

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO E CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA
MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS SUPERFICIAIS ULTRAFILTRADAS NA BAÍA DE
SEPETIBA E NO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO SUL

JOMAR MARQUES DA SILVA JUNIOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE-UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ
SETEMBRO DE 2010

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO E CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA
MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS SUPERFICIAIS ULTRAFILTRADAS NA BAÍA DE
SEPETIBA E NO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO SUL

JOMAR MARQUES DA SILVA JUNIOR

Dissertação apresentada ao Centro de
Biotecnologia e Biotecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como parte
das exigências para a obtenção de título de
Mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende

Co-orientador: Prof.Dr. Marcos Sarmet Morreira de Barros Salomão

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE-UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES
SETEMBRO DE 2010

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO E CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA
MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS SUPERFICIAIS ULTRAFILTRADAS NA BAÍA DE
SEPETIBA E NO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO SUL

JOMAR MARQUES DA SILVA JUNIOR

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

Aprovada em 30 de setembro de 2010.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende - Orientador (UENF)

Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui (UFPE)

Prof. Dr. Carlos Augusto Ramos e Silva (UFF)

Profa. Dra. Marina Satika Suzuki (UENF)

Prof. Dr. Marcos Sarmet Moreira de Barros Salomão – Co-orientador (UENF)

Prof. Dr. Marcelo Gomes de Almeida - Revisor (UENF)

“Dedico aos meus pais Jomar Marques da Silva e Maria Rita de Cássia Nogueira Soares pelo amor, dedicação, confiança, força e apoio ao longo da minha vida. E a minha namorada Flavia Lopes Barretto pelo amor, carinho, paciência, amizade e companheirismo.”

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar todos os obstáculos e por ter colocado no meu caminho pessoas admiráveis sem as quais este trabalho não teria sido concluído.

Ao meu orientador Prof. Carlos Eduardo de Rezende pela orientação, amizade, paciência, risadas e pela oportunidade da minha participação na I Comissão Trans-Atlântico I na qual adquiri uma experiência de vida impossível de ser descrita em poucas palavras.

Ao Dr. Marcos Sarmet Moreira de Barros Salomão pela co-orientação, pela ajuda nos campos, na ultrafiltração, nas análises, pela contribuição no trabalho e valiosas sugestões.

Ao Laboratório de Ecologia Isotópica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, em especial ao Dr. Plínio B. Camargo pelas análises da composição elementar e isotópica do C e N.

Ao Dr. Marcelo Gomes de Almeida pelas ajudas nas etapas laboratoriais, pelas importantes discussões, pela sua criteriosa e precisa revisão, na qual contribuíram para o resultado final deste trabalho.

Aos amigos da UENF: Pedro Higino, Marcell Viana, Diego Pimentel, Douglas Mattos, Beatriz Araújo, Cristiane Virgilio, Bruno Masi, Renato Gobo, Igor Machado, Marcelo Maciel, Jorge Assumpção, Marcelo Mercadante, Iara Amorim, Taisa Matos, Marcos Alberto, Wendel Carlos, Cristina, Bruno Lopes, Leon Pessanha, Ligia Ribas, Andressa Tardem, Vivian Santos, Felipe José, Renato Aguiar em especial a Thiago Rangel, Frederico Brito, pela irmandade, amizade, união, pelas inúmeras ajudas no laboratório e pela participação neste trabalho, a Roger Carvalho, Bianca Liguori e Flavia Reis pelas ajudas na ultrafiltração das amostras, vocês foram fundamentais na finalização deste trabalho.

Aos Prof. Dr. Marcelo Correia Bernardes, por ter me recebido em sua casa, pelas ajudas nos campos e por todos esclarecimentos sobre matéria orgânica e ultrafiltração. Ao Prof. Dr. Thosten Dittmar pelos esclarecimentos sobre o Black Carbon e pelos conselhos sobre as metodologias utilizadas neste estudo.

A tripulação do NHo Cruzeiro do Sul em especial ao Capitão de Fragata Alvaristo Dair, ao Imediato Frederico, aos Oficiais Seleri, Bambaci, Lacerda, Licolay, Guedes, ao Taifeiro Balduino, aos Cozinheiros, a tripulação científica Mayza Pompeum,

Josefa Varela, Eduardo Ribeiro, Carlos Eduardo (Cadú), Alessandro Cardozo, Rubens Comin, Carlos Fujita, Fernando Carneiro, Laís , Ester, Bárbara Assis, Isabel, Saulo Lamounier, Enzo Tedesco, Igor Emiliano, por terem feito os 28 dias de mar passarem como se fosse uma semana.

Aos professores do Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) pelo conhecimento que levarei por toda a vida, aos técnicos Alcemir Bueno, Ana Paula Pedrosa, Cristiano Maciel e Arizoli Gobo pelas inúmeras assistências, análises, risadas e amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho pela amizade e incentivo durante a graduação e o mestrado.

À minha família: pai, mãe, madrasta, irmã, tias, tios, primos e primas pelo incentivo e força.

À família da minha namorada, Licia Maria Lopes, Marcos Antônio Alves, Jussara Barretto, Fábio Shiva e Luan Barretto, Sandoval Barreto, Fabrício Barretto, Ciro Soares, Daniel .

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Transferência de materiais continente - oceano (CNPq Proc. 420050/2005-1) e da Cooperação Brasil – Alemanha POLCAMAR sobre O impacto de poluentes da monocultura da cana-de-açúcar em estuários e águas costeiras do NE-E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável (CNPq/BMBF, Proc. 590002/2005-8).

SUMÁRIO

Glossário	IX
Lista de Figuras	X
Lista de Tabelas	XII
Resumo	XIII
Abstract	XV
1-Introdução	1
1.1-Estuários como Barreiras Biogeoquímicas.....	1
1.2- Fracionamento Molecular da Matéria Orgânica.....	3
1.3- Metais em Sistemas Fluviais e Estuarinos.....	5
1.4- Composição Elementar e Isotópica da Matéria Orgânica.....	9
1.5- Breve histórico dos problemas ambientais ocorridos nas áreas de estudo	11
1.5.1- A baía de Sepetiba.....	11
1.5.2- A Bacia Inferior do rio Paraíba do Sul.....	12
2- Justificativa	13
3- Objetivos	14
3.1- Objetivo Geral.....	14
3.2- Objetivos Específicos.....	14
4- Hipóteses de trabalho	15
5- Material e métodos	15
5.1- Áreas de estudo.....	15
5.1.1- Baía de Sepetiba.....	15
5.1.2- Estuário do rio Paraíba do Sul.....	17
5.2 – Amostragem.....	18
5.3- Coleta, análises físico-químicas e preparação das amostras.....	20
5.4- Ultrafiltração das amostras.....	20
5.5- Análise química do carbono orgânico dissolvido (COD).....	21
5.6- Determinação de mercúrio.....	22
5.7- Determinação da composição elementar e isotópica.....	22
5.8- Análises estatísticas.....	23
6- Resultados	24
6.1- Caracterização do regime de vazão.....	24
6.1.1 – Rio Paraíba do Sul.. ..	24
6.1.2 – Canal de São Francisco.....	25
6.2- Material particulado em suspensão, carbono orgânico dissolvido e	26
parâmetros físico-químicos.....	
6.3- Contribuição em base volumétrica das frações ultrafiltradas.....	28
6.4- Distribuição do carbono orgânico nas frações particulada e coloidais.....	29
6.5- Composição elementar e isotópica da matéria orgânica nas frações	30
ultrafiltradas.....	
6.6- Mercúrio.....	33
7- Discussão	36
7.1- Distribuição espacial do MPS.....	36
7.2- Distribuição espacial do carbono orgânico dissolvido.....	38
7.3- Fracionamento do material particulado em suspensão e do carbono	40
orgânico dissolvido.....	
7.4- Composição elementar e isotópica nas frações ultrafiltradas.....	43
7.5- Origem da matéria orgânica para as áreas de estudo.....	49
7.6 – Mercúrio nas frações ultrafiltradas.....	52
8 – Conclusões	61

9- Referências	63
10 – Apêndice1	77

LISTA DE ABREVIATURAS

BS – baía de Sepetiba

RPS – rio Paraíba do Sul

MPS – material particulado em suspensão

COD – carbono orgânico dissolvido

MPS-F - material particulado em suspensão fino ($63 \mu\text{m} > \varnothing > 0,1 \mu\text{m}$)

MDU-A – material dissolvido ultrafiltrado de alto peso molecular ($0,1 \mu\text{m} > \varnothing > 10\text{kDa}$)

MDU-B – material dissolvido ultrafiltrado de baixo peso molecular ($10 \text{kDa} > \varnothing > 1 \text{kDa}$)

MDU-P – material dissolvido ultrafiltrado permeado ($\varnothing < 1 \text{kDa}$)

Corg – carbono orgânico

Ntotal – nitrogênio total

ZTM – zona de turbidez máxima

(C/N)_a - Razão atômica de carbono e nitrogênio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema filtração convencional e filtração tangencial.....	5
Figura 2: Esquema representativo das possíveis interações dos metais no ambiente estuarino.....	7
Figura 3: Baía de Sepetiba e a localização dos 17 pontos.....	19
Figura 4: Rio Paraíba do Sul e a localização dos 17 pontos.....	19
Figura 5: Precipitação (mm.mês^{-1}) Fonte PESAGRO-Campos. Vazão ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$).....	24
Figura 6: Série histórica da vazão do canal de São Francisco entre os anos de 1987 e 1995.....	25
Figura 7: Mudanças nas concentrações do Corg em base volumétrica em relação ao gradiente de condutividade elétrica e distribuição de carbono orgânico nos pontos ultrafiltrados da baía de Sepetiba.....	29
Figura 8: Mudanças nas concentrações do Corg em base volumétrica em relação ao gradiente de condutividade elétrica e distribuição de carbono orgânico nos pontos ultrafiltrados do RPS.....	30
Figura 9: Regressão linear entre a concentração do MPS e a condutividade elétrica na BS.....	37
Figura 10: Regressão linear entre a concentração do MPS e a condutividade elétrica no RPS.....	37
Figura 11: Regressão entre as concentrações de COD e a condutividade elétrica na BS.....	38
Figura 12: Regressão entre as concentrações de COD e a condutividade elétrica no RPS.....	39
Figura 13: Contribuição em base volumétrica de material em suspensão nos pontos ultrafiltrados da BS.....	41
Figura 14: Contribuição em base volumétrica de material em suspensão nos pontos ultrafiltrados da RPS.....	41
Figura 15: Distribuição dos valores médios da razão (C:N) _a nas frações ultrafiltradas, em A na BS e em B no RPS.....	45

Figura 16: Variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nas frações ultrafiltradas em relação ao gradiente de condutividade elétrica, sendo em A $\delta^{13}\text{C}$ na BS, em B $\delta^{15}\text{N}$ na BS, em C $\delta^{13}\text{C}$ no RPS e em D $\delta^{15}\text{N}$ no RPS.....	49
Figura 17: Valores médios da razão (C:N)a e do $\delta^{13}\text{C}$ das possíveis fontes de MO e das frações ultrafiltradas em A na BS e em B no RPS.....	50
Figura 18: Distribuição espacial das concentrações de Hg em base de massa (ng.g^{-1}) em relação ao gradiente de condutividade elétrica na BS.....	54
Figura 19: Distribuição espacial das concentrações de Hg em base de massa (ng.g^{-1}) em relação ao gradiente de condutividade elétrica na RPS.....	55
Figura 20: Distribuição do Hg em base volumétrica (μM) nos pontos ultrafiltrados na BS.....	56
Figura 21: Distribuição do Hg em base volumétrica (μM) nos pontos ultrafiltrados na RPS.....	56
Figura 22: Distribuição das concentrações de Hg em base volumétrica nos pontos ultrafiltrados da BS.....	59
Figura 23: Distribuição das concentrações de Hg em base volumétrica nos pontos ultrafiltrados do RPS.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cobertura vegetal distribuída pelos diversos municípios da porção inferior do rio Paraíba do Sul.....	13
Tabela 2: Principais diferenças entre a baía de Sepetiba e o estuário do rio Paraíba do Sul.....	18
Tabela 3: Localizações dos pontos amostrados nas áreas de estudo, Condutividade elétrica (CE), pH, temperatura, material particulado em suspensão (MPS), oxigênio dissolvido (OD), carbono orgânico dissolvido (COD).....	26
Tabela 4: Concentração do material em suspensão em base volumétrica (mg.L^{-1}) de cada ponto de coleta para cada fração nas áreas de estudo.....	28
Tabela 5: Concentração de Corg e Ntotal em base de massa (%) de cada ponto de coleta, concentração média, desvio padrão e o coeficiente de variação de cada fração nas áreas de estudo.....	31
Tabela 6: Valores da razão (C/N)a de cada ponto de coleta, valor médio, desvio padrão e o coeficiente de variação de cada fração nas áreas de estudo.....	32
Tabela 7: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) de cada ponto de coleta, valor médio, desvio padrão e o coeficiente de variação de cada fração nas áreas de estudo.....	33
Tabela 8: Concentrações de Hg em base de massa (ng.g^{-1}) de cada ponto de coleta para cada fração nas áreas de estudo.....	34
Tabela 9: Concentrações de Hg em base volumétrica (pM) de cada ponto de coleta para cada fração nas áreas de estudo.....	35
Tabela 10: Coeficiente de partição (K_d) do mercúrio ao longo do gradiente de condutividade em cada área de estudo.....	58
Tabela 11: Concentração de Hg em base volumétrica em frações isoladas por tamanho de partícula na coluna d'água em estuário e rios do mundo, sendo 1 região considerada como altamente poluída.....	60

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi examinar a distribuição de mercúrio, suas fontes e transformações na matéria orgânica (MO) das frações particulada e coloidal em dois estuários com geomorfologia distinta: a baía de Sepetiba (BS), um sistema semi-fechado e impactado pela atividade industrial e portuária; e o estuário do rio Paraíba do Sul (RPS), um sistema aberto e impactado pela atividade agrícola na sua porção inferior. Amostras de água superficial foram coletadas em seis pontos ao longo do gradiente de condutividade elétrica. Posteriormente, essas amostras foram ultrafiltradas em cartuchos com tamanhos de poro distintos (0,1 μm , 10 kDa e 1 kDa) com o objetivo de separar as frações correspondentes ao material particulado em suspensão fino (MPS-F), matéria orgânica dissolvida ultrafiltrada de alto peso molecular (MDU-A) e matéria orgânica dissolvida ultrafiltrada de baixo peso molecular (MDU-B), respectivamente. As frações isoladas por meio da ultrafiltração foram liofilizadas e digeridas com água régia em forno microondas para a análise de mercúrio. Paralelamente caracterizou-se as composições elementar e isotópica das amostras. Na BS e no RPS foi observado que em todas as frações ultrafiltradas os valores da razão (C/N)_a diminuíram com o aumento da condutividade elétrica. A fração MDU-B da BS apresentou correlação inversa significativa entre os valores da razão (C/N)_a ($r_s = 0,9012$, $p < 0,05$). Seus valores variaram entre 17,5 e 7,3, indicando que a MO terrestre é consumida e transformada nos sistemas estudados. A transformação da MO terrestre, observada através da razão (C/N)_a, foi confirmada pelos valores mais pesados de $\delta^{13}\text{C}$ com o aumento da condutividade elétrica. Observou-se uma correlação inversa significativa entre esses parâmetros na fração MDU-B tanto para a BS ($r_s = 0,9381$, $p < 0,05$) quanto para o RPS ($r_s = 0,9196$, $p < 0,05$). As demais frações de ambas as áreas apresentaram a mesma tendência que a observada para a MDU-B. Comparando os valores médios da (C/N)_a e do $\delta^{13}\text{C}$ das frações ultrafiltradas com os das possíveis fontes de MO para os sistemas nota-se que as frações ultrafiltradas são compostas por uma mistura heterogênea de distintas fontes de MO. Tais fontes incluem MO autóctone fitoplanctônica e alóctone de efluentes domésticos e solos. Em relação à distribuição de Hg em ambas as áreas de estudo, as maiores concentrações em base de massa foram observadas na fração MPS-F, tanto na BS (273 a 1449 ng.g^{-1} , $p < 0,05$) como no RPS (130 a 458 ng.g^{-1}). Embora o MPS-F represente um fator importante no transporte do Hg na

interface continente-oceano em ambas as áreas de estudo, na baía de Sepetiba esta fração se destacou. No rio Paraíba do Sul as frações coloidais apresentaram uma maior importância. Esta diferença entre os ecossistemas pode ser atribuída às características hidrodinâmicas entre os sistemas estudados. Entretanto, a participação das frações coloidais sugere a possibilidade deste elemento circular e atingir regiões oceânicas mais profundas.

ABSTRACT

The aim of the present study was to investigate mercury distribution, organic matter (OM) sources, and changes in particulate and colloidal fractions in two estuaries with distinct geomorphology: Sepetiba Bay (BS), a semi-closed system impacted by industrial and port activities; and Paraíba do Sul river estuary (RPS), an open system impacted by agriculture activities on its lower portion. Surface water samples were collected in six stations along the gradient of electric conductivity. These samples were ultrafiltered with membranes of three different pore sizes (0,1 μm , 10 kDa e 1 kDa) to separate the fractions corresponding to fine suspended particulate matter (SPM-F), high molecular weight dissolved organic matter (HMW-DOM) and low molecular weight dissolved organic matter (LMW-DOM), respectively. Fractions isolated by ultrafiltration were lyophilized and digested with acid in microwave for mercury analysis. Elemental composition and stable isotopes were also determined in the samples. The (C/N)_a ratio values of all fractions decreased with increasing electric conductivity in both estuaries. The LMW-DOM fraction of BS showed a significant inverse correlation with electric conductivity, with values ranging from 17.5 to 7.3. This suggests that terrestrial OM is consumed and transformed within the estuaries. Transformation processes were confirmed by changes in (C/N)_a ratio and $\delta^{13}\text{C}$ values. Other fractions of both areas exhibited the same trends as observed for LMW-DOM. Comparing the average values of (C/N)_a ratio and $\delta^{13}\text{C}$ of the ultrafiltered fractions with those of possible OM sources, it is suggested that the estuarine OM is composed of an heterogeneous mixture of several sources, including both autochthonous (e.g., phytoplankton) and allochthonous (sewage and soil). The highest Hg (w/w) concentrations were observed in the SPM-F fraction of both BS (range: 273-1449 ng.g^{-1}) and RPS (range: 130-458 ng.g^{-1}). SPM-F plays an important role in Hg transport through the continent-ocean interface in BS and RPS. The colloidal fraction also transports significant amounts of Hg in the RPS. Differences between estuaries may be attributed to hydrodynamical characteristics. Transport of Hg in colloidal forms suggests that this element may reach deeper coastal waters.

1 – Introdução

1.1 – Estuários como barreiras biogeoquímicas

A palavra estuário é derivada do adjetivo latino *aestuarium*, cujo significado é maré ou onda abrupta de grande altura, fazendo referência a um ambiente altamente dinâmico, com mudanças constantes em resposta a forças naturais. Esse termo é utilizado genericamente para indicar o encontro das águas dos rios com as do mar, caracterizando uma foz litorânea de um rio. Portanto, trata-se de um ecossistema de transição entre o continente e o oceano; a complexidade e a vulnerabilidade à influência do homem são características comuns de todos os estuários (Miranda *et al.*, 2002).

Os rios são carreadores de material particulado em suspensão e substâncias dissolvidas de suas bacias de drenagem, adquirindo assim, suas características naturais e/ou antrópicas, evidenciando os diferentes usos da terra (Benner & Benner, 1996). No meio aquático as partículas transportadas em suspensão constituem o sedimento suspenso ou material particulado em suspensão (MPS) (Hillier, 2001). O tamanho dessas partículas depende das condições hidroquímicas e da hidrodinâmica, sendo esse reservatório caracterizado como uma mistura heterogênea de partículas orgânicas e inorgânicas (Degens *et al.*, 1990; Silva, 2005). Nesse sentido, o MPS é umas das principais formas em que várias substâncias incluindo nutrientes, poluentes orgânicos e metais são transferidos do ambiente hídrico continental para o marinho, passando pelos estuários (Suzumura *et al.*, 2004).

Na bacia de drenagem, as fontes potenciais de material particulado e dissolvido incluem materiais erodidos de solos, rochas e margens, produção biológica, efluentes (domésticos, industriais e agrícolas), escoamento urbano e deposição atmosférica (Silva, 2005). Entretanto, a caracterização da natureza e a origem do particulado suspenso e do material coloidal são de extrema importância para a compreensão do papel potencial destes materiais no transporte de contaminantes (Hillier, 2001).

Os solos são as principais fontes de carbono orgânico para os rios, sendo estes ricos em restos vegetais característicos de sua bacia de drenagem. No Brasil é interessante ressaltar também que a substituição da vegetação original por canaviais e pastagens pode influenciar a composição química das águas (Martinelli *et al.*, 1999a; Maciel, 2005). Esta influência foi descrita por Martinelli *et al.* (1999b) onde a

composição isotópica do material particulado em suspensão nos rios da bacia do rio Piracicaba apresentou um enriquecimento no isótopo ^{13}C em áreas cobertas por cana-de-açúcar e pastagens.

Estuários são sistemas muito dinâmicos, exibindo um forte gradiente de salinidade, alta variação da concentração e característica do material particulado e processos hidrodinâmicos (Covelli *et al.*, 2007). Essa área de interface entre os ambientes terrestres e marinhos apresenta uma grande capacidade de acumular material de origem continental e marinha (Salomons & Förstner, 1984; Paraquetti *et al.*, 2007). Essa região é caracterizada por apresentar modificações na fase e forma de espécies químicas dissolvidas, força iônica, pH e potencial redox que resulta em processos como oxidação/redução, sorção/desorção, precipitação/dissolução que são responsáveis pela precipitação da maior parte do material particulado que entra no ambiente marinho através dos rios (Salomons & Förstner, 1984). A região estuarina desempenha um importante papel na regulação da entrada de metais para os oceanos (Lawson *et al.*, 2001; Paraquetti *et al.*, 2004). Alterações realizadas pelo homem na paisagem, como desmatamento e mudança de percurso dos rios, tendem a acentuar as diferenças de vazão entre as estações seca e chuvosa, alterando significativamente o ciclo das águas (Almeida, 2004). Com isso o ciclo biogeoquímico da matéria orgânica e dos metais em regiões costeiras tem sido alterado pelas atividades humanas (Paraquetti *et al.*, 2004). Segundo Carmo *et al.* (2003) a ausência de mata ciliar é um fator importante na contaminação por fontes difusas de metais em rios, uma vez que a mata ciliar atua como uma barreira física ao escoamento superficial da água que arrasta elementos oriundos de áreas agrícolas e urbanas.

Nos estuários a carga do material particulado em suspensão é fortemente modificada quando ocorre a mistura das massas de água (Lawson *et al.*, 2001). Em estuários de cunha salina, a descarga fluvial apresenta um fluxo superficial em direção ao mar. Por outro lado, a água marinha mais densa, forma um fluxo na direção contrária (rumo ao continente) na parte inferior da coluna d'água, formando uma espécie de cunha. A concentração máxima do material particulado em suspensão ocorre geralmente na extremidade da cunha salina sendo denominada zona de turbidez máxima (Laurier *et al.*, 2003). Entre os processos que ocorrem nos estuários pode-se destacar: a oxidação de partículas orgânicas, formação de um novo material particulado em suspensão (rico em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn) e

floculação da matéria orgânica dissolvida com aglutinação de partículas mudando suas propriedades de superfície (Laurier *et al.*, 2003). Sendo assim, nos estuários grande parte do material em suspensão sedimenta-se devido a uma sensível diminuição na velocidade do fluxo do rio, enquanto a fase dissolvida precipita e/ou floclula ao entrar em contato com a água do mar com um pH alcalino e maior força iônica (Lacerda, 1983). Neste contexto, o fracionamento das frações particulada e coloidal nas áreas estudadas nos mostrar o comportamento de cada fração ao longo do gradiente estuarino.

1.2 – Fracionamento molecular da matéria orgânica

A matéria orgânica dissolvida de ambientes aquáticos é um material dinâmico que pode ser transportado e modificado por processos biogeoquímicos como: degradação microbológica, fotólise, hidrólise, adsorção, floculação, precipitação e sedimentação (Barber *et al.*, 2001; Hertkon *et al.*, 2002).

A técnica da ultrafiltração proporciona o isolamento e determinação da composição das frações particuladas, coloidais e dissolvidas, gerando um panorama dos processos físicos, químicos e biológicos. Conseqüentemente, esta técnica constitui-se numa importante ferramenta para se ter uma melhor visão dos mecanismos associados ao transporte de metais nos ecossistemas aquáticos (Hedges *et al.*, 1994; Almeida *et al.*, 2007). A ultrafiltração tem sido usada como um método relativamente rápido e eficiente para isolar e concentrar materiais particulados e dissolvidos em águas fluviais, estuarinas e marinhas (Benner *et al.*, 1997). O fracionamento físico ocorre pela diferença de peso molecular em fluxo tangencial por intermédio da ultrafiltração, possibilitando detectar e concentrar compostos orgânicos e inorgânicos em baixas concentrações no meio aquoso (Hedges *et al.*, 1994).

A utilização desta ferramenta permite o processamento de grandes volumes de amostra de forma não destrutiva e não requer o uso de reagentes (Almeida *et al.*, 2007). Benner & Hedges (1993), utilizando a ultrafiltração, observaram que até 76% do carbono orgânico dissolvido estava na fração coloidal entre $0,1\mu\text{m} > \emptyset > 1 \text{ kDa}$, nas águas do rio Amazonas. O fracionamento molecular tem sido frequentemente usado na avaliação da origem e estado de alteração de substâncias orgânicas dissolvidas, uma vez que a matéria orgânica dissolvida (MOD) pode ser subdividida

em várias frações de acordo com seus pesos moleculares (Hope *et al.*, 1994). Além disso, muitos estudos sobre o comportamento dos metais têm utilizado a ultrafiltração no fracionamento do material coloidal em suspensão nos ambientes aquáticos. Os colóides têm sido considerados como importantes carreadores de metais e de outros contaminantes do ambiente terrestre para o ambiente marinho (Choe *et al.*, 2003). Os colóides consistem em pequenas partículas com tamanho entre 0,001 μm e 1 μm que sofrem uma ação mais tardia da gravidade sendo, portanto, transportados a regiões mais longínquas da sua origem (Waeles *et al.*, 2008). Segundo Shaw (1975), as frações coloidais sedimentam tão lentamente que o efeito da sedimentação é compensado por difusão e convecção, processos que tendem a misturar novamente as frações. Por causa de sua grande área específica, que expõem um elevado número de grupos funcionais reativos, os colóides podem adsorver consideráveis quantidades de metais pesados, com isso eles desempenham um importante papel no transporte, controle da especiação e no ciclo de muitos elementos traço em águas naturais (Hope *et al.*, 1994; Daí *et al.* 1998; Babiarz *et al.*, 2000; Babiarz *et al.*, 2003).

Devido ao papel desempenhado pela fase coloidal como carreadora de contaminantes no ambiente aquático, a análise dessa fase têm se destacado nos últimos anos e uma das técnicas mais usadas no isolamento de colóides de águas naturais é a ultrafiltração (Hen *et al.*, 2010). Cai *et al.* (1999) usou a técnica da ultrafiltração e trabalhou com três pesos moleculares diferentes (3, 10 e 100 kDa) para analisar metilmercúrio (MeHg) no material coloidal em amostras de águas coletadas nos Everglades (Flórida, EUA). Os autores observaram que de 60 a 90% do MeHg estava associado aos ácidos húmicos e fúlvicos maiores que 10 kDa.

O processo de filtração pode ser realizado de dois modos: a filtração de fluxo convencional (Dead End Filtration) e a filtração de fluxo tangencial (Cross-Flow Filtration). Na filtração convencional o fluido é levado diretamente em direção à superfície da membrana sob uma pressão aplicada, com isso as partículas de maior diâmetro não atravessam a membrana e acumulam na superfície. Na filtração por fluxo tangencial o fluido é bombeado tangencialmente ao longo da superfície da membrana, assim as moléculas de diâmetro menor que o tamanho do poro da membrana atravessam-na, enquanto as moléculas de diâmetro maior que o tamanho de poro da membrana formam o concentrado (Habert *et al.*, 2006). A Figura 1 mostra esquematicamente as diferenças entre os dois tipos de filtração.

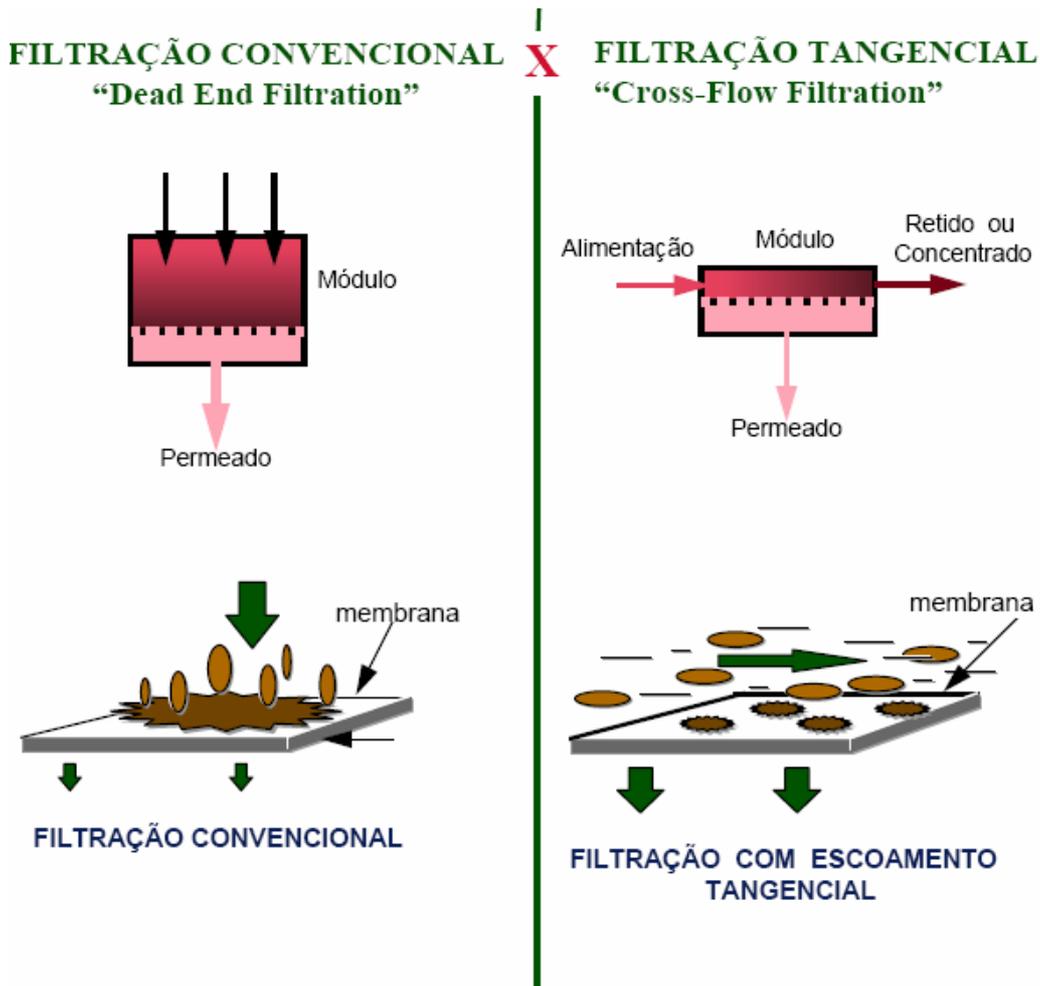


Figura 1: Esquemas de filtração convencional e filtração tangencial (Fonte: Habert *et al.*, 2006).

1.3 – Metais em sistemas fluviais e estuarinos

Os metais ocorrem naturalmente na atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera, havendo diversas fontes naturais de entrada para o ambiente aquático, tais como o intemperismo de rochas, lixiviação dos solos, erupções vulcânicas e fontes termais (Souza, 2006). Os metais atingem as baías e os estuários por meio de quatro vias principais dentre elas: precipitação atmosférica, escoamento superficial, rios e efluentes lançados diretamente no ambiente (Du Laing *et al.*, 2009). Muitos destes metais são considerados contaminantes em ambientes costeiros.

Contaminante é toda substância liberada no ambiente como resultado da atividade humana (Laws, 1993). Dentre os contaminantes que despertam grandes preocupações estão os metais, já que os mesmos podem ser bioacumulados por possuírem um longo tempo de residência nos diversos ambientes naturais (Wang &

Slack, 2000). Com o advento da atividade de garimpo, da industrialização e o aumento de outras atividades antrópicas, suas concentrações naturais têm sido elevadas, acarretando em contaminação dos ecossistemas aquáticos (Jesus *et al.*, 2004). O mercúrio é reconhecido como um dos poluentes de maior potencial tóxico por apresentar a capacidade de biomagnificar e bioacumular ao longo da cadeia trófica (Azevedo, 2003). O transporte de água realizado pelos rios tem sido considerado como um mecanismo eficiente de migração do mercúrio na paisagem (Bonotto & Silveira, 2003).

O transporte de metais nos rios e estuários é dependente da partição de metais entre a fase dissolvida e particulada. Essa partição é modificada por diferentes fatores que incluem: especificidade do íon metálico, concentração do metal, natureza da partícula, concentração da partícula, pH, salinidade e oxigênio dissolvido (Munksgaard & Parry, 2001; Wen *et al.*, 2008). Em baías e estuários grande parte do material particulado em suspensão sedimenta-se devido à diminuição da velocidade do fluxo fluvial ou ao entrar em contato com a água marinha quando a fase dissolvida tende a flocular. Tal fenômeno ocorre devido ao pH mais alcalino da água salgada e sua maior força iônica, isto é, elevada quantidade de íons em solução (Lacerda, 1983; Souza, 2006; Waeles *et al.*, 2008; Du Laing *et al.*, 2009).

Entre os diversos processos que podem afetar a adsorção/desorção de metais em estuários, podem ser destacados: a oxidação de sulfetos metálicos; formação de material particulado rico em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn; liberação de matéria orgânica dissolvida via fluxo de águas intersticiais das camadas dos sedimentos; floculação de matéria orgânica dissolvida com aglutinação de partículas, mudando suas propriedades de superfície; aumento na concentração de cloretos causando com isso o desbalanceamento de cargas no meio e modificando o equilíbrio pré-estabelecido na complexação de metais dissolvidos na água e adsorvidos no material particulado em suspensão (Salomons *et al.*, 1988; Waeles *et al.*, 2008; Du Laing *et al.*, 2009). A Figura 2 mostra um esquema representativo das possíveis interações dos metais nos ambientes estuarinos.

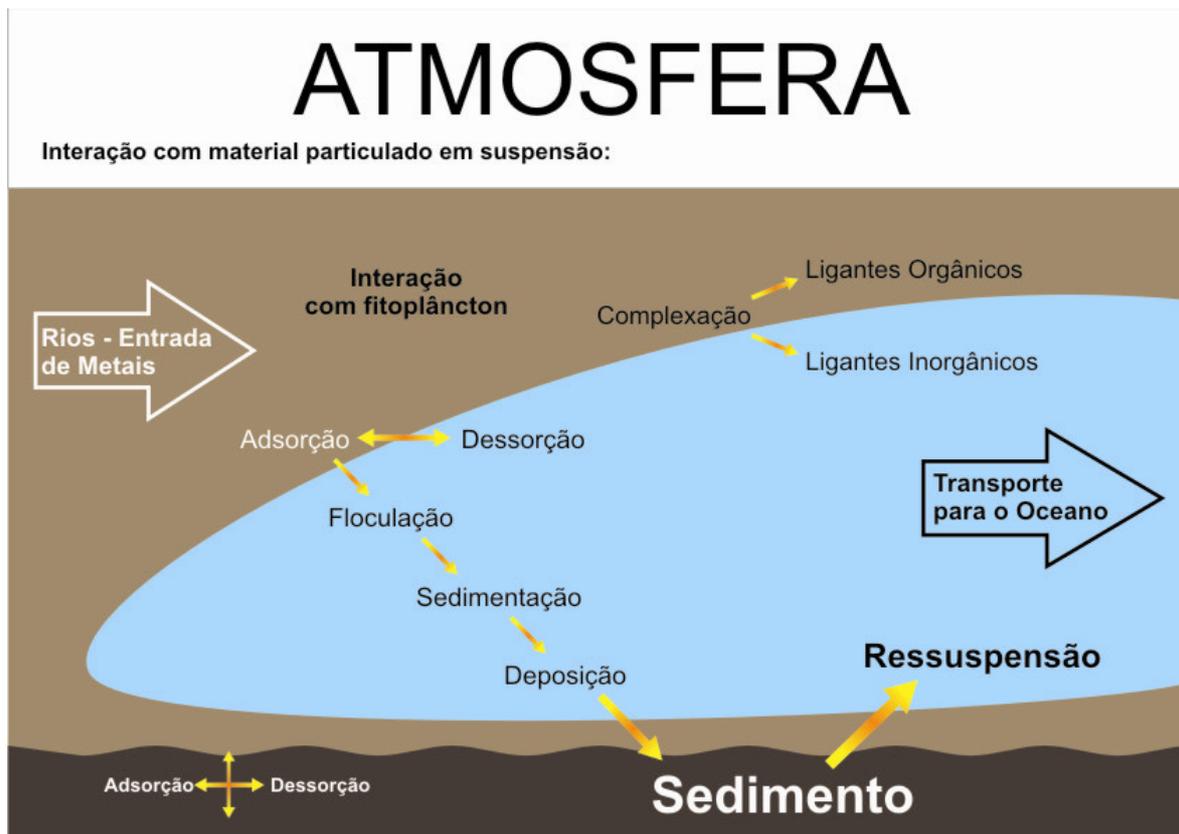


Figura 2: Esquema representativo das possíveis interações dos metais no ambiente estuarino.

No ambiente estuarino, os elementos mais estáveis (isto é, não reativos) apresentam comportamento conservativo durante o processo de mistura das águas doce e marinha, não sofrendo alterações em suas formas químicas. Em contrapartida, para outros metais, o estuário age como um ambiente de reações químicas e biológicas de maneira que as concentrações desses metais podem aumentar ou diminuir na coluna d'água de forma não linear. Isso depende de processos como precipitação ou redissolução durante a mistura, caracterizando, portanto, um comportamento não conservativo (Grassi *et al.*, 2000).

O ciclo do mercúrio em regiões estuarinas apresenta dificuldades em sua compreensão devido às suas dissimilaridades físicas, químicas e hidrológicas, diferenças em fontes de mercúrio e na tendência de bioacumulação do Hg nas teias tróficas (Canário *et al.*, 2008). A partição do mercúrio inorgânico entre as frações dissolvidas e particuladas e entre complexos inorgânicos dissolvidos é uma função da salinidade, carbono orgânico dissolvido e cargas das partículas (Conaway *et al.*, 2003). Os mecanismos que facilitam a permanência do mercúrio na coluna d'água,

como os agentes orgânicos dissolvidos (ex.: substâncias húmicas), podem complexar as espécies solúveis e insolúveis existentes na coluna d'água. Além disso, o material fino em suspensão tem grande capacidade de adsorver o Hg dissolvido (Azevedo, 2003). Devido a alta afinidade do Hg pela fração particulada, a concentração do mercúrio nesta fração tende a ser maior que na fração coloidal e na verdadeiramente dissolvida, em conjunto com elevadas concentrações de material particulado em suspensão, que pode ocorrer em regiões estuarinas rasas, onde a ressuspensão de sedimentos é observada (Conaway *et al.*, 2003).

Os colóides são considerados um importante veículo de transporte de Hg em ambientes fluviais devido a sua grande área superficial e a sua natureza geoquímica reativa (Almeida *et al.*, 2007). O tempo de residência do Hg na coluna d'água depende de muitos processos, principalmente físico-químicos e hidrológicos. As espécies dissolvidas de Hg, que ocorrem em águas costeiras são principalmente os complexos de Hg^{2+} com vários ligantes orgânicos e inorgânicos e compostos orgânicos de Hg como metilmercúrio (CH_3Hg^+) e dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) que são altamente tóxicos. Dependendo do potencial redox, essas espécies são oxidadas e complexadas com ligantes inorgânicos, aumentando com isso a sua solubilidade (Paraquetti *et al.*, 2007).

Nos ambientes aquáticos, durante o processo de metabolismo, microorganismos convertem o mercúrio em metilmercúrio. Os processos de metilação do mercúrio podem ocorrer nos sedimentos (Guimarães *et al.*, 2000) e na coluna d'água com a participação de algumas comunidades de macrófitas e bactérias (Guimarães *et al.*, 1998). O processo de metilação é influenciado pelo potencial redox, temperatura, atividade bacteriana, pH e conteúdo de matéria orgânica. Por isso a diversidade de ambientes físico-químicos das águas costeiras pode resultar em elevadas taxas de metilação de Hg (Paraquetti, *et al.*, 2007).

A distribuição das espécies de Hg entre as frações particuladas, coloidais e dissolvidas afeta a toxicidade, transporte e absorção de Hg pela biota em águas naturais (Guo *et al.*, 2001; Babiarz *et al.*, 2003). A ligação do metal livre na superfície do colóide reduz a sua toxicidade e regula a formação de complexos neutros que potencializam o transporte de mercúrio através das paredes celulares, favorecendo com isso a ação das bactérias sulfato-redutoras que convertem o Hg inorgânico na sua forma metilada, que é bioacumulável (Babiarz *et al.*, 2001, Almeida, 2004). Com isso, a concentração e as características químicas da fração coloidal regulam a

absorção de metilmercúrio por bactérias, fungos, zooplâncton e moluscos (Babiarz *et al.*, 2001; Guo *et al.*, 2001).

1.4 – Composição elementar e isotópica da matéria orgânica

Outra importante ferramenta para caracterizar e quantificar a matéria orgânica é a composição elementar e isotópica. A investigação das alterações diagenéticas recentes da matéria orgânica fornece informações importantes para o entendimento dos processos biogeoquímicos que ocorrem em ambientes naturais (Santos, 2004). Compostos orgânicos possuem assinaturas estruturais e isotópicas que podem fornecer evidências de suas origens e processos diagenéticos recentes ao se aplicarem as metodologias adequadas (Rezende *et al.*, 1990).

A composição isotópica e elementar tem sido usada como uma importante ferramenta para investigar as fontes, o caminho e o ciclo da matéria orgânica no ambiente aquático e detectar e compreender as causas das mudanças ambientais. A composição isotópica tem sido usada ao monitoramento de mudanças nos ecossistemas e promover ligações específicas entre ecologia, uso da terra e processos biogeoquímicos (Canuel *et al.*, 1995; McCallister *et al.*, 2006; Fry, 2006; Bouillon *et al.*, 2008; Prasad & Ramanathan, (2009). A composição isotópica também é frequentemente auxiliada pela razão atômica entre carbono e nitrogênio ((C/N)_a) para fornecer informações adicionais sobre a fonte e o estado em que se encontra a matéria orgânica. Em sistemas aquáticos as assinaturas isotópicas do carbono e nitrogênio na matéria orgânica têm sido usadas para identificar os efeitos da mudança da cobertura vegetal em suas bacias de drenagem (Chang *et al.*, 2009). Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ variam de acordo com as fontes, natural e/ou antropogênica (fertilizantes e esgotos), para o ambiente aquático. Com isso, as assinaturas isotópicas de $\delta^{15}\text{N}$ encontradas em plantas e algas podem refletir a contribuição dessas diferentes fontes (Elliott & Brush, 2006).

Plantas terrestres possuem estrutura vascular lenhosa contendo elevados níveis de polímeros aromáticos como lignina e tanino que imprimem razões (C/N)_a elevadas à matéria orgânica originada destas fontes (Hedges, 1990), variando de 23 a 94 (Meyers & Ishiwatari, 1995; Hassan *et al.*, 1997). Em contrapartida, o fitoplâncton possui maiores concentrações de lipídios e proteínas entre os seus principais constituintes, proporcionando razões (C/N)_a mais baixas (Hedges, 1990).

Plantas aquáticas simples como algas, por não apresentarem estruturas de sustentação, onde o principal constituinte é a celulose, possuem composição elementar (C/N) variando de 5 a 12 (Meyers & Ishiwatari, 1995).

Nos estuários devido à mistura de água doce com a água marinha ocorre uma ampla faixa de valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Cloern *et al.*, 2002). Consequentemente existe uma sobreposição das assinaturas isotópicas da matéria orgânica influenciada pela mistura das fontes e pelas modificações em que a MO sofre no ambiente estuarino. Com o uso da composição isotópica é possível identificar o tipo de fonte como, por exemplo, plantas do tipo C_3 ou C_4 . Com o uso da razão (C/N) é possível identificar o estado em que se encontra a MO e também pode-se inferir sobre sua origem (McCallister *et al.*, 2006).

Em ecossistemas naturais, o carbono orgânico autóctone é principalmente originado pela vegetação nativa. Nos ecossistemas alterados, como pastagens e ou monocultura da cana-de-açúcar, há introdução de uma nova fonte, oriunda da decomposição de resíduos vegetais derivados de gramíneas (Bernoux *et al.*, 1998). A quantificação destas fontes pode ser feita com o emprego de técnicas isotópicas baseadas na abundância natural do ^{13}C (Cerri, *et al.*, 1992; Martinelli *et al.*, 1999a; Cole & Caraco, 2001). O uso de ^{13}C como traçador é possível devido à discriminação feita pelas plantas ao absorver CO_2 atmosférico, que depende do ciclo fotossintético a que pertencem (Farquhar *et al.*, 1989). Tecidos de plantas dos ciclos C_3 e C_4 apresentam valores médios -27 e -12‰ de $\delta^{13}\text{C}$, respectivamente (Smith & Epstein, 1971).

Rezende *et al.* (1990), estudando o carbono orgânico particulado em um ecossistema de manguezal na baía de Sepetiba durante 5 ciclos de maré, encontraram um mesmo padrão em todos os ciclos, com valores próximos ao carbono orgânico particulado do manguezal no pico de maré baixa. Por outro lado, no pico de maré alta a relação mudou em direção ao valor do carbono orgânico particulado de origem marinha.

A caracterização das diferentes frações particuladas e dissolvidas, quanto à composição química e isotópica, torna-se importante por indicar possíveis sinais de distúrbios humanos na matéria orgânica. Este incremento produzido por atividades humanas pode alterar quantitativamente e qualitativamente a MO presente nos rios (Krusche *et al.*, 2002).

1.5 - Breve histórico dos problemas ambientais ocorridos nas áreas de estudo.

1.5.1 - A baía de Sepetiba

A baía de Sepetiba até a década de 60 apresentava como principais atividades econômicas a pesca e o turismo. Porém, na década 70 houve um incentivo por parte do governo do Estado que financiou a instalação de um parque industrial com cerca de 400 indústrias localizadas principalmente na Zona Industrial de Santa Cruz e no Município de Itaguaí (Lacerda, 1983). Este processo de industrialização vem promovendo alterações em suas características sócio-econômicas e ecológicas, resultando em um aumento populacional em função das oportunidades de emprego nas indústrias, além dos riscos potenciais de contaminação em que esse ecossistema passou a estar exposto (Coimbra, 2003).

Em maio de 1982 foi inaugurado, no município de Itaguaí, o Porto de Sepetiba, apresentando dez milhões de metros quadrados de extensão e acessos aquaviários efetivamente capazes de atender a navios de grande porte. Por estar próximo a um parque industrial, o Porto de Sepetiba vem desempenhando o papel de um Complexo Portuário e Industrial. Isso ocorre devido a sua localização no mais importante entorno geo-econômico do Brasil (região Sudeste), onde em um raio de pouco mais de 500 km estão situadas empresas industriais e comerciais responsáveis pela formação de aproximadamente 70% do PIB brasileiro (Ribeiro, 2006). Se por um lado, o Porto de Sepetiba promoveu um grande desenvolvimento econômico na região, por outro, produziu conseqüências negativas como os impactos ambientais gerados pelas indústrias que se instalaram na região e pelo aumento populacional devido ao aumento da oferta de emprego (Ribeiro, 2006).

Outras pressões que influenciam o ecossistema da baía de Sepetiba são esgotos domésticos, efluentes da atividade agropecuária e atividade de extração de areia. Porém, essas atividades possuem menor relevância quando comparadas aos riscos de contaminação originados pela atividade industrial, que afeta a qualidade dos recursos naturais e oferece riscos aos organismos e à população que vive em seu entorno (Coimbra, 2003).

O parque industrial instalado na bacia da baía de Sepetiba apresenta uma ampla diversidade de empresas como: metalurgia, química, minerais não metálicos, plásticos, borracha, bebidas, geração de energia. Dentre as indústrias instaladas na região, as de maior importância em termos de contaminação por metais são as do setor metalúrgico e químico (INEA, 2009). Essas atividades industriais são

responsáveis pelo lançamento de rejeitos nos rios que deságuam na baía de Sepetiba e/ou diretamente nas suas águas. Esses efluentes gerados pelas indústrias apresentam uma ampla variedade de substâncias tóxicas que posteriormente poderão ser acumuladas no sedimento e incorporadas pela biota da baía de Sepetiba (Ribeiro, 2006).

Segundo Oliveira (2005), a baía de Sepetiba é considerada a segunda maior fonte de entrada de poluição para o mar no território do Estado do Rio de Janeiro. Apesar da contaminação, a baía de Sepetiba é considerada um importante pólo turístico e fonte de pescado no Estado do Rio de Janeiro, com extensas áreas preservadas que possuem grande importância para população local. Entre os ambientes encontrados na baía destacam-se os manguezais. Estes desempenham um importante papel ecológico, servindo de abrigo, área de reprodução e alimentação para uma grande população de organismos marinhos que são amplamente utilizados pela população local e também comercializados para centros urbanos adjacentes (Coimbra, 2003).

1.5.2 - A Bacia Inferior do rio Paraíba do Sul

A importância política e econômica da bacia do rio Paraíba do Sul no contexto nacional vem exigindo ações do Governo e a mobilização de diversos setores da sociedade para a sua recuperação. A poluição gerada por indústrias, atividades agropecuárias e esgoto doméstico sem o devido tratamento, dentre outros fatores, tem acelerado o processo de degradação da bacia (ANA 2006).

A região Norte Fluminense está associada economicamente à agropecuária, em especial ao cultivo de cana-de-açúcar visando à produção de açúcar e álcool. E em menor extensão é observada a participação significativa de áreas de pastagem distribuídas por toda a região. No passado, o fato da cafeicultura ter sido explorada de modo inadequado - em linhas ao longo das encostas em uma região de relevo predominantemente acidentado - levou a cafeicultura rapidamente ao declínio e proporcionou o desenvolvimento da pecuária nesta região (ANA, 2006).

A atividade canavieira no final da década de 70 e início da década de 80 teve um importante papel como fonte antrópica de mercúrio na bacia inferior do rio Paraíba do Sul. Na época, o plantio de cana-de-açúcar utilizava fungicidas a base de

compostos organomercuriais para tratar os toletes das mudas de cana contra pragas. Com a ação das chuvas, este material era carregado para o rio Paraíba do Sul e para a rede de canais e lagoas que apresentam alguma ligação com o rio. Outra fonte antrópica de mercúrio foi a atividade de garimpo do ouro na década de 80, onde o mercúrio era usado indiscriminadamente na etapa de formação do amálgama com o ouro (PESSAGRO Rio, EMATER Rio, PLANALSUCAR, FUNDENOR e EMBRAPA, 1977; Lacerda *et al.*, 1993; Almeida, 2004).

A região Norte Fluminense apresenta apenas 10% de áreas de florestas originais ou provenientes de reflorestamento. Em torno de 15% de sua área é ocupada por urbanizações, 50% por pastagens e 25% por plantações de cana-de-açúcar. Esta última é de grande importância econômica para a região, juntamente com a exploração petrolífera (ANA, 2006). Na Tabela 1, pode-se observar a distribuição da cobertura vegetal pelos municípios da porção inferior do rio Paraíba do Sul.

Tabela 1: Distribuição da cobertura vegetal nos municípios da porção inferior do rio Paraíba do Sul. (Fonte: ANA, 2006).

Cobertura Vegetal e Uso do Solo nos Municípios da bacia do Rio Paraíba do Sul GT-Foz - (em hectares)								
MUNICÍPIO	Floresta Ombrófila	Floresta Estacional	Vegetação Secundária	Campo/Pastagem	Área Agrícola	Reflorestamento	Área Urbana	Outros
Aperibé	—	—	236	8.388	—	—	84	280
Cambuci	—	4.044	6.588	44.912	12	—	128	648
Campos dos Goytacazes	588	212	2.768	17.740	29.360	—	220	3.344
Cardoso Moreira	—	308	4.400	37.772	8.144	—	12	844
Italva	—	—	1.440	27.608	—	—	160	312
Itaocara	216	—	3.048	37.948	968	—	192	424
Itaperuna	—	1.732	6.252	99.488	20	60	1.232	1.124
Laje do Muriaé	—	1.636	1.932	21.172	64	—	28	236
Miracema	—	572	2.648	26.444	—	—	364	4
Natividade	—	2.064	4.300	31.772	144	—	56	324
Porciúncula	—	2.812	1.060	15.368	—	—	128	36
Quissamã	—	—	—	—	—	—	—	—
Santa Maria Madalena	7.892	—	1.208	18.676	—	—	48	496
Santo Antônio de Pádua	688	16	2.884	57.004	324	—	320	420
São Fidelis	6.324	912	12.196	77.888	1.628	—	220	4.072
São Francisco de Itabapoana	—	—	—	616	8	—	—	1.152
São João da Barra	—	—	—	1.076	44	—	176	2.064
São José de Ubá	—	—	1.828	22.272	—	—	—	1.036
Varre e Sai	—	1.364	312	2.188	—	—	—	—
Total	15.708	15.672	53.100	548.332	40.716	60	3.368	16.816
Percentual (%)	2,3	2,3	7,7	79	5,9	0,01	0,5	2,4

2 – Justificativa

Devido ao histórico de impactos sofridos pela baía de Sepetiba e pelo rio Paraíba do Sul, o estudo da concentração de mercúrio e da caracterização da

matéria orgânica em diferentes frações do material particulado em suspensão e na fase coloidal fornecerá dados acessórios para um melhor entendimento dos processos biogeoquímicos na interface continente-oceano. Os resultados gerados neste trabalho contribuirão com importantes informações para futuros estudos de manejo e conservação nas áreas em questão.

Os estuários desempenham um importante papel na entrada de contaminantes metálicos e matéria orgânica terrestre na região costeira. Nesse contexto, as duas áreas de estudo apresentam diferentes características geomorfológicas, uso da terra em suas bacias de drenagem e distintas fontes de contaminantes. Portanto, o uso destes dois modelos estuarinos possibilitará inferências sobre os mecanismos que modulam a dinâmica entre exportação e importação de material na interface continente-oceano.

3 – Objetivos

3.1 – Objetivo Geral

Estudar a distribuição espacial de mercúrio e a composição elementar e isotópica da matéria orgânica em diferentes frações transportadas pelo estuário do rio Paraíba do Sul e baía de Sepetiba. Verificar diferenças entre as áreas de estudo devido à variações geomorfológicas, fontes de mercúrio e tipo de uso da terra em cada área.

3.2 – Objetivos Específicos

Caracterizar a distribuição de mercúrio na coluna d'água, avaliando a contribuição de cada fração (particulada e coloidal) envolvida no transporte deste metal em relação ao gradiente de condutividade elétrica.

Através da composição elementar e isotópica, caracterizar a matéria orgânica em relação à sua fonte e às mudanças ocorridas no ambiente, investigando a sua contribuição como suporte geoquímico para o mercúrio.

Avaliar a influência das características geomorfológicas de cada área estudada em relação à distribuição espacial do mercúrio no corpo d'água e as mudanças na matéria orgânica ao longo do ambiente estuarino.

4 – Hipótese de trabalho

Hipótese 1 - A fração de material em suspensão fino (MPS-F) seja a fração mais importante no transporte de mercúrio devido à associação deste metal com essas partículas originadas nos solos, que pelo escoamento superficial e erosão são introduzidas nos ecossistemas aquáticos.

Hipótese 2 - A mistura das águas fluviais e marinhas no estuário altera a partição geoquímica entre as frações particulada e coloidal devido aos processos biológicos, físicos e químicos que influenciam o comportamento do mercúrio e matéria orgânica na região de transição entre o continente e oceano.

Hipótese 3 - As alterações promovidas nas bacias de drenagem das respectivas áreas de estudo gerem valores de $\delta^{13}\text{C}$ que representam algum tipo de mudança evidenciando as alterações do uso da terra.

5 - Material e métodos

5.1 – Áreas de estudo

5.1.1 Baía de Sepetiba

A baía de Sepetiba (BS) é um corpo d'água semi-fechado localizado entre as latitudes 22°17' e 23°10' Sul e as longitudes 43°10' e 44°00' Oeste. Encontra-se a aproximadamente 60 km a Oeste do centro da cidade do Rio de Janeiro, sendo limitada ao norte e a oeste pela Serra do Mar, a leste e a nordeste pelos Maciços de Madureira e da Pedra Branca. O volume médio de água é de $2,56 \times 10^9 \text{ m}^3$, variando entre um máximo de $3,06 \times 10^9 \text{ m}^3$ e um mínimo de $2,38 \times 10^9 \text{ m}^3$. O espelho de água é de 520 km^2 , cercado por extensas áreas de manguezais que se desenvolvem principalmente na parte Nordeste da baía, como resultado da própria configuração do relevo (Ribeiro, 2006). A profundidade média é de cerca de 6 m e o tempo estimado de renovação de suas águas é de cerca de 6 dias, com velocidades máximas de corrente em picos de maré variando entre 50 e 75 cm.s^{-1} (Molisani *et al.*, 2004).

As bacias de drenagem que convergem na baía de Sepetiba possuem uma área de 2.617 km^2 e são formadas pelas áreas que abrangem os municípios de Itaguaí, Mangaratiba, Queimados, Japerí, Miguel Pereira, Nova Iguaçu, Rio Claro,

Piraí, Engenheiro Paulo de Frontim e Vassouras. De acordo com o censo de 2000, a população dessas cidades é de 441.812 habitantes (IBGE, 2003).

A baía de Sepetiba recebe a descarga de onze rios que drenam o planalto quaternário na costa Nordeste da BS. Estes rios são responsáveis pela entrada de água doce, alcançando um fluxo anual de $7,6 \times 10^6 \text{ m}^3$. A água doce que a baía de Sepetiba recebe é proveniente principalmente do Canal do Guandu e do Canal de São Francisco, gerando uma salinidade no interior do sistema que varia de 20 a 34. O Canal de São Francisco apresenta um fluxo anual de $6,5 \times 10^6 \text{ m}^3$, sendo responsável por 86% do aporte de água fluvial na baía (Molisani *et al.*, 2004).

A região apresenta clima tropical quente e úmido, com precipitação média anual variando de 1400 mm (litoral Leste) a 2500 mm (litoral Norte). Nesta região existe um regime pluviométrico bem definido. O período de dezembro a fevereiro correspondente a estação úmida e no período de junho a agosto representa a estação seca (Rezende, 1993; SEMADS, 2001).

A morfologia no entorno da baía de Sepetiba é compartimentada. A porção a Oeste do rio da Guarda tem um relevo abrupto, apresentando altitudes que chegam a 250 m a apenas alguns quilômetros da costa. Como conseqüência disso, as bacias de drenagem são pequenas. A área supracitada, devido a suas características morfológicas, apresenta um padrão pluviométrico de chuvas orográficas mais intensas (SEMADS, 2001). No compartimento a Norte e a Oeste da baía, o Domínio Serrano está mais afastado da linha de costa, sendo representado por montanhas da vertente oceânica da Serra do Mar formadas pelas Serras da Mazomba e do Couto e pelos maciços do Tinguá, Mendanha e Pedra Branca. Nas partes intermediárias estão localizados os vales do alto rio Guandu (Serra das Araras) e rio Santana. A região de baixada é formada por uma extensa planície flúvio-marinha atravessada por rios que desembocam na baía de Sepetiba (SEMADS, 2001).

A entrada de água marinha ocorre através de passagens e canais existentes entre o continente e as ilhas de Itacuruçá, Jaguanum e Pombeba. A Oeste da baía existe um grande canal natural, entre as ilhas de Jaguanum e Itacuruçá, com profundidade de 30m, mantendo uma constante troca de água com o oceano (Molisani *et al.*, 2004). Como a maioria das baías e estuários, a onda de maré na baía de Sepetiba é do tipo estacionária, ou seja, não depende da profundidade, mas da amplitude de outros fatores físicos como vento, morfologia de fundo e

configuração dos canais (SEMADS, 2001). O vento dominante da região é de sudeste (250°). Este vento adiciona água marinha do Oceano Atlântico no interior da baía através dos canais entre as ilhas Jaguanum e Itacuruçá, criando um padrão de corrente no sentido horário, que leva água e sedimentos de origem fluvial para a região de Guaratiba e mantém a salinidade em torno de 30. No entanto, durante fortes ventos de noroeste (70°), este padrão horário é invertido. Conseqüentemente, a água e o sedimento de origem fluvial são transportados para costa entre as ilhas da Madeira e Itacuruçá, reduzindo a salinidade para 20 (Signorini, 1980).

5.1.2 – Estuário do rio Paraíba do Sul

A bacia do rio Paraíba do Sul está localizada na região Sudeste do Brasil. Apresenta uma área de drenagem de aproximadamente 55.400 km² e uma extensão de 1.145 km. A foz do rio Paraíba do Sul está localizada no balneário de Atafona, próximo a cidade de São João da Barra. Seu regime pluviométrico é bem caracterizado. No período de dezembro a fevereiro observa-se a estação chuvosa com grandes vazões em torno de 4.384 m³/s. No período de junho a agosto tem-se a estação seca, onde observa-se vazões mínimas de 181 m³/s (ANA, 2006; Almeida, *et al*, 2007).

A zona estuarina da bacia inferior do rio Paraíba do Sul é dividida em dois setores fisiograficamente distintos: o canal principal que constitui a principal via de ligação do ambiente fluvial com o marinho, onde o aporte de água do mar é restrito a condições de descarga fluvial e a maré bem específicas; e o canal secundário que apresenta fluxo fluvial minimizado, permitindo o aporte mais freqüente da água do mar principalmente na estação seca. As planícies de maré são colonizadas por 8 km² de manguezais, com cobertura vegetal dominante constituída por *Rhizophora mangle* (mangue vermelho), *Avicennia germinans* (mangue preto), *Avicennia shaueriana* (mangue preto) e *Laguncularia racemosa* (mangue branco) (Bernini & Rezende, 2004). Segundo Bernini & Rezende (2004), o mangue do rio Paraíba do Sul apresenta características diferenciadas em relação a outros do Estado do Rio de Janeiro, uma vez que sofre uma grande fluvial. A região do estuário é bastante diversificada apresentando além do manguezal, áreas de restinga, brejos, lagoas, lagoas de água doce e alagadiços barrados por cordões arenosos quaternários, além de áreas de pastagem, monoculturas (ex. coco, goiaba, abacaxi, cana-de-açúcar, tomate, entre outras) e urbanizações (ANA/CEIVAP, 2006; Bernini, 2008). A

Tabela 2 apresenta as principais diferenças entre a baía de Sepetiba e o estuário do rio Paraíba do Sul.

Tabela 2: Principais diferenças entre a baía de Sepetiba (BS) e o estuário do rio Paraíba do Sul (RPS).

	BS	RPS
Bacia de drenagem	2.617km ² ⁽¹⁾	58.400 km ² ⁽²⁾
População	441.812 habitantes ⁽¹⁾	5.246.066 habitantes ⁽²⁾
Foz	Direto na Baía ⁽¹⁾	Direto no Mar Aberto ⁽²⁾
Manguezais	38 km ² ⁽³⁾	8 km ² ⁽⁴⁾
Vazão do rio	382-648m ³ /s ⁽⁵⁾	181-4.384 m ³ /s ⁽⁶⁾
Indústrias	Química, Siderúrgica ⁽¹⁾	Sucroalcooleira ⁽²⁾

(1) Ribeiro, 2006; (2) ANA, 2006; (3) Rezende *et al.*, 2007; (4) RADAMBRASIL, 1983; (5) Rezende, 1993; (6) Almeida, *et al.*, 2007.

5.2 – Amostragem

Todo material utilizado na coleta e na estocagem das amostras foi previamente descontaminado com os seguintes reagentes: Extran Alcalino Merck (5%), HCl (5%), HNO₃ (5%) e água ultrapura. As membranas de fibra de vidro Whatman GF/F de 0,7 µm de porosidade foram calcinadas a 350° C por quatro horas.

A estratégia de amostragem consistiu em uma coleta em cada área de estudo no mês de junho de 2008 (correspondente ao período seco), seguindo um gradiente de condutividade elétrica. Na baía de Sepetiba a coleta iniciou-se na desembocadura do Canal de São Francisco. Foram coletados 17 pontos ao longo de cada área estudada para caracterizar a distribuição espacial das concentrações de COD e MPS. Na ultrafiltração utiliza-se grandes volumes de amostra (de 50 a 100 litros). Por esse motivo, foram coletados seis pontos em cada área de estudo (seguindo o gradiente de salinidade) para serem submetidos ao processo de ultrafiltração. Na BS, o ultimo ponto destinado a ultrafiltração, possui maior espaçamento dos demais porque após o ponto 7 a salinidade foi aproximadamente constante. No RPS a coleta iniciou-se antes da bifurcação dos canais principal e secundário. Nas Figuras 3 e 4 estão as respectivas áreas de estudos e as localizações dos pontos de amostragem. Os pontos que foram submetidos ao processo de ultrafiltração estão destacados com setas vermelhas.

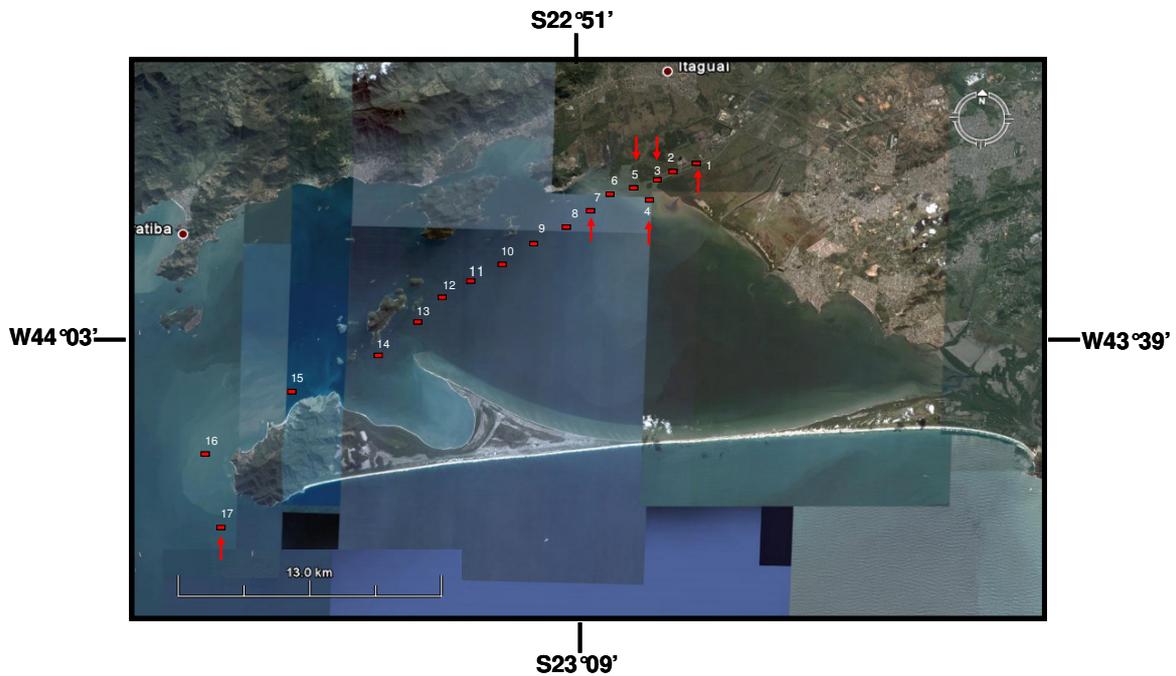


Figura 3: Baía de Sepetiba e a localização dos 17 pontos de amostragem. Os pontos destacados com setas vermelhas foram submetidos à ultrafiltração.

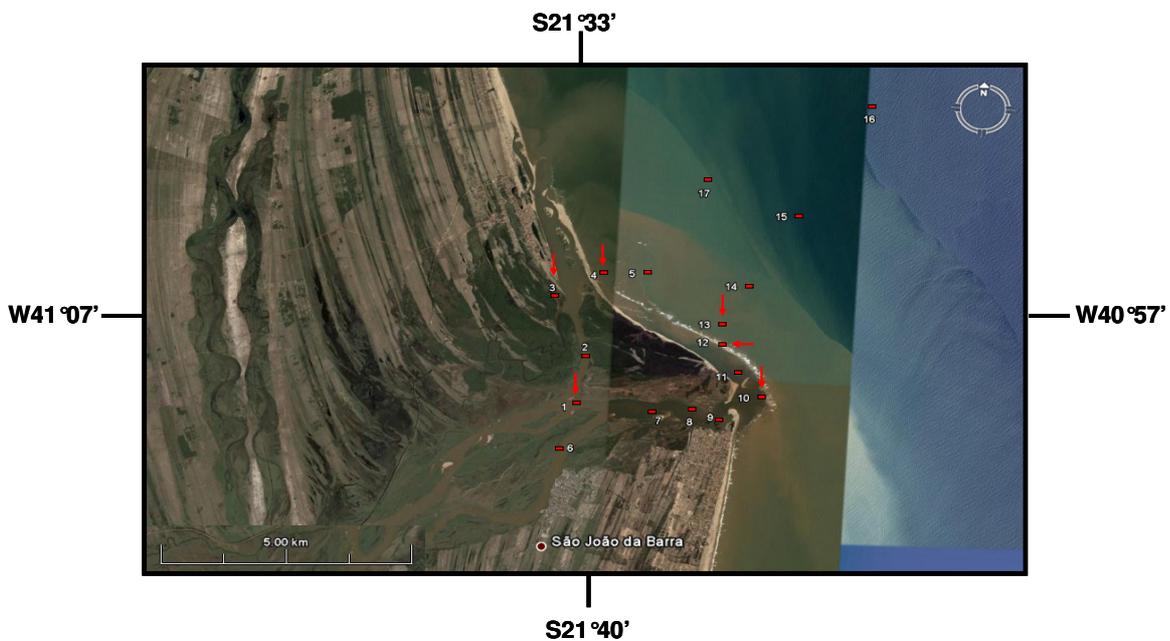


Figura 4: Rio Paraíba do Sul e a localização dos 17 pontos de amostragem. Os pontos destacados com setas vermelhas foram submetidos à ultrafiltração.

5.3 – Coleta, análises físico-químicas e preparação das amostras.

No momento da coleta foram realizadas as medidas dos parâmetros físico-químicos como: pH (WTW modelo 330-l), condutividade elétrica e temperatura (Multi-sonda YSI-85). Além disso, dois L de água foram coletados em duplicata para a análise do MPS. No laboratório foi medida a concentração de oxigênio dissolvido pelo método de Winkler (Golterman *et al.*,1978), realizando-se titulação com tiosulfato de sódio através do titulador automático Hydro-bios 715 Dosimat. No campo as amostras utilizadas na análise de oxigênio dissolvido foram coletadas em triplicata fixadas com 1 mL de iodeto de potássio e 1 mL cloreto de manganês, mantidas em temperatura ambiente e protegidas da luz. As análises foram realizadas em um período inferior a 24 horas após a coleta. As amostras de dois L de água foram filtradas utilizando-se filtros de fibra de vidro (GF/F). Os filtros foram secos e pesados antes e após a filtração para obtenção do material particulado em suspensão (MPS) por gravimetria. Foram separadas alíquotas do volume filtrado e armazenadas em frascos de vidro âmbar (contendo 5% (v/v) de H₃PO₄) para análise do carbono orgânico dissolvido (COD), o qual foi determinado em um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, TOC-5000).

5.4 – Ultrafiltração das amostras

Para a ultrafiltração foram coletados 50 L para os pontos de maior influência fluvial e 80 a 100 L para os pontos de maior influência marinha. Essa diferença de volume das amostras é devido à baixa concentração de material particulado em suspensão, coloidal e dissolvido em águas marinhas. No campo, as amostras foram passadas em uma peneira de aço inoxidável (63 µm de malha), para separar o material particulado em suspensão grosso (MPS-G). No entanto, esta fração não foi encontrada em nenhum ponto nas duas áreas de estudo. Na ultrafiltração o primeiro cartucho utilizado foi o de 0,1 µm de porosidade e o material concentrado foi denominado material particulado em suspensão fino (MPS-F). A fração MPS-F foi retida e concentrada a um volume de aproximadamente 400 mL. Após esta etapa as amostras foram filtradas sequencialmente em cartuchos de tamanho 10 kDa e 1

kDa. O material retido nesses cartuchos foram concentrados a um volume de aproximadamente 400 mL, formando respectivamente as frações de material dissolvido ultrafiltrado de alto (MDU-A: $10 \text{ kDa} < \emptyset < 0,1 \text{ }\mu\text{m}$) e baixo peso molecular (MDU-B: $1 \text{ kDa} < \emptyset < 10 \text{ kDa}$). A fração menor que 1 kDa é denominada material dissolvido ultrafiltrado permeado (MDU-P: $\emptyset < 1 \text{ kDa}$).

Devido ao fato das amostras serem de origem estuarina, na etapa de concentração das frações adicionou-se água ultrapura até que a condutividade estivesse abaixo de $100 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este processo foi realizado com o intuito da remoção do excesso de sais que poderiam prejudicar as análises propostas neste trabalho. Segundo Guo & Santschi (1996), durante a remoção de íons em amostras estuarinas e marinhas pode ocorrer pequena perda de carbono, mas essa perda é insignificante em relação ao benefício proporcionado pela remoção dos íons nas análises de carbono. As frações MPS-F, MDU-A e MDU-B foram liofilizadas, pesadas e armazenadas para posteriores análises químicas.

Entre as amostras ultrafiltradas, os cartuchos de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ e 10 kDa foram lavados com solução de H_3PO_4 (0,1N). Já o cartucho de 1 kDa foi lavado com solução de NaOH (0,1N) aquecida (40°C). Após a passagem das soluções de lavagem nos cartuchos foi realizado o procedimento de “flushing” usando 30 L de água deionizada filtrada, com a intenção de remover possíveis resquícios de amostras aderidas aos cartuchos. Posteriormente, os cartuchos foram lavados com água deionizada filtrada até a neutralização do pH. Ao final do trabalho, o cartucho de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ foi mantido em solução de H_3PO_4 (0,1N) e os cartuchos de 10 kDa e 1 kDa foram mantidos em solução de NaOH (0,1N). Estas soluções foram trocadas a cada 15 dias para evitar possível contaminação por microorganismos.

Para a verificação da eficiência do sistema de ultrafiltração foi feito um balanço de massa. Para tanto foram retirados durante o processo de ultrafiltração alíquotas do material retido nos cartuchos de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$, 10 kDa e 1 kDa. Tais alíquotas foram submetidas a análise de carbono orgânico dissolvido. O resultado foi uma recuperação média de $75 \pm 10\%$ (Apêndice 1).

5.5 – Análise química de carbono orgânico dissolvido (COD)

As alíquotas das amostras filtradas nos 17 pontos de cada área estudada e as alíquotas retiradas durante o processo de ultrafiltração (para verificação da

eficiência do método) foram armazenadas em frascos de vidro âmbar (previamente lavados com solução sulfocrômica e enxaguados com água ultrapura) contendo 5% (v/v) de H₃PO₄, sendo estocadas a 4°C em geladeira. Estas amostras foram coletadas em triplicatas analíticas.

A concentração de COD foi determinada por oxidação em temperatura elevada (680 °C) com catalisador de platina, através do TOC-5000 (Shimadzu) acoplado a um amostrador automático. As amostras foram acidificadas com HCl 2N e posteriormente purgadas com ar sintético ultrapuro para carregá-las até um detector dispersivo de infravermelho. O processo de purga foi realizada com ar sintético 5.0 durante 5 minutos. O coeficiente de variação das triplicatas de uma mesma amostra foi inferior a 5%. Os valores de COD foram expressos em mg.L⁻¹.

5.6 – Determinação de Mercúrio

O mercúrio também foi determinado em triplicata. O coeficiente de variação das mesmas foi inferior a 10%. O r^2 considerado aceitável para a curva de calibração foi superior a 0,999. Aproximadamente 0,1 g das frações ultrafiltradas foram utilizadas na determinação de mercúrio. A digestão ácida foi feita em 8 mL de água régia (HCl:HNO₃ – 3:1 (v/v)) dentro de um forno microondas (modelo Mars Xpress, CEM). O tempo de digestão totalizou 25 min nas seguintes condições: temperatura ambiente a 95 °C em 10 min; digestão a 95 °C por 15 min (adaptado de Santos *et al.*, 2005). O extrato digerido foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido com água ultrapura até o volume de 50 mL. A leitura do mercúrio nas frações ultrafiltradas foi realizada em analisador de Hg (Quick Trace M-7500, CETAC-VARIAN). O limite de detecção foi de 1 ng.g⁻¹. A qualidade das análises foi avaliada através da determinação de Hg em material de referência certificado (Estuarine Sediment, NIST 1646a). Os resultados indicaram uma recuperação de 90%.

5.7- Determinação da composição elementar e isotópica.

As análises da composição elementar e isotópica das amostras foram realizadas no Laboratório de Ecologia Isotópica do Centro de Energia Aplicada à Agricultura (CENA - Universidade de São Paulo). Para essas análises as amostras foram pesadas (5 mg de MDU-A e MDU-B e 10 mg de MPS-F) em cápsula de

estanho. Estas análises foram obtidas por um analisador elementar (Carlo Erba modelo EA 1110 CHN) acoplado a um espectrômetro de massas (Finnigan Delta Plus). Os resultados da composição elementar (Corg e Ntotal) foram expressos em porcentagem, enquanto a composição isotópica do carbono e nitrogênio foi expressa em termos de $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e $\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$. Tais valores foram calculados em relação aos padrões PDB e ar atmosférico, respectivamente.

5.8 – Análises Estatísticas

Para a análise estatística dos resultados foram empregados testes não paramétricos. A Correlação de Spearman foi empregada com o intuito de verificar as correlações entre as variáveis analisadas. O teste de Mann-Whitney (teste U) foi utilizado para verificar diferenças entre os parâmetros analisados e entre as áreas de estudo. O nível de significância dos testes foi fixado em 5% ($\alpha = 0,05$). Todos os testes foram realizados com auxílio do programa Statistica for Windows 5.0.

6 – Resultados

6.1 – Caracterização do regime de vazão

6.1.1 – Rio Paraíba do Sul

Na Figura 5 são apresentados os dados de precipitação e de vazão dos anos de 2007/08 para o estuário do RPS. Foi observado que as vazões apresentaram uma alta faixa de variação, sendo os períodos de alta vazão (dezembro a março) sucedidos abruptamente de períodos de baixa vazão (abril a outubro). Em 2007, as maiores vazões foram observadas em janeiro ($4.937 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) e em fevereiro ($1.620 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). No mesmo ano, o maior valor de precipitação ocorreu em janeiro (376 mm). As menores vazões de 2007 ocorreram em junho ($371 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) e julho ($340 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), com o menor valor de precipitação sendo observado em agosto (3,4 mm). No ano de 2008, as maiores vazões foram observadas em janeiro ($1.254 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) e dezembro ($1.612 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), com o maior valor de precipitação ocorrendo em novembro (479 mm). As menores vazões de 2008 foram observadas em maio ($148 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) e agosto ($321 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). Durante o mês de coleta a vazão foi de $583 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ e a precipitação mensal foi de 34 mm. De acordo com Figueiredo (1999), a vazão durante o período de coleta corresponde a classe de baixa vazão ($< 600 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). Os valores observados nos anos de 2007/08 são compatíveis aos encontrados nos anos de 1999/2000 por Almeida *et al.*, (2007), quando os valores mínimo e máximo variaram entre $214 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ e $1.686 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$.

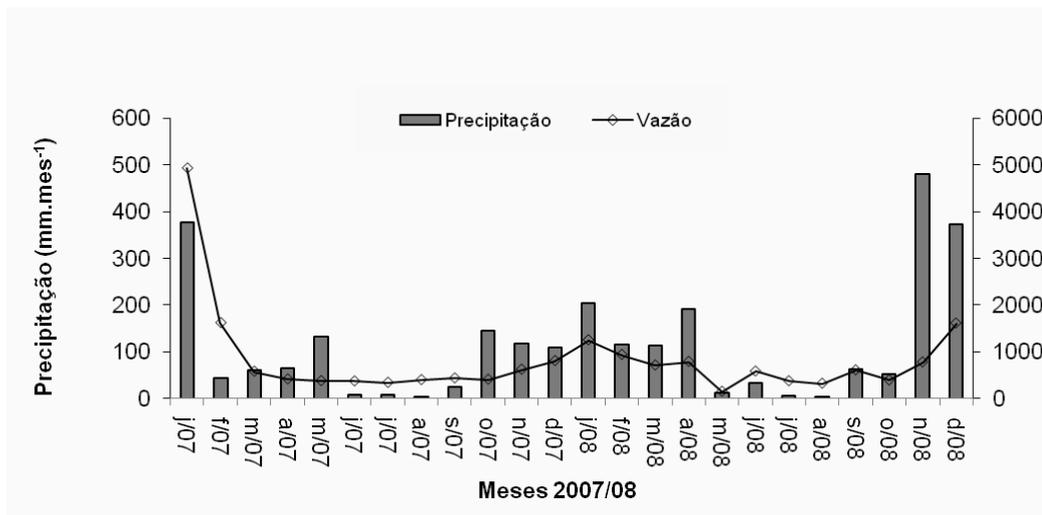


Figura 5: Precipitação (mm) e vazão ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) no estuário do rio Paraíba do Sul em 2007 e 2008. Fonte: PESAGRO-Campos.

6.1.2 – Canal de São Francisco

Na Figura 6 são apresentados os resultados de vazão média de uma série histórica (1987 a 1995) de uma estação de coleta no canal de São Francisco (Molisani¹¹, comunicação pessoal). A transposição de águas do rio Paraíba do Sul para a bacia do canal de São Francisco bombeia $160 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ do RPS para a bacia do rio Pirai. A partir do reservatório do Vigário essa água é transferida por gravidade para a bacia do rio Guandu. O fluxo hídrico é captado por três usinas hidrelétricas. Parte da vazão do rio Guandu é captada pela estação de tratamento de água do Guandu que, após tratá-la, a distribui para a cidade do Rio de Janeiro. O volume restante é liberado para a baía de Sepetiba por meio do canal de São Francisco. As vazões do canal de São Francisco apresentam uma pequena faixa de variação. Tal vazão é regulada pelo bombeamento do sistema de transposição, que conseqüentemente reduziu variações naturais entre as épocas de chuva e seca (Molisani *et al.*, 2007).

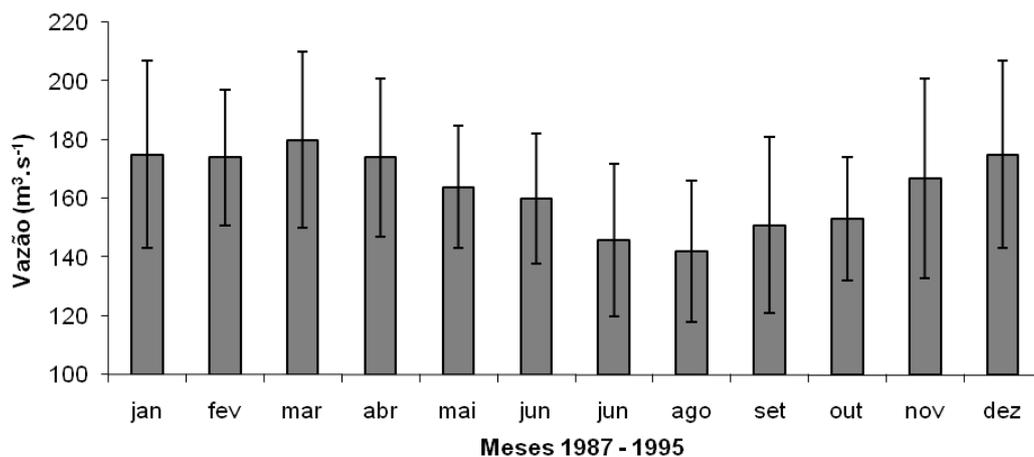


Figura 6: Série histórica da vazão do canal de São Francisco entre os anos de 1987 e 1995.

¹ Comunicação pessoal: dados cedidos por Mauricio Mussi Molisani Professor Adjunto do NUPEM/UFRJ

6.2 – Parâmetros físico-químicos, material particulado em suspensão e carbono orgânico dissolvido.

A condutividade elétrica (CE) foi utilizada para a compartimentação dos pontos em 2 grupos: o primeiro sob forte influência fluvio-estuarina ($CE < 24.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e doravante chamada de região fluvio-estuarina) e o segundo sob maior influência marinha ($CE > 24.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, denominada região marinha).

A região fluvio-estuarina da BS apresentou valores médios de condutividade elétrica ($9.512 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $n = 6$) superiores as encontradas no RPS (média: $4.842 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $n = 12$) ($p < 0,05$) (Tabela 3). Na região marinha do RPS a condutividade média ($49.654 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $n = 5$) foi superior a encontrada na mesma região da BS (média: $47.403 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $n = 11$). A concentração média de OD na região fluvio-estuarina da BS ($8,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e do RPS ($8,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foi similar ($p > 0,05$). Na região marinha da BS (média: $7,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e do RPS (média: $6,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) as concentrações de OD foram diferentes ($p < 0,05$). Temperatura e pH não apresentaram diferenças significativas entre compartimentos e estuários ($p > 0,05$). As concentrações médias de MPS na região fluvio-estuarina da BS ($19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e do RPS ($16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$). Por outro lado, a região marinha do RPS (média: $76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) apresentou maior concentração média de MPS quando comparada a região marinha da BS (média: $43 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ($p < 0,05$). A concentração média de COD na região fluvio-estuarina da BS ($3,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foi mais elevada do que na mesma porção do RPS ($2,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ($p < 0,05$). O mesmo padrão foi observado para a média das regiões marinhas (BS: $1,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e RPS: $1,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $p < 0,05$). Em síntese, a compartimentação proposta no estudo mostrou diferenças significativas para entre as regiões fluvio-estuarinas e marinhas dos sistemas estudados. A CE representa a dinâmica de circulação costeira. COD indica a importância da contribuição lateral de outros sistemas fluvio-estuarinos, como o Canal da Guarda e o Rio Guandu para a BS (Rezende *et al.*, 2010). O MPS sinaliza uma maior influência na região costeira do RPS, enquanto na BS houve maior retenção de MPS na região interna da baía. As diferenças no OD são resultado de diferenças metabólicas entre as regiões.

Tabela 3: Localização dos pontos amostrados nas áreas de estudo (Datum WGS-84) e resultados de condutividade elétrica (CE), temperatura, material particulado em suspensão (MPS), oxigênio dissolvido (OD) e carbono orgânico dissolvido (COD).

Pontos	Latitude UTM (WGS-84)	Longitude	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Temp °C	OD (mg.L^{-1})	MPS (mg.L^{-1})	COD (mg.L^{-1})
BS # 1*	6271623	7465229	136	22,7	9,2	5	3,5
BS # 2	6259087	7464745	1.741	23,1	8,3	7	2,9
BS # 3*	6249492	7464289	4.404	23,2	8,7	11	3
BS # 4*	6247279	7463731	9.470	23,3	8,4	21	2,6
BS # 5*	6241797	7463992	17.940	23,7	8,1	27	2,9
BS # 6	6231022	7463830	23.380	24,7	7,6	40	3,7
Região Fluvio-estuarina - Média±DP			9.512±9.357	23,5±0,7	8,4±0,6	19±14	3,1±0,4
BS # 7*	6209952	7462674	48.190	24,5	7,6	45	2,1
BS # 8	6197042	7461757	48.400	24	7,4	86	1,6
BS # 9	6189607	7460756	48.300	24	7,1	58	1,5
BS # 10	6168196	7459401	48.460	24	7	59	2,3
BS # 11	6154331	7457752	47.550	24,1	7,3	58	1,7
BS # 12	6131952	7456581	46.810	24,2	8	28	3,2
BS # 13	6113149	7455368	45.410	24,3	8,6	26	1,5
BS # 14	6091141	7453917	44.720	24,9	8,6	27	1,9
BS # 15	6066708	7452182	45.990	24,8	8,7	26	1,9
BS # 16	6001519	7448474	48.180	24,6	7,6	34	2,4
BS # 17*	6052943	7447973	49.420	24,4	7,6	31	1,2
Região Marinha - Média±DP			47.403±1.475	24,3±0,3	7,8±0,6	43±20	1,9±0,5
RPS # 1*	2878763	7611121	70	24,7	8,8	10	1,6
RPS # 2	2882112	7609500	70	24,6	8,7	12	1,9
RPS # 3*	2874225	7610881	1.908	25,3	6,5	12	3,8
RPS # 4*	2883359	7611276	4.062	24,5	8,2	21	2,3
RPS # 5	2891587	7611330	22.700	24,6	7,3	27	2,5
RPS # 6	2880828	7607027	70	22,5	8,1	11	3,5
RPS # 7	2899657	7607834	1.073	22,6	8,3	9	2,8
RPS # 8	2906520	7607844	2.530	22,7	8,2	11	2,6
RPS # 9	2911162	7608028	4.524	22,8	8,3	10	2,9
RPS # 10*	2918095	7608502	8.670	22,5	7,9	44	2,5
RPS # 11	2915768	7609372	3.981	22,4	8,5	14	1,5
RPS # 12*	2908292	7609785	8.440	22,6	8,4	16	1,0
Região Fluvio-estuarina - Média±DP			4.842±6.086	23,5±1,1	8,1±0,6	17±10	2,4±0,8
RPS # 13*	2908366	7610020	44.070	23,4	7,1	108	2,1
RPS # 14	2913854	7611158	49.700	23,8	6,5	61	1,3
RPS # 15	2923892	7612920	50.900	23,8	6,1	67	0,9
RPS # 16	2941791	7615418	52.300	23,9	5,7	80	0,7
RPS # 17	2906382	7613399	51.300	23,6	6,6	64	1,1
Região Marinha - Média±DP			49.654±3.258	23,7±0,2	6,4±0,5	76±19	1,2±0,5

* Amostras coletadas na Baía de Sepetiba e rio Paraíba do Sul para realização da ultrafiltração

6.3 – Contribuição de material em base volumétrica das frações isoladas

A Tabela 4 apresenta as contribuições em base volumétrica de cada fração ultrafiltrada. Os resultados do fracionamento quanto ao tamanho de partícula revelaram que as concentrações médias das frações ultrafiltradas na coluna d'água para a BS foram: MPS-F = 1,57 mg.L⁻¹ > MDU-B = 0,35 mg.L⁻¹ > MDU-A = 0,24mg.L⁻¹. No RPS a ordem foi: MPS-F = 6,40 mg.L⁻¹ > MDU-B = 0,55 mg.L⁻¹ > MDU-A = 0,13 mg.L⁻¹. O MPS-F apresenta-se como a fração majoritária nas duas áreas de estudo.

Tabela 4: Concentração do material em suspensão em base volumétrica (mg.L⁻¹) de cada ponto de coleta para cada fração nas áreas de estudo.

Área	Pontos	MPS-F	MDU-A	MDU-B
		mg.L ⁻¹		
BS	1	0,81	0,98	0,29
	3	0,68	0,17	0,50
	4	2,74	0,12	0,45
	5	4,23	0,00	0,12
	7	0,51	0,08	0,61
	17	0,46	0,11	0,12
	Média	1,57	0,24	0,35
	DP	1,56	0,36	0,20
	CV (%)	99	152	58
RPS	1	4,10	0,40	0,71
	3	7,02	0,19	1,05
	4	6,60	0,00	0,17
	10	3,65	0,06	0,48
	12	3,05	0,16	0,51
	13	13,98	0,02	0,37
	Média	6,40	0,13	0,55
	DP	4,05	0,14	0,30
	CV (%)	63	108	55

6.4 – Distribuição do carbono orgânico nas frações particulada e coloidais

As Figuras 7 e 8 apresentam a distribuição de carbono orgânico em base volumétrica entre as frações particulada (MPS-F) e dissolvida (MDU-A, MDU-B e MDU-P) na baía de Sepetiba e no estuário do rio Paraíba do Sul. Os pontos 7, 17, 3 e 4 da baía de Sepetiba apresentaram os maiores valores de Corg na fração particulada (MPS-F). O ponto 17 apresentou o maior valor de Corg na fração MDU-A ($1,02 \text{ mg.L}^{-1}$) e os pontos 3 e 1 apresentaram os maiores valores na fração MDU-B. No RPS os pontos 4, 13 e 12 apresentaram os maiores valores de carbono na fração MPS-F. O ponto 2 apresentou o maior valor de carbono nas frações MDU-A e MDU-B ($0,42 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,88 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente) e o menor valor na fração dissolvida MDU-P ($0,56 \text{ mg.L}^{-1}$). Nas duas regiões a fração dissolvida (coloidal + permeado) foi dominante ($\sim 80\%$), independente do gradiente amostrado. Nesta fração, a matéria orgânica dissolvida ultrafiltrada permeada corresponde a aproximadamente 60%.

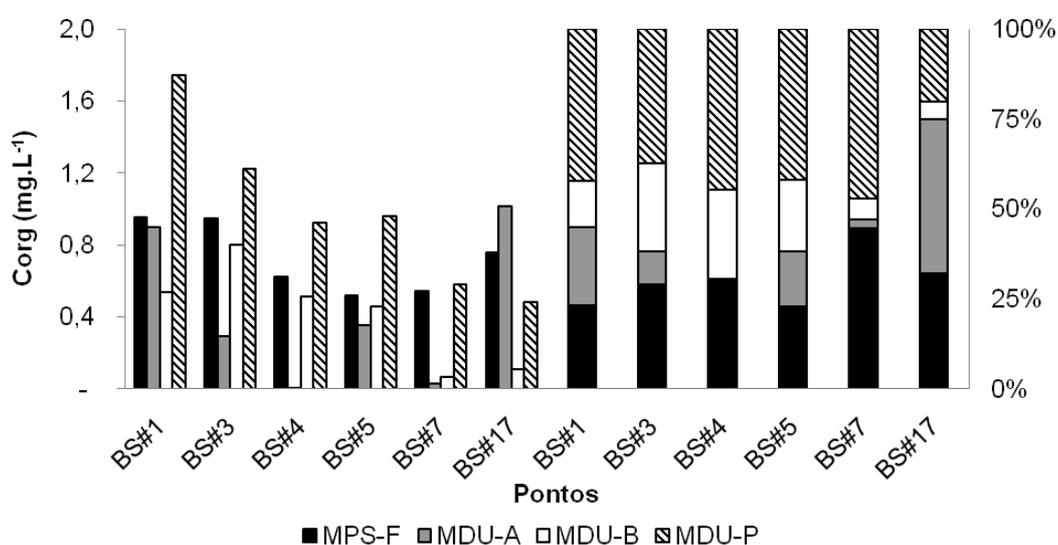


Figura 7: Concentrações de carbono orgânico (Corg) (base volumétrica) em relação ao gradiente de condutividade elétrica e distribuição de carbono orgânico nos pontos ultrafiltrados da baía de Sepetiba.

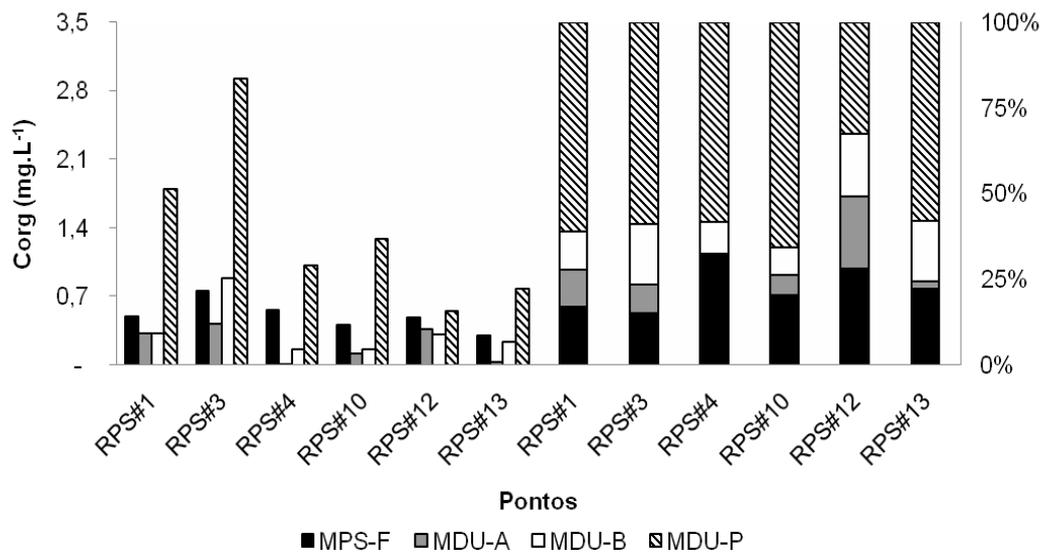


Figura 6: Concentrações de carbono orgânico (Corg) (base volumétrica) em relação ao gradiente de condutividade elétrica e distribuição de Corg nos pontos ultrafiltrados do RPS.

6.5 – Composição elementar e isotópica da matéria orgânica nas frações ultrafiltradas

Algumas estações de amostragem apresentaram uma massa reduzida para a fração MDU-A. Portanto, a realização de certas análises não foi possível e a sigla MI (massa insuficiente) nas tabelas identifica estas estações.

Com base nos resultados da composição elementar foi observado que as frações MDU-A e MDU-B apresentaram os maiores percentuais de Corg tanto na BS quanto no RPS, com maior valor sendo observado na fração MDU-B do ponto 3 do RPS (25,7%). Entretanto, as diferenças não foram estatisticamente significativas. Os percentuais de Corg na fração MPS-F apresentaram diferenças significativas, onde BS > RPS ($p < 0,05$). O maior percentual de Corg nesta fração foi observado no ponto 3 da BS (6,4%). Na BS, os percentuais médios de Corg apresentaram a seguinte distribuição: MDU-B > MDU-A > MPS-F. No RPS a ordem foi a seguinte: MDU-B = MDU-A > MPS-F. Os maiores percentuais de nitrogênio total na BS foram encontrados no MDU-A, seguido pelo MDU-B e MPS-F, enquanto no RPS a ordem foi MDU-B > MDU-A > MPS-F (Tabela 5).

Tabela 5: Concentração de carbono orgânico (Corg) e nitrogênio total (Ntotal) em cada ponto de coleta, incluindo média, desvio padrão e coeficiente de variação de cada fração nas áreas de estudo.

Área	Pontos	MPS-F	MDU-A	MDU-B	MPS-F	MDU-A	MDU-B
		Corg(%)			Ntotal(%)		
BS	1	6,0	19,0	24,5	1,02	1,87	1,40
	3	6,4	8,4	20,2	0,56	1,13	1,16
	4	4,7	8,9	17,5	0,51	1,12	1,18
	5	4,8	MI	13,5	0,56	MI	1,03
	7	3,9	MI	2,7	0,43	MI	0,38
	17	7,6	11,7	3,9	1,01	1,35	0,34
	Média	5,6	12,0	13,7	0,68	1,37	0,92
	DP	1,3	4,9	8,8	0,26	0,35	0,45
	CV (%)	24	40	64	38	26	49
RPS	1	4,2	13,6	12,2	0,51	2,05	1,19
	3	5,2	14,3	25,7	0,66	2,33	1,36
	4	3,8	MI	6,6	0,46	MI	0,61
	10	3,0	6,6	4,4	0,33	1,25	0,44
	12	3,9	5,6	8,3	0,56	0,78	0,55
	13	2,7	MI	4,8	0,32	MI	0,44
	Média	3,7	10,0	10,3	0,47	1,60	0,77
	DP	1,1	4,6	8	0,13	0,71	0,40
	CV (%)	30	45	77	28	44	53

(MI = Massa Insuficiente)

A razão (C:N)_a da fração MDU-B apresentou os maiores valores nas duas áreas estudadas, BS e RPS (Tabela 6). Na BS a distribuição da razão (C:N)_a apresentou a seqüência MDU-B (13,6) > MDU-A = MPS-F (8,6). No RPS a ordem foi a seguinte: MDU-B (12,7) > MPS-F (7,8) > MDU-A (6,3). As frações MDU-B e MPS-F na BS e RPS não foram significativamente diferentes. Entretanto, a fração MDU-A foi estatisticamente diferente ($p < 0,05$).

Tabela 6: Valores da razão (C/N)_a de cada ponto de coleta, incluindo valor médio, desvio padrão e coeficiente de variação de cada fração nas áreas de estudo.

		MPS-F	MDU-A	MDU-B
Área	Pontos	(C/N) _a		
BS	1	5,9	10,1	17,5
	3	11,5	7,4	17,4
	4	9,3	7,9	14,8
	5	8,7	MI	13,1
	7	9,0	MI	7,3
	17	7,5	8,7	11,7
	Média	8,6	8,6	13,6
	DP	1,8	1,1	3,8
CV (%)		22	14	28
RPS	1	8,3	6,6	10,3
	3	8,0	6,1	18,9
	4	8,4	MI	10,9
	10	9,3	5,2	10,1
	12	6,9	7,2	15,0
	13	6,2	MI	11,1
	Média	7,8	6,3	12,7
	DP	1,1	0,8	3,5
CV (%)		14	13	28

(MI = Massa Insuficiente)

Com base nos resultados da composição isotópica observou-se que a fração MDU-B apresentou os menores valores de $\delta^{13}\text{C}$ tanto na BS quanto no RPS (Tabela 7). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados nas frações ultrafiltradas nas duas áreas de estudo foram semelhantes ($p > 0,05$). Na BS os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentaram a seguinte distribuição: MDU-B (-24,3‰) < MPS-F (-23,0‰) < MDU-A (-22,0‰). No RPS a distribuição foi a seguinte: MDU-B = MPS-F (-23,4‰) < MDU-A (-22,7‰). Os maiores valores de $\delta^{15}\text{N}$ na BS foram encontrados na fração MDU-B, já no RPS foram encontrados na fração MDU-A (Tabela 7). Na BS os valores médios de $\delta^{15}\text{N}$ apresentaram a seguinte ordem: MDU-B (8,17‰) > MDU-A (7,33‰) > MPS-F (6,68‰). No RPS a distribuição foi a seguinte: MDU-A (7,85‰) > MPS-F (7,29‰) > MDU-B (6,06‰).

Tabela 7: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) de cada ponto de coleta, incluindo valor médio, desvio padrão e o coeficiente de variação de cada fração nas áreas de estudo.

Área	Pontos	MPS-F	MDU-A	MDU-B	MPS-F	MDU-A	MDU-B
		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			$\delta^{15}\text{N}$ (‰)		
BS	1	-23,6	-23,9	-24,2	7,21	7,04	6,59
	3	-25,1	-22,1	-24,1	6,25	6,57	6,29
	4	-23,2	-22,3	-24,0	6,08	8,12	8,69
	5	-23,0	MI	-23,5	6,08	MI	8,74
	7	-22,8	MI	-23,4	6,82	MI	9,81
	17	-20,1	-19,6	-26,4	7,64	7,59	8,88
	Média	-23,0	-22,0	-24,3	6,68	7,33	8,17
	DP	1,6	1,7	1,7	0,65	0,67	1,40
CV (%)	7	8	4	10	9	17	
RPS	1	-23,5	-23,3	-23,4	7,80	7,46	6,20
	3	-26,0	-23,3	-24,0	8,48	8,50	5,55
	4	-22,9	MI	-23,7	8,01	MI	6,83
	10	-24,0	-22,6	-23,3	7,42	8,21	6,65
	12	-21,6	-21,5	-23,6	7,69	7,25	5,36
	13	-21,7	MI	-22,4	4,36	MI	5,75
	Média	-23,3	-22,7	-23,4	7,29	7,85	6,06
	DP	1,6	0,8	0,5	1,48	0,60	0,60
CV (%)	7	4	2	20	5	10	

(MI = Massa Insuficiente)

6.6 – Mercúrio

As maiores concentrações de Hg em base de massa (ng.g^{-1}) foram observadas na fração MPS-F da BS, com destaque para o ponto 1 da BS (1.449 ng.g^{-1}). As demais frações foram semelhantes (Tabela 8). Na BS as concentrações médias de Hg apresentaram a seguinte distribuição: MPS-F > MDU-A > MDU-B. No RPS a distribuição foi a seguinte: MDU-A > MPS-F > MDU-B. Nas duas áreas de estudo as maiores concentrações de Hg em base de massa ocorreram na parte fluvial, existindo um gradiente negativo das concentrações com aumento dos valores de condutividade elétrica. A exceção foi o ponto 17 da BS que apresentou maior concentração de Hg na fração MDU-B (536 ng.g^{-1}).

Tabela 8: Concentrações de Hg em base de massa (ng.g^{-1}) de cada ponto de coleta para cada fração nas áreas de estudo.

Área	Pontos	MPS-F	MDU-A	MDU-B
		Hg (ng.g^{-1})		
BS	1	1.449	198	164
	3	569	222	88
	4	443	MI	126
	5	273	MI	MI
	7	451	MI	56
	17	441	MI	536
	Média	604	210	194
	DP	424	16	195
	CV (%)	70	8	101
RPS	1	458	377	164
	3	183	417	62
	4	260	MI	357
	10	162	MI	89
	12	161	MI	152
	13	130	MI	49
	Média	226	397	146
	DP	121	28	113
	CV (%)	54	7	78

(MI = Massa Insuficiente)

O Hg em base volumétrica (μM) foi mais enriquecido na fração MPS-F, sendo a maior concentração observada no ponto 1 do RPS ($9,3 \mu\text{M}$) (Tabela 9). As demais frações apresentaram concentrações semelhantes, sendo que na BS e no RPS as concentrações médias apresentaram a seguinte distribuição: MPS-F > MDU-A > MDU-B.

Tabela 9: Concentrações de Hg em base volumétrica (pM) de cada ponto de coleta para cada fração nas áreas de estudo.

Área	Pontos	MPS-F	MDU-A	MDU-B
		Hg (pM)		
BS	1	5,8	0,9	0,2
	3	1,9	0,1	0,2
	4	6,0	MI	0,2
	5	5,7	MI	MI
	7	1,1	MI	0,1
	17	1,0	MI	0,3
	Média	3,6	0,5	0,2
	DP	2,5	0,5	0,1
	CV (%)	69	96	25
RPS	1	9,3	0,7	0,5
	3	6,4	0,4	0,3
	4	8,5	MI	0,3
	10	2,9	MI	0,2
	12	2,4	MI	0,4
	13	9,1	MI	0,1
	Média	6,4	0,5	0,3
	DP	3,1	0,2	0,3
	CV (%)	48	43	100

(MI = Massa Insuficiente)

7 - Discussão

7.1 – Distribuição espacial do Material Particulado em Suspensão (MPS)

As maiores concentrações de MPS foram observadas na região marinha de ambas as áreas de estudo. A maior concentração média observada no RPS (76 mg.L^{-1} , $n=5$), refletiu o aporte do sistema fluvial que é de maior porte quando comparado aos sistemas fluviais da BS (média: 43 mg.L^{-1} , $n=10$). A zona de turbidez máxima (ZTM) foi identificada na faixa entre 5.000 e $10.000 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$, ambiente próximo ao estuário externo (Figuras 9 e 10). Abril *et al.* (2002), estudando oito estuários europeus, observou que duas regiões podem ser distinguidas em estuários: estuário interno com condutividade elétrica menor que $24.000 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ e estuário externo com condutividade maior que $24.000 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$. De acordo com os mesmos autores, a ZTM normalmente ocorre próximo às duas regiões estuarinas (condutividade elétrica entre 5.000 e $24.000 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$), como observado para a BS e o RPS.

O MPS exibiu um comportamento não conservativo com um ganho expressivo em relação ao aumento da condutividade elétrica (Figuras 9 e 10). As maiores concentrações de MPS foram observadas na região denominada marinha, sendo isso atribuído à conectividade entre o sistema pelágico e bentônico devido a uma difusão turbulenta da camada nefelóide dos sedimentos de fundo. No caso do RPS soma-se a esse fato a interação entre o regime de ondas associadas às baixas profundidades dos pontos amostrados. A mesma tendência foi observada por Medeiros *et al.* (2007) no estuário do rio São Francisco, onde o MPS exibiu um comportamento não conservativo com um aumento nas suas concentrações em relação à condutividade elétrica na porção da zona de mistura estuarina mesohalina (condutividade entre 5.000 e $24.000 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$) localizada entre a foz e até 8 km ao largo. Krugër (2003) observou o mesmo comportamento do MPS no estuário do RPS sob diferentes condições de maré e descarga fluvial, onde as maiores concentrações de MPS foram encontradas no período de menor vazão. Esse fato foi atribuído a maior interação da maré com o sedimento facilitado pela baixa vazão, fazendo com que processos de ressuspensão e advecção lateral aumentem a concentração de MPS em condutividade mais elevadas. Um outro fator que pode contribuir para o aumento das concentrações de MPS em relação ao gradiente de

condutividade elétrica é a floculação da fração coloidal, passando da fase dissolvida para particulada.

Considerando os valores médios ($n = 17$) de MPS encontrados no presente estudo ($34,7 \text{ mg.L}^{-1}$ na BS e $34,0 \text{ mg.L}^{-1}$ no RPS), essas áreas podem ser consideradas intermediárias entre estuários altamente impactados (ex.: Scheldt (Bélgica), $52,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e Loire (França), 142 mg.L^{-1}) e não impactados (ex.: Elbe (Alemanha), $83,5 \text{ mg.L}^{-1}$; Rhine (Holanda), $10,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e Douro (Portugal), $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$) (Abril *et al.*, 2002).

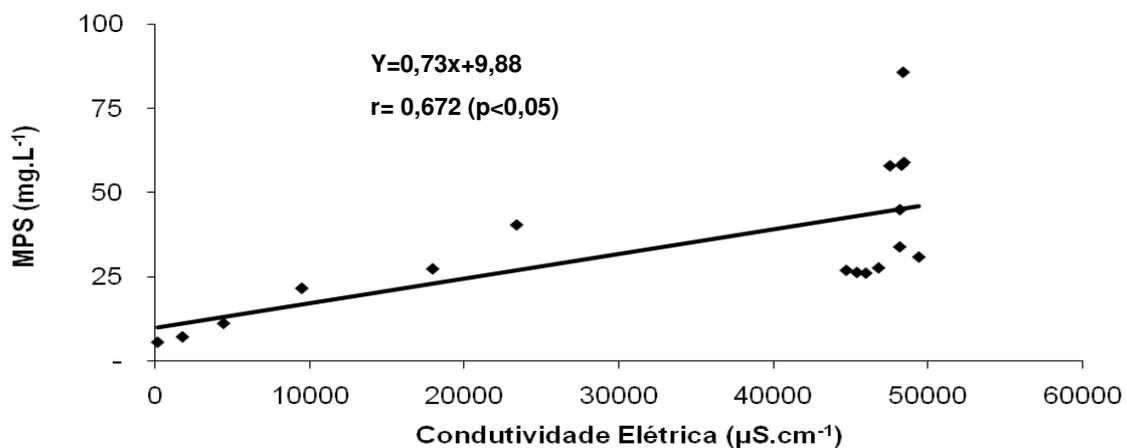


Figura 9: Concentração de MPS e condutividade elétrica na BS.

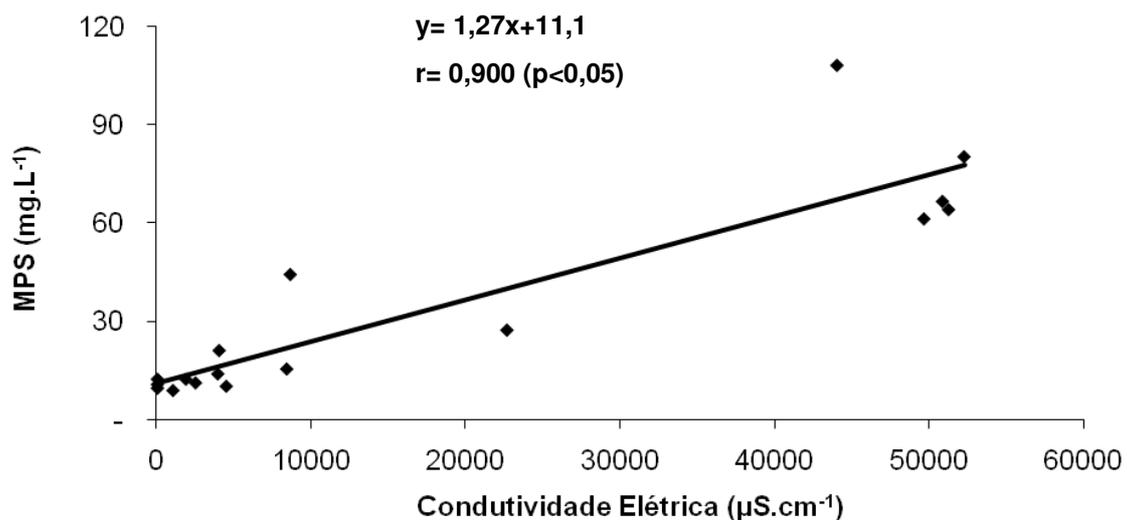


Figura 10: Concentração de MPS e condutividade elétrica no RPS.

7.2 – Distribuição espacial do carbono orgânico dissolvido (COD)

As concentrações de COD na baía de Sepetiba (BS) foram superiores às encontradas no RPS, tanto na área fluvial quanto na marinha (Tabela 3). As maiores concentrações de COD na BS devem-se a circulação interna deste ambiente semi-fechado e a contribuição de matéria orgânica oriunda de manguezais. Estes são mais abundantes nessa região estudada e contribuem para o aporte e a dinâmica do carbono nas áreas costeiras adjacentes (Rezende *et al.*, 2007). A inclinação ($\sim -2,2$) das curvas mostra que o processo durante este período de menor vazão nos dois sistemas, foi controlado pela mistura de massas d'água e a interseção define os níveis de base do COD no sistema fluvial durante o período estudado (BS=3,2mg.L⁻¹ e RPS=2,5mg.L⁻¹) (Figuras 11 e 12).

Recentes trabalhos têm revelado uma relação não linear entre a distribuição de COD e condutividade elétrica, isto é, comportamento não conservativo. Isso deve-se ao fato dos processos relacionados à dinâmica do COD envolverem um equilíbrio entre entradas (escoamento superficial, esgoto e manguezal) e sumidouro (consumo, diluição e floculação) (Raymond & Bauer, 2000; Abril *et al.*, 2002). De fato foi observado na BS e no RPS um comportamento não conservativo do COD, que confirma a presença de fontes e sumidouros de COD nessas regiões estuarinas (Figuras 11 e 12).

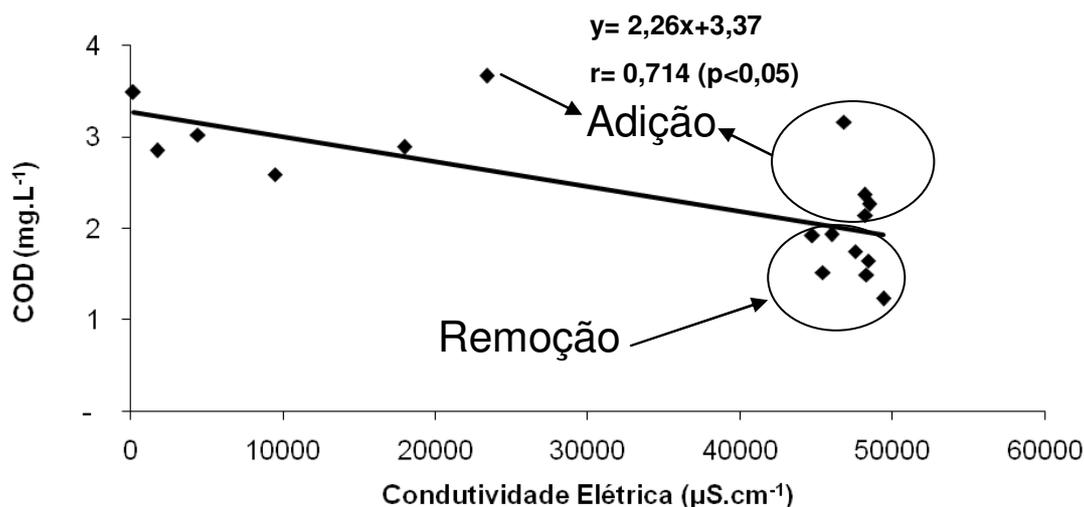


Figura 11: Concentrações de COD e condutividade elétrica na BS.

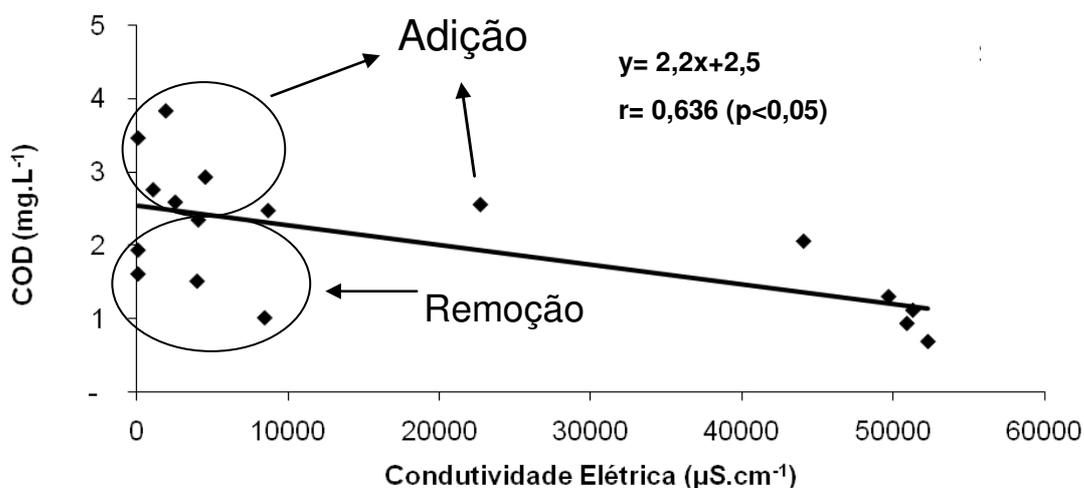


Figura 12: Concentrações de COD e condutividade elétrica no RPS.

Na BS, a região fluvial apresentou comportamento de adição de COD no ponto de menor condutividade 1 e no ponto próximo ao manguezal da desembocadura do Canal de São Francisco (6). No entanto, foi observado uma adição de COD na coluna d'água em alguns pontos localizados na região marinha (Figura 11). Outras fontes podem contribuir com entrada de COD para a coluna d'água, como a ressuspensão de sedimentos que podem atuar como fonte de COD para o ambiente estuarino. Processos de desorção podem liberar COD para a coluna d'água (Abril *et al.*, 2002; Middelburg & Herman, 2007) ou a própria produção autóctone liberando exudatos orgânicos. Em contrapartida, no RPS foi observado um comportamento de adição de COD na coluna d'água nos pontos com baixos valores de condutividade elétrica, principalmente nos pontos localizados próximos ao manguezal (3), Atafona (7, 8 e 9), São João da Barra (6) e canal secundário (5). Isso caracteriza as inúmeras fontes difusas do sistema. A adição de COD nos pontos localizados próximo ao mangue e no canal secundário pode ser atribuída à morfologia deste canal, margeado pela floresta de manguezal e recebendo da mesma aportes de COD durante e após a elevação da maré. Os manguezais são considerados ecossistemas altamente produtivos e durante e após eventos de elevação da maré eles atuam como exportadores de MO para os ambientes adjacentes (Rezende *et al.*, 2007; Kristensen *et al.*, 2008). Isso explica também a adição de COD no ponto próximo ao manguezal na desembocadura do Canal de São Francisco na BS. A adição de COD nos pontos localizados próximos as localidades de São João da

Barra e Atafona são atribuídas ao lançamento de efluentes domésticos e industriais sem tratamento prévio, que estaria contribuindo com o incremento nas concentrações de COD nessas regiões. Middelburg & Herman (2007) observaram maior adição de COD nos pontos de baixa salinidade do estuário de Scheldt (Bélgica), sendo isso atribuído a uma alta carga de efluentes despejados no ambiente estuarino e um intenso consumo nas estações de alta salinidade. Segundo aos autores, o intenso consumo é resultado de um alto potencial de degradabilidade dos compostos derivados de efluentes. O comportamento não conservativo do COD no ambiente estuarino com adições e remoções em diferentes valores de condutividade elétrica reflete a ocorrência de processos característicos de estuários como floculação da matéria orgânica fluvial, produção autóctone fitoplanctônica dentro do ambiente estuarino, contribuição de MO originada da vegetação e fontes antropogênicas como o lançamento de esgoto in natura na região em questão (Goñi *et al.*, 2003).

7.3 – Fracionamento do material particulado em suspensão e do carbono orgânico dissolvido

De acordo com Degens *et al.* (1990), o tamanho das partículas em suspensão depende das condições hidroquímicas e hidrodinâmicas do sistema. Walling & Moorehead (1989) mostraram que geralmente essas partículas são menores que 60 μm , ou seja, constituídas principalmente de silte e argila. Tuner & Millward (2002), sugerem que a fração particulada em suspensão tende a variar entre 0,1 e 63 μm . Partículas maiores que estes tamanhos somente podem ser ressuspensas e transportadas durante eventos de elevada vazão, sendo dependentes ainda da sua densidade. Segundo os mesmos autores, durante vazões de menor intensidade os rios não teriam energia suficiente para transportar partículas maiores que 63 μm , exceto restos orgânicos. Os resultados observados neste estudo corroboram a afirmação acima, pois como já visto a fração MPS-G não foi encontrada em nenhum ponto de ambas as áreas de estudo. A fração MPS-F mostrou-se majoritária no transporte de material, variando entre 40 e 95% na BS e entre 75 e 97% no RPS (Figuras 13 e 14).

O mesmo padrão foi observado em outros trabalhos. Figueiredo (1999), em um estudo realizado no RPS, observou que o transporte de material na fração

MPS-G ($\varnothing > 63 \mu\text{m}$) variou entre 3 e 50%, enquanto no MPS-F ($63 \mu\text{m} > \varnothing > 0,45 \mu\text{m}$) variou entre 50 e 98%. Maciel (2005), utilizando a ultrafiltração no RPS, observou que a fração MPS-F ($63 \mu\text{m} > \varnothing > 0,1 \mu\text{m}$) foi responsável pelo transporte de 72 a 97% do material, enquanto o MPS-G ($\varnothing > 63 \mu\text{m}$) transportou entre 3 e 28%. Almeida (2004), por meio da mesma técnica de fracionamento, encontrou variação na fração MPS-F ($63 \mu\text{m} > \varnothing > 0,1 \mu\text{m}$) entre 78 e 97% e na MPS-G ($\varnothing > 63 \mu\text{m}$) entre 3 e 22%.

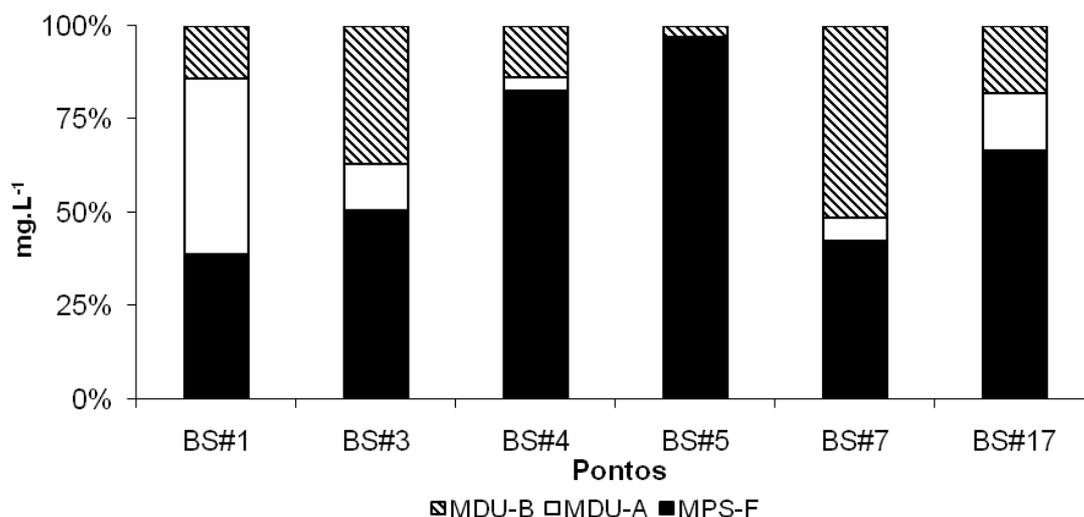


Figura 13: Contribuição em base volumétrica de material nos pontos ultrafiltrados da BS.

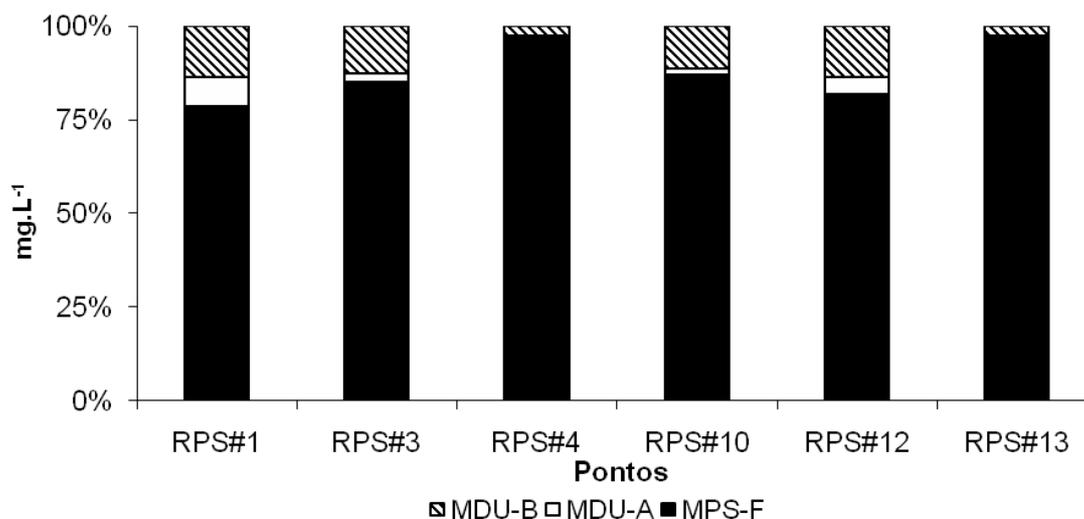


Figura 14: Contribuição em base volumétrica de material nos pontos ultrafiltrados do RPS.

As concentrações de carbono nas frações ultrafiltradas apresentaram um predomínio da fração coloidal (MDU-A + MDU-B) em relação à fração MPS-F

(Figuras 7 e 8). Este padrão foi observado por Salomão (2004) em diversos rios do estado de São Paulo nos períodos de baixa vazão. Este fato é devido a natureza orgânica da fração coloidal, formada principalmente durante a decomposição da MO particulada (Guo *et al.*, 2009).

A ciclagem de nutrientes inorgânicos e da MO em regiões costeiras e suas relações com o processo de ocupação humana das bacias de drenagem (ex. agricultura, indústrias e centro urbanos) tem despertado grande atenção, pois estas atividades promovem intensas alterações nos ciclos biogeoquímicos naturais. Introduzindo componentes que de acordo com suas características e complexidade podem alterar a estrutura e a produtividade dos ecossistemas (Rezende, 1993).

Em relação às frações dissolvidas nota-se que a principal fração no transporte de carbono é a fração MDU-P, contribuindo com 32 a 68% do COD na coluna d'água (Figuras 7 e 8). Resultados similares foram observados por outros autores em estudos de fracionamento do material em suspensão na coluna d'água em regiões tropicais. Hedges *et al.* (1994) encontraram o predomínio da fração $\delta < 1$ kDa em estudo na bacia Amazônica durante período de alta vazão (variação entre 51 e 100%). Guo & Santschi (1997) observaram que de 30 a 50% do COD nas águas estuarinas da baía de Galveston estavam na fração $\delta < 1$ kDa. Patel *et al.* (1999), também na bacia amazônica, observaram que o carbono orgânico dissolvido ($\delta < 5$ kDa) variou entre 21 e 82% do total de carbono transportado pelos rios estudados. Salomão (2004) observou que a contribuição do COD ($\delta < 1$ kDa) nos rios do estado de São Paulo variou entre 34 e 61%. Silva (2005) observou que a fração MDU-P ($\delta < 1$ kDa) variou entre 25 e 95% na contribuição de COD na lagoa de Cima na cidade de Campos dos Goytacazes, estado do Rio de Janeiro.

As concentrações de Corg na fração MPS-F não apresentaram uma tendência de diminuição em relação ao gradiente de condutividade ($p > 0,05$). Esse fato é atribuído a essa fração não sofrer efeito referente à coagulação/floculação (Covelli *et al.*, 2007). A fração MDU-P da BS apresentou um declínio significativo com o aumento dos valores de condutividade ($r_s=0,9367$, $p < 0,05$) esse padrão mostra a diluição do carbono (na fração MDU-P) pela água marinha pobre em COD e a ocorrência de processos de remoção da coluna d'água para o sedimento (Abril *et al.*, 2002). No RPS esse comportamento também foi observado, mas não foi estatisticamente significativo. Isso provavelmente é devido a entrada de MDU-P ocorrida no ponto localizado no mangue (ponto 3, $2,9 \text{ mg.L}^{-1}$). No ponto 3 do RPS foi

observado também um incremento da fração MDU-B. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ (-24,0‰) e da razão (C:N)_a (18,9) indicam que esse material é de origem de plantas terrestres (McCallister *et al.*, 2006), possivelmente do mangue. O ponto 17 da BS apresentou a maior concentração de Corg em base volumétrica (1,0 mg.L⁻¹) na fração MDU-A. Os valores da razão (C:N)_a (8,7) e de $\delta^{13}\text{C}$ (-19,6‰) encontrados nesta fração indicam que esse material é de origem fitoplanctônica (Countway *et al.*, 2007).

7.4 – Composição elementar e isotópica nas frações ultrafiltradas

As maiores concentrações de Corg na fração MDU-B são atribuídas a sua maior área superficial e composição geoquímica heterogênea, na qual possui uma ampla variedade de moléculas orgânicas com diferentes pesos moleculares (Guo & Ming-Yi, 2009). Por outro lado, seu maior estágio de degradação é causado por processos físicos (transporte), químicos e biológicos, resultando na elevada razão (C/N)_a encontrada nessa fração. Isso foi também observado por Hedges *et al.* (1994), Salomão (2004) e Almeida (2007). No entanto, Salomão (2004), utilizando $\Delta^{14}\text{C}$ no material em suspensão de alguns rios do estado de São Paulo, observou que a matéria orgânica associada à fração MDU (0,1 μm > ϕ > 1 kDa) foi formada mais recentemente do que a matéria orgânica associada ao MPS-F. Segundo o autor, o fato da MO associada à fração MDU ser mais recente não elimina a possibilidade desta matéria orgânica ser mais degradada, já que a composição bioquímica é o principal fator sua reatividade (ex.: proteína versus lignina).

Hedges *et al.* (1986) formularam um modelo para explicar as diferenças nas concentrações de carbono nas frações ultrafiltradas na bacia Amazônica. Segundo estes autores, apesar da fonte da MO das frações ultrafiltradas ser a mesma, elas sofrem processos diferentes ao longo do transporte dos solos para os rios. Existiria uma partição da MO nos solos, onde o material enriquecido em nitrogênio estaria preferencialmente adsorvido aos minerais do solo, originando um material orgânico dissolvido empobrecido em nitrogênio e uma MO particulada enriquecida em nitrogênio. Entretanto, as menores concentrações de Corg na fração MPS-F pode estar relacionada à maior contribuição de aporte terrígeno originado nos solos, com altos teores de material mineral (Almeida *et al.*, 2007).

As concentrações do Corg e Ntotal nas frações MPS-F e MDU-A da BS não apresentaram declínio significativo com o aumento da condutividade. Já no RPS as concentrações de Corg e Ntotal se correlacionaram inversamente com a condutividade elétrica. Isso se deve aos processos que são influenciados pela geomorfologia das regiões em questão, a BS é classificada como um sistema semi-fechado dominado pela maré e com um tempo de residência de suas águas de aproximadamente 6 dias. Entretanto, o estuário do RPS é dominado pela descarga fluvial em um sistema aberto. Abril *et al.* (2002) e Middelburg & Herman (2007), estudando nove estuários europeus, observaram que em estuários dominados pela maré as concentrações de Corg e Ntotal particulado ($> 0,7 \mu\text{m}$) apresentaram-se não variaram com a salinidade. Em contrapartida, nos estuários dominados pela descarga fluvial, essas concentrações apresentaram maior variabilidade e declínio de suas concentrações com o aumento da salinidade. As concentrações constantes de Corg e Ntotal particulado nos estuários dominados pela maré foram atribuídas há existência de processos como produção autóctone e pelo grande estoque de partículas e nutrientes presentes nesses sistemas.

Por outro lado, as concentrações de Corg e Ntotal na fração MDU-B da BS apresentaram declínio significativo com o aumento da condutividade elétrica ($r_s = 0,986$ e $0,992$, respectivamente) ($p < 0,01$). O mesmo ocorreu com as concentrações de Corg e Ntotal do MDU-B do RPS ($r_s = 0,450$ e $0,556$, respectivamente) ($p < 0,05$). Isso indica a dominância de MO de origem terrestre nos pontos com menores valores de condutividade. À medida em que os valores de condutividade aumentam ocorre uma diluição desta MO terrestre e um incremento de MO marinha de baixo peso molecular (Guo & Santschi, 1997; Guo *et al.*, 2009). As frações MPS-F e MDU-A no RPS apresentaram também declínio significativo das concentrações de Corg e Ntotal com o aumento de condutividade. Os coeficientes da correlação de Spearman entre Corg e CE foram os seguintes: MPS-F ($r_s = 0,847$) e MDU-A ($r_s = 0,967$) ($p < 0,05$). Os coeficientes entre Ntotal e CE foram: MPS-F ($r_s = 0,731$) e MDU-A ($r_s = 0,901$) ($p < 0,05$). Diferentemente da BS, no RPS isso é atribuído à floculação/sedimentação das partículas devido a sua maior densidade. Esse processo favorece a remoção da MO particulada da coluna d'água durante a mistura dos sinais fluvial e marinho bem como o consumo da MO terrestre no ambiente estuarino (McCallister *et al.*, 2006).

De modo geral, os valores da razão (C/N)_a encontrados nas frações MPS-F e MDU-A foram menores que os encontrados na fração MDU-B. Os valores médios observados nas frações MPS-F e MDU-A foram 8,6 na BS. Já no RPS, as médias foram 7,8 e 6,3 nas frações MPS-F e MDU-A, respectivamente. Na fração MDU-B os valores médios foram 13,6 e 12,7, respectivamente, na BS e no RPS (Figura 15). Esses resultados indicam que a MO que compõe as frações MPS-F e MDU-A são mais lábeis do que a MO da fração MDU-B e indicam também um aumento dos valores da razão (C/N)_a com o declínio do tamanho das partículas em suspensão. Isso é atribuído ao processo de degradação da MO, onde os compostos mais lábeis, tais como aminoácidos e proteínas, são os primeiros a serem degradados. Os compostos refratários (pobres em nitrogênio) são mais resistentes à degradação, tais como lignina, celulose e substâncias húmicas do solo, resultando em uma elevada razão (C/N)_a (Hedges *et al.*, 1994).

A complexidade molecular diminui durante a degradação devido a diminuição do tamanho da molécula. Guo & Santschi (1997), estudando as frações particuladas (> 0,45 µm) e coloidais (MDU-A: 10 kDa-0,2 µm e MDU-B: 1 kDa-10 kDa) nas baías de Galveston e Chesapeake (USA), observaram o mesmo aumento nos valores da razão (C/N)_a com a diminuição do tamanho da fração coloidal. De acordo com os mesmos autores, a fração MDU-A é formada durante a degradação da fração MPS-F e representa a menor fração do COD (<0,2 µm) devido a sua alta reatividade. Consequentemente é consumida rapidamente no ambiente estuarino e, após sua degradação, irá compor a fração MDU-B com valores mais elevados da razão (C/N)_a.

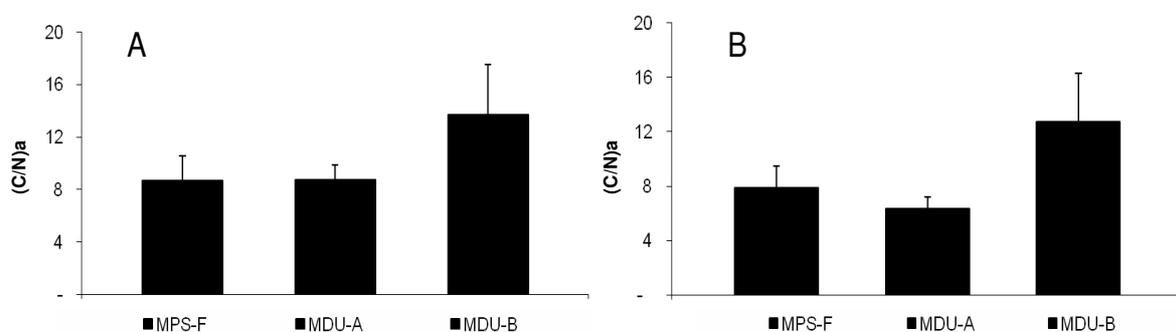


Figura 15: Distribuição dos valores médios da razão (C/N)_a nas frações ultrafiltradas da BS (gráfico A) e do RPS (gráfico B).

Na BS os valores da razão (C/N)_a na fração MPS-F apresentaram um leve declínio a partir do ponto 3 (condutividade: 4.404 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) onde a razão foi 11,5, um valor típico de solos. No ponto 17 esse valor diminuiu para 7,5, podendo ser atribuído ao fitoplâncton. Já o ponto 1 apresentou valor da razão (C/N)_a típico de bactéria (5,9) (Countway *et al.*, 2007). A fração MDU-A apresentou pouca variabilidade nos valores da razão (C/N)_a, não sendo observado declínio significativo com o aumento da condutividade elétrica. Os valores encontrados nesta fração indicam predominância da MO de origem fitoplanctônica (McCallister *et al.*, 2006). Por outro lado, a fração MDU-B na BS apresentou um significativo declínio com o aumento da condutividade elétrica ($r_s = 0,901$) ($p < 0,05$). Esse valor mudou de 17,5 no ponto 1 para 7,3 no ponto 7. Entretanto, no ponto 17 o valor da razão voltou a subir para 11,7. O declínio observado nessa fração indica a transformação da MO alóctone em MO autóctone pelos microorganismos na BS, sendo isso favorecido pelo tempo de residência das águas na BS. Resultados similares foram encontrados por Rezende *et al.* (2010). Abril *et al.* (2002) observou que em estuários dominados pela maré e apresentando um tempo de residência superior a uma semana, as mudanças ocorridas na MO destes ambientes são mais intensas devido ao tempo em que a MO fica exposta aos processos de degradação/transformação no ambiente estuarino.

Os valores da razão (C/N)_a nas frações MPS-F e MDU-A do RPS situaram-se na faixa atribuída ao fitoplâncton (7 a 9). No entanto, na fração MPS-F (ponto 13) o valor da razão (C/N)_a situou-se na faixa atribuída a bactérias aquáticas (6,2) (Lee & Fuhrman, 1987). Esse valor indica a ocorrência do consumo da MO lábil nessa região. Esses resultados sustentam que a MO ao entrar no ambiente estuarino é retrabalhada pelos microorganismos, resultando em declínio nos valores da razão (C/N)_a à medida em que os valores de condutividade aumentam (Goñi *et al.*, 2003; McCallister *et al.*, 2006). Em contrapartida, os valores da razão (C/N)_a na fração MDU-B do RPS não apresentaram declínio de seus valores com o aumento da condutividade elétrica. Este fato indica a predominância da MO terrestre refratária no ambiente estuarino, mesmo em regiões com elevados valores de condutividade elétrica. Este padrão é atribuído à descarga fluvial. Em eventos de alta vazão, a mesma descarrega uma elevada carga de MO terrestre no ambiente marinho, conforme observado nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ dessa fração.

Na BS, os valores do $\delta^{13}\text{C}$ se tornaram mais pesados com o aumento da condutividade ($r_s = 0,777$, $p < 0,05$) na fração MPS-F. A variação foi de $-23,6\%$ (fluvial) no ponto localizado no canal de São Francisco para $-20,1\%$ (fitoplâncton) no ponto localizado na saída da BS. Na fração MDU-A a correlação também foi significativa ($r_s = 0,938$, $p < 0,05$), variando de $-23,9\%$ no ponto 1 para $-19,6\%$ no ponto 17 (Figura 16). Essas mudanças na composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) são explicadas pela mistura das fontes de origem fluvial e de origem marinha ocorrendo em conjunto no ambiente estuarino (Countway *et al.*, 2007). Na fração MDU-B a variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do ponto 1 ($-24,2\%$) para o ponto 7 ($-23,4\%$) evidenciaram uma composição isotópica levemente mais pesada. No entanto, o ponto 17 destoou deste padrão, apresentando $\delta^{13}\text{C}$ mais leve ($-26,4\%$). Isso pode ser explicado pela influência de MO terrestre originada na restinga da marambaia.

A composição isotópica de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) não apresentou uma distribuição similar para todas as frações nos dois sistemas. Apenas a MDU-B e MPS-F mostraram uma tendência significativa na BS e RPS, respectivamente (Figura 16). A ausência de um padrão para todas as frações é atribuído a uma recirculação de compostos enriquecidos em $\delta^{15}\text{N}$ no ambiente e a assimilação de nitrogênio derivado da remineralização da MO, conforme observado em outros estuários, como Golfo da Califórnia e baía de Guanabara (Piñón-Gimate *et al.*, 2009; Kalas *et al.*, 2009). Segundo Liu *et al.* (2007), durante alta atividade fitoplanctônica existe uma incorporação de NH_4^+ residual isotopicamente mais pesado. Esse é o mecanismo dominante para o enriquecimento de $\delta^{15}\text{N}$ na matéria orgânica em estuários que apresentam tempo de residência de suas águas maior que um dia.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ na fração MPS-F do RPS não apresentaram declínio significativo ao longo do gradiente de condutividade elétrica (Figura 16), exibindo uma heterogeneidade em seus valores. Isso pode estar relacionado à influência do manguezal que margeia o canal secundário e atua como uma importante fonte de MO para o ambiente estuarino em questão. Esse padrão é reforçado pelos valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados na fração MPS-F no ponto 3 (-26%) próximo ao mangue e no ponto 4 (-24%) localizado na saída do canal secundário. Tais valores são referentes à MO exportada pelo mangue (Kristensen *et al.*, 2008). Nas frações MDU-A e MDU-B os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ estiveram na faixa de valores referentes à MO fluvial ($-22,7\%$ e $-23,4\%$, respectivamente). Isso indica que a principal fonte de MO para o estuário

do RPS é a MO terrestre trazida pelo rio e a formada na floresta de mangue localizada na região estuarina. O mesmo padrão foi observado por Guo *et al.* (2009) na fração entre 0,2 μm e 1 kDa no estuário do rio Mississippi (USA). Nesse ambiente, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram de -26,2‰ a -23‰ em relação ao gradiente de salinidade, sendo observados valores de MO terrestre em pontos com alta salinidade.

No presente estudo, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados nos pontos com maiores valores de condutividade indicam a existência de MO terrestre depositada no sedimento durante eventos de alta vazão. Esta MO pode retornar a coluna d'água pela ressuspensão dos sedimentos de fundo. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ seguiram a mesma tendência do N_{total} . Na fração MPS-F observou-se significativo declínio com o aumento da condutividade elétrica ($r_s = 0,981$) (Figura 16), variando de 8,4‰ no ponto 3 para 4,3‰ no ponto 13. Isso é atribuído a mistura de duas fontes de MO no ambiente estuarino, uma enriquecida em $\delta^{15}\text{N}$ proveniente da MO fluvial composta por inúmeras fontes, tais como MO mais degradada do solo, produção autóctone fluvial e MO derivada de efluentes domésticos e industriais (Marín-Guirao *et al.*, 2008). Por outro lado a fonte empobrecida em $\delta^{15}\text{N}$ seria a marinha, composta principalmente de MO autóctone lábil de origem fitoplanctônica (Sigleo & Macko, 2002). Em contrapartida, nas frações MDU-A e MDU-B os valores de $\delta^{15}\text{N}$ não se correlacionaram com a condutividade elétrica (Figura 16), sendo isso atribuído a influência da MO terrestre nos pontos de elevados valores de condutividade elétrica (Guo *et al.*, 2009).

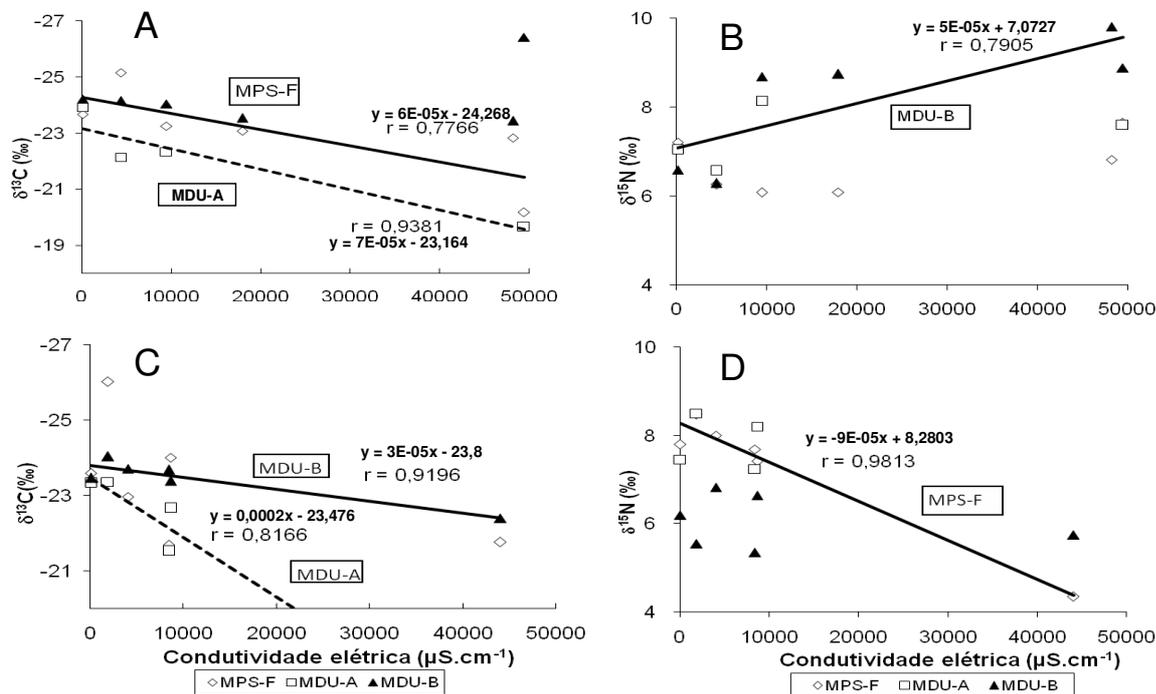


Figura 16: Variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nas frações ultrafiltradas em relação ao gradiente de condutividade elétrica: A ($\delta^{13}\text{C}$ na BS), B ($\delta^{15}\text{N}$ na BS), C ($\delta^{13}\text{C}$ no RPS) e D ($\delta^{15}\text{N}$ no RPS).

7.5 – Origem da matéria orgânica para as áreas de estudo

Os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e da razão (C/N) encontrados nas frações ultrafiltradas da BS e do RPS foram comparados com as possíveis fontes de MO em suas bacias de drenagem (Figura 17). O valor de esgoto foi obtido por um dado não publicado gerado em projetos de pesquisa de pós-graduação do Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA². Os valores de macrófita, solo de áreas marginais (SoloMarginais) e sedimento de mangue (SediMangue) são de um estudo realizado por Figueiredo (1999). Os valores de plantas do tipo C4 e C3 foram obtidos de estudos realizados por Calasans (1998) e Mazurec (2003). Os valores de fitoplâncton estuarino (Fitoplâncton) foram obtidos de Countway *et al.* (2007).

² Comunicação pessoal: Sandra Furlan – dados de esgoto

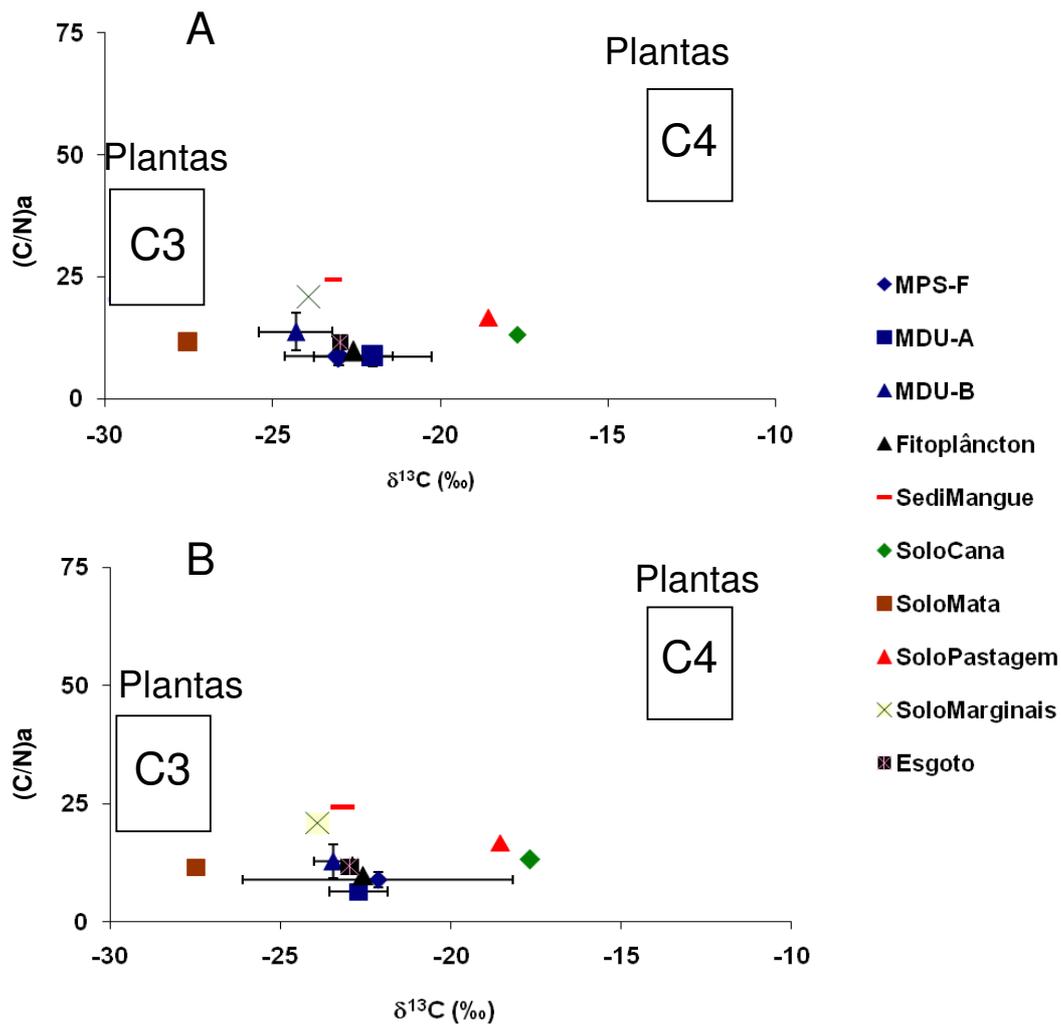


Figura 17: Valores médios da razão (C/N)_a e do $\delta^{13}\text{C}$ das possíveis fontes de MO e das frações ultrafiltradas na BS (A) e no RPS (B).

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e da razão (C/N)_a nas possíveis fontes e nas frações ultrafiltradas sugerem que a composição da MO nas áreas de estudo seja formada por uma mistura de distintas fontes. Os valores observados nas áreas de estudo foram semelhantes a fontes de MO autóctone (fitoplâncton) e alóctone (esgoto doméstico, sedimento de mangue e solo de áreas marginais). Nota-se que a cobertura vegetal existente na bacia de drenagem exerce uma forte influência na composição da MO presente nos ambientes estudados. Observa-se nas amostras valores de $\delta^{13}\text{C}$ e da razão (C/N)_a próximos daqueles encontrados em solo de mata, solo de pastagem e solo de cana. Com isso fica evidente a influência da MO

decomposta nos solos provenientes de plantas C_4 na composição isotópica e elementar do MPS causado pelos diferentes usos da terra.

A BS recebe uma grande carga de efluentes domésticos por meio dos rios que nela deságuam, principalmente do canal de São Francisco que cruza o distrito industrial de Santa Cruz. Além das indústrias, há nessa área uma alta densidade populacional e não existe uma rede de tratamento de esgoto, sendo este despejado nos corpos d'água da região (Ribeiro, 2006). O RPS é um rio interestadual, cruzando em seu percurso regiões urbanas e industriais e recebendo das mesmas altas cargas de esgoto doméstico e industrial sem tratamento prévio. Isso se reflete nos valores próximos da razão (C/N)_a e $\delta^{13}C$ do esgoto doméstico (11,6 e -23‰, respectivamente) nas duas áreas estudadas. Esgoto pode ser considerado uma potencial fonte de MO alóctone para a BS e o RPS. Esse mesmo padrão foi observado por Salomão (2004) nos rios Piracicaba e Mogi-Guaçu.

Segundo Onstad *et al.* (2000), diversos rios no mundo apresentam a razão (C/N)_a de sua fração particulada próxima de 11. Os valores das razões (C/N)_a encontrados nas frações MPS-F e MDU-A no presente estudo apontam como principais fontes de MO destas frações o fitoplâncton e o esgoto doméstico. Salomão (2004) observou que durante os períodos de maiores vazões, a fração MPS-F dos rios por ele estudados apresentaram valores da razão (C/N)_a acima de 11, sugerindo a maior influência dos solos como fontes de MO. Por outro lado, durante os períodos de menor vazão os valores de (C/N)_a estiveram abaixo de 10, indicando maior influência do fitoplâncton e do esgoto doméstico. Este resultado é atribuído a maior penetração da luz solar na coluna d'água devido a menor carga de MPS transportada durante o período de baixa vazão e menor diluição da carga de esgoto despejada nos corpos d'água. Esta carga aumentaria as concentrações de nutrientes, favorecendo com isso a maior produtividade primária. As razões (C/N)_a da fração MPS-F e da MDU-A foram em sua maioria menores que 10, exceto o ponto 3 da fração MPS-F da BS que apresentou valor de 11,5, que pode ser atribuído à MO originada no solo.

Os valores do $\delta^{13}C$ e da (C/N)_a da fração MDU-B apresentaram-se superiores as demais frações, indicando que esta fração é composta de MO dissolvida terrestre refratária. Os valores observados estão próximos aos valores de sedimento de mangue e de solo das áreas marginais. Rezende (1993), estudando alguns rios que deságuam na BS, observou razões (C/N)_a médias de 13,9 e 10,3 para o MPS do

canal de São Francisco e do rio Cação, respectivamente. Estes valores foram associados à fontes altamente mineralizadas com origem nos solos da região e ou nos detritos vasculares frescos provenientes das margens e dos bancos de macrófitas existentes na região. Os valores da (C/N)_a observados na fração MDU-B foram em geral superiores aos valores supracitados, indicando que a MO encontrada nesta fração é ainda mais mineralizada (Kaiser *et al.*, 2004) e possui contribuição de MO humificada no solo (Hedges *et al.*, 1994).

7.6 – Mercúrio nas frações ultrafiltradas

Entre as frações ultrafiltradas as maiores concentrações de Hg em base de massa (ng.g^{-1}) foram observadas na fração MPS-F de ambas as áreas de estudo. Isso é devido a essa fração ser composta de partículas finas (silte e argila) e possuir em sua superfície uma camada orgânica e oxi-hidróxidos de ferro e manganês adsorvidos. Estes, por sua vez, tendem a reagir com íons inorgânicos por causa da sua elevada área superficial e também devido à existência de grupos funcionais hidroxila e carboxila em sua superfície. Desta forma, atuam como importantes carreadores de metais (Warren & Zimmerman, 1994; Dong *et al.*, 2000; Trivedi & Axe, 2000; Tuner & Millward, (2002). Almeida (2004), por meio de uma extração seletiva, observou que 43% do Fe e 55% do Mn no MPS do RPS estava na forma de oxi-hidróxidos. Isso ressalta o potencial da fração particulada como substrato geoquímico para o mercúrio e outros metais na coluna d'água.

As maiores concentrações de Hg em base de massa (ng.g^{-1}) foram observadas na fração MPS-F da BS ($p < 0,05$). Isso é atribuído à existência de um pólo industrial com mais de 400 indústrias localizadas na Zona Industrial de Santa Cruz e no Município de Itaguaí. Segundo Molisani *et al.* (2007), o destino do Hg emitido pela queima de combustíveis fósseis e as atividades industriais na região é principalmente o solo, onde o tempo de residência do Hg pode variar entre 10 a 100 anos (Lacerda *et al.*, 1990). Assim, o solo funcionaria como um reservatório do contaminante, sendo a erosão um componente importante para a entrada do Hg nas águas da BS.

No presente estudo, as concentrações de Hg em base de massa na fração MPS-F da BS variaram entre 273 a 1.449 ng.g^{-1} e no RPS entre 130 a 458 ng.g^{-1} .

Essas concentrações são consistentes com aquelas observadas na mesma fração em outras regiões costeiras, como no estuário de Loire e Senie (França, 100 a 1.000 ng.g⁻¹), na baía de São Francisco (Estados Unidos, 20 a 2.000 ng.g⁻¹) e no estuário de Elbe (Alemanha, 300 a 1.400 ng.g⁻¹) (Coquery et al., 1997; Conaway *et al.*, 2003).

As concentrações da fração coloidal apresentaram uma menor faixa de variação (RPS: 49 a 417 ng.g⁻¹; BS: 56 a 536 ng.g⁻¹) em relação ao trabalho realizado por Almeida *et al.* (2007). Este autor, utilizando a mesma ferramenta no fracionamento do material em suspensão no RPS, observou as maiores concentrações de Hg em base de massa na fração coloidal (0,1 µm > ø > 1 kDa) variando entre 470 a 740 ng.g⁻¹. No entanto, as concentrações de Hg observadas no presente estudo são da mesma ordem de grandeza que as encontradas por Babiarez *et al.* (2001) em rios do meio-oeste e sudeste dos Estados Unidos, onde as concentrações de Hg na fração coloidal (0,4 µm > ø > 1 kDa) variaram entre 28 a 338 ng.g⁻¹. Segundo os mesmo autores essas concentrações são correspondentes as de sedimentos não contaminados de suas respectivas bacias de drenagem. Segundo Hintelmann *et al.* (1997) e Cai *et al.* (1999) diferentes metodologias de fracionamento e de determinação do Hg podem influenciar em suas concentrações nas diferentes frações ultrafiltradas.

Uma hipótese a ser levantada sobre as diferenças nas concentrações de Hg nas frações coloidais do presente estudo seria a perda de parte do Hg associado à fração coloidal durante o processo de dessalinização das amostras, conforme a metodologia descrita. Durante esse processo ocorre uma pequena perda de Corg e isso pode ter influenciado a inexistência de correlação entre o Hg e o Corg nas frações ultrafiltradas. Alternativamente, a falta de correlação pode estar associada a processos inerentes ao canal fluvial, que possui aproximadamente 40 km de distância entre a cidade de Campos dos Goytacazes e o estuário do RPS. Este trecho possui baixa declividade, podendo proporcionar a sedimentação de parte da fração particulada. Também deve-se considerar a possibilidade do aporte de solos das áreas marginais e alagáveis com menores concentrações de mercúrio ao longo do percurso. Todos esses fatores causariam mudanças nas concentrações de mercúrio das frações ultrafiltradas.

Não foram observadas correlações entre as concentrações de mercúrio e Corg, N_{total}, δ¹³C, δ¹⁵N e (C/N)_a nas frações ultrafiltradas. Isso pode ser atribuído ao fato das concentrações de Hg encontradas na coluna d'água nas áreas de estudo

serem resultantes do somatório de contribuições de múltiplas fontes. Como exemplo dessas fontes, pode-se citar: Hg carregado pelo rio (originário da sua bacia de drenagem), remobilização do Hg do sedimento de fundo (principalmente advindo da atividade de garimpo), aporte de material dissolvido e particulado (através do escoamento superficial que integra Hg com origem na deposição atmosférica), fungicidas organo-mercuriais (utilizados nas lavouras de cana de açúcar) e origem natural relativo ao nível de base da região (Roulet *et al.*, 2001; Almeida, 2004).

Isso é reforçado ao observar a variação das concentrações de mercúrio (ng.g^{-1}) em relação ao gradiente de condutividade elétrica (Figuras 18 e 19). As maiores concentrações de mercúrio nas frações ultrafiltradas foram observadas nos pontos com maior influência fluvial. Esse padrão nos permite afirmar que os rios (canal de São Francisco e Paraíba do Sul) são as principais fontes de Hg para o ambiente estuarino. As variações das concentrações de Hg em relação ao gradiente de condutividade mostram também mudanças na composição do material em suspensão como mostrado anteriormente, reforçando a existência de múltiplas fontes de Hg no ambiente estuarino.

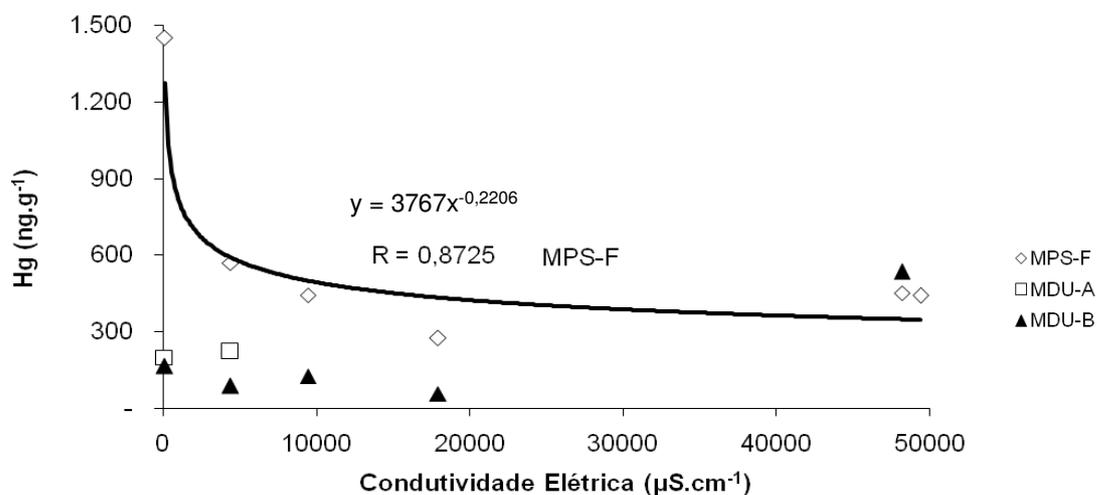


Figura 18: Distribuição espacial das concentrações de Hg (ng.g^{-1}) em relação ao gradiente de condutividade elétrica na BS.

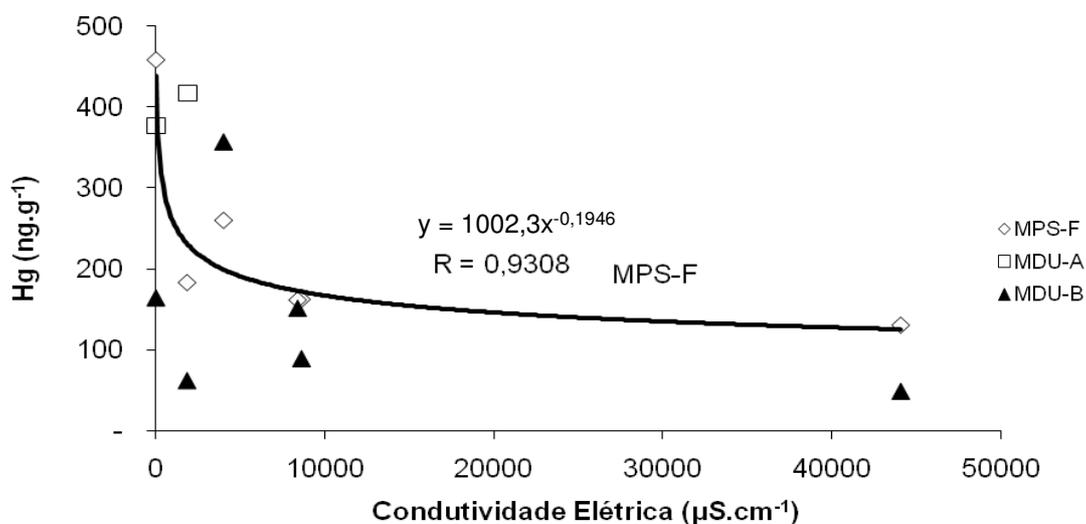


Figura 19: Distribuição espacial das concentrações de Hg (ng.g⁻¹) nas frações ultrafiltradas em relação ao gradiente de condutividade elétrica no RPS.

Os resultados das concentrações em base volumétrica mostram que a fração majoritária no transporte de Hg é o MPS-F em ambas as áreas de estudo (Tabela 9 e Figuras 20 e 21). Na BS a fração MPS-F transportou de 75 a 100% do Hg na coluna d'água, e no RPS a mesma fração transportou de 88 a 100%. Outros trabalhos também observaram o predomínio da fração MPS-F no transporte de Hg. Roulet *et al.* (2001) demonstraram que o MPS-F (representado pela fração entre 63 μm > ø > 0,7 μm) dos rios Amazonas e Tapajós representam de 40 a 90% do total da concentração volumétrica de Hg. Almeida *et al.* (2007) observaram que a fração MPS-F no RPS próximo à cidade de Campos dos Goytacazes contribuiu com 68% do Hg no período seco e 97% no período úmido.

A contribuição da fração MDU-A na BS variou entre 10 e 25% e no RPS entre 5 e 10%. Enquanto na fração MDU-B da BS a contribuição variou entre 5 e 25%, no RPS a contribuição variou entre 3 e 15% (figuras 20 e 21). Apesar das maiores concentrações de Hg em base volumétrica terem sido observadas na fração MPS-F, a fração coloidal tem sido associada a importantes papéis na biogeoquímica do mercúrio. A ligação do metal livre na superfície do colóide reduz sua toxicidade aguda, formando complexos neutros que facilitam o transporte de Hg através das paredes celulares. O transporte de Hg pela parede celular favorece a ação das

bactérias sulfato-redutoras, que possuem a capacidade de converter o Hg inorgânico em sua forma metilada (Barbarez *et al.*, 2001).

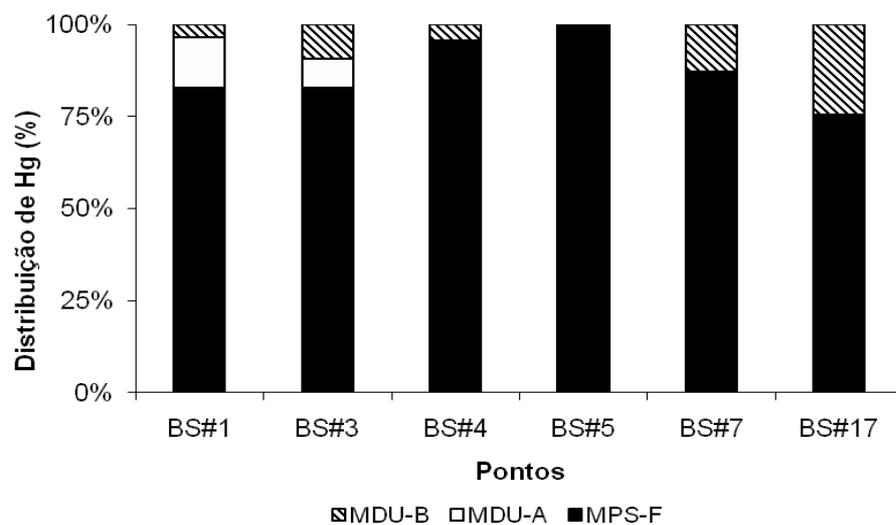


Figura 20: Distribuição do Hg em base volumétrica (pM) nos pontos ultrafiltrados na BS.

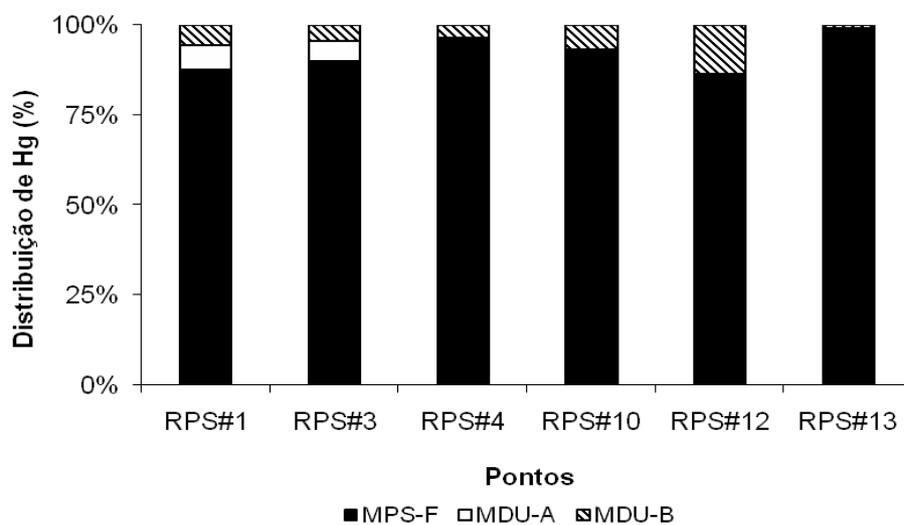


Figura 21: Distribuição de Hg em base volumétrica (pM) nos pontos ultrafiltrados do RPS.

Na literatura, muitos trabalhos destacam a fração coloidal como a principal no transporte de Hg dissolvido. Roth *et al.* (2001) caracterizaram a distribuição de mercúrio nas frações dissolvida ($\varnothing < 5$ kDa) e coloidal ($2 \mu\text{m} > \varnothing > 5$ kDa) da coluna d'água do rio Sacramento (bacia de drenagem localizada na região centro-oeste dos Estados Unidos). Na fração verdadeiramente dissolvida foram observadas

concentrações entre 2 e 12 pM, enquanto na fração coloidal as concentrações variaram entre 2 e 405 pM. Esta última é uma faixa de variação maior do que a observada no presente estudo. Babiarz *et al.* (2001), por meio da técnica de ultrafiltração, isolaram e determinaram as concentrações de Hg nas frações particulada ($\phi > 0,4 \mu\text{m}$), coloidal ($0,4 \mu\text{m} > \phi > 1 \text{kDa}$) e dissolvida ($\phi < 1 \text{kDa}$) de rios do meio-oeste (Minnesota, Michigan e Wisconsin) e sudoeste (Georgia e Florida) dos Estados Unidos. Os resultados em base volumétrica mostraram que a fração coloidal pode chegar a até 70% do Hg dissolvido total ($\phi < 0,4 \mu\text{m}$) na coluna d'água.

Stordal *et al.* (1996), em um estudo realizado em três estuários do Texas, observaram que entre 12 a 93% do Hg dissolvido estava associado à fração coloidal ($0,4 \mu\text{m} > \phi > 1 \text{kDa}$). Guentzel *et al.* (1996) isolaram por meio da ultrafiltração tangencial a fração coloidal do estuário de Ochlockonee (Canadá) e determinaram a importância desta fração no transporte de Hg. Os autores observaram que entre 35 a 87% do Hg total dissolvido ($\phi < 0,4 \mu\text{m}$) era transportado pela fração coloidal ($0,4 \mu\text{m} > \phi > 1 \text{kDa}$). De acordo com este estudo, a modelagem do equilíbrio químico da especiação de Hg indicou que este elemento tende a ser associado aos grupos funcionais tiol do carbono orgânico coloidal. Esses resultados mostram que, além da fração particulada, a fração coloidal desempenha um importante papel no transporte de mercúrio e o uso da ultrafiltração mostra-se como uma ferramenta útil no estudo de Hg particulado e dissolvido em ambientes fluviais e estuarinos.

No presente estudo optou-se em determinar o coeficiente de partição geoquímico (K_d) como mais uma forma de avaliar a associação do Hg à fração particulada segundo a fórmula:

$$K_d (\text{Hg}) (\text{L.g}^{-1}) = \text{Hg}_p (\text{ng.g}^{-1}) / \text{Hg}_d (\text{ng.L}^{-1})$$

Onde Hg_p = Hg associado ao MPS-F e Hg_d = Hg associado às frações MDU-A + MDU-B.

O Log de K_d esteve entre 6,0 a 13,17 L.g^{-1} na BS e entre 1,3 a 7,3 L.g^{-1} no RPS (Tabela 10). Na BS, no ponto 5, não foi possível a determinação do Hg nas frações coloidais devido ao reduzido volume de amostra. Esses valores são da mesma ordem que os reportados por Quémerais *et al.* (1998) para o rio St. Lawrence (Quebec, Canadá) (4,5-6,5 L.g^{-1}) e Choe & Gill (2001) para o rio Trinity e baía de Galveston (4,6-5,2 L.g^{-1}). Isso mostra que na BS e no RPS, assim como nas outras regiões citadas, o Hg tende a ser transportado na coluna d'água

preferencialmente pelo MPS-F. Os valores de Kd apresentaram uma tendência de aumento em relação ao gradiente de condutividade elétrica (Tabela 10). Este fato indica que nas áreas de estudo ocorre uma ressuspensão do sedimento de fundo (Guo *et al.*, 2000). Na BS a ressuspensão pode ocorrer devido a ocorrência de circulação interna promovida pela ação dos ventos, enquanto no RPS pela difusão turbulenta associada às baixas profundidades nos pontos amostrados. Além disso, ao longo do gradiente salino no estuário ocorre uma diminuição das concentrações de Hg nas frações coloidais e um aumento na fração particulada (Figuras 22 e 23), contribuindo para o aumento do Kd. Esse padrão nos permite afirmar que parte da fração coloidal no ambiente fluvial passa para a fração particulada, provavelmente pelos processos de floculação e ou coagulação da fração coloidal.

Embora a fração MPS-F seja majoritária no transporte de Hg na interface continente-oceano em ambas as áreas de estudo, a participação das frações coloidais expõe a possibilidade deste elemento migrar e atingir regiões oceânicas mais profundas. Essa evidência foi confirmada por Souza (2008) no estuário do RPS através de isótopos de rádio que foram transportados a até 32 km da costa.

Tabela 10: Coeficiente de partição (Kd) do mercúrio ao longo do gradiente de condutividade em cada área de estudo.

		Kd(Hg) (L.g⁻¹)					
Pontos	BS#1	BS#3	BS#4	BS#5	BS#7	BS#17	
CE	136	4404	9470	17940	48190	49420	
Kd	6,01	7,04	7,77	n.c.	13,17	6,69	
Pontos	RPS#1	RPS#3	RPS#4	RPS#10	RPS#12	RPS#13	
CE	70	1908	4062	8670	8440	44070	
Kd	1,7	1,3	4,2	3,8	2,1	7,3	

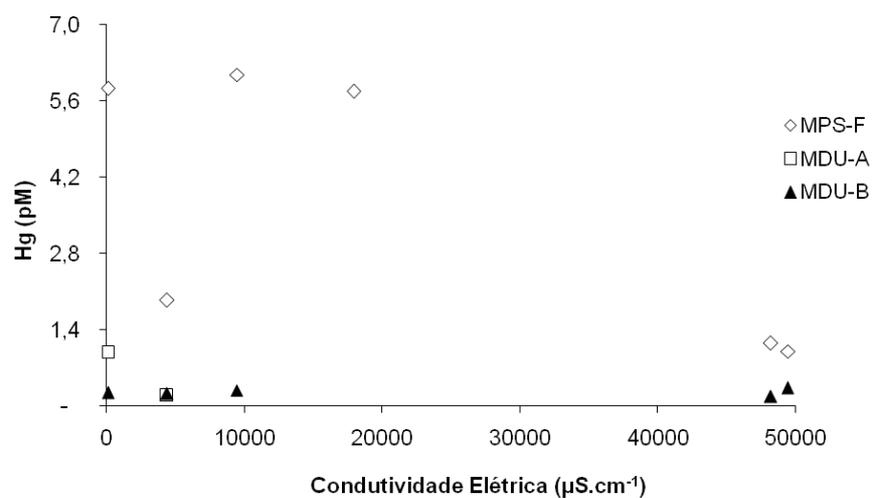


Figura 22: Distribuição das concentrações de Hg em base volumétrica nos pontos ultrafiltrados da BS.

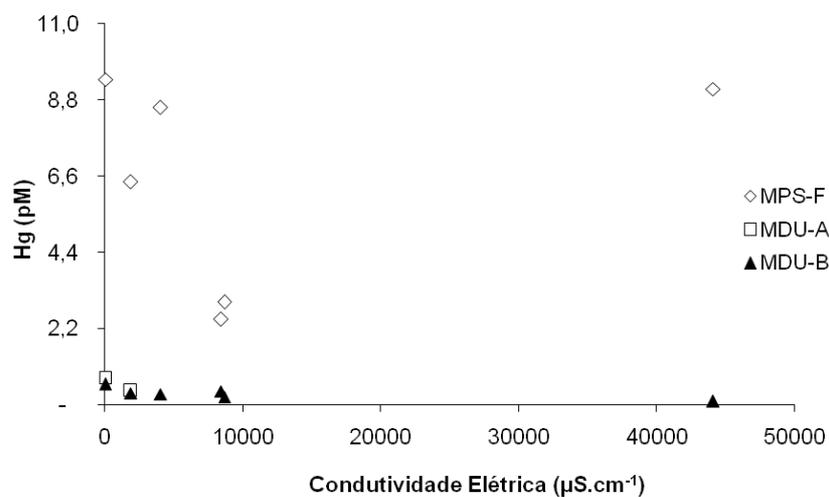


Figura 23: Distribuição das concentrações de Hg em base volumétrica nos pontos ultrafiltrados do RPS.

Na tabela 11 estão os resultados das concentrações de Hg em base volumétrica nas frações ultrafiltradas observadas no presente estudo e em outras regiões do mundo. As concentrações de Hg encontradas no presente estudo se mostraram inferiores às encontradas em outras regiões do mundo (Tabela 10). As altas concentrações de Hg observadas nas frações particulada e coloidal por Ren *et al.* (2010) são atribuídas a uma intensa atividade industrial na bacia de drenagem do

rio Yongdinxin, onde as principais indústrias existentes são dos setores de metalurgia e produtos químicos, sendo seus efluentes são lançados diretamente no rio Yongdinxin.

Tabela 11: Concentração de Hg em base volumétrica em frações isoladas por tamanho de partícula na coluna d'água em estuários e rios do mundo. A primeira linha refere-se a uma região altamente poluída.

Área de estudo	MPS-F (63 μm > ϕ > 0,1 μm) (pM)	MDU-A (0,1 μm > ϕ > 10 kDa) (pM)	MDU-B (10 kDa > ϕ > 1 kDa) (pM)	Fonte
Rio Yongdinxin ¹	250 - 1000	250 - 6500	250 - 1100	Ren <i>et al.</i> (2010)
baía de Tagus	5,3 - 699,6 ^a	-	-	Canário <i>et al.</i> (2008)
estuário.Ochoclonee	-	0,2 - 17,4	0,7 - 4,2	Guentzel <i>et al.</i> (1996)
baía de Galveston	3,5 - 120 ^a	-	0,9 - 6,8 ^b	Stordal <i>et al.</i> (1996)
Rio Trinity	3,2 ^a		1,2 ^b	Stordal <i>et al.</i> (1996)
baía de Corpus Christi	-		1,2 - 8,2 ^b	Stordal <i>et al.</i> (1996)
baía de Sabine			2,4 - 4,3 ^b	Stordal <i>et al.</i> (1996)
Rio Baptim	0,5 - 4 ^c		22 - 42 ^d	Babiaz <i>et al.</i> (2001)
Hendrie Creek	12 ^c		2 ^d	Babiaz <i>et al.</i> (2001)
Rio Sacramento		2- 450 ^e		Roth <i>et al.</i> (2001)
Rio Tapajós	3 - 148 ^f			Roulet <i>et al.</i> (2001)
RPS	6,3 - 100,5		1,68 - 2,12 ^b	Almeida <i>et al.</i> (2007)
estuário do.RPS	2,4 - 9,3	0,4 - 0,7	0,1 - 0,5	Este estudo
BS	1,0 - 6,0	0,1 - 0,9	0,1 - 0,3	

^aMPS-F > 0,45 μm ; ^bcoloidal 0,45 μm > ϕ > 1 kDa; ^cMPS-F > 0,4 μm ; ^dcoloidal 0,4 μm > ϕ > 10 kDa; ^ecoloidal 2 μm > ϕ > 5 kDa; ^fMPS-F 63 μm > ϕ > 0,7 μm

As concentrações de Hg (pM) nas frações particulada e coloidal deste estudo se mostraram inferiores às observada por Almeida *et al.* (2007). Isso é atribuído a coleta do presente estudo ter sido realizada no período seco. O reduzido volume de chuva observado neste período resulta em um menor aporte de material oriundo do escoamento superficial. Além disso, a coleta do presente estudo foi realizada no estuário do RPS, enquanto a coleta realizada no trabalho supracitado foi realizada em um ponto próximo a cidade de Campos dos Goytacazes. No ambiente estuarino, processos como adsorção, desorção, floculação e sedimentação podem ter influenciado essa diferença nas concentrações de Hg. Paraquetti *et al.* (2004), estudando as concentrações de Hg particulado e dissolvido nos principais tributários da BS, observaram que as concentrações encontradas na BS estavam na mesma faixa observada em outras regiões consideradas não poluídas. Esses resultados mostram que apesar dos impactos sofridos pelas áreas de estudo, quando as

concentrações de Hg são comparadas com regiões consideradas impactadas, as concentrações se encontram na faixa atribuída a estuários não poluídos.

8 - Conclusões

As maiores concentrações de carbono em base de massa foram observadas nas frações coloidais, ressaltando o importante papel dos colóides como carreadores de materiais para o ambiente marinho. Já em base volumétrica a fração mais importante no transporte de carbono foi a fração MDU-P.

As diferentes frações ultrafiltradas variaram na sua distribuição e nas suas composições elementar e isotópica. Foi observado comportamento distinto da composição elementar e isotópica em relação ao gradiente de condutividade elétrica em cada área de estudo, sugerindo que a MO terrestre é modificada no ambiente estuarino antes de atingir o ambiente marinho. Os resultados mostraram também influência da geomorfologia nas transformações da MO no ambiente estuarino. Em relação às fontes de MO, nota-se que as frações ultrafiltradas são compostas por uma mistura heterogênea de distintas fontes autóctone (fitoplâncton) e alóctone (efluentes domésticos e solo).

As maiores concentrações de Hg em base de massa foram observadas na fração MPS-F. Esta fração é composta por partículas finas (silte e argilas) que possuem em sua superfície uma camada orgânica além de oxi-hidróxidos de ferro e manganês (altamente reativos com íons inorgânicos).

A fração MPS-F é a principal fração no transporte do Hg na interface continente-oceano em ambas as áreas de estudo, contribuindo com 75 a 100% do Hg na coluna d'água na baía de Sepetiba e 88 a 100% no estuário do rio Paraíba do Sul. As mudanças nos coeficientes de partição durante a mistura das águas fluviais e marinhas estão relacionadas ao processo de ressuspensão de sedimento e à mudança de fase da fração coloidal para a fração particulada por processos de coagulação e floculação dos colóides. Isso contribui para o aumento da concentração de Hg na fração particulada. Os resultados das concentrações de Hg ao longo do gradiente de condutividade sugeriram a possibilidade deste elemento migrar e atingir regiões oceânicas mais profundas.

A fração MPS-F do RPS apresentou uma faixa de variação dos seus valores da composição isotópica do carbono próxima a de solos cobertos por plantas do tipo

C₄ (cana-de-açúcar e pastagens), evidenciando a influência da mudança da cobertura vegetal das bacias de drenagens na composição da matéria orgânica aquática presente neste ambiente.

9 – Referências

- Abril, G.; Nogueira, M.; Cabeçadas, G.; Lemaire, E.; Brogueira, M.J. 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.54, p.241-262.
- Agência Nacional de Águas (ANA) 2006. Disponível em: HYPERLINK <http://www.ana.gov.br>. Acesso em 20 de maio de 2008
- Almeida, M. G. 2004. Conteúdo, mobilidade e migração de Hg no canal fluvial do Rio Paraíba do Sul (Bacia Inferior). Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, 128 p.
- Almeida, M.G; Rezende, C.E; Souza, C.M.M. 2007. Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferiro do rio Paraíba, RJ, Brasil. *Geoquímica Brasiliensis*, vol. 21, p.111-129.
- Azevedo F.A. 2003. Toxicologia do mercúrio. São Carlos Rima, p.292.
- Babiarz, C. L.; Hoffman, S. R.; Shafer, M. M.; Hurley, J. P.; Andren, A. W.; & Armstrong, D. E. 2000. A critical evaluation of tangencial-flow ultrafiltration for trace metal studies in freshwater systems total mercury and methylmercury. *Environmental Science and Technology*, vol.34, p.3428-3434.
- Babiarz, C.L.; Hurley, J.P.; Hoffman, S.R.; Andren, A.W.; Shafer, M.M.; Armstrong, D.E. 2001. Partitioning of total mercury and methyl mercury of the colloidal phase in freshwaters. *Environmental Science and Technology*, vol.35, p.4773-4782.
- Babiarz, C. L.; Hurley, J.P.; Krabbenhoft, D.P.; Gilmour, C.; Branfireun, B.A. 2003. Application of ultrafiltration and stable isotopic amendments to field studies of mercury partitioning to filterable carbon in lake water and overland runoff. *The Science of the Total Environment*, vol.304, p.295–303.
- Barber, L.B., Leenheer, J.A., Noyes, T.I., Stiles, E.A., 2001. Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands. *Environmental Science and Technology*, vol.35, p.4805-4816.
- Benner, E.K. & Benner, R.A. 1996. *Global Environment: Water, Air and Global Geochemical Cycles*. Prentice Hall, Inc. 453p.

- Benner, R. & Hedges, J.I. 1993. A test of the accuracy of fresh water DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation and UV-promoted persulfate oxidation. *Marine Chemistry*, vol.41, p.161-165.
- Benner, R.; Biddanda, B.; Black, B.; McCarthy, M. 1997. Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangencial-flow ultrafiltration. *Marine Chemistry*, vol.57, p.243-263.
- Bernini, E.; Rezende, C.E. 2004. Estrutura da vegetação em florestas de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Acta Botanica Brasílica*, vol.18, p.491-502.
- Bernini, E. 2008. Estrutura da cobertura e produção de serapilheira da floresta de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense -UENF, 134p.
- Bernoux, M.; Cerri, C.C.; Neill, C.; de Moraes, J.F.L. 1998. The use of stable carbon isopotes for estimating soil organic matter turnover rates. *Geoderma*, vol.82, p. 43-58.
- Bonotto, D.M. & Silveira, E.G. 2003. Preference rations of mercury and other chemical elements in the Madeira River, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, vol.15, p.911-923.
- Bouillon, S.; Connolly, R.M.; Lee, S.Y. 2008. Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: Recent insights from stable isotope studies. *Journal of Sea Research*, vol.59, p.44-58.
- Cai, Y.; Jaffé, R.; Jones, R.D. 1999. Interactions between dissolved organic carbon and mercury species in surface waters of Florida Everglades. *Applied Geochemistry*, vol.14, p.395-407.
- Calasans, C.V.C. 1998. Origem e dinâmica da matéria orgânica em um Sistema Fluvio-Lacustre da Região Norte Fluminense. Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 100p.
- Canário, J.; Vale, C.; Nogueira, M. 2008. The pathway of mercury in contaminated waters determined bu association with organic carbon (Tagus Estuary,

- Portugal). *Applied Geochemistry*, vol.23, p.519-528.
- Canuel, E.A.; Cloern, J.E.; Ringelberg, D.B.; Guckert, J.B.; Rau, G.H. 1995. Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic matter and its incorporation into the food web of San Francisco Bay. *Limnology and Oceanography*, vol.40, p.67-81.
- Carmo, M.S.; Boaventura, G.R.; Angélica, R.S. 2003. Estudo geoquímico de sedimentos de corrente da bacia hidrográfica do Rio Descoberto (BHRD), Brasília/DF. *Geochimica Brasiliensis*, vol. 18, p.106-120.
- Cerri, C.C.; Moraes, J.F.L.; Volkoff, B. 1992. Dinâmica do carbono orgânico em solos vinculados a pastagens da Amazônia Brasileira. *Revista INIA de Investigaciones Agronômicas*, vol.1, p.96-102.
- Chang, C.C.Y.; McCormick, P.V.; Newman, S. Elliott, E.M. 2009. Isotopic indications of environmental changes in a subtropical wetland. *Ecological Indicators*, vol.9, p.825-836.
- Choe, K.Y. & Gill, G.A. 2001. Isolation of colloidal monomethyl mercury in natural waters using cross-flow ultrafiltration techniques. *Marine Chemistry*, vol.76, p.305-318.
- Choe, K.Y.; Gill, G.A.; Lehman, R. 2003. Distribution of particulate, colloidal and dissolved mercury in San Francisco Bay estuary. Total mercury. *Limnology and Oceanography*, vol.48, p.1535-1546.
- Cloern, J.E.; Canuel, E.A.; Harris, D. 2002. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography*, vol.47, p.713-729.
- Coimbra, A.G. 2003. Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de Coroa Grande e da enseada das Garças, baía de Sepetiba, RJ. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental) – Niterói. Universidade Federal Fluminense – UFF, 72p.
- Cole, J.J. & Caraco, N.F. 2001. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Marine and Freshwater Research*, vol.52, p.101-110.

- Conaway, C.H.; Squire, S.; Mason, R.; Flegal, R.A. 2003. Mercury speciation in San Francisco Bay estuary. *Marine Chemistry*, vol.80, p.199-225.
- Coquery, M.; Cossa, D.; Sanjuan, J. 1997. Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Marine Chemistry*, vol.58, p. 213-227.
- Covelli, S.; Piani, R.; Acquavita, A.; Predonzani, S.; Faganeli, J. 2007. Transport and dispersion of particulate Hg associated with a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Marine Pollution Bulletin*, vol.55, p.436-450.
- Countway, R.E.; Canuel, E.A.; Dickhut, R.M. 2007. Sources of particulate organic matter in surface waters of the York River, VA estuary. *Organic Geochemistry*, vol.38, p.365-379.
- Dai, M.; Buesseler, K.O.; Ripple, P.; Andrews, J.; Belastock, R.A.; Gustafsson, O.; Moran, S.B. 1998. Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolating marine organic colloids. *Marine Chemistry*, vol.62, p.117-136.
- Degens, E.T.; Kempe, S.; Richey, J.E. 1990. *Biogeochemistry of major world rivers*. Chichester: John Wiley & Sons, p.356.
- Dong, D.M.; Nelson, Y.M.; Lion, L.W.; Shuler, M.L.; Ghiorse, W.C. 2000. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coating as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, vol.34, p.427-436.
- Du Laing, G.D.; Rinklebe, J.; Vandecasteele, B.; Meers, E.; Tack, F.M.G. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment*, vol.407, p.3972-3985.
- Elliott, E.M. & Brush, G.S. 2006. Sedimented organic nitrogen isotopes in fresh water wetlands record long-term changes in watershed nitrogen source and land use. *Environmental Science & Technology*, vol.40, p.2910-2916.
- Farquhar, G.D.; Ehleringer, J.R.; Hubick, K.T. 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, vol.40, p.503-537.
- Figueiredo, R.O. 1999. Transporte de carbono e nitrogênio no Baixo Paraíba do Sul: Fluxos e Processos. Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia), Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 117p.
- Fry, B. 2006. *Stable Isotope Ecology*. Springer, New York, p.390.

- Golterman, H.L.; Clymo, R.S. & Ohnstad, M.A.M. 1978. Methods for physical and chemical analysis of fresh waters, 2° Ed., Oxford: Blackwell Scientific publications. 215p.
- Goñi, M.A.; Teixeira, M.J.; Perkey, D.W. 2003. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 57, p.1023-1048.
- Grassi, M.T.; Shi, B.; Allen, H.E. 2000. Partition of copper between dissolved and particulate phases using aluminium oxide as a aquatic model phase: Effects of pH, solids and organic matter. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol.11, p.516-524.
- Guentzel, J.L.; Powell, R.T.; Landing, W.M.; Mason, R.P. 1996. Mercury associated with colloidal material in an estuarine and an open-ocean environmental. *Marine Chemistry*, vol.55, p.177-188.
- Guimarães, J.R.D.; Meili, M.; Malm, O.; Brito, E.M.S. 1998. Hg methylation in sediments and floating meadows of a tropical lake in the Pantanal floodplain, Brazil. *The science of the Total Environment*, vol.213, p.165-175.
- Guimarães, J.R.D.; Roulet, M.; Lucotte, M.; Mergler, D. 2000. Mercury Methylation along a lake –forest transect in the Tapajós River floodplain, Brazilian Amazon: seasonal and vertical variations. *The science of the Total Environment*, vol.261, p.91-98.
- Guo, L. & Santschi, P.H. 1996. A critical evaluation of the cross-flow ultrafiltration technique for sampling colloidal organic carbon in seawater. *Marine Chemistry*, vol.55, p.113-127.
- Guo, L. & Santschi, P.H. 1997. Isotopic and elemental characterization of colloidal organic matter from the Chesapeake Bay and Galveston Bay. *Marine Chemistry*, vol.59, p.1-15.
- Guo, L.; Santschi, P.H.; Warnken, K.W. 2000. Trace Metal composition of colloidal organic material in marine environments. *Marine Chemistry*, vol.70, p.257-275.
- Guo, L.; Hunt, B.J.; Santschi, P.H.; Ray, S.M. 2001. Effect of dissolved organic matter on the uptake of trace metals by American Oysters. *Environmental Science & Technology*, vol.35, p.885-893.

- Guo, L.; White, D.M.; Xu, C.; Santschi, P.H. 2009. Chemical and isotopic composition of high-molecular-weight dissolved organic matter from the Mississippi River plume. *Marine Chemistry*, vol.114, p.63-71.
- Guo, L.; Ming-Yi, S. 2009. Isotope composition of Organic Matter in Seawater. In: *Practical Guidelines for the Analysis of Seawater*, O. Wurl, editor, Chapter 6, Taylor and Francis Group, LLC, p97-123.
- Habert, C.; Nóbrega, R.; Borges, C. 2006. Processos de separação por membranas, COPPE/UFRJ, 25p.
- Hassan, K.M.; Swinehart, J.B.; Spalding, R.F. 1997. Evidence for Holocene environmental change from C/N ratios, and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values in Swan Lake sediments, western Sand Hills, Nebraska. In *Journal of Paleolimnology*, vol.18, p.121-130.
- Hedges, J.I.; Clark, W.A.; Quay, P.D.; Richey, J.E.; Devol, A.H.; Santos, U.M. 1986. Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, vol.31, p.717-738.
- Hedges, J.I. 1990. Compositional indicators of organic acid sources and reactions in natural environments. In: *Organic-Acids in Aquatic Ecosystems*. E.M. Perdue. e E. T. Gjessing (Eds.) Dahlem Konferenze, pp. 43-63.
- Hedges, J. I., Cowie, G. L., Richey, J. E., Quay P. D., Benner, R., Strom, M., Forsberg, B.R. 1994. Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnology and Oceanography*, vol.39, p.743-761.
- Hen, H.; Liu, H.; Qu, J.; Berg, M.; Qi, W.; Xu, W. 2010. The influence of colloids on the geochemical behavior of metals in polluted water using as an example Yongdingxin River, Tianjin, China. *Chemosphere*, vol.78, p.360-367.
- Hertkon, N., Claus, H., Schmitt-Kopplin, Ph., Perdue, E.M. 2002. Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms. *Environmental Science and Technology*, vol36, p.4334-4345.
- Hillier, S. 2001. Particulate composition and origin of suspended sediment in the R. Don, Aberdeenshire, UK. *The Science of the Total Environment*, vol.265, p.281 – 293.

- Hintelmann, H.; Welbourn, P.M.; Evans, R.D. 1997. Measurement of complexation of methylmercury (II) compounds by freshwaters humic substances using equilibrium dialysis. *Environmental Science and Technology*, vol.31, p.489-495.
- Hope, D.; Billett, M.F.; Cresser, M.S. 1994. A review of the export of carbon in river water: fluxes and processes. *Environmental Pollution*, vol.84, p.301-324.
- IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico 2000 – Agregado por Setores Censitários dos Resultados do Universo. 2003. IBGE- Centro de Documentação e Disseminação de Informações, Rio de Janeiro.
- INEA, 2009. Estudo técnico para a criação da área de proteção ambiental do ecossistema marinho da baía de Sepetiba. Secretaria de Meio Ambiente – Rio de Janeiro, 15p.
- Jesus, H.C.; Costa, E.A.; Mendonça, A.S.F.; Zandonade, E. 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino de Vitória-ES. *Química Nova*, USP - São Paulo, vol.27, p.378-386.
- Kaiser, K.; Guggenberger, G.; Haumaier, L.; Zech, W. 2004. The composition of dissolved organic matter in forest soil solutions: changes induced by seasons and passage through the mineral soil. *Organic Geochemistry*, vol.33, p.307-318.
- Kalas, F.A.; Carreira, R.S.; Macko, S.A.; Wagener, A.L.R. 2009. Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from a eutrophic coastal bay in SE Brazil. *Continental Shelf Research*, vol.29, p.2293-2302.
- Kristensen, E.; Bouillon, S.; Dittmar, T.; Marchand, C. 2008. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. *Aquatic Botany*, vol.89, p.201-219.
- Krugër, G.C.T. 2003. Dinâmica e fluxo de nutrientes, MPS e clorofila-a nos períodos de baixa e alta descarga fluvial ao longo do ciclo de maré, no estuário do rio Paraíba do Sul. Dissertação (Mestrado em Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF 116p.
- Krusche, A. V., Martinelli L. A., Victoria R. L., Bernardes M., Camargo P. B., Ballester M. V., Trumbore S. E. 2002. Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin).

- Water Research, vol.36, p.2743–2752.
- Lacerda, L.D. 1983. Aplicação da metodologia de abordagem dos parâmetros críticos nos estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, RJ. Tese de Doutorado, Instituto de Biofísica – UFRJ. 154p.
- Lacerda, L.D. 1990. Distribuição e comportamento do mercúrio no ambiente amazônico. In: Hacon, S.; Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C.; Carvalho, D. (Editors). Riscos e conseqüências do uso de mercúrio. Finep, Ibama, Ministério da Saúde.
- Lacerda, L.D.; Carvalho, C.E.V; Rezende, C.E. & Pfeiffer, W.C. 1993. Mercury in sediments from Paraíba do Sul River Continental Shelf, S.E. Brