendida na faixa entre 0,95 e 4,14. As raízes (jovem e adulta) não revelaram um padrão estatístico entre si, apresentando 50% das amostras com concentrações equivalentes e 50% das amostras com concentrações significativamente diferentes entre si. Nas amostras de raízes com diferença significativa entre si, 75% delas revelaram concentração superior na raiz adulta e 25% concentração superior na raiz jovem. O coeficiente de correlação foi significativo e positivo entre as raízes ( $r = 0,787$ ) e entre as parte foliares ( $r = 0,785$ ). Limbo e pecíolo foliares não diferiram significativamente na maioria das amostras (75%).

#### **4.2.6 – Variação espaço-temporal da concentração de Cu em aguapé, séston e sedimento em 2006**

Pela média da planta, as amostras do rio Imbé, Baixo e Médio RPS mostraram variação temporal com maiores concentrações de Cu no período seco (Tabela 11). As amostras do Alto RPS não revelaram diferença temporal. Apenas os resultados do Baixo e Médio RPS reforçaram o que havia sido mostrado na Tabela 10. O séston só mostrou variação temporal de Cu para a amostra do Médio RPS, enquanto as amostras do sedimento tiveram maiores valores deste metal pesado para os quatro locais de coleta durante o período seco (Tabela 11).

Tabela 10. Concentração média de Cu ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em dois anos de coleta. Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta (A, B, C, D, fundo escurecido compara com fundo escurecido e fundo claro com fundo claro); letras minúsculas representam comparação entre as partes da planta em um mesmo ponto em um mesmo período do ano (a, b, c); Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para um mesmo ponto de coleta.

Cu		rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
Partes do vegetal	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	
	1º ano de coleta								
Limbo foliar	7,00 ± 0,38 BbY	7,92 ± 0,51 BcY	7,00 ± 0,23 BbZ	14,6 ± 2,35 AaY	11,0 ± 0,48 AcZ	13,0 ± 0,00 AcY	7,00 ± 0,38 BbZ	14,3 ± 1,29 AbY	
Pecíolo foliar	8,31 ± 0,28 BbY	6,83 ± 0,17 CcY	7,11 ± 0,24 BCbY	7,83 ± 1,08 CbY	10,7 ± 0,03 AcY	11,1 ± 0,55 AcY	6,75 ± 0,21 CbZ	10,6 ± 0,55 AcY	
Raiz jovem	12,0 ± 0,04 CaY	9,97 ± 0,00 CbY	24,0 ± 1,14 AaY	15,1 ± 0,51 BaZ	27,0 ± 0,16 AbY	20,2 ± 0,51 AaZ	18,0 ± 0,24 BaZ	22,3 ± 0,00 AaY	
Raiz adulta	13,0 ± 0,15 DaY	14,0 ± 0,51 AaY	29,0 ± 1,72 BaY	13,9 ± 0,45 AaZ	35,0 ± 0,58 AaY	16,6 ± 0,51 AbZ	19,0 ± 0,07 CaY	16,6 ± 0,51 AbZ	
Cu		rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
Partes do vegetal	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	
	2º ano de coleta								
Limbo foliar	10,7 ± 0,29 BcY	6,50 ± 0,69 BbcZ	12,8 ± 0,01 BbY	12,4 ± 0,57 AbY	18,8 ± 2,12 AbY	11,4 ± 0,51 AcZ	8,60 ± 1,24 BbcY	11,3 ± 1,33 AcY	
Pecíolo foliar	10,4 ± 0,98 BaY	3,61 ± 0,28 CcZ	14,0 ± 0,50 AbY	10,6 ± 0,63 AbZ	16,2 ± 0,70 AbY	8,40 ± 0,63 ABcZ	5,40 ± 0,53 CcY	6,50 ± 0,55 BcY	
Raiz jovem	13,0 ± 0,54 BaY	8,00 ± 0,96 BabZ	28,1 ± 2,07 AbY	17,8 ± 1,15 AaZ	29,5 ± 1,03 AaY	17,2 ± 0,61 AbZ	11,8 ± 0,44 BbZ	18,3 ± 1,67 AbY	
Raiz adulta	13,0 ± 1,00 BaY	10,3 ± 1,00 CaY	50,8 ± 8,83 AaY	19,7 ± 1,04 BaZ	32,3 ± 1,00 ABaY	27,8 ± 1,00 AaZ	22,8 ± 1,01 BaZ	26,9 ± 1,15 AaY	

Entre os locais de coleta, a média da planta mostrou que, durante o período chuvoso, os valores de Cu foram iguais no RPS e menores no rio Imbé. Durante o período seco, os valores deste metal foram maiores nas amostras do Baixo e Médio RPS e menores nas amostras do Alto RPS e rio Imbé. Isto reforça os dados da Tabela 10. O séston apresentou o mesmo padrão de distribuição espacial que a média do aguapé. O sedimento também revelou que as amostras do rio Imbé (período seco e chuvosa) possuíram a menor concentração de Cu: os maiores valores para este compartimento ecossistêmico estavam no Médio RPS no período chuvoso e foram iguais entre os três pontos do RPS no período seco (Tabela 11).

As concentrações de Cu, no sistema radicular, foram sempre maiores que na parte aérea, com razão entre raiz e folha variando entre 1,22 e 3,57. Não houve correlação entre raiz e folha. Estes resultados ratificam o que foi descrito para as quatro partes vegetais, exceto para o coeficiente de correlação que só foi significativo entre para pecíolo foliar e raiz adulta. A média da planta apresentou correlação positiva com o séston e sedimento ( $r = 0,797$  e  $r = 0,776$ , respectivamente); a raiz da planta correlacionou-se positivamente com o sedimento ( $r = 0,786$ ). Sedimento e séston alternaram entre si em termos de maior concentração de Cu apresentando coeficiente de correlação não significativo.

O sistema radicular apresentou concentrações próximas às do séston e sedimento, conforme a seguinte escala decrescente de grandeza: Sedimento ~ séston ~ sistema radicular > parte aérea.

Tabela 11. Concentração média de Cu ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: três valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e dois componentes abióticos (séston e sedimento). Os materiais foram coletados em quatro pontos de coleta (rio Imbé; Baixo, Médio e Alto RPS) ao final de cada um dos períodos do ano de 2006 (mês de março no período chuvoso e setembro/outubro no período seco). Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas A, B, C, D representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta; Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para uma mesma amostra de um mesmo ponto de coleta.

		rio Imbé	Baixo RPS	Médio RPS	Alto RPS	
Cu em 2006	Parte aérea	período chuvoso	7,45 $\pm$ 0,33 BZ	11,6 $\pm$ 1,79 AY	12,2 $\pm$ 0,24 AZ	12,7 $\pm$ 0,64 AY
		período seco	10,6 $\pm$ 0,54 BCY	13,3 $\pm$ 0,27 BY	17,7 $\pm$ 1,48 AY	7,23 $\pm$ 0,80 CZ
	Sistema Radicular	período chuvoso	13,5 $\pm$ 0,44 BY	14,1 $\pm$ 0,32 BZ	17,2 $\pm$ 0,48 AZ	17,4 $\pm$ 0,44 AZ
		período seco	13,0 $\pm$ 0,79 CY	47,5 $\pm$ 7,56 AY	31,9 $\pm$ 0,58 ABY	21,2 $\pm$ 0,93 BCY
	Média da planta	período chuvoso	9,78 $\pm$ 0,37 BZ	12,6 $\pm$ 1,13 AZ	14,1 $\pm$ 0,30 AZ	14,5 $\pm$ 0,56 AY
		período seco	11,5 $\pm$ 0,43 BY	26,5 $\pm$ 3,08 AY	23,2 $\pm$ 0,98 AY	12,6 $\pm$ 0,82 BY
	Séston	período chuvoso	18,5 $\pm$ 1,29 CY	35,8 $\pm$ 1,39 AY	29,7 $\pm$ 2,16 ABZ	25,6 $\pm$ 0,94 BY
		período seco	18,2 $\pm$ 0,76 BY	37,8 $\pm$ 0,66 AY	41,7 $\pm$ 1,62 AY	21,1 $\pm$ 1,82 BY
	Sedimento	período chuvoso	13,2 $\pm$ 0,40 DZ	26,5 $\pm$ 0,24 BZ	33,3 $\pm$ 1,28 AZ	18,9 $\pm$ 1,01 CZ
		período seco	21,6 $\pm$ 1,06 CY	43,6 $\pm$ 0,31 AY	40,6 $\pm$ 1,54 ABY	37,4 $\pm$ 0,53 BY

#### 4.2.7 – Variação espaço-temporal da concentração de Zn em aguapé (dois anos de amostragem)

As concentrações de Zn na folha aguapé variaram entre  $25,0 \pm 0,70 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $1540 \pm 39,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ , enquanto na raiz variou entre  $46 \pm 2,16 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $3289 \pm 49,5 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 12).

O zinco não apresentou padrão temporal em todas as regiões analisadas, não ocorrendo repetição das estatísticas de variação temporal do primeiro para o segundo ano de coleta. As exceções foram as amostras coletas no Alto RPS que apresentaram maiores concentrações deste metal no período chuvoso, repetindo a estatística entre os anos (Tabela 12).

As plantas do Médio RPS foram as que apresentaram as maiores concentrações de Zn. Apenas no período chuvoso do primeiro ano de coleta, as plantas do Alto RPS apresentam maiores concentrações de Zn que as amostras do Médio RPS. As amostras dos outros locais (Baixo RPS, Alto RPS e rio Imbé), em geral, não diferiram estatisticamente entre si (Tabela 12).

A concentração de Zn nas raízes diferiu significativamente da folha — a única exceção foi a amostra do rio Imbé, período seco 2005, não apresentando correlação com o limbo foliar, mas sim correlação positiva com o pecíolo foliar ( $r = 0,996$  com raiz jovem e  $r = 0,986$  com raiz adulta). A razão entre raiz adulta e limbo foliar ficou compreendida na faixa entre 1,92 e 52,8. Raízes adultas e jovens diferiram significativamente na maioria das amostras (75%). Geralmente, raiz adulta mostrou possuir maior quantidade de Zn que raiz jovem. Porém, em quatro amostras, a raiz jovem revelou concentração maior deste metal que raiz adulta: Baixo RPS período seco 2005, Médio RPS período chuvoso 2006 e 2007 e Alto RPS período chuvoso 2007. O coeficiente de correlação entre as raízes foi significativo e positivo ( $r = 0,976$ ). A concentração de Zn não diferiu entre o limbo e o pecíolo foliares na maioria dos casos (75%), apesar de estas duas partes da folha possuírem coeficiente de correlação não significativo ( $r = 0,201$ ).

#### **4.2.8 – Variação espaço-temporal da concentração de Zn em aguapé, séston e sedimento em 2006**

Quanto à diferença entre períodos do ano, observou-se que parte aérea, sistema radicular e conseqüentemente a média da planta possuíram maiores valores de Zn durante o período seco nas amostras do rio Imbé, Baixo e Médio RPS. Já o Alto RPS apresentou maiores concentrações de Zn nas amostras de plantas do período chuvoso (Tabela 13). Apenas o resultado do Alto RPS reforçou o que foi descrito para dois anos de coleta. No rio Imbé, o séston e o sedimento não apresentaram diferença entre estações. No Baixo RPS, o séston apresentou maiores concentrações no período chuvoso e o sedimento concentrações próximas em ambos os períodos. No Médio RPS, sedimento e séston apresentaram maiores concentrações no período seco. No Alto RPS, o séston revelou maiores concentrações no período chuvoso enquanto no sedimento os maiores valores foram encontrados no período seco (Tabela 13).

Tabela 12. Concentração média de Zn ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em dois anos de coleta. Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta (A, B, C, D, fundo escurecido compara com fundo escurecido e fundo claro com fundo claro); letras minúsculas representam comparação entre as partes da planta em um mesmo ponto em um mesmo período do ano (a, b, c, d); Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para um mesmo ponto de coleta.

	Zn	rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
	Partes do vegetal	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006
1º ano de coleta	Limbo foliar	41 ± 3,72 ABbY	27 ± 0,80 CcZ	38 ± 3,19 ABcY	36 ± 0,93 BcY	53 ± 5,68 AbY	58 ± 0,81 AcY	34 ± 2,82 BbZ	52 ± 0,38 AdY
	Pecíolo foliar	44 ± 2,07 BbY	25 ± 0,70 CcZ	30 ± 3,50 CcY	30 ± 0,55 CdY	94 ± 1,94 AbY	59 ± 1,96 BcZ	46 ± 2,80 BbZ	92 ± 0,00 AcY
	Raiz jovem	46 ± 2,16 DbZ	56 ± 0,93 CbY	91 ± 3,57 CaY	64 ± 1,87 CbZ	300 ± 11,02 AaY	138 ± 3,29 BaZ	135 ± 4,37 BaZ	166 ± 1,64 AbY
	Raiz adulta	108 ± 2,35 BaY	67 ± 0,93 DaZ	73 ± 3,16 BbY	78 ± 0,51 CaZ	417 ± 34,76 AaY	113 ± 1,64 BbZ	131 ± 1,33 BaZ	228 ± 2,85 AaY
	Zn	rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
	Partes do vegetal	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007
2º ano de coleta	Limbo foliar	38,1 ± 2,93 BcY	35,3 ± 0,68 BdY	43,4 ± 2,25 BbZ	56,2 ± 1,12 AbY	122 ± 6,01 AdY	50,5 ± 3,79 AdZ	42,1 ± 4,40 BcY	44,4 ± 4,82 ABcY
	Pecíolo foliar	40,6 ± 1,30 CcZ	50,6 ± 3,13 BcY	57,3 ± 0,38 BbZ	76,3 ± 1,25 BbY	315 ± 6,93 AcZ	1540 ± 39,4 AcY	45,2 ± 1,34 BCcZ	76,2 ± 4,75 BcY
	Raiz jovem	69,8 ± 3,30 BbY	71,4 ± 5,23 CbY	98,7 ± 8,06 BaZ	202 ± 8,87 BaY	467 ± 58,4 AbZ	3289 ± 49,5 AaY	101 ± 4,10 BbZ	271 ± 16,8 BaY
	Raiz adulta	88,8 ± 2,00 BaZ	117 ± 1,00 BaY	115 ± 1,28 BaZ	211 ± 4,74 BaY	961 ± 21,0 AaZ	2666 ± 237 AbY	134 ± 0,16 BaZ	199 ± 5,26 BbY

Entre os locais de amostragem, na planta, a maior concentração de Zn durante o período chuvoso apareceu nas amostras do Alto RPS e no período seco nas amostras do Médio RPS (Tabela 13). Este padrão confirmou o resultado do primeiro ano para quatro partes vegetais (Tabela 12). Esta distribuição espaço-temporal repetiu-se para o séston. No entanto, o sedimento apresentou maiores concentrações de Zn, em ambos os períodos, na região do Alto RPS (Tabela 13).

O sistema radicular apresentou concentrações de Zn sempre superiores à parte aérea, com correlação positiva entre eles ( $r = 0,993$ ). A razão entre raiz e folha ficou entre 1,99 e 4,32. Estes resultados corroboram para o que foi revelado nos resultados da amostragem de dois anos, embora a razão raiz/folha possua uma amplitude de valores menor. Séston apresentou correlação com a parte aérea, sistema radicular e média da planta ( $r = 0,894$ ,  $r = 0,890$  e  $r = 0,892$ , respectivamente), enquanto sedimento não se correlacionou com aguapé. Séston e sedimento também não se correlacionaram.

Séston e sedimento apresentaram concentrações próximas nas amostras do rio Imbé e Baixo RPS. As amostras do Médio RPS e Alto RPS apresentaram maiores valores de Zn no séston, exceto no período seco, na qual Zn apresentam maior valor no sedimento. Assim, para rio Imbé e Baixo RPS: séston ~ sedimento > sistema radicular > parte aérea; enquanto Médio e Alto RPS: sistema radicular > séston ~ sedimento > parte aérea.

Tabela 13. Concentração média de Zn ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: três valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e dois componentes abióticos (séston e sedimento). Os materiais foram coletados em quatro pontos de coleta (rio Imbé; Baixo, Médio e Alto RPS) ao final de cada um dos períodos do ano de 2006 (mês de março no período chuvoso e setembro/outubro no período seco). Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas A, B, C, D representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta; Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para uma mesma amostra de um mesmo ponto de coleta.

		rio Imbé	Baixo RPS	Médio RPS	Alto RPS	
Zn em 2006	Parte aérea	período chuvoso	25,8 ± 0,61 DZ	33,3 ± 0,68 CZ	58,3 ± 1,27 BZ	69,9 ± 0,21 AY
		período seco	39,2 ± 1,66 BY	49,4 ± 1,11 BY	206 ± 6,40 AY	43,5 ± 3,03 BZ
	Sistema Radicular	período chuvoso	65,3 ± 0,74 DZ	75,7 ± 0,17 CZ	116 ± 0,93 BZ	219 ± 2,23 AY
		período seco	86,0 ± 2,00 BY	113 ± 1,28 BY	890 ± 24,3 AY	129 ± 0,71 BZ
	Média da planta	período chuvoso	41,1 ± 0,29 DZ	49,7 ± 0,36 CZ	80,9 ± 1,05 BZ	128 ± 0,87 AY
		período seco	57,3 ± 0,33 BY	74,1 ± 0,66 BY	470 ± 11,6 AY	76,7 ± 2,11 BZ
	Séston	período chuvoso	98,5 ± 2,55 CY	132 ± 0,62 BY	120 ± 0,32 BZ	191 ± 0,69 AY
		período seco	96,5 ± 3,34 BY	119 ± 2,55 BZ	241 ± 5,15 AY	123 ± 15,8 BZ
	Sedimento	período chuvoso	98,2 ± 3,45 BY	105 ± 1,91 BY	113 ± 3,50 BZ	172 ± 3,98 AZ
		período seco	99,2 ± 1,13 DY	112 ± 2,21 CY	209 ± 1,06 BY	238 ± 2,44 AY

#### 4.2.9 – Variação espaço-temporal da concentração de Ni em aguapé (dois anos de amostragem)

As concentrações de Ni no aguapé variaram entre valores menores que o limite de detecção da metodologia ( $\text{LD} = 0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a  $34,0 \pm 6,22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Na folha, a concentração deste metal não foi detectada em 50% das amostras. O valor máximo apresentado em folhas foi de  $3,51 \pm 1,78 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Em raízes, os valores ficaram entre  $1,66 \pm 1,66 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $34,0 \pm 6,22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Tabela 14).

As amostras não apresentaram padrão de variação temporal nem repetição entre os anos de coleta, exceto para as amostras do Baixo RPS cujas raízes apresentaram maior concentração de Ni no período seco nos dois anos amostrados (Tabela 14).

Entre os locais amostrados, de modo geral, as amostras do Baixo RPS tenderam a possuir maiores concentrações de Ni; seguida das amostras do Médio RPS (algumas vezes as amostras destas duas regiões não diferiram). As amostras do rio Imbé tenderam a possuir as menores concentrações, ficando as amostras do Alto RPS com valores intermediários entre as duas primeiras regiões citadas e a região do rio Imbé (Tabela 14).

Não é possível afirmar, com segurança, que o aguapé reteve Ni preferencialmente nas raízes (em 56,2% dos casos, há diferença entre a concentração de Ni na raiz adulta e folha e, em apenas 31,2%, entre raiz jovem e folha) não apresentando correlação entre raízes e limbo e pecíolo foliares. A razão entre raiz adulta e limbo foliar, quando o cálculo foi possível, ficou compreendida na faixa entre 4,08 e 16,8. Raízes adultas e jovens não diferiram significativamente na maioria das amostras (68,8%); as exceções foram para as amostras do Baixo RPS período seco 2005, Médio RPS período seco 2005, Baixo RPS período seco 2006, Médio RPS período chuvoso 2006 e Alto RPS período chuvoso 2006. Em todos os casos que as raízes diferiram em concentração, a raiz adulta apresenta maiores valores que a raiz jovem. O coeficiente de correlação entre as raízes foi positivo e significativo ( $r = 0,857$ ). A concentração de Ni não diferiu entre o limbo e o pecíolo foliares. Estas partes da folha não apresentaram correlação.

#### **4.2.10 – Variação espaço-temporal da concentração de Ni em aguapé, séston e sedimento em 2006**

Pela média da planta, apenas o Baixo RPS apresentou diferença entre os períodos do ano analisadas (maior concentração no período seco); as demais regiões não apresentaram diferença entre os períodos do ano (Tabela 15). Este resultado reforça o que havia sido descrito na Tabela 14. No séston, a concentração de Ni só foi diferente entre os períodos do ano no Alto RPS. Já o sedimento, só mostrou diferença entre os períodos do ano no rio Imbé (Tabela 15).

Tabela 14. Concentração média de Ni ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em dois anos de coleta. Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta (A, B, C, D, fundo escurecido compara com fundo escurecido e fundo claro com fundo claro); letras minúsculas representam comparação entre as partes da planta em um mesmo ponto em um mesmo período do ano (a, b, c); Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para um mesmo ponto de coleta.

Ni		rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
1º ano de coleta	Partes do vegetal	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006
	Limbo foliar	0,84 ± 0,48 AbcY	0,21 ± 0,21 AbY	< 0,1 AcY	< 0,1 AbY	< 0,1 AcY	0,49 ± 0,39 AbY	0,69 ± 0,69 AbY	0,28 ± 0,28 AaY
	Pecíolo foliar	< 0,1 AcY	< 0,1 AbY	0,72 ± 0,52 AcY	2,71 ± 0,74 AabY	0,63 ± 0,63 AcY	3,28 ± 0,53 AabY	1,19 ± 0,71 AbY	2,38 ± 1,99 AaY
	Raiz jovem	4,65 ± 0,08 DaY	1,77 ± 0,42 BabZ	19,4 ± 0,39 AbY	6,62 ± 0,86 ABaZ	14,4 ± 1,19 BbY	10,6 ± 2,31 AaY	9,61 ± 0,74 CaY	3,94 ± 0,06 BaZ
	Raiz adulta	3,43 ± 0,098 DabY	2,11 ± 0,63 AaY	26,8 ± 0,53 AaY	4,14 ± 1,55 AabZ	23,1 ± 1,13 BaY	6,23 ± 2,54 AabZ	10,5 ± 0,53 CaY	4,69 ± 0,34 AaZ
Ni		rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
2º ano de coleta	Partes do vegetal	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007
	Limbo foliar	< 0,1 AbY	< 0,1 AaY	2,67 ± 1,38 AbY	< 0,1 AaY	< 0,1 AbY	< 0,1 AbY	< 0,1 AbY	< 0,1 AbY
	Pecíolo foliar	1,30 ± 1,30 AbY	3,51 ± 1,78 AaY	2,97 ± 1,91 AbY	< 0,1 AaY	< 0,1 AbY	< 0,1 AbY	3,04 ± 1,52 AbY	< 0,1 AbY
	Raiz jovem	4,23 ± 1,70 CabY	1,66 ± 1,66 AaY	17,6 ± 0,80 AbY	4,58 ± 2,32 AaZ	12,3 ± 1,46 BaY	2,93 ± 2,92 AbZ	5,50 ± 0,13 CbY	8,32 ± 4,14 AabY
	Raiz adulta	6,92 ± 1,00 BaY	1,55 ± 2,00 BaZ	34,0 ± 6,22 AaY	< 0,1 BaZ	12,9 ± 0,00 BaY	12,5 ± 2,00 AaY	12,1 ± 2,10 BaY	16,2 ± 0,78 AaY

Para a parte aérea e sistema radicular do aguapé durante o período chuvoso, parece não ter havido diferença entre as amostras de diferentes locais de coleta. Contudo, a média da planta destacou o Médio RPS com maior concentração de Ni e o rio Imbé com menor concentração deste elemento. Já as amostras vegetais do período seco revelam que as plantas do Baixo RPS possuíram maior concentração deste elemento, enquanto as dos demais locais possuíram valores equivalentes de Ni. Sedimento e séston revelaram maior concentração de Ni no Baixo RPS no período chuvoso, os demais locais se equivaleram em valores. Para estes dois componentes abióticos do ecossistema, os quatro locais analisados se equivaleram em concentração de Ni no período seco (Tabela 15).

O sistema radicular sempre apresentou maior concentração de Ni que a parte aérea. Esta diferença não havia ficado clara nos resultados de Ni da Tabela 14, apontando para a importância de comparar parte aérea com sistema radicular sem desmembrá-los em suas divisões (limbo e pecíolo foliares; raízes jovem e adulta). No entanto, mesmo avaliando a planta em parte aérea e sistema radicular, não houve correlação entre estes órgãos da planta ( $r = 0,688$ ) como já havia sido relatado. A faixa de variação da razão raiz/folha (entre 3,75 e 17,2) manteve-se muito próxima da faixa de variação da razão raiz adulta/limbo foliar (4,08 e 16,8). A planta não apresentou correlação com séston. O sistema radicular e a média da planta apresentaram correlação com o sedimento ( $r = 0,737$  e  $r = 0,734$ , respectivamente). Séston e sedimento estão correlacionados entre si ( $r = 0,839$ ) com valores algumas vezes próximos.

É interessante notar que, em geral, a planta apresentou concentrações menores de Ni que o séston e o sedimento, com a seguinte ordem de grandeza: séston ~ sedimento > sistema radicular > parte aérea.

Tabela 15. Concentração média de Ni ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: três valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e dois componentes abióticos (sétton e sedimento). Os materiais foram coletados em quatro pontos de coleta (rio Imbé; Baixo, Médio e Alto RPS) ao final de cada um dos períodos do ano de 2006 (mês de março no período chuvoso e setembro/outubro no período seco). Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas A, B, C representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta; Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para uma mesma amostra de um mesmo ponto de coleta.

		rio Imbé	Baixo RPS	Médio RPS	Alto RPS	
Ni em 2006	Parte aérea	período chuvoso	0,12 ± 0,10 AY	1,20 ± 0,30 AZ	1,71 ± 0,40 AY	1,19 ± 0,80 AY
		período seco	0,57 ± 0,57 BY	2,80 ± 0,11 AY	< 0,1 BZ	1,32 ± 0,66 ABY
	Sistema Radicular	período chuvoso	2,06 ± 1,01 AZ	4,50 ± 1,00 AZ	6,86 ± 2,18 AZ	4,58 ± 0,00 AZ
		período seco	6,53 ± 0,88 BY	34,2 ± 5,21 AY	12,8 ± 0,10 BY	11,1 ± 1,79 BY
	Média da planta	período chuvoso	0,87 ± 0,23 BY	2,48 ± 2,48 ABZ	3,70 ± 0,61 AY	2,50 ± 0,55 ABY
		período seco	2,87 ± 0,69 BY	14,9 ± 2,04 AY	4,96 ± 0,04 BY	5,12 ± 0,94 BY
	Sétton	período chuvoso	28,0 ± 1,13 BY	37,8 ± 1,03 AY	25,2 ± 1,76 BY	21,4 ± 2,08 BZ
		período seco	31,3 ± 2,50 AY	37,4 ± 1,24 AY	31,5 ± 2,00 AY	33,2 ± 1,42 AY
	Sedimento	período chuvoso	18,4 ± 0,55 BZ	28,3 ± 1,87 AY	16,5 ± 0,27 BY	20,4 ± 1,62 BY
		período seco	27,1 ± 0,44 AY	35,6 ± 3,57 AY	23,8 ± 3,24 AY	29,0 ± 2,66 AY

#### 4.2.11 – Variação espaço-temporal da concentração de Cr em aguapé (dois anos de amostragem)

As concentrações de Cr no aguapé variaram entre valores abaixo do limite de detecção da metodologia ( $LD = 0,07 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) a  $106 \pm 2,31 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Na folha, a concentração deste metal não foi detectada para a maioria das amostras, sendo o maior valor encontrado de  $2,67 \pm 0,49 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Em raízes, os valores variaram entre  $4,00 \pm 0,26 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $106 \pm 2,31 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 16).

Para as amostras do rio Imbé, Baixo e Médio RPS, os resultados estatísticos quanto à variação temporal do primeiro ano de coleta tenderam a se repetir no segundo ano. Todavia, excluindo-se os resultados das folhas que se igualaram estatisticamente entre os períodos, apenas Baixo e Médio RPS mostram um padrão de maior acúmulo no período seco. As amostras do Alto RPS não

apresentaram um padrão temporal na bioacumulação de Cr e seus resultados não se repetiram entre os dois anos (Tabela 16).

As plantas do Médio RPS apresentaram as maiores concentrações de Cr, sendo as raízes o principal sítio de acúmulo. As amostras do rio Imbé foram as que apresentaram menor concentração de Cr. As amostras do Baixo RPS, em alguns casos, equipararam-se às do Alto RPS e às do Alto RPS; na maioria dos casos, equiparam-se às amostras do rio Imbé (Tabela 16).

A concentração de Cr nas raízes diferiu significativamente da folha (as únicas exceções foram as amostras do rio Imbé segundo ano de coleta), não apresentando correlação com o limbo e pecíolo foliares. A razão entre raiz adulta e limbo foliar, quando o cálculo foi possível, ficou compreendida na faixa entre 2,59 e 100. Raízes adultas e jovens diferiram significativamente na maioria das amostras (62,5%). Para a maioria dos casos (9 em 10), a raiz adulta apresentou concentração superior à raiz jovem (a exceção foi a amostra do Médio RPS período chuvoso 2006). O coeficiente de correlação entre as raízes foi significativo e positivo ( $r = 0,970$ ). A concentração de Cr não diferiu entre o limbo e o pecíolo foliares, apresentando estas partes da folha correlação positiva ( $r = 0,657$ ).

#### **4.2.12 – Variação espaço-temporal da concentração de Cr em aguapé, séston e sedimento em 2006**

A média das plantas do RPS apresentou maiores concentrações de Cr no período seco. A variação temporal na concentração de Cr não ficou bem definida nas amostras do rio Imbé (Tabela 17). Este resultado do aguapé reforça o que foi mostrado para dois anos de coleta, exceto para Alto RPS. O séston não apresentou diferença temporal nas amostras do rio Imbé e Baixo RPS, mas sim nas do Médio e Alto RPS (maior valor no período seco). O sedimento, nos quatro pontos analisados, apresentou maior concentração de Cr no período seco (Tabela 17).

Pelo sistema radicular e média da planta, vê-se que a maior concentração de Cr está na região do Médio RPS, reforçando o que foi mostrado na Tabela 16. Séston e sedimento apresentaram maior concentração de Cr no Médio RPS durante o período seco; mas, durante o período chuvoso, esta região equiparou seu valor de Cr ao do Baixo RPS.

Tabela 16. Concentração média de Cr ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em dois anos de coleta. Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta (A, B, C, D, fundo escurecido compara com fundo escurecido e fundo claro com fundo claro); letras minúsculas representam comparação entre as partes da planta em um mesmo ponto em um mesmo período do ano (a, b, c); Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para um mesmo ponto de coleta.

	Cr	rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
		período seco 2005	período chuvoso 2006						
1º ano de coleta	Partes do vegetal								
	Limbo foliar	1,42 ± 0,23 AbY	< 0,07 AcY	0,49 ± 0,29 AcY	0,09 ± 0,09 AbY	1,30 ± 1,30 AcY	< 0,07 AcY	< 0,07 AbY	< 0,07 AcY
	Pecíolo foliar	2,34 ± 1,35 AbY	< 0,07 AcY	0,44 ± 0,44 AcY	0,09 ± 0,05 AbY	1,03 ± 1,03 AcY	0,17 ± 0,17 AcY	0,95 ± 0,28 AbY	< 0,07 AcY
	Raiz jovem	12,5 ± 0,36 CaY	4,00 ± 0,28 CbZ	33,2 ± 0,23 BbY	9,00 ± 0,64 BaZ	82,3 ± 1,65 AbY	24,0 ± 1,16 AaZ	10,8 ± 0,63 CaY	4,00 ± 0,26 CbZ
	Raiz adulta	11,9 ± 0,53 CaY	10,0 ± 0,48 BaY	45,9 ± 1,58 BaY	9,00 ± 0,40 BaZ	106 ± 2,31 AaY	17,0 ± 1,12 AbZ	10,9 ± 1,10 CaY	7,00 ± 0,80 BaY
2º ano de coleta	Cr								
	Partes do vegetal								
	Limbo foliar	1,64 ± 0,25 AaY	< 0,07 AaY	< 0,07 AcY	< 0,07 AbY	0,80 ± 0,80 AcY	< 0,07 AcY	< 0,07 AbY	< 0,07 AcY
	Pecíolo foliar	0,80 ± 0,80 AaY	< 0,07 A.aY	1,07 ± 1,07 AcY	< 0,07 AbY	2,67 ± 0,49 AcY	< 0,07 AcZ	< 0,07 AbY	< 0,07 AcY
	Raiz jovem	5,79 ± 0,78 CaY	< 0,07 CaZ	25,3 ± 0,80 BbY	11,8 ± 0,62 BaZ	39,4 ± 1,77 AbY	14,8 ± 0,46 AbZ	2,57 ± 1,38 CbZ	10,4 ± 0,92 BbY
Raiz adulta	4,25 ± 2,00 DaY	3,78 ± 2,00 DaY	30,3 ± 1,25 BaY	11,6 ± 0,97 CaZ	58,0 ± 1,00 AaY	31,4 ± 2,00 AaZ	13,8 ± 0,60 CaZ	18,6 ± 0,42 BaY	

O sistema radicular apresentou sempre valores muito superiores à parte aérea não havendo correlação entre eles, ratificando o que fora descrito anteriormente em dois anos de coleta para o aguapé. A razão raiz/folha ficou na faixa entre 3,52 e 258. O sistema radicular e a média da planta apresentaram correlação positiva com o séston ( $r = 0,923$  e  $r = 0,926$ , respectivamente). A parte aérea, sistema radicular e, conseqüentemente, a média da planta apresentaram correlação positiva com o sedimento ( $r = 0,778$ ,  $r = 0,945$  e  $r = 0,956$ , respectivamente). Séston e sedimento estão correlacionados positivamente ( $r = 0,962$ ), sendo a concentração de Cr maior no séston durante o período chuvoso e maior no sedimento durante o período seco, exceto para Alto RPS.

A ordem decrescente de concentração de Cr nos componentes dos ecossistemas analisados é: séston > sedimento > sistema radicular > parte aérea.

Tabela 17. Concentração média de Cr ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: três valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e dois componentes abióticos (séston e sedimento). Os materiais foram coletados em quatro pontos de coleta (rio Imbé; Baixo, Médio e Alto RPS) ao final de cada um dos períodos do ano de 2006 (mês de março no período chuvoso e setembro/outubro no período seco). Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas A, B, C, D representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta; Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para uma mesma amostra de um mesmo ponto de coleta.

		rio Imbé	Baixo RPS	Médio RPS	Alto RPS
Parte aérea	período chuvoso	< 0,07 AY	0,09 ± 0,1 AY	0,07 ± 0,1 AY	< 0,07 AY
	período seco	1,27 ± 0,50 AY	0,47 ± 0,47 AY	1,62 ± 0,67 AY	< 0,07 AY
Sistema Radicular	período chuvoso	9,13 ± 0,00 BY	8,75 ± 0,00 BZ	18,1 ± 0,79 AZ	6,87 ± 0,67 BZ
	período seco	4,47 ± 1,82 DZ	29,6 ± 1,06 BY	55,3 ± 1,01 AY	12,2 ± 0,71 CY
Média da planta	período chuvoso	3,53 ± 0,17 BY	3,44 ± 0,09 BZ	7,05 ± 0,27 AZ	2,66 ± 0,26 BZ
	período seco	2,51 ± 0,92 CY	11,7 ± 0,37 BY	22,4 ± 0,68 AY	4,70 ± 0,27 CY
Séston	período chuvoso	53,5 ± 4,10 BY	77,5 ± 3,84 AY	74,7 ± 3,22 AZ	50,8 ± 0,43 BZ
	período seco	47,3 ± 2,12 CY	69,9 ± 0,86 BY	164 ± 3,35 AY	64,3 ± 2,72 BY
Sedimento	período chuvoso	38,1 ± 0,15 BZ	55,4 ± 0,52 AZ	54,8 ± 2,70 AZ	31,2 ± 0,51 CZ
	período seco	56,2 ± 0,15 CY	78,6 ± 0,82 BY	192 ± 9,61 AY	58,2 ± 1,49 BCY

#### **4.2.13 – Variação espaço-temporal da concentração de Pb em aguapé (dois anos de amostragem)**

As concentrações de Pb no aguapé variaram entre valores menores que o limite de detecção da metodologia ( $LD = 0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) até  $19,9 \pm 0,00 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Na folha, a maioria das amostras não teve suas concentrações detectadas, sendo o maior valor encontrado de  $8,87 \pm 4,76 \mu\text{g.g}^{-1}$ . As raízes variaram entre valores não detectados até  $19,9 \pm 0,00 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 18).

A concentração de Pb nas folhas não diferiu estatisticamente entre os períodos de coleta. As raízes não mostraram um padrão temporal nos dois anos de amostragem, exceto para amostras do Baixo RPS as quais apresentam maiores concentrações de Pb no período seco (Tabela 18).

Em geral, nas raízes das plantas do Baixo e Médio RPS foram observadas as maiores concentrações de Pb (as amostras do Médio RPS tenderam a apresentar mais de Pb que as amostras do Baixo RPS), enquanto as amostras rio Imbé e Alto RPS apresentam as menores concentrações. Nas folhas, as concentrações deste metal não diferiram estatisticamente quanto ao local de coleta (Tabela 18).

A concentração de Pb na raiz adulta diferiu significativamente da folha para os 4 pontos amostrados no período seco. No período chuvoso, apenas Médio e Alto RPS diferem nas concentrações de Pb entre raiz adulta e folha. A razão entre raiz adulta e limbo foliar, quando foi possível calcular, ficou compreendida na faixa entre 0,56 e 152. A correlação entre raízes e folha não foi significativa. Não foi observado padrão de acúmulo de Pb entre raiz jovem e raiz adulta. O coeficiente de correlação entre raízes foi significativo e positivo ( $r = 0,646$ ). Quando há diferença na concentração de Pb entre as raízes, a raiz jovem sempre apresentou menor concentração que a raiz adulta. Não houve diferença estatística entre a concentração de Pb do limbo e do pecíolo foliares. Estas duas partes da folha não apresentaram correlação.

Tabela 18. Concentração média de Pb ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão nas diferentes partes do aguapé (pecíolo e limbo foliares, raízes jovens e adultas) coletadas em quatro pontos de coleta (rio Imbé; alto, médio e baixo rio Paraíba do Sul) ao final de dois períodos do ano (meses de setembro/outubro no período seco e março no período chuvoso) em dois anos de coleta. Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta (A, B, C, fundo escurecido compara com fundo escurecido e fundo claro com fundo claro); letras minúsculas representam comparação entre as partes da planta em um mesmo ponto em um mesmo período do ano (a, b, c); Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para um mesmo ponto de coleta.

	Pb	rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
		período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006	período seco 2005	período chuvoso 2006
1º ano de coleta	Partes do vegetal								
	Limbo foliar	0,06 ± 0,03 AcY	0,84 ± 0,68 AaY	0,03 ± 0,03 AcY	0,10 ± 0,10 AaY	0,01 ± 0,007 AcY	0,01 ± 0,007 AbY	< 0,01 AbY	< 0,01 AcY
	Pecíolo foliar	0,57 ± 0,004 AcY	3,60 ± 2,49 AaY	0,45 ± 0,38 AcY	2,14 ± 2,01 AaY	1,06 ± 0,27 AcY	1,46 ± 0,98 AbY	0,21 ± 0,21 AbY	< 0,01 AcY
	Raiz jovem	5,61 ± 0,18 BbY	0,98 ± 0,20 BaZ	9,13 ± 0,45 AbY	1,43 ± 0,37 BaZ	7,46 ± 0,37 AbY	9,01 ± 0,69 AaY	4,35 ± 0,27 BaY	2,43 ± 0,28 BbZ
	Raiz adulta	9,10 ± 0,41 ABaY	4,03 ± 0,96 BCaZ	11,9 ± 1,29 ABaY	1,69 ± 0,66 CaZ	12,6 ± 2,32 AaY	7,60 ± 0,54 AaY	5,65 ± 0,82 BaY	5,63 ± 0,57 ABaY
	Pb	rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
		período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007	período seco 2006	período chuvoso 2007
2º ano de coleta	Partes do vegetal								
	Limbo foliar	< 0,01 AbY	< 0,01 AaY	< 0,01 AbY	8,87 ± 4,76 AaY	< 0,01 AcY	< 0,01 AcY	3,33 ± 1,75 AbY	< 0,01 AbY
	Pecíolo foliar	< 0,01 AbY	< 0,01 AaY	< 0,01 AbY	< 0,01 AaY	< 0,01 AcY	< 0,01 AcY	< 0,01 AbY	< 0,01 AbY
	Raiz jovem	1,27 ± 1,27 BabY	< 0,01 BaY	9,13 ± 0,58 AaY	< 0,01 BaZ	9,80 ± 1,18 AbY	5,94 ± 0,83 AbZ	< 0,01 BbY	2,95 ± 1,50 ABbY
	Raiz adulta	4,20 ± 0,0 CaY	5,17 ± 5,00 AaY	10,2 ± 1,12 BaY	5,00 ± 0,39 AaZ	19,9 ± 0,00 AaY	9,06 ± 1,00 AaZ	11,6 ± 0,74 BaY	12,0 ± 0,85 AaY

#### **4.2.14 – Variação espaço-temporal da concentração de Pb em aguapé, séston e sedimento em 2006**

O sistema radicular e a média da planta apresentaram diferença temporal, com maiores concentrações no período seco, para o material coletado em todo o RPS. Este resultado corrobora apenas o que foi descrito para o Baixo RPS. As plantas do rio Imbé não apresentaram diferença dos valores de Pb entre período do ano (Tabela 19). O séston só apresentou diferença temporal para Baixo RPS, com maiores valores no período chuvoso. O sedimento revelou diferença temporal, com maiores valores no período chuvoso, para amostras do rio Imbé, Baixo RPS e Alto RPS (Tabela 19).

Quanto à análise entre os pontos amostrados, pela média da planta, observou-se que durante o período seco as amostras do Médio RPS apresentaram os maiores valores de Pb. Durante o período chuvoso, só foram encontradas diferença entre as concentrações das amostras do Baixo e do Médio RPS (amostras do primeiro ponto de coleta com o menor valor e do segundo com o maior valor). A média das amostras de aguapé do rio Imbé e Alto RPS apresentaram valores intermediários. Estes resultados diferiram do que foi descrito a partir de quatro partes da planta em dois anos de coleta. Séston só apresentou diferença entre os locais no período chuvoso, com a maior concentração no Baixo RPS. O sedimento apresentou a mesma distribuição espacial em ambos os períodos: maiores concentrações no Alto e Médio RPS, valor intermediário no Baixo RPS e menor valor no rio Imbé (Tabela 19).

A parte aérea apresentou menores valores de Pb que o sistema radicular, exceto no período chuvoso para rio Imbé e Baixo RPS. Sistema radicular e parte aérea não estiveram correlacionados. Este resultado confirmou o que foi descrito para as quatro partes vegetais em dois anos de amostragem. A razão entre sistema radicular e parte aérea, quando possível calcular, variou entre 1,67 e 12,2; esta faixa de variação foi bem menor que a razão entre limbo foliar e raiz adulta. Não houve correlação da planta com o séston ou sedimento. Séston e sedimento não se correlacionaram entre si (Tabela 19).

Em geral, a concentração de Pb entre os componentes ecossistêmicos analisados apresentou a seguinte ordem decrescente no período chuvoso: séston >

sedimento > sistema radicular ≥ parte aérea, e a seguinte ordem no período seco: séston > sedimento ~ sistema radicular > parte aérea.

Tabela 19. Concentração média de Pb ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  de matéria seca) seguida do erro padrão em amostras dos ecossistemas fluviais: três valores do aguapé (parte aérea, sistema radicular e média da planta) e dois componentes abióticos (séston e sedimento). Os materiais foram coletados em quatro pontos de coleta (rio Imbé; Baixo, Médio e Alto RPS) ao final de cada um dos períodos do ano de 2006 (mês de março no período chuvoso e setembro/outubro no período seco). Análise estatística (Tukey,  $p < 5\%$ ): letras maiúsculas A, B, C representam a estatística para o mesmo período do ano entre os diferentes pontos de coleta; Y e Z representam comparação entre os períodos do ano para uma mesma amostra de um mesmo ponto de coleta.

		rio Imbé	Baixo RPS	Médio RPS	Alto RPS	
Pb em 2006	Parte aérea	período chuvoso	2,04 ± 1,11 AY	0,99 ± 0,85 AY	0,64 ± 0,43 AY	< 0,01 AY
		período seco	< 0,01 AY	< 0,01 AY	< 0,01 AY	1,88 ± 0,98 AY
	Sistema Radicular	período chuvoso	3,59 ± 0,83 BCY	1,65 ± 0,52 CZ	7,80 ± 0,42 AZ	5,17 ± 0,49 ABZ
		período seco	3,78 ± 0,52 CY	10,0 ± 0,87 BY	18,5 ± 0,40 AY	9,92 ± 0,63 BY
	Média da planta	período chuvoso	2,64 ± 0,47 ABY	1,25 ± 0,34 BZ	3,41 ± 0,39 AZ	2,00 ± 0,19 ABZ
		período seco	1,46 ± 0,20 CY	3,88 ± 0,34 BY	7,15 ± 0,16 AY	4,99 ± 0,81 BY
	Séston	período chuvoso	21,3 ± 1,27 BY	89,8 ± 3,55 AY	29,3 ± 1,84 BY	27,3 ± 0,73 BY
		período seco	19,4 ± 0,47 AY	24,9 ± 3,11 AZ	23,0 ± 0,71 AY	20,8 ± 3,36 AY
	Sedimento	período chuvoso	15,4 ± 0,62 BY	19,3 ± 1,43 ABY	20,7 ± 0,32 AY	23,8 ± 1,50 AY
		período seco	2,63 ± 0,33 BZ	8,78 ± 0,69 ABZ	14,7 ± 2,38 AY	14,4 ± 1,85 AZ

## 5 – DISCUSSÃO

### 5.1 – Parâmetros físico-químicos

O oxigênio dissolvido, a condutividade elétrica e o pH no Baixo RPS seguiram a variação temporal já descrita em trabalhos anteriores (Salomão, 1999; Almeida, 2007). Contudo, estes parâmetros não apresentaram padrão de variação temporal para Médio e Alto RPS revelando que há muitos interferentes nestes locais de estudo. No rio Imbé, os resultados da faixa de variação de oxigênio dissolvido e pH estão dentro da documentada por Souza (1997) e Almeida (1998). Porém, a condutividade elétrica neste estudo esteve abaixo dos valores de Almeida (os quais estiveram entre 27 e 32  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Os resultados desta dissertação sugerem que, no período amostrado, o Rio Imbé tenha sofrido um déficit na quantidade de carbonatos dissolvidos (alcalinidade entre 0,071 e 0,161  $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ ) uma vez que Souza (1997) encontrou uma alcalinidade entre 0,115 e 0,199  $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$  (na época já era considerada um valor baixo) para este rio.

A alcalinidade do RPS é superior aos valores do rio Imbé, mostrando que o primeiro ecossistema possui maior capacidade de tamponamento que o segundo. A baixa alcalinidade do rio Imbé torna este ecossistema mais susceptível às variações físico-químicas do meio, talvez isto explique a falta de padrão temporal para a maioria dos metais pesados determinados neste estudo.

A concentração de MPS está dentro da faixa de variação já descrita por Almeida e Salomão (1998 e 1999) para a região do rio Imbé e Baixo RPS, respectivamente. O único local que mostrou variação temporal para concentração de MPS foi o Baixo RPS que seguiu a variação já relatada por outros autores (Salomão, 1999; Almeida, 2007).

Os parâmetros físico-químicos do RPS se alteraram temporal e espacialmente não apresentando um padrão comum aos locais de coleta. A exceção foi o Baixo RPS que mostrou uma variação temporal dos parâmetros físico-químicos que se repetiu nos dois anos de coleta.

## 5.2 – Metais pesados

Nos parágrafos que seguem, há discussão de padrões comuns na concentração dos metais pesados em aguapé. Nos subitens de 5.2.1 a 5.2.7, estão discutidas as particularidades pertinentes a cada elemento.

Entre as partes vegetais, as raízes de aguapé, principalmente as adultas, mostraram-se como local preferencial de acúmulo de metais pesados, corroborando com o que a literatura já descreveu para esta e outras espécies (Vesk e Allaway 1997; Oliveira *et al.*, 2001; Vitória *et al.*, 2001; Soltan e Rashed, 2003; Jayaweera *et al.*, 2007). A razão entre metais pesados na raiz e na folha variou entre os metais, reforçando o que os autores acima já haviam publicado. Entretanto, os valores de razão entre sistema radicular e parte aérea mostrados neste estudo revelam que as concentrações dos metais pesados disponíveis para assimilação estão dentro da faixa de tolerância do aguapé. Assim, baseado no conhecimento que a literatura disponibiliza sobre o assunto, sabe-se que: quando metais pesados estão em alta concentração no ambiente, eles rapidamente são incorporados aos tecidos radiculares até uma concentração máxima limite. Com concentração próxima ao limite de retenção da raiz, a planta tende a transportar ativamente metais para parte aérea fazendo com que a razão entre raiz a parte aérea diminua, podendo chegar a valores iguais ou menores que 1 (Mazen e Maghraby, 1997/1998; Lytle *et al.* 1998; Soltan e Rashed, 2003; Jayaweera *et al.*, 2007; Odjegda e Fasidi, 2007). Isto não ocorreu para nenhuma das amostras analisadas.

Outro ponto a ser destacado é que só houve correlação entre parte aérea (limbo ou pecíolo foliar) e raiz (jovem ou adulta) para as concentrações de Mn, Fe, Cu e Zn, reconhecidamente metais pesados que participam do metabolismo vegetal em significativas concentrações (Taiz e Zeiger, 2004). Ou seja, estes metais, apesar de serem preferencialmente retidos na raiz, possuem translocação para a parte aérea correlacionada ao aumento da concentração no sistema radicular. Os metais pesados que não tiveram correlação entre parte aérea e sistema radicular foram o Ni — um metal pesado essencial, mas com baixíssimo nível de requerimento para o desenvolvimento vegetal (ordem de grandeza de  $\text{ng.g}^{-1}$ ) — o Cr e Pb (não-essenciais). Pode-se inferir que metais pesados com ínfima participação no metabolismo ou não-essenciais são preferencialmente retidos pelo aguapé nas raízes não havendo translocação para a parte aérea correlacionada às

concentrações radiculares. Entretanto, é importante ressaltar também que a concentração de Ni, Cr e Pb esteve sempre baixa, o que facilita sua compartimentalização na raiz. Provavelmente esta é uma estratégia que as plantas desenvolveram a fim de evitar estresse ao aparelho fotossintético das folhas (Matagi *et al.*, 1996; Weis e Weis, 2004).

Entre raiz adulta e raiz jovem, observa-se que a primeira apresenta maiores concentrações que a segunda para Mn, Fe, Zn e Cr. A diferença de concentração dos metais entre as raízes pode ser devida ao tempo de exposição. Assim, a raiz adulta, por estar há mais tempo exposta aos cátions metálicos livres na coluna d'água, tende a concentrar mais metais em seus tecidos. Contudo, houve amostras nas quais as concentrações destes metais se equipararam entre as raízes ou, ainda, a raiz jovem apresentou maiores valores que a raiz adulta. Isto pode ser devido a uma maior capacidade de assimilação de metais pesados pela raiz jovem (devido a um metabolismo mais acelerado) que consegue, por esta capacidade, diminuir ou superar a diferença de concentração atribuída ao tempo de exposição aos cátions. A concentração de metais pesados na raiz adulta e jovem revelaram-se correlacionadas, exceto para Mn. Isto indica que, apesar de haver diferença na concentração de metais apresentadas entre elas, ambas são aptas a captar metais pesados da coluna d'água e podem ser tratadas como um só órgão na avaliação de metais pesados em aguapé.

O limbo e pecíolo foliares não diferiram em suas concentrações para todos os metais pesados analisados, estando correlacionado para a maioria deles (Mn, Fe, Cu e Cr). Isto sugere que a folha pode ser tratada como uma única amostra na determinação de metais pesados, não havendo necessidade de separar o limbo do pecíolo foliar.

Apenas o Baixo RPS mostrou variação temporal de metais pesados no aguapé. As concentrações de metais pesados nas plantas tendem a ser maiores no período seco, exceto para Mn e Zn. Em geral, a associação do metal pesado à fração particulada inviabiliza sua disponibilidade e, conseqüentemente, a absorção pelas plantas aquáticas (Weish e Denny 1979, *apud* Vesik e Allaway, 1997), bem como a precipitação ou co-precipitação destes metais no sedimento sob a forma de óxidos, hidróxidos, sais e complexos. No Baixo RPS, a concentração de MPS tende a aumentar no período chuvoso (Tabela 5) — como já foi divulgado por trabalhos

anteriores (Figueiredo 1999, Carvalho *et al.*, 1999, Salomão 1997 e 1999) — assim como a superfície de contato do material particulado (Almeida *et al.*, 2007). Isto possibilita maior adsorção de metais. Assim, presume-se que, no período chuvoso, os metais pesados tendam a estar menos disponível para a planta que durante a período seco. Outro aspecto importante a ser considerado sobre a variação temporal de metais pesados na região do Baixo RPS foi demonstrado por Salomão (1997). Neste trabalho o autor relata que durante o período chuvoso há transporte significativo de metais para o estuário do RPS, e que, durante o período seco, o Baixo RPS mostra-se como zona de deposição de metais pesados. Esta dinâmica de transporte de metais pesados foi confirmada em levantamento de dois anos feito por Carvalho e colaboradores (2002), no qual se destacaram os meses de fevereiro e janeiro com os de maiores transportes de metais. Logo, apesar de as concentrações de metais dissolvidos no período chuvoso serem maiores, o tempo de residência dos metais pesados no ecossistema durante este período é curto devido ao transporte ser alto; enquanto, no período seco, apesar de haver menores concentrações de metais dissolvidos, os seus tempos de residência no ambiente são maiores, permitindo haver uma ciclagem mais intensa destes elementos entre os diversos compartimentos deste ecossistema.

O Alto RPS não apresenta um padrão de variação temporal para a maioria dos metais determinados. Provavelmente a ausência de padrão temporal é devida ao anacronismo entre pluviometria e vazão. A vazão do rio, se não segue o regime pluviométrico da região, deve estar sendo afetada pelos usos múltiplos da água feitos pelo homem e por questões topográficas e pedológicas<sup>7</sup> da bacia hidrográfica desta região que podem fazer com que a água percole no processo de drenagem atingindo o rio lentamente através do lençol freático. Isto torna o rio susceptível a muitas influências ao longo de um ciclo hidrológico, podendo vir a descaracterizá-lo. Os dados físico-químicos reforçam esta hipótese, já que eles não se repetem quanto às suas variações entre os dois anos analisados (ausência de padrão de temporal) nesta região.

Em geral, a região do Médio RPS apresentou a maior concentração de metais nos três materiais analisados (planta, séston e sedimento), o que muito possivelmente reflete um maior grau de impacto antrópico desta região. Atividades

---

<sup>7</sup> A pedologia é a ciência que estuda o solo e suas matrizes.

metalo-siderúrgicas presentes nesta região geram muitos resíduos metálicos que possivelmente estão escoando para o ecossistema do RPS e entrando na cadeia trófica por meio da absorção pela flora aquática.

## 5.2.1 – Manganês

### 5.2.1.1 – *Análise no aguapé*

As concentrações de Mn na folha variaram dentro da faixa adequada descrita na literatura para cultivares: entre 4 e 2000  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Malavolta *et al.*, 1997) e compatível com a sobrevivência do aguapé em condições controladas (Soltan e Rashed, 2003). Contudo, as concentrações nas raízes (até  $20807 \pm 646 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), bem como a razão entre raiz e folha (até 14,3) estão acima daquelas já documentadas:  $1965 \mu\text{g.g}^{-1}$  na raiz e razão raiz/folha em torno de 3 (Soltan e Rashed 2003). Isto indica que, apesar de o Mn ser um elemento móvel (Taiz e Zeiger, 2004) e essencial em diversos processos metabólicos nas folhas (Weiland *et al.*, 1975; Packman e Barber, 1984; Simpson e Robinson, 1984; González *et al.*, 1998; Popelkova *et al.*, 2003), a estratégia de reter este metal na raiz é fundamental na manutenção do equilíbrio das funções vitais na planta. Vale ressaltar que Vesik e colaboradores (1999) mostraram que a maior parte do Mn detectado nas raízes está na superfície delas, com concentrações decrescentes ao interior deste órgão. Assim, as altas concentrações deste metal, principalmente no material coletado no rio Imbé, apontam a adsorção como responsável por estes altos valores (já que há uma limitação metodológica para a retirada de material agregado à superfície radicular). A ausência de correlação entre raiz adulta e jovem talvez seja fruto das diferentes capacidades de adsorção delas, já que a rizosfera da raiz adulta — baseado em análise visual — é muito mais desenvolvida que a rizosfera da raiz jovem.

### 5.2.1.2 – *Variação temporal*

No material vegetal, o Mn não apresentou um padrão de diferença temporal entre os períodos seco e chuvoso em dois anos de coleta, exceto para a região do

Baixo RPS na qual o material coletado no período chuvoso revelou maior concentração deste metal.

O fato de o Mn apresentar cinco estados de oxidação naturais (+2, +3, +4, +6 e +7) torna a dinâmica deste metal no seu ciclo biogeoquímico muito complexa, ficando difícil estabelecer uma relação causa-efeito (neste caso diferenças físico-químicas-acúmulo em plantas) devido a grande interação entre os fatores que podem camuflar o efeito de um fator em particular. Contudo, o resultado do Baixo RPS aponta para o que a literatura já havia descrito sobre este elemento: maiores concentrações de Mn no material dissolvido no período chuvoso; e menores, no período seco, e correlação inversa com a vazão para o Mn ligado à fração particulada (Salomão, 1999).

Ainda assim, é difícil sugerir exatamente por que a maior transporte de Mn no período chuvoso para o estuário parece não afetar tanto a assimilação pela planta como ocorreu com outros metais. Talvez a diferença temporal do Mn no material vegetal analisado deva-se não aos efeitos durante o período chuvoso, mas sim à dificuldade de absorção durante o período seco. Almeida (1998) mostrou que no sedimento do rio Imbé (cujos argilo-minerais formadores tem a mesma origem geológica daqueles que formam o sedimento da região do Baixo RPS) o Mn predominava nas fases móveis (troçável, redutível e oxidável) com baixa percentagem na fase residual<sup>8</sup>. A fração correspondente às fases móveis aumentou de 80,6% no período chuvoso para 98,6% no período seco. Isto mostra que os fenômenos de adsorção a superfície dos argilo-minerais e precipitação dos óxidos, hidróxidos e sais de Mn aumentaram no período seco. Pode-se, assim, inferir que o Mn, durante o período seco, aumenta sua concentração no sedimento devido à retirada do metal da fração dissolvida da coluna d'água, diferentemente de outros metais que poderiam aumentar suas concentrações no sedimento pela entrada de material particulado alóctone enriquecido por este metal. Estes dados de Almeida (1998) são reforçados pelo estudo de Salomão no Baixo RPS (1999) no qual a concentração do Mn dissolvido no período seco esteve abaixo do limite de detecção

---

<sup>8</sup> O metal pesado presente na fase residual de uma extração seqüencial não está disponível para a assimilação pela biota numa escala de tempo ecológica. A liberação do metal pesado da estrutura cristalina do argilo-mineral só ocorre numa escala de tempo geológica. Portanto, para fins desta discussão, o metal presente na fase residual é considerado indisponível para a biota.

do aparelho utilizado ( $LD = 2,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Vale ressaltar que o limite de detecção para Mn foi o menor entre todos os metais analisados por este último pesquisador.

A concentração de Mn no sedimento reforça a explicação dada sobre menores concentrações deste metal nas amostras do Baixo RPS durante o período seco. A correlação negativa apresentada entre os valores de Mn, nas amostras de planta e sedimento, sugere que quando a concentração deste metal aumenta no sedimento superficial, ele está menos disponível para bioassimilação pela flora aquática. Molisani (1999), estudando o sedimento superficial da região do Baixo RPS no período seco, mostrou que também houve um predomínio de Mn no sedimento nas fases móveis (em torno de 80%) e baixíssimas concentrações na fase residual (cerca de 20%) contrastando com resultados de outros metais (como Fe, Ni e Cr) para os quais a fase residual chegou a cerca de 80%. Pereira (2004) estudando também sedimento superficial do Baixo RPS, no período chuvoso, encontrou em torno de 78% do Mn na fase residual. Apesar de os anos de amostragem serem diferentes, o contraste dos resultados de Molisani (1999) e Pereira (2004) é grande demais para ser justificado apenas pelos efeitos decorrentes das diferenças hidro-meteorológicas interanuais, o que reforça a hipótese discutida neste estudo de que o Mn dissolvido na coluna d'água precipitaria no sedimento durante o período seco, sendo remobilizado e exportado no período chuvoso.

Os dados físico-químicos aqui apresentados reforçam esta discussão, pois mostraram um pH maior durante o período seco (entre 7,10 e 7,76) bem como maior concentração de oxigênio dissolvido ( $6,55$  e  $6,87 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Estes valores de pH e oxigênio dissolvido favorecem a formação de óxidos e hidróxidos de Mn os quais são pouco solúveis. Apesar de não ter sido medido o  $Eh^9$ , o resultado de pH e oxigênio dissolvido tem o mesmo comportamento dinâmico de outros estudos (Salomão, 1999; Almeida *et al.* 2007) indicando que, como documentado pelos autores citados, o  $Eh$  nestas condições também favorece a formação de óxidos e hidróxidos de Mn.

---

<sup>9</sup> O  $Eh$  é medida do potencial redox do meio.

### 5.2.1.3 – *Variação espacial*

A origem do Mn em sistemas naturais ajuda a explicar valores superiores deste elemento em amostras do rio Imbé. A região do Imbé apresenta acentuado intemperismo e lixiviação de solos devido à alta pluviosidade na região e por suas características topográficas (RADAMBRASIL, 1983; Almeida, 1998).

Almeida (1998), em estudo realizado nos compartimentos abióticos dos sistemas límnicos do rio Imbé e lagoa de Cima, mostrou haver grande concentração de Mn na fração dissolvida da coluna d'água e na fase móvel dos sedimentos fluvio-lacustre, bem como nos solos em torno destes ecossistemas. Almeida mostrou que o nível de Mn está acima daqueles já documentados para o Baixo e Médio RPS. Este fato, somado a características físico-químicas propícias do meio (ambiente oxidante, pH levemente ácido) corroboram na compreensão da maior absorção deste metal pelas raízes de aguapé nesta região de coleta. É notório destacar que as amostras de água do rio Imbé revelaram sempre menor alcalinidade que o RPS, indicando uma menor capacidade de tamponamento do meio. Isto favorece a passagem do Mn de uma forma química a outra pela maior susceptibilidade do meio às variações de pH e Eh. Com isto, sugere-se que o Mn sofra uma troca mais intensa entre os compartimentos biogeoquímicos neste ambiente, podendo a planta se beneficiar disto para absorção.

Os resultados de quantificação de Mn no séston do rio Imbé durante o período seco reforçam esta discussão, já que este elemento aparece em maiores concentrações neste ambiente que nas três regiões do RPS (houve correlação positiva entre a quantidade de Mn no séston e material vegetal).

A maior concentração de Mn no séston durante o período chuvoso no Alto RPS não se refletiu na planta. Isto aponta para uma menor disponibilidade deste elemento para a bioassimilação, provavelmente por ele estar majoritariamente incorporado à matriz dos argilo-minerais da amostra.

## 5.2.2 – Ferro

### 5.2.2.1 – Análise no aguapé

As concentrações de Fe na folha variaram dentro de uma faixa considerada adequada na literatura para cultivares: 25 a 1000  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Malavolta *et al.*, 1997). Nas raízes, as concentrações de Fe encontradas foram maiores que as documentadas para esta espécie: valor máximo de 6707  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Jayaweera *et al.*, 2007). Contudo, a proporção entre concentração na folha e raiz mostra-se compatível com o que estes mesmos estudos divulgaram (até cerca de 99 vezes mais na raiz que na folha). Assim, nossos resultados ratificam o comportamento, já descrito, de acúmulo majoritário de Fe no sistema radicular de aguapé.

Os resultados físico-químicos deste estudo sugerem que o Fe esteja em suas formas mais oxidadas ( $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ ) no ambiente o que propicia sua adsorção à superfície radicular e ligação às paredes das células de tecidos internos da raiz (Vesk *et al.*, 1999; Jayaweera *et al.*, 2007). Vesk e colaboradores (1999) mostraram que a concentração de Fe, assim como a de Mn já mencionada, decresceu da superfície da raiz em direção ao interior deste órgão, estando a maior parte deste metal adsorvido na parte externa da raiz ou no apoplasto radicular vegetal (principalmente ligado a parede celular). Este comportamento do Fe em raízes de aguapé permite que esta planta estoque altas concentrações nas raízes com baixo transporte para parte aérea — quando comparado a outros metais como Cu e Zn — causando poucos danos ao metabolismo vegetal.

### 5.2.2.2 – Variação temporal

A variação temporal do Fe nas amostras vegetais do rio Imbé e Baixo RPS, com maior acúmulo no período seco e menor no período chuvoso, é explicada pela deposição deste metal no leito fluvial e conseqüente ciclagem deste metal no período seco nestes ambientes (Almeida, 1998; Salomão, 1997). Apesar de a concentração de Fe no material dissolvido do Baixo RPS ser maior no período chuvoso (Salomão, 1999), um maior transporte deste metal para o estuário ocorre durante este período (Salomão, 1997; Carvalho *et al.*, 2002). O sistema hídrico do

rio Imbé – lagoa de Cima mostrou um padrão semelhante com um aumento do transporte de Fe (quatro vezes), durante o período de maior vazão (Almeida, 1998).

A correlação positiva das concentrações de Fe entre o aguapé e o sedimento corrobora com a explicação da diferença temporal observada no Baixo RPS (maiores concentrações no período seco para ambos os materiais). Possivelmente, o período de baixa vazão permitiu a deposição de material particulado rico em Fe (o qual foi carregado para o rio no período chuvoso) no leito fluvial, causando uma maior retenção do metal no ecossistema. Isto possibilitou uma maior ciclagem deste elemento químico entre os compartimentos do sistema lótico, o que privilegiou a acumulação pelo aguapé.

As regiões do Médio e Alto RPS não apresentam um padrão de variação temporal na concentração de Fe nas amostras de planta em dois anos de coleta possivelmente devido à constante influência do homem na composição da água do RPS. Estas influências — principalmente por fontes difusas como solo e atmosfera — podem mascarar possíveis diferenças entre período seca e chuvosa.

Muito provavelmente, a falta de correlação entre o séston e as partes da planta seja devida às diferentes fontes de Fe para estes componentes do ecossistema: o Fe do material particulado tem origem predominantes nos argilo-minerais cuja matriz cristalina é rica neste metal, enquanto a planta assimila o Fe do material dissolvido. Assim, por motivos distintos, o séston e o aguapé no Médio RPS não apresentaram variação temporal: o séston, provavelmente pela ausência de variação temporal do MPS (Tabela 5); e a planta, possivelmente pelas constantes intervenções antrópicas neste ecossistema hídrico.

#### 5.2.2.3 – *Variação espacial*

No aguapé, a maior concentração de Fe, no período seco, foram encontradas nas amostras do Baixo RPS podendo ser facilmente explicada pelas características do solo da região, rico em óxido e hidróxido de Fe (RADAMBRASIL, 1983). Todavia, a alta concentração de Fe no período chuvoso no Médio RPS pode ser atribuída às atividades de indústrias de base (metalurgia e siderurgia) presentes nesta região. Provavelmente, as contaminações do solo, atmosfera e recursos

hídricos gerados por estas indústrias, têm maiores reflexos no período chuvoso no Médio RPS pelo aumento do escoamento superficial e da deposição atmosférica.

O séston e o sedimento apresentaram distribuições espaciais semelhantes às da planta. Estes resultados reforçam a pesquisa de Pereira (2004) que obteve maiores valores de Fe na região do Médio RPS<sup>10</sup>. O Fe nos sedimentos das regiões do RPS (Molisani, 1999; Pereira, 2004) está em sua maior parte na fase residual (entre 83% e 99% do total de Fe do sedimento). Isto mostra o quão rico em minerais ferruginosos são os solos da bacia de drenagem do RPS. Segundo Coetzee (1993), uma maior concentração de metal pesado na fase residual que nas fases móveis do sedimento é característica de rios pouco poluídos por metais. Isto ocorreu no estudo de Pereira, ou seja, é natural da bacia de drenagem do RPS haver muito Fe devido à composição dos solos. Contudo, observa-se um incremento da fração correspondente às fases móveis do Baixo para o Médio RPS (de 352  $\mu\text{g.g}^{-1}$  para 410  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). No material dissolvido, os valores de Fe em  $\mu\text{g.L}^{-1}$  no estudo de Pereira foram:  $191,7 \pm 4,4$  no Alto RPS,  $297,2 \pm 8,5$  no Médio RPS e  $152,1 \pm 1,3$  no Baixo RPS. Pelos valores de Fe nas fases móveis e no material dissolvido, infere-se que houve uma maior inserção de Fe dissolvido no Médio RPS por fonte alóctone, provavelmente antropogênica, no estudo de 2004. Isto reforça o que já havia sido indicado pelo material vegetal de nosso estudo.

Séston e sedimento apresentaram concentração de Fe próximas num mesmo local de coleta e estavam positivamente correlacionados apontando para uma origem comum dentro dos processos geoquímicos de gênese.

### 5.2.3 – Cobre

#### 5.2.3.1 – Análise no aguapé

Na folha, as concentrações de Cu variaram numa faixa dentro do que a literatura mostra para cultivares: entre 5,00  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e 50,0  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Malavolta *et al.*, 1997). As concentrações nas raízes também estão dentro do que já foi documentado como compatível à sobrevivência desta planta (até 2110  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), enquanto a razão

---

<sup>10</sup> O estudo de Pereira (2004) foi feito durante o período chuvoso ao longo de toda e extensão do RPS.

entre raiz e folha ficou muito abaixo do que a literatura descreve (Vesk e Allaway, 1997; Soltan e Rashed, 2003). Possivelmente, as concentrações de Cu disponíveis no meio sejam baixas, não havendo retenção/compartimentação deste metal no sistema radicular. O contraste de não haver correlação entre sistema radicular e parte aérea para as amostras de 2006 e haver correlação entre raiz adulta e pecíolo foliar bem como entre raiz jovem e limbo/pecíolo foliares em dois anos de amostragem apontam para a importância de estudos de longo prazo principalmente para elementos com baixa concentração no ambiente.

#### 5.2.3.2 – *Variação temporal*

A falta de padrão temporal na bioacumulação de Cu para a maioria das regiões de coleta pode ser devida a uma baixa concentração deste metal disponível no meio em ambas os períodos. O fato de a média da planta possuir valor inferior de Cu que o séston e o sedimento reforça a idéia de que o aguapé está submetido a baixas concentrações deste elemento na forma disponível.

Vesk e Allaway (1997) mostraram que o fator de bioconcentração de Cu (por regressão linear Ln transformada) é 4,95 a partir das concentrações deste elemento na planta e na fração silto-argilosa do sedimento de fundo em ambientes impactados por fonte poluidora de Cu. Estudos realizados no RPS e rio Imbé não detectaram Cu na fração dissolvida da água (Almeida, 1998; Salomão, 1999; Pereira, 2004). Estes dados reforçam a discussão aqui feita, baseada nos dados de aguapé, de baixa disponibilidade de Cu para bioassimilação.

As amostras de aguapé do Baixo RPS indicaram variação temporal com maior acúmulo de Cu durante o período seco. Estudos com MPS mostraram maior concentração deste elemento no período chuvoso em trabalhos no Baixo RPS (Salomão, 1997 e Carvalho *et al.*, 1999). Este comportamento também foi descrito para o Fe nestes estudos. Contudo, pelo conhecimento vigente na literatura, sabe-se que o Cu tende a co-precipitar na presença de Fe (seguindo a dinâmica deste) e a fazer fortes ligações com O, N e P (típicos elementos químicos da matéria orgânica) (Matagi *et al.*, 1998). Os dados dos parâmetros físico-químicos deste estudo sustentam este raciocínio (pH entre levemente ácido e neutro no período chuvoso e ambiente oxidante). Desta forma, sabendo-se que tanto a concentração de Fe no

MPS (Carvalho *et al.*, 1999) quanto a área superficial do mesmo (Almeida *et al.* 2006), concentração de carbono e nitrogênio orgânico dissolvido (Figueiredo, 1999) são maiores no período chuvoso, infere-se que o Cu esteja menos disponível para as plantas do Baixo RPS neste período devido ao transporte deste elemento em associação com o Fe, MPS e material orgânico dissolvido. Como para os demais metais, o Cu também mostrou significativo transporte no período chuvoso (Salomão, 1997, Carvalho *et al.*, 2002) reforçando esta hipótese. A maior bioacumulação de Cu no período seco, assim como foi explicado para o Fe, está provavelmente relacionada à retenção e ciclagem destes metais pesados no Baixo RPS no período de baixa vazão fluvial.

#### 5.2.3.3 – *Variação espacial*

As concentrações equivalentes de Cu nas amostras vegetais do Baixo, Médio e Alto RPS apontam para quantidades próximas deste elemento na fração dissolvida bem como uma fonte antropogênica de inserção deste elemento no ecossistema do RPS. Como os resultados do RPS tendem a diferir do rio Imbé, infere-se que o esgoto doméstico e industrial — grandes contribuidores de Cu para ecossistemas aquáticos (Förstner e Wittman, 1983) que não estão presentes no ecossistema controle — sejam a principal fonte de Cu para o RPS, apesar de trabalhos anteriores apontarem outras fontes importantes como fungicidas agrícolas (Salomão *et al.*, 1999).

#### 5.2.4 – Zinco

##### 5.2.4.1 – *Análise no aguapé*

As concentrações de Zn na folha variaram numa faixa maior que a literatura mostra para cultivares: entre  $5,00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Malavolta *et al.*, 1997). No entanto, as concentrações de Zn, na folha e nas raízes estão dentro dos valores já descritos para esta planta (Soltan e Rashed, 2003; Lu *et al.*, 2004) apesar de as maiores concentrações em folha e raízes serem críticas para este elemento. A razão entre concentração de Zn na raiz adulta e limbo foliar mostrou ampla faixa de

valores (Tabela 22), mas o mesmo não ocorreu para a razão raiz/folha no ano de 2006, embora sempre as concentrações fossem significativamente maiores nas raízes conforme já descrito na literatura (Soltan e Rashed, 2003; Lu *et al.*, 2004). Os dados de Soltan e Rashed (2003) e Lu *et al.* (2004) mostraram que o aguapé não consegue reter preferencialmente o Zn nas raízes quando as concentrações no meio são muito altas, (iguais ou maiores que  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ ). O excesso de Zn em plantas contribui para sintomas claros de estresse nas folhas como amarelecimento (Agarwala *et al.*, 1977; Peterson *et al.*, 1979; Raboy e Dickinson, 1984). Como nosso material vegetal não apresentou sintomas de estresse em nenhum caso (análises ecofisiológicas mostraram que a planta está com metabolismo fotossintético saudável; Pinto, dados não publicados obtidos por comunicação pessoal em 2008), infere-se que as concentrações de Zn disponíveis para a planta estavam numa faixa considerada normal para o seu crescimento.

#### 5.2.4.2 – *Variação temporal*

A falta de padrão temporal de acúmulo de Zn nas plantas de aguapé em três (rio Imbé, Baixo e Médio RPS) das quatro regiões amostradas sugere que a variação temporal do Zn na coluna d'água (Gonçalves, 2003; Carvalho *et al.* 1999; Salomão, 1999) não se refletiu claramente na flora aquática. Algumas possíveis explicações para isto seriam:

1- A competição com outros íons no processo de absorção — metálicos ou não-metálicos — interferiu na bioacumulação deste metal (Sunda e Huntsman, 1996; Stewart e Malley, 1999; Österås e Greger, 2006). Todavia, os resultados de Odjeba e Fasidi (2007) não reforçam esta especulação já que mostram que o Zn apresentou o maior fator de bioacumulação (em torno de 2000) entre oito metais analisados (Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn). Estes dados reforçam o que já havia sido publicado por Soltan e Rashed (2003), que mostraram maior fator de bioacumulação para Mn e Zn (em torno de 2000) numa mistura de oito metais (Cd, Co, Mn, Ni, Cr, Cu, Pb e Zn);

2- As concentrações do Zn no material dissolvido são muito baixas, tornando a dinâmica deste metal pesado no ambiente susceptível a variações em pequena escala, como o retorno do metal à coluna d'água por solubilização propiciada pela ação de microorganismos decompositores no sedimento superficial

(MacFarlane *et al.*, 2003; Weis e Weis, 2004). Talvez esta explicação seja plausível para o rio Imbé no qual a concentração de Zn dissolvido em estudo anterior não foi detectada (LD = 9,0 ppb; Almeida, 1998). No entanto, os resultados de Pereira (2004) mostram concentrações de Zn no material dissolvido com ordem de grandeza em ppb para as três regiões do RPS (154,2 ± 2,8 no Alto RPS; 143,8 ± 2,8 no Médio RPS e 63,6 ± 0,9 no Baixo RPS);

3- Resta, então, como hipótese alternativa que as ações antrópicas de despejo de Zn diretamente no RPS ou em sua bacia de drenagem não permitiram observar um padrão de variação temporal clara deste elemento ao longo dos dois anos de amostragem.

As amostras do Alto RPS foram as únicas exceções, com maiores valores no período chuvoso. Contudo, é bom ressaltar que os dados hidro-meteorológicos mostram que, no período seco, o RPS nesta região apresentou os maiores valores de vazão e durante o período chuvoso os menores; ou seja, a concentração de Zn em plantas foi maior no período de baixa vazão. Pereira (2004) mostrou que os rios Buquira e Paraitinga (afluentes do Alto RPS) apresentam o Zn como o metal pesado de maior concentração na fração dissolvida. É possível que este metal dissolvido atinja os rios desta bacia hidrográfica pelo lençol freático durante o período seco. Assim, uma maior concentração de Zn estaria disponível para a bioassimilação durante o período de baixa vazão.

#### 5.2.4.3 – *Variação espacial*

Em dois anos de amostragem, as plantas revelaram maior concentração de Zn no Médio RPS. Porém, os resultados do ano de 2006 mostram maior concentração de Zn no período chuvoso no Alto RPS e no período seco no Médio RPS. Os resultados de Pereira (2004), com material particulado durante o período chuvoso, revelam o mesmo padrão que o encontrado neste estudo para o séston e o aguapé no ano de 2006: maiores concentrações no Alto RPS. A correlação positiva existente entre os valores de Zn no séston e partes da planta apontam para uma grande participação de Zn nas formas móveis no material particulado (adsorvido à superfície do material); ou seja, a quantidade de Zn no ambiente aumenta principalmente na material dissolvido refletindo concomitantemente no MPS e na

planta. Por isto, Médio e Alto apresentaram maiores valores que Baixo e Imbé: o Zn dissolvido nestas regiões é maior (Pereira, 2004).

Molisani (1999) mostrou que a maior parte do Zn, no sedimento superficial, está nas fases móveis (>50%). Entretanto, este resultado não corrobora com as medições feitas por Pereira (2004). Possivelmente os resultados de Pereira tenham subestimado a concentração de Zn nas fases móveis já que a metodologia empregada pelo autor extrai o metal ligado à superfície dos argilo-minerais principalmente por fenômeno de adsorção, ou seja, a fase trocável. Como Molisani utilizou um protocolo mais refinado extraíndo quatro fases seqüencialmente, seu dados certamente refletem melhor as reais condições de associação do Zn ao sedimento superficial. Tendo isto em vista, é possível inferir que o RPS apresenta significativa inserção antrópica de Zn, já que na literatura há autores que defendem que o predomínio de metal nas fases móveis advém da inserção feita pelo homem de metal na forma dissolvida, o que acarreta associação ao sedimento superficial por fenômenos de precipitação/co-precipitação e adsorção (Calmano e Förstner, 1983; Fiszman *et al.*, 1984; Coetzee, 1993). Assim como o Fe, o Zn é rejeito de muitos processos das indústrias de base (metalurgia e siderurgia) que se encontram instaladas próximas ao local de coleta ou dentro da bacia de drenagem do RPS, principalmente na região do Médio RPS.

## 5.2.5 – Níquel

### 5.2.5.1 – Análise no aguapé

Na folha e raízes, as concentrações de Ni estiveram muito abaixo dos limites máximos já observados para esta planta: até 121  $\mu\text{g.g}^{-1}$  nas folhas e até 1210  $\mu\text{g.g}^{-1}$  nas raízes (Soltan e Rashed, 2003); com as maiores concentrações encontradas nas raízes, conforme também já documentado anteriormente (Soltan e Rashed, 2003). Odjegba e Fasidi (2007) mostraram menor limite de tolerância do aguapé a Ni (até 40  $\mu\text{g.g}^{-1}$  nas folhas e até cerca de 400  $\mu\text{g.g}^{-1}$  nas raízes). Isto pode ser devido à fonte de Ni utilizada, pois Odjegba e Fasidi (2007) usaram sulfato de níquel II anidro ( $\text{NiSO}_4$ ) enquanto Soltan e Rashed (2003) usaram nitrato de níquel II hexa-hidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Soltan e Rashed (2003) mostraram uma razão na concentração de Ni entre raiz e folha menor que dois quanto as plantas apresentavam estresse morfológico (este experimento durou 10 dias entre cultivo e colheita). Odjegba e Fasidi em 2007 mostraram que o Ni é o segundo metal de menor tolerância em aguapé — a menor tolerância entre todos os metais determinados por eles foi ao Hg — suportando soluções com concentração entre 0,1 e 1,0 mmol.L<sup>-1</sup> (21 dias de cultivo). Como nosso material não apresentou nenhum sintoma de estresse morfológico ou fotossintético (Pinto, dados não publicados obtidos por comunicação pessoal em 2008) e a razão entre raiz e folha foi sempre maior que 3, sugere-se que as concentrações de Ni disponíveis nos ambientes analisados são toleráveis ao metabolismo do vegetal.

#### 5.2.5.2 – *Variação temporal*

O Ni só mostrou padrão de variação temporal nas amostras do Baixo RPS. Este metal, assim como relatado para os outros metais pesados, faz associação com a fração silto-argilosa do MPS e sedimento bem como com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn que são abundantes na região do Baixo RPS (RADAMBRASIL, 1983; Molisani, 1999; Salomão, 1999). Como já comentado anteriormente, o aumento do escoamento superficial aumenta a concentração de MPS na coluna d'água bem como óxidos e hidróxidos de Fe e Mn durante o período chuvoso no Baixo RPS. Isto promove maior indisponibilização do Ni para assimilação pelas plantas pela maior interação no MPS bem como pela transporte de MPS-Ni para o estuário marinho (Salomão, 1997).

Outro aspecto que ajuda a explicar a maior bioacumulação de Ni no período seco é a existência de correlação entre planta e sedimento. Por esta correlação, podemos inferir que durante o período de baixa vazão, quando a maior parte do MPS é depositada no leito do rio (Salomão, 1997; Carvalho, 2002), o metal que está associado à matéria orgânica particulada pode ser disponibilizado para a coluna d'água por processos de decomposição e solubilização, propiciando um maior fluxo do metal entre os compartimentos fluviais. Isto favorece a acumulação pela planta. Ao mesmo tempo, a sedimentação de argilo-minerais (os quais possuem cerca de 90% de Ni na fase residual; Molisani, 1999) aumenta a concentração de Ni no sedimento.

### 5.2.5.3 – *Variação espacial*

As concentrações de Ni foram maiores nas plantas coletadas no Baixo e Médio RPS. Os resultados de séston e sedimento mostraram maiores valores no Baixo RPS. Os resultados de Molisani (1999) em sedimento superficial do Baixo RPS mostram que a maior parte do Ni está na estrutura cristalina da fração silto-argilosa, o que levou o autor a inferir que este ambiente não está contaminado por Ni. Os resultados apresentados nesta dissertação também mostram que os valores de Ni na planta são, na maioria dos casos, menores que os valores deste metal no séston e no sedimento. Somado a isto, observa-se que, durante o período chuvoso, algumas amostras do RPS (limbo foliar, pecíolo foliar e raiz adulta em 2006 e limbo foliar, pecíolo foliar e raiz jovem em 2007) são estatisticamente iguais às do rio Imbé. A partir destas observações, é possível dizer que, quanto ao Ni, as concentrações no RPS estão próximas àquelas de ecossistemas pouco perturbados pelo homem.

## 5.2.6 – Cromo

### 5.2.6.1 – *Análise no aguapé*

As concentrações de Cr na folha e raízes estiveram dentro da faixa tolerável que literatura já descreveu para o aguapé: até  $58,0 \mu\text{g.g}^{-1}$  nas folhas e até  $1950 \mu\text{g.g}^{-1}$  nas raízes (Soltan e Rashed, 2003); com as maiores concentrações encontradas nas raízes, conforme também já documentado anteriormente (Soltan e Rashed, 2003; Mangabeira *et al.*, 2004; Odjeba e Fasidi, 2007). Lytle e colaboradores (1998) mostraram que plantas cultivadas em solução de Hoagland (1/4x) com adição de  $\text{Cr}^{+6}$  ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) apresentaram entre 60 e 90 vezes mais Cr nas raízes que na parte aérea. Numa mistura de oito elementos em soluções com concentrações crescentes (entre  $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) nas quais a espécie química era  $\text{Cr}^{+3}$ , Soltan e Rashed (2003) mostram que a razão entre raiz e folha variou entre 0,72 e 34, sendo que na solução de concentração  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , a razão foi de 5,05. Nesta dissertação, a razão de Cr entre raiz e folha oscilou bastante, mas dentro da faixa já descrita na literatura (Soltan e Rashed, 2003). O valor extremo da razão raiz/folha (258) ocorreu no Médio RPS, apontando para a contaminação da

região por Cr (dado discutido mais à frente). No entanto, este valor de 258 superou em muito o extremo de 100 na razão entre raiz adulta e limbo foliar. Isto aponta para a importância do pecíolo e da raiz jovem no cálculo da concentração média de metais na planta, não devendo ser desprezadas suas contribuições.

Os resultados de Lytle *et al.* (1998) apontaram que o  $\text{Cr}^{+6}$  é reduzido antes do processo de transporte transmembrânico por redutases membranares à forma  $\text{Cr}^{+3}$  e que, nos tecidos internos da raiz, a forma encontrada era apenas  $\text{Cr}^{+3}$ . Neste trabalho, outras espécies químicas de Cr não foram detectadas, apesar de o equipamento utilizado estar calibrado para detectar  $\text{Cr}^{+5}$  também. Sendo assim, não compete discutir sobre a influência de diferentes espécies química de Cr em sua absorção e translocação, já que o Cr é reduzido à forma trivalente para ser absorvido.

O que possivelmente determina a localização do Cr na planta é seu estado energético-metabólico e concentração no meio ambiente. Nas raízes, o Cr fica ligado à parede celular e vasos do xilema, formando depósitos na região apoplástica (Mangabeira *et al.*, 2004), enquanto no limbo e pecíolo foliares, este elemento aparece aquoso e formando cristais, principalmente de oxalato (Lytle *et al.*, 1998). Este mesmo estudo mostrou ainda que o aguapé tem a capacidade de excluir Cr, secretando-o na forma de cristais de oxalato pela epiderme abaxial.

#### 5.2.6.2 – *Variação temporal*

Para a discussão acerca de variação temporal na bioacumulação de Cr nas amostras analisadas, apenas as concentrações nas raízes sugerem padrão de distribuição temporal, já que para a maioria das amostras, as concentrações nas folhas não diferiram entre os períodos do ano. A ausência de padrão temporal, nas concentrações de Cr para o rio Imbé durante o período de amostragem, indica que as concentrações deste elemento neste local são muito baixas, tornando a disponibilidade de Cr muito susceptíveis às diversas interferências do meio (conforme já discutido para Zn).

A bioacumulação de Cr nas amostras do Baixo RPS e Médio RPS, com maiores concentrações no período seco, possivelmente tem a mesma explicação dada para outros metais: o aumento da deposição de MPS e tempo de residência de

metais pesados durante o período de baixa vazão fluvial possibilitam maior ciclagem dos metais pesados entre os compartimentos ecossistêmicos. Para estas regiões do RPS, o sedimento apresentou um padrão temporal interessante: a maior concentração de Cr no sedimento ocorreu durante o período seco. Isto corrobora com o que já é conhecido sobre a dinâmica de deposição de MPS durante o período seco e ressuspensão do mesmo durante o período chuvoso (Salomão, 1997 e 1999; Carvalho *et al.*, 1999 e 2002). Contudo, os valores elevados de Cr nas raízes de aguapé do Médio RPS, somados à correlação positiva entre séston e o sistema radicular/média da planta e entre séston e sedimento, apontam para uma entrada anormal de Cr no material dissolvido em 2005 que se depositou no período seco deste ano (circulando entre os compartimentos do ambiente neste período). Com o aumento da pluviometria e vazão em 2006, este material foi ressuspenso e boa parte do Cr foi exportada para fora da região, fazendo as concentrações deste elemento no período seco de 2006 caírem em relação ao ano anterior na planta.

Conforme já discutido, o Alto RPS não apresentou uma variação de vazão que acompanhasse a pluviometria, sujeitando o ciclo hidrológico desta região a muitas influências. Talvez isto impossibilite a existência de padrão temporal.

#### 5.2.5.3 – *Variação espacial*

As concentrações de Cr nas raízes de plantas coletadas no Médio RPS sobressaíram em relação a outras regiões. Pereira (2004) só encontrou Cr na fase residual no Médio RPS ( $LD = 7,45 \text{ ng.g}^{-1}$ ), levantando a hipótese de um despejo pontual de Cr no ano de 2005 quando as maiores concentrações deste elemento nas amostras vegetais foram encontradas. Os resultados de séston e sedimento superficial em 2006 também revelaram maiores concentrações de Cr no Médio RPS, principalmente no período seco, com correlação positiva entre estes compartimentos e a planta, corroborando para a compreensão de que o ambiente lótico do Médio RPS foi significativamente impactado por Cr no primeiro ano de coleta. No entanto, não houve nenhum registro na SEMADS ou em seus órgãos de fiscalização de acidente ou despejo ambiental envolvendo Cr na região do Médio RPS no ano de 2005, embora haja informação de que os rejeitos da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) contaminados com ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) não recebam tratamento adequado e sejam possivelmente lançados no RPS em caráter esporádico (dados

obtidos por comunicação pessoal através de conversa informal com os aposentados da CSN durante o período de coleta em Volta Redonda).

Assim como o Fe e Zn, Cr é rejeito de processos das indústrias de base (metalurgia e siderurgia) que se encontram instaladas próximas ao local de coleta ou dentro da bacia de drenagem do RPS na região do Médio RPS. Vale destacar que as concentrações deste elemento nas raízes jovem e adulta de plantas do Médio RPS período seco 2005 ( $82,3 \pm 1,65 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $106 \pm 2,31 \mu\text{g.g}^{-1}$  respectivamente) são próximas aos valores encontrados para raízes desta mesma espécie vegetal para rios nas quais as concentrações são anormalmente altas:  $70 \mu\text{g.g}^{-1}$  rio Cachoeiras, Brasil (Mangabeira *et al.*, 2004) e  $100 \pm 9 \mu\text{g.g}^{-1}$  rio Nilo, Egito (Soltan e Rashed, 2003).

## 5.2.7 – Chumbo

### 5.2.7.1 – Análise no aguapé

As concentrações de Pb na folha e raiz estão muito abaixo dos limites que esta planta suporta já averiguados: até  $1030 \mu\text{g.g}^{-1}$  nas folhas e até  $34950 \mu\text{g.g}^{-1}$  nas raízes (Soltan e Rashed, 2003) com as maiores concentrações encontradas nas raízes, conforme também já documentado anteriormente (Vesk e Allaway, 1997; Soltan e Rashed, 2003). Para as amostras que apresentaram Pb nas folhas, a razão entre raiz e parte aérea — retirando o valor extremo de 152 — ficou dentro da faixa já descrita (Soltan e Rashed, 2003).

Vesk *et al.* (1999) mostrou que o Pb no aguapé fica localizado em placas de depósito deste metal no citoplasma de células da medula da raiz. Estes autores sugerem que, assim como o Cu, o Pb se ligue à parede celular das células do xilema durante o processo de transporte, impedindo que a maior parte deste elemento seja efetivamente translocado até a folha. Vale ressaltar, que de todos os elementos já quantificados em aguapé descritos na literatura, o Pb, juntamente com o Fe, é o metal com menor translocação para a parte aérea (Vesk e Allaway, 1997; Soltan e Rashed, 2003; Chua, 1998; Jayaweera *et al.*, 2007). Todavia, Mazen e colaboradores (1997/98) mostraram que após 10 dias de exposição em

concentrações entre 5 e 100 mg.L<sup>-1</sup>, o aguapé transloca entre 20 e 30% do Pb para a parte aérea na qual ele fica associado a cristais de oxalato de cálcio.

#### 5.2.7.2 – *Variação temporal*

O Pb não mostrou um padrão de variação temporal, exceto para o Baixo RPS. Salomão (1999) em estudo no Baixo RPS, mostrou que a concentração de Pb não apresentava correlação com a vazão do rio. Mas pelo coeficiente de partição geoquímico, o autor mostrou que quando este elemento aparecia na fração dissolvida, esta fração era o principal veículo de transporte deste metal no ambiente. Isto explica a ausência de correlação apresentada por nossos resultados entre o material vegetal e o séston ou sedimento: o Pb pouco se liga ao MPS quando aparece na forma dissolvida no ambiente, e conseqüentemente ao sedimento. Salomão (1999) inferiu que a presença de Pb no ambiente deve-se principalmente a intervenções antrópicas pontuais. Este resultado corrobora com os estudos de Molisani (1999) com sedimento superficial, no qual as fases móveis representavam cerca de 60% do Pb da fração silto-argilosa. Maior valor de Pb na porção biodisponível do sedimento também foi encontrado por Malm (1986) estudando a região do Médio RPS. Entretanto, Pereira (2004) não obteve os mesmos resultados em sedimento: a fase residual apresentou valores superiores à porção biodisponível (embora haja limitações na metodologia que este autor empregou na extração seqüencial do sedimento, conforme já discutido anteriormente). Possivelmente, a variação temporal de Pb no Baixo RPS (maior acúmulo na planta durante o período seco) deva-se aos mesmos mecanismo descritos para os outros metais, fugindo a variação temporal de Pb destes dois anos de estudo daquela proposta por Salomão em 1999.

#### 5.2.7.3 – *Variação espacial*

As maiores concentrações de Pb foram encontradas no Médio RPS seguidas no Baixo RPS, no Alto RPS e por fim no rio Imbé. As maiores concentrações de Pb no aguapé, nos três pontos do RPS em relação ao rio Imbé, podem ser explicadas por fontes difusas (Suschka *et al.*, 1994), como aquelas relacionadas às atividades siderúrgicas (como produção e processamento de tintas

e óleos lubrificantes). Malm (1986) já havia relatado níveis anormais de chumbo, associando-os às atividades das indústrias de base e fontes difusas. Vale lembrar que o chumbo é um dos metais que tendem a ficar em ambientes aquáticos por mais tempo; pois, entre outras características, este metal pesado forma sais e outros compostos químicos (como complexos e associações de Pb a moléculas orgânicas) muito pouco solúveis que ficam retidos nos sedimentos e em plantas aquáticas em níveis críticos, podendo ser caracterizado seus históricos de concentração no ambiente tanto pela bioconcentração em macrófitas quanto por testemunho sedimentar (Vesk e Allaway, 1997; Peltier *et al.*, 2003).

No entanto, como já dito anteriormente, as concentrações de Pb detectadas no RPS estão abaixo daquelas documentadas em outros trabalhos (Vesk e Allaway, 1997; Soltan e Rashed, 2003), mostrando que pelo menos para a flora fluvial, o Pb não representa um risco.

## 6 – CONCLUSÃO

Quanto à variação espaço-temporal de metais pesado na planta, séston e sedimento:

- ✓ Limbo e pecíolo foliares não diferiram entre si para a maioria das análises, estando na maioria das vezes correlacionados. Assim, concluímos que a folha de aguapé pode ser processada para determinação de metais pesados como uma amostra única, não havendo necessidade de separação entre suas partes;
- ✓ As raízes (jovem e adulta) foram os principais locais de acúmulo de metais pesados no aguapé;
- ✓ Os metais pesados analisados seguiram a mesma escala decrescente de concentração no ambiente e no aguapé, ou seja, os metais que apareceram em maior concentração no séston e sedimento também apareceram em maior concentração na planta;
- ✓ A região do Baixo RPS apresentou padrão de dinâmica sazonal de metais pesados biodisponíveis: Fe, Cu, Ni, Cr e Pb com maiores concentrações na período seca e Mn no período chuvosa;
- ✓ Os metais que se mostraram menos biodisponíveis por estarem em maior concentração no séston e sedimento foram: Fe, Cu, Zn no rio Imbé e Baixo RPS, Ni, Cr e Pb;
- ✓ Os metais que se mostraram mais biodisponíveis por estarem em maiores concentrações no aguapé que nos componentes abióticos analisados foram: Mn e Zn no Médio e Alto RPS.

Quanto às concentrações de metais pesados nos ecossistemas estudados:

- ✓ A região do Médio RPS mostrou altas concentrações de Cr no ano de 2005;
- ✓ As regiões do Médio e Alto RPS revelaram concentrações críticas de Zn no ecossistema do RPS;
- ✓ Apesar dos altos valores de Fe e Mn (principalmente no rio Imbé e Baixo RPS), estes metais não podem ser considerados contaminantes uma vez que é natural existirem, nos solos das bacias de drenagem dos ecossistemas estudados, elevadas concentrações de Fe e Mn;
- ✓ O metais pesados Cu, Ni e Pb estão dentro dos limites toleráveis nos ambientes estudados.

## 7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Raízes jovem e adulta diferiram quanto ao acúmulo para alguns metais. Os resultados indicaram que quanto maiores as concentrações de metal pesado no meio, maior a diferença entre as raízes. Contudo, na maioria dos casos, estas raízes estavam correlacionadas. Assim, sugerimos que para uma análise, na qual se objetivem apenas determinar as concentrações de metais numa perspectiva morfológica, a separação entre estas raízes se faz desnecessária; no entanto, se o objetivo da pesquisa for determinar concentrações de metais pesados em nível tecidual ou celular, é oportuno separar raiz jovem de raiz adulta para obtenção de resultados mais precisos e acurados.

A diferença entre os períodos seco e chuvoso na bioacumulação de metais em aguapé no Baixo RPS parece ser mais influenciada pelo tempo de retenção do metal no sistema e forma sobre a qual se apresenta (livre, associado a MPS, complexado a moléculas orgânicas dissolvidas ou associado ao sedimento) do que propriamente às suas concentrações totais no meio. Logo, sugerimos que paralelamente a um estudo no qual haja extração seqüencial de metais no sedimento ou MPS, seja feita a determinação destes elementos em material biológico para que haja subsídios mais acurados na discussão sobre a disponibilidade dos mesmos para a biota.

O rio Imbé, Médio RPS e Alto RPS não apresentaram um padrão de variação temporal claro para a maioria dos metais pesados analisados. No primeiro caso, possivelmente a pequena vazão deste rio e baixa capacidade de tamponamento do meio (alcalinidade baixa) comparado ao RPS tornou este ecossistema muito vulnerável a oscilações físico-químicas que se refletem na disponibilidade de metais para a assimilação pela flora aquática. Já as regiões do Médio e Alto do RPS sofrem grande influência humana. Os resultados sugerem que a ausência de um padrão de variação temporal de metais pesados nestes ecossistemas seja devida a intervenções antrópicas por emissões de fontes pontuais e/ou difusas que mascaram a dinâmica natural a qual possivelmente ocorreria neste ambiente. Vale ressaltar ainda que houve um descompasso entre pluviometria e vazão no Alto RPS o que possivelmente corroborou para a ausência de padrão entre os períodos seco e chuvoso.

O Médio RPS mostrou-se como a região de maior concentração ambiental para a maioria dos metais analisados. Isto reflete as condições degradantes às quais o ecossistema está submetido nesta região. Muito possivelmente estas condições são devidas às atividades siderúrgica e metalúrgica, bem como atividades complementares a estas, que existem em larga escala nesta região impactando o ecossistema lótico do RPS com altos níveis de metais pesados. Sob esta ótica, devem-se destacar as concentrações de Cr no aguapé coletado no Médio RPS, que ficaram próximas às concentrações encontradas em plantas que cresceram em águas de rios reconhecidamente contaminadas por este metal.

O rio Imbé pode ser considerado pouco impactado pela suas concentrações baixas de metais quando comparados ao RPS neste estudo e a outros rios tropicais em trabalho anterior (Almeida, 1998). Contudo, os altos valores de Mn e Fe, principalmente Mn, mostram que a composição de metais num ecossistema aquático é muito influenciada pela composição dos solos de sua bacia de drenagem.

As grandes diferenças nas concentrações de metais pesados entre as três porções do RPS analisadas indicam que elas funcionam independentemente umas das outras na dinâmica biogeoquímica de metais. Outros trabalhos no Baixo RPS apontaram este fato (Salomão, 1997; Salomão, 1999; Carvalho *et al.*, 1999). Provavelmente as barragens existentes entre estas regiões funcionam como local de sedimentação de MPS, o qual é o maior veículo carreador de metais na coluna d'água, retirando a maior parte do metal inserido no sistema lótico.

O aguapé mostrou-se como um bioindicador muito eficaz das condições ambientais, pois concentra em níveis detectáveis os metais dissolvidos no meio, os quais não são detectados na maioria das vezes lendo-se diretamente suas concentrações nas amostras do material dissolvido. Além disto, é importante destacar a relevância do estudo da flora aquática na avaliação das condições ambientais de ecossistemas límnicos já que este é um compartimento importante na dinâmica de substâncias interagindo e interferindo com os demais compartimentos. Vale ressaltar que, para os organismos consumidores, as macrófitas representam uma importante porta de entrada de metais pesados na cadeia alimentar.

## 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWALA, S.C.; BISHT, S.S.; SHARMA C.P. (1977) Relative effectiveness of certain heavy metals in producing toxicity and symptoms of iron deficiency in barley. **Can Journal Botany** 55: 1299-1307.
- ALL, M.M e SOLTAN, M.E. (1999) Heavy Metals in aquatic macrophytes, water and hydrosols from the river Nile, Egypt. **Journal Union Arab Biology** 9:99-115.
- ALMEIDA, M. G. **Geoquímica de metais pesados na lagoa de Cima, RJ.** Universidade Estadual do Norte Fluminense – Dissertação de mestrado em Biociências e Biotecnologia, 1998, 114 p.
- ALMEIDA, M. G.; REZENDE, C. E.; SOUZA, C. M. M. (2007) Variação temporal, transporte e participação de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. **Geochimica Brasiliensis** 21 (1): 111-129.
- BIZERRIL, C.R.S.F.; ARAUJO, L.M.N., TOSIN, P.C. (1998) **Contribuição ao conhecimento da bacia do rio Paraíba do Sul:** coletânea de estudos. ANEEL: CPRM.
- BOWLER, C.; VAN CAMP, W.; VAN MONTAGU, M.; INZE, D. (1994) Superoxide dismutase in plants. **Critical Review Plant Science** 13: 199-218
- BOYD, R.S. e MARTENS, S.N. (1994) Nickel hyperaccumulated by *Thlaspi montanum* var. *montanum* is acutely toxic to an insect herbivore. **Oikos** 70: 21-25.
- BOYD, R.S.; SHAW, J.J.; MARTENS, S.N. (1994) Nickel hyperaccumulation defends *Streptanthus polygaloides* (Brassicaceae) against patho-gens. **American Journal of Botany** 81: 294-300.
- BRASIL. **Resolução 357** – Dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 17 março de 2005. Publicado no DOU de 18 março 2005; ret. 09 maio 2005.
- BROWN, J.C. (1978) Mechanism of iron uptake by plants. **Plant Cell Environment** 1: 249–257 In López-Millán, A. F.; Morales, F.; Andaluz, S.; Gogorcena, Y.; Abadia, A.; De Las Rivas, J. and Abadía, J. (2000) **Plant Physiology** 124: 885–897.
- BROWN, P.H.; WELCH, R.M.; CARY, E.E.; CHECKAI, R.T. (1987) Nickel: a micronutrient essential for higher plants. **Plant Physiology** 85: 801-803.
- BROWN, S.L.; CHANEY, R.L.; ANGLE, J.S., BAKER, A.J.M. (1995) Zinc and cadmium uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* grown in nutrient solution. **Soil Science SOCIET American Journal** 59: 125-133.
- BRUNE, A. e DIETZ, K.J. (1995) A comparative analysis of element composition of roots and leaves of barley seedlings grown in the presence of toxic cadmium-, molybdenum-, nickel- and zinc concentrations. **Journal of Plant Nutrition** 18: 853-868.

- CARVALHO, C.E.V. **Distribuição espacial temporal e fluxo de metais pesados na porção inferior da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, RJ.** Universidade Federal Fluminense — Tese de doutorado em Geoquímica, 1997, 164 p.
- CARVALHO, C.E.V.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; LACERDA, L.D. (1999) Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River, R.J., Brazil. **Environmental Geology** 37(4):297-302.
- CARVALHO, C.E.V.; SALOMÃO, M.S.M.B.; MOLISANI, M.M.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. (2002) Contribution of a medium-sized tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. **The Science of the Total Environment** 284:85-93.
- CALMANO, W. e FÖRSTNER, U. (1983) Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in Central Europe. **Science of total Environment** 28:77-90.
- CEIVAP (Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul). **Bacia do Rio Paraíba do Sul: Livro da Bacia.** 2001. Projeto PROAGUA/MMA/ANA/Banco Mundial/UNESCO, Brasília. Disponível em <<http://www.ceivap.org.br/>> Acesso em: 10 ago. 2006.
- CHANEY, R.L.; BROWN, J.C.; TIFFIN, L.O. (1972) Obligatory reduction of ferric chelates in iron uptake by soybean. **Plant Physiology** 50:208-213.
- CHUA, H. (1998) Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms in Guangdong province of China. **The Science of the Total Environment** 214:79-85.
- COETZEE, P. P. (1993) Determination and speciation of heavy metals in sediments of Hartbeespoort dam by sequential chemical extraction. **Water SA**. 19 (4):291-300.
- COUTO, G.R.M. do **Efeito do acidente da indústria Cataguazes de papel sobre os níveis de metais pesados na ictiofauna dos rios Pomba e Paraíba do Sul.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro — Monografia de bacharelado do curso de Ciências Biológicas, área de concentração: Ciências Ambientais, 2006, 40 p.
- DALTON, A.D.; RUSSELL, S.A.; EVANS, H.J. (1988) Nickel as a micronutrient element for plants. **Biofactors** 1:11-16
- DE KOCX, P. C. (1955) Iron nutrition of plants at high pH. **Soil Science**. 79: 169-175. In STOCKING, R.C. (1975) Iron Deficiency and the Structure and Physiology of Maize Chloroplasts. **Plant Physiology** 55, 626-631.
- DEURER, R.; FÖRSTNER, U.; SCHMOLL, G. (1978). Selective Chemical Extraction on Carbonate – associated metals from recent lacustrine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 42:424-427.
- DIXON, N.E.; GAZZOLA, C.; BLAKELY, R.L; ZERNER, B. (1975) Jack-Bean urease (E.C.3.5. 1.5.3.). A metalloenzyme. A simple biological role for nickel. **Journal American of Chemistry Society** 97:4131-4133.
- DUFFUS, J. H. (2002) “Heavy metal” – a meaningless term? **Pure Applied Chemistry** 74:793-807.

- ELEFTERIOU, E. P. e KARATAGLIS, S. (1989) Ultrastructural and morphological characteristics of cultivated wheat growing on copper-polluted fields. **Botanic Acta** 102: 134–140.
- ESKEW, D.L.; WELCH, R.M.; CARY, E.E. (1983) Nickel: an essential micronutrient for legumes and possibly all higher plants. **Science** 222: 621-623.
- FALBE, J. e REGITZ, M. **Roempp Chemie Lexikon**, Georg Thieme, Weinheim 1996.
- FIGUEIREDO, R. O. **Transporte de carbono e nitrogênio no Baixo Paraíba do Sul: Fluxos e Processos**. Universidade Estadual do Norte Fluminense — Tese de doutorado em Biociências e Biotecnologia, 1999, 127 p.
- FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. (1984) Comparasion of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. **Environmental Technlogy Letters** 5:567-575.
- FÖRSTNER, U e WITTMAN, G. T. W. (1983). **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Springer - Verlag, Berlin, 486 pp.
- GABBRIELLI, R.; PANDOLFINI, T.; VERGNANO GAMBI O.; PALANDRI, M.R. (1990) Comparison of two serpentine species with different nickel tolerance strategies. **Plant Soil** 222: 271-277.
- GALLEGO, S. M.; BENAVIDES, M. P.; TOMARO, M. L. (1996) Effect of heavy metal ion excess on sunflower leaves: evidence for involvement of oxidative stress. **Plant Science** 121: 151–159.
- GONÇALVES, G. M. **Dinâmica e fluxo de metais pesados nas frações particulada e dissolvida no estuário do rio Paraíba do Sul, RJ., sob diferentes condições de maré e vazão fluvial**. Universidade Estadual do Norte Fluminense – Dissertação de mestrado Biociências e Biotecnologia, 2003, 110 p.
- GONZÁLEZ, A.; STEFFEN, K.L.; LYNCH, J.P. (1998) Light and excess Manganese: Implication for oxidative stress in Common Bean. **Plant Physiology** 118:493-504.
- GRILL, E.; GEKELER, W.; WINNACKER, E-L; ZENK, M.H. (1986) Homophytochelatins are heavy metal-binding peptides of homo-GSH containing Fabales. **FEBS Lett.** 205:47-50.
- GUPTA, D.K; TOHOYAMA, H.; JOHO, M. and INOUHE, M. (2004) Changes in the levels of phytochelatins and related metal-binding peptides in chickpea seedling exposed to arsenic and different heavy metal ions. **Journal Plant Research** 117:253-256
- HAEHNEL, W. (1984) Photosynthetic eletron transport in higer plants. **Annual Review Plant Physiology.** 35:659-693.
- HALLIWELL B. e GUTTERIDGE J.M.C. (1986) Iron and free radical reactions: two aspects of antioxidant protection. **Trends Biochemical Science** 11: 375
- HE, L. Z.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. (2005) Trace elements in agroecosytems and impacts on enviroment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology** 19:125-140.

- HIRATA, K.; TSUJI, N.; MIYAMOTO, K. (2005) Biosynthetic regulation of phytochelatin, Heavy Metal-Binding Peptides. **Journal of Bioscience and Bioengineering** 100 (6): 593-599.
- HODSON, E. M. (2004) Heavy metal – geochemical bogey men? **Environmental pollution** 129: 341-343.
- IMLAY J.A., CHIN S.M., LINN S. (1988). Toxic DNA damage by hydrogen peroxide through the Fenton reaction *in vivo* and *in vitro*. **Science** 240: 640–642.
- INOUE, M. (2005) Phytochelatin. **Brazilian Journal Plant Physiology** 17 (1): 65-78.
- JAYAWEERA, M. W.; KASTURIARACHCHI, J.C.; KULARATNE, R.K.A.; WIJEYEKOON, L.J. (2007) Contribution of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) grown under different nutrient conditions to Fe-removal mechanisms in constructed wetlands. **Journal of Environmental Management** (in press)
- KELLEY, C.; CURTIS, A.J.; UNO, J.K.; BERMAN, C.L. (2000) Spectroscopic studies of the interaction of Eu(III) onto roots of water hyacinth. **Water Air Soil Pollution** 119:171-176.
- KLUMPP, A., BAUER, K., FRANZ-GERSTEIN, C., MENEZES, M., 2002. Variation of nutrient and metal concentrations in aquatic macrophytes along the Rio Cachoeira in Bahia (Brazil). **Environment International** 28 (3): 165-171.
- KRÄMER, U.; SMITH, R.D.; WENZEL, W.W.; RASKIN, I. and SALT, D.E. (1997) The role of metal transport and tolerance in nickel hyperaccumulation by *Thlaspi goensingense* Hálácsy. **Plant Physiology** 115 (4): 1641-1650.
- KOOGAN, A. e HOUAISS, A. **Koogan/Houaiss enciclopédia e dicionário ilustrado**. 1ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan 1996.
- LAMSON D. W. & Plaza S. M (2002) The Safety Efficacy of High-Dose Chromium. **Alternative Medicine Review** 7:218-235
- LANDSBERG, E.C. (1986) Function of rhizodermal transfer cells in the iron stress response mechanisms of *Capsicum annum* L. **Plant Physiology** 82: 511–517.
- LASAT, M.M.; BAKER A.J.M.; KOCHIAN, L.V. (1996) Physiological characterization of root Zn<sup>2+</sup> absorption and translocation to shoots in Zn hyperaccumulator and nonaccumulator species of *Thlaspi*. **Plant Physiology** 112: 1715-1722.
- LI Y e TRUSH M.A. (1993a). DNA damage resulting from the oxidation of hydroquinone by copper: role for a Cu(II)/Cu(I) redox cycle and reactive oxygen generation. **Carcinogenesis** 7: 1303–1311.
- LI Y e TRUSH M.A. (1993b). Oxidation of hydroquinone by copper: chemical mechanism and biological effects. **Biochimica et Biophysica Acta** 300: 346–355.
- LÖVGREN, L. e SJÖBERG, S. (1989). Approaches to natural water systems-7. Complexation reactions of copper (II), cadmium (II) and mercury (II) with dissolved organic matter in a concentrated bog water. **Water Residual**, 23 (3): 327-332.

- LU, X.; KRUATRACHUS, M.; POKETHITIYOOK, P.; HOMYOK, K. (2004) Removal of Cadmium and Zinc by Water Hyacinth, *Eichhornia crassipes*. **Science Asia** 30:93-103.
- LUNA, C. M.; GONZÁLEZ, C.A.; TRIPPI, V.S. (1994) Oxidative damage caused by excess of copper in oat leaves. **Plant Cell Physiology** 35: 11–15
- LYTLE, C.M.; LYTLE, F.W.; YANG, N.; QIAN, J.; HANSEN, D.; ZAYED, A. *et al.* (1998) Reduction of Cr (VI) to Cr (III) by wetland plants: potential for in situ heavy metal detoxification. **Environmental Science Technology** 32:3087-3093.
- MALAVOLTA, E., VITTI, G.C., OLIVEIRA, S.A., 1997. **Avaliação do estado nutricional de plantas: princípios e aplicações**. Patafos Press, Brazil, pp. 164 – 169.
- MALM, O. **Estudo da poluição ambiental por metais pesados no sistema Rio Paraíba do Sul-Rio Guandu (RPS-RG) através da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) — Tese de mestrado em Ciências Biológicas – Biofísica IBCCF, 1986, 127 p.
- MANGABEIRA, P.A.O., LABEJOF, L., LAMPERTI, A., de Almeida, A-A.F., OLIVEIRA, A.H., ESCAIG, F., SEVERO, M.I.G., SILVA, D. da C., SALOES, M., MIELKE, M.S., LUCENA, E.R., MARTINS, M.C., SANTANA, K.B., GAVRILOV, K.L., GALLE, P., LEVI-SETTI, R., 2004. Accumulation of chromium in root tissues of *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. in Cachoeira river-Brazil. **Applied Surface Science** 231-232, 497-501.
- MACFARLANE, G.R.; PULKOWNIK, A.; BURCHETT, M.D. (2003) Accumulation and distribution of heavy metals in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh.: biological indication potential. **Environmental Pollution** (2003) 123: 139-151.
- MARSCHNER, H. e ROMHELD, V. (1994) Strategies of plants for acquisition of iron. **Plant Soil** 165: 261-274.
- MARSCHNER, H.; ROMHELD, V.; KISELL, M. (1986) Different strategies in higher plants in mobilization and uptake of iron. **Journal of Plant Nutrition** 9:695-733.
- MATAGI, S.V.; SWAI, D.; MUGABE, R. (1998) A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. **African Journal of Tropical Hydrobiology and Fisheries** 8: 23-35.
- MAZEN, A.M.A. e EL MARGHRABY, O.M.O. (1997/98) Accumulation of cadmium, lead and strontium, and role of calcium oxalate in water hyacinth tolerance. **Biologia Plantarum** 40(3):411-417.
- MEGUELLATI, N.; ROBBE, D.; MARCHANDISE, P.; ASTRUC, M. (1983). **A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments – Interpretation**. International conference of heavy metals in the environmental, 4ed, Heidelberg, 1983.
- MOLISANI, M.M. **Geoquímica de metais pesados associados ao sedimento de fundo da porção inferior e estuário interno do rio Paraíba do Sul, RJ**. Universidade Estadual do Norte Fluminense – Dissertação de Mestrado Biociências, 1999, 64 p.

- MORRIS, C. **Academic Press Dictionary of Science and Technology**, academic Press, San Diego, 1992.
- ODJEGBA, V.J. e FASIDI, O. I. (2007) Phytoremediation of heavy metals by *Eichhornia crassipes*. **Environmentalist** 27:349-355.
- OLIVEIRA, J.A., CAMBRAIA, J., CANO, M.A.O., JORDÃO, C.P., 2001. Absorção e acúmulo de Cd e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal* 13(3), 329-341.
- ÖSTERÅS, A.H. e GREGER, M. (2006) Interactions between calcium and copper or cadmium in Norway spruce. **Biologia Plantarum** 50(4): 647-652.
- PACKMAN, N.G. e BARBER, J. (1984) Stimulation by manganese and other divalent cations of the electron donation reactions of photosystem II. **Biochimistry Biophysics Acta** 764: 17-23.
- PANDEY, V.; DIXIT, V.; SHYAM, R. (2005) Antioxidative response in relation to growth of mustard (*Brassica juncea* cv. *Pusa jaikisan*) plants exposed to hexavalent chromium. **Chemosphere** 61(01): 40-47.
- PELTIER, E.; WEBB, S. M.; GAILLARD, J-F. (2003) Zinc and lead sequestration in a impacted wetland system. **Advances in Environmental Research** 8:103-112.
- PEREIRA, M. O. **Análise de metais pesados em água e sedimento de fundo do rio paraíba do sul por fluorescência de raios-x por reflexão total com radiação síncrotron (sr-txrf)**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Tese de mestrado, 2004, 110 p.
- PERSANS, M.W.; NIEMAN, K.; SALT, D.E. (2002) Functional activity and role of cation-efflux family members in Ni hyperaccumulation in *Thlaspi goensingense*. **Plant Biology** 98 (17) 9995-10000.
- PETERSON, C.A. e WE RAUSER (1979) Callose deposition and photoassimilate export in *Phaseolus vulgaris* exposed to excess cobalt, nickel and zinc. **Plant Physiology** 63: 1170-1174.
- POLLARD, A.J., BAKER, A.J.M. (1997) Deterrence of herbivory by zinc hyperaccumulation in *Thlaspi caerulescens* (Brassicaceae). **New Phytology** 135: 655-658
- POPELKOVA, H.; WYMAN, A.; YOCUM, C. (2003). Amino acid sequences and solution structures of manganese stabilizing protein that affect reconstitution of photosynthesis II activity. **Photosynthesis Research** 77: 21–34.
- QIAN X.W. (2004) Mutagenic effects of chromium trioxide on root tip cells of *Vicia faba*. **Journal of Zhejiang University SCIENCE**. 5(12):1570-1576.
- RABOY, V. e DICKINSON, D.B. (1984) Effect of Phosphorus and Zinc Nutrition on Soybean Seed Phytic Acid and Zinc. **Plant Physiology** 75:1094-1098.
- RADAMBRASIL (1983) Folhas SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro.
- RANDALL, P.J. e BOUMA, D. (1973) Zinc Deficiency, Carbonic Anhydrase, and Photosynthesis in Leaves of Spinach. **Plant Physiology** 52: 229-232.
- REED, H. S. (1939) The relation of copper and zinc salts to leaf structure. **American Journal Botany** 26: 29-33. In WOON, H.; EHMANN, J.A., SHLENDER, K.K. e

- SCALA, J. (1975) Zinc Nutrition and Starch Metabolism in *Phaseolus vulgaris* L. **Plant Physiology** 55:414-420.
- RODRIGUES, M.T. **Distribuição de mercúrio em *Hoplias malabaricus* na porção inferior do rio Paraíba do Sul.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro — Dissertação de mestrado em Ecologia e Recursos Naturais, 2003, 49p.
- SALOMONS, W. e FÖRSTNER, U. (1984) **Metals in the Hydrocycles.** Berlin, Springer – Verlag. 349 p.
- SALOMÃO, M. S. M. B. **Dinâmica de metais pesados nas frações particulada e dissolvida na porção inferior do rio Paraíba do Sul, R.J.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Tese de mestrado em Biociências e Biotecnologia, 1999, 82 p.
- SALOMÃO, M. S. M. B. **Dinâmica do material particulado em suspensão e metais pesados associados na porção inferior do rio Paraíba do Sul, R.J.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Monografia de bacharelado em Ciências Biológicas, área de concentração: Ciências Ambientais, 1997, 35 p.
- SCHELL, L. M.; GALLO, M. V.; DENHAN, M.; RAVENSCROFT, J. (2006) Effects of pollution on Human Growth and Development: An Introduction. **Journal of Physiological Anthropology** 25(1):103-112.
- SCHEUNEMANN, R. **Regeneração da areia de fundição através de tratamento químico via processo Fenton.** Universidade Federal de Santa Catarina – Dissertação de mestrado em Engenharia Química, 2005, pp. 71.
- SEMADS - Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável **Bacias Hidrográficas e Rios Fluminenses: Síntese Informativa por Macroregião Ambiental Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2001
- SHI, B.; ALLEN, H.E.; GRASSI, M.T.; HUIZHON, M. (1998) Modeling copper partitioning in surface waters. **Water Research** 32:3756-3764.
- SHOTYK, W. e LE ROUXY, G. (2005) Biogeochemistry and cycling of lead. **Metal Ions Biological Systems** 43:239-275.
- SIMPSON, D.J.; ROBINSON, S.P. (1984) Freeze-fracture ultrastructure of thylakoid membranes in chloroplasts from manganese-deficient plants. **Plant Physiology** 74: 735–741.
- SOLTAN, M.E. e RASHED, M.N. (2003) Laboratory study on the survival of water hyacinth under several conditions of heavy metal concentration. **Advances in Environmental Research** 7:321-334.
- SOUZA, W.P. (1997). **Avaliação da influência da frequência amostral sobre algumas variáveis limnológicas em um sistema lacustre do Norte Fluminense.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Monografia de Bacharelado em Ciências Biológicas, área de concentração: Ciências Ambientais, 1997, 64 p.
- SOUZA, C. V. e LORENZI, H. **Botânica Sistemática.** 1ª ed. São Paulo; 2005. p. 12,158.

- STEWART, A.R. e MALLEY, D.F. (1999) Effect of metal mixture (Cu, Zn, Pb and Ni) on cadmium partitioning in littoral sediments and its accumulation by the freshwater macrophyte *Eriocaulon septangulare*. **Environmental Toxicology Chemistry** 18: 436-447.
- STOCKING, R.C. (1975) Iron Deficiency and the Structure and Physiology of Maize Chloroplasts. **Plant Physiology** 55, 626-631.
- STREIT, B. **Lexikon der Okotoxikologie**, VCH, Weinheim, 1994.
- SUNDA, W.G. e HUNTSMAN, S.A. (1996) Antagonism between cadmium and zinc toxicity and manganese limitation in a coastal diatom. **Limnology and Oceanography** 41: 373-387.
- SUSCHKA, J.; RYBORZ, S.; LESZCZYNSKA, I. (1994) Surface water and sediment contamination in a old industrial region of Poland — two critical examples. **Water Science Technology** 29: 107 – 114.
- TAIZ, S.L e ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 3 ed. Rio de Janeiro; Art Médica, 2004.
- THORNTON, I. **Metals in Global Environmental – Fact and Misconceptions**. Ed. ICME, Ottawa, 1995.
- TORRES, J.P.M. **Ocorrência e distribuição de metais pesados no rio Paraíba, Juiz de Fora, MG**. Universidade Federal do Rio de Janeiro — Dissertação de mestrado 1992, 114 p.
- VESK, M.; POSSINGHAM, J.V.; MERCER, F.V. (1966). The effect of mineral nutrition deficiencies on the structure of the leaf cells of tomato, spinach, and maize. **Australian Journal Botany** 14: 1-18. In WOON, H.; EHMANM, J.A., SHLENDER, K.K. e SCALA, J. (1975) Zinc Nutrition and Starch Metabolism in *Phaseolus vulgaris* L. **Plant Physiology** 55:414-420.
- VESK, P.A. e ALLAWAY, W.G. (1997) Spatial variation of copper and lead concentrations of water hyacinth plants in a wetland receiving urban run-off. **Aquatic Botany** 59:33-44.
- VESK, P.A.; NOCKOLDS, C.E.; ALLAWAY, W.G. (1999) Metal localization in water hyacinth root from an urban wetland. **Plant Cell Environment** 22:149-158.
- VITÓRIA, A.P., LEA, P.J., AZEVEDO, R.A., 2001. Antioxidant enzymes responses to cadmium in radish tissues. **Phytochemistry** 57, 701-710.
- WARREN, L.A. e ZIMMERMAN, P.A. (1994) Suspended particulate grain size dynamics and their implications for trace metal sorption in the don river. **Aquatic sciences**. 56: 21-34.
- WEILAND, R.T.; NOBLE, R.D.; CRANG, R.E. (1975) Photosynthetic and chloroplast ultrastructural consequences of manganese deficiency in soybean. **American Journal of Botany** 62: 501–508.
- WEIS, J. S. e WEIS, P. (2004) Metal uptake, transport and release by wetlands plants: implications for phytoremediation an restoration. **Environment International** 30:685-700.
- WOON, H.; EHMANM, J.A., SHLENDER, K.K. and SCALA, J. (1975) Zinc Nutrition and Starch Metabolism in *Phaseolus vulgaris* L. **Plant Physiology** 55:414-420.

- WOVERTON, B. e MACDONALD, R. C. (1997) Don't waste water weeds. *New Scientist* 71:318-320. In MATAGI, S.V.; SWAI, D.; MUGABE, R. (1998) Heavy Metal Removal Mechanisms in Wetlands. **African Journal Tropical of Hydrobiology** 8:23-35
- YAHYA, M.N. (1990) The absorption of metal ions by *Eichhornia crassipes*. **Chemistry Speciation Bioavailability** 2:82-91.
- YAMAMOTO, Y. e NISHIMURA, M. (1983) Association of two manganese atoms with the reaction center of photosystem II in a highly active O<sub>2</sub>-evolving photosystem II preparation. **Biochemistry Biophysics Acta** 724: 294-297.
- YOGEETHA, M.S.; PRAKAS, S.M.; RAMAKRISHNA, P.V.R (2004) Effect of Cr in irrigation water on germination and growth of French beans (*Dalichor lablab* L.) **Journal Environmental Science Engineer** 46(3):194-202.
- ZENK, H. M. (1996) Heavy metal detoxification in higher plant – a review. **Gene** 179:21-30.

# APÊNDICES

Tabela 20. Correlação entre as partes vegetais para Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb. O coeficiente de correlação de Pearson foi calculado a partir dos 16 valores médios de cada parte vegetal (quatro locais de coleta, dois períodos do ano e dois anos de coleta). Os resultados em negrito expressam valores significativos num intervalo de 95% de confiança.

Mn	Limbo Foliar	Pecíolo Foliar	Raiz Jovem	Raiz adulta
Limbo Foliar	1			
Pecíolo Foliar	<b>0,953</b>	1		
Raiz Jovem	0,086	0,113	1	
Raiz adulta	<b>0,835</b>	<b>0,810</b>	0,067	1
Fe	Limbo Foliar	Pecíolo Foliar	Raiz Jovem	Raiz adulta
Limbo Foliar	1			
Pecíolo Foliar	<b>0,790</b>	1		
Raiz Jovem	<b>0,712</b>	<b>0,505</b>	1	
Raiz adulta	<b>0,549</b>	0,435	<b>0,882</b>	1
Cu	Limbo Foliar	Pecíolo Foliar	Raiz Jovem	Raiz adulta
Limbo Foliar	1			
Pecíolo Foliar	<b>0,785</b>	1		
Raiz Jovem	<b>0,596</b>	<b>0,765</b>	1	
Raiz adulta	0,316	<b>0,534</b>	<b>0,787</b>	1
Zn	Limbo Foliar	Pecíolo Foliar	Raiz Jovem	Raiz adulta
Limbo Foliar	1			
Pecíolo Foliar	0,201	1		
Raiz Jovem	0,145	<b>0,996</b>	1	
Raiz adulta	0,339	<b>0,986</b>	<b>0,976</b>	1
Ni	Limbo Foliar	Pecíolo Foliar	Raiz Jovem	Raiz adulta
Limbo Foliar	1			
Pecíolo Foliar	0,282	1		
Raiz Jovem	0,402	0,025	1	
Raiz adulta	0,483	0,004	<b>0,857</b>	1
Cr	Limbo Foliar	Pecíolo Foliar	Raiz Jovem	Raiz adulta
Limbo Foliar	1			
Pecíolo Foliar	<b>0,657</b>	1		
Raiz Jovem	0,437	0,406	1	
Raiz adulta	0,393	0,384	<b>0,970</b>	1
Pb	Limbo Foliar	Pecíolo Foliar	Raiz Jovem	Raiz adulta
Limbo Foliar	1			
Pecíolo Foliar	-0,129	1		
Raiz Jovem	-0,441	-0,095	1	
Raiz adulta	-0,157	-0,372	<b>0,646</b>	1

Tabela 21. Correlação entre as partes vegetais, séston e sedimento superficial para Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb. O coeficiente de correlação de Pearson foi calculado a partir dos oito valores médios de cada parte vegetal (quatro locais de coleta, dois períodos do ano e um ano de coleta — 2006). Os resultados em negrito expressam valores significativos num intervalo de 95% de confiança.

Mn	Parte aérea	Sistema Radicular	Média da planta	Séston	Sedimento
Parte aérea	1				
Sistema Radicular	0,687	1			
Séston	0,410	<b>0,867</b>	<b>0,802</b>	1	
Sedimento	-0,599	<b>-0,770</b>	<b>-0,775</b>	-0,662	1
Fe	Parte aérea	Sistema Radicular	Média da planta	Séston	Sedimento
Parte aérea	1				
Sistema Radicular	<b>0,826</b>	1			
Séston	0,560	0,537	0,542	1	
Sedimento	<b>0,782</b>	<b>0,809</b>	<b>0,813</b>	<b>0,866</b>	1
Cu	Parte aérea	Sistema Radicular	Média da planta	Séston	Sedimento
Parte aérea	1				
Sistema Radicular	0,509	1			
Séston	<b>0,828</b>	0,653	<b>0,797</b>	1	
Sedimento	0,476	<b>0,786</b>	<b>0,776</b>	0,677	1
Zn	Parte aérea	Sistema Radicular	Média da planta	Séston	Sedimento
Parte aérea	1				
Sistema Radicular	<b>0,993</b>	1			
Séston	<b>0,894</b>	<b>0,890</b>	<b>0,892</b>	1	
Sedimento	0,538	0,559	0,555	0,610	1
Ni	Parte aérea	Sistema Radicular	Média da planta	Séston	Sedimento
Parte aérea	1				
Sistema Radicular	0,688	1			
Séston	0,274	0,526	0,513	1	
Sedimento	0,503	<b>0,737</b>	<b>0,734</b>	<b>0,839</b>	1
Cr	Parte aérea	Sistema Radicular	Média da planta	Séston	Sedimento
Parte aérea	1				
Sistema Radicular	0,619	1			
Séston	0,623	<b>0,923</b>	<b>0,926</b>	1	
Sedimento	<b>0,778</b>	<b>0,945</b>	<b>0,956</b>	<b>0,962</b>	1
Pb	Parte aérea	Sistema Radicular	Média da planta	Séston	Sedimento
Parte aérea	1				
Sistema Radicular	-0,286	1			
Séston	0,089	-0,432	-0,426	1	
Sedimento	0,190	-0,078	-0,031	0,355	1

Tabela 22. Valor da razão entre raiz adulta e limbo foliar para dois anos de coleta: primeiro ano (período seco 2005 e período chuvoso 2006) e segundo ano (período seco 2006 e chuvoso 2007). Os metais em cujo resultado aparece um hífen não puderam ter sua razão calculada devido aos valores do metal no limbo foliar estarem abaixo do limite de detecção do aparelho.

Metal	Ano de coleta	Rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
		período seco	período chuvoso						
Mn	Primeiro	11,3	3,47	2,90	5,89	28,3	2,40	14,2	8,78
	Segundo	6,65	9,62	4,33	12,6	5,95	7,64	11,6	14,3
Fe	Primeiro	37,4	156	60,0	31,7	134	39,4	70,3	163
	Segundo	18,0	88,6	58,7	36,2	37,3	197	57,1	122
Cu	Primeiro	1,86	1,77	4,14	0,95	3,18	1,28	2,71	1,16
	Segundo	1,21	1,58	3,97	1,59	1,72	2,44	2,65	2,38
Zn	Primeiro	2,63	2,48	1,92	2,17	7,87	1,95	3,85	4,38
	Segundo	2,34	3,34	2,67	3,77	7,88	52,8	3,19	4,52
Ni	Primeiro	4,08	10,0	-	-	-	12,7	15,2	16,8
	Segundo	-	-	12,7	-	-	-	-	-
Cr	Primeiro	8,38	-	93,7	100	81,5	-	-	-
	Segundo	2,59	-	-	-	72,5	-	-	-
Pb	Primeiro	152	4,80	-	16,9	-	-	-	-
	Segundo	-	-	-	0,564	-	-	3,48	-

Tabela 23. Valor da razão entre sistema radicular (raiz) e parte aérea (folha) para amostras coletadas no ano de 2006 durante a período seco e período chuvoso. Os metais em cujo resultado aparece um hífen não puderam ter sua razão calculada devido aos valores do metal na folha estarem abaixo do limite de detecção do aparelho.

Metal	Rio Imbé		Baixo RPS		Médio RPS		Alto RPS	
	período chuvoso	período seco						
Mn	2,63	5,05	4,96	3,31	3,28	3,96	6,48	7,31
Fe	209	20,8	40,4	52,8	43,1	35,3	86,0	51,9
Cu	1,81	1,23	1,22	3,57	1,41	1,80	1,37	2,93
Zn	2,53	2,19	2,27	2,29	1,99	4,32	3,13	2,97
Ni	17,2	11,5	3,75	12,2	4,01	-	3,85	8,41
Cr	-	3,52	97,2	63,0	259	34,1	-	-
Pb	1,76	-	1,67	-	12,2	-	-	5,28

# ANEXOS

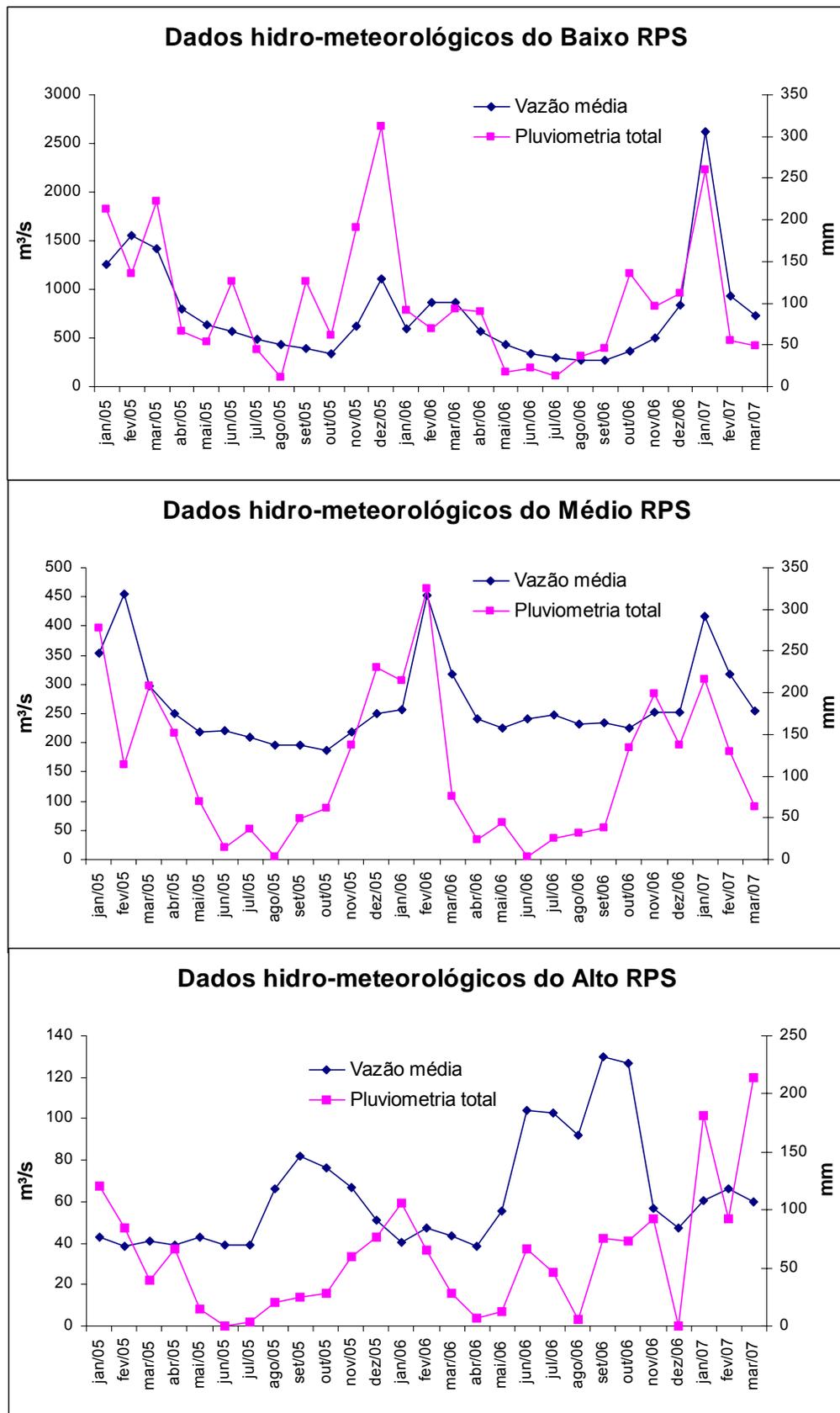


Figura 3. Vazão média mensal (m³/s) e pluviometria mensal total (mm) para as regiões do Baixo, Médio e Alto RPS. Dados fornecidos pela Agência Nacional de Águas (ANA) em agosto de 2007.

## Proporções desta dissertação

Para esta DISSERTAÇÃO de MESTRADO foram calculados:

- 728 médias;
- 728 erros padrões;
- 728 coeficientes de variação.

Também foram feitos:

- 658 análises de variância (ANOVA) seguidas de teste Tukey ( $p < 5\%$ );
- 14 análises de distribuição;
- 14 análises de correlação;
- 81 cálculos de razão entre raiz adulta e limbo foliar;
- 44 cálculos de razão entre sistema radícula e parte aérea.

Assim foram efetuadas **2995** análises estatísticas.

Para chegar a estes valores estatísticos foram feitas:

- 1344 determinações em planta;
- 56 determinações em séston;
- 56 determinações em sedimento;
- 95 determinações de brancos analíticos;
- 15 determinações de padrão de folha de maçã.

Num total de **1566** determinações!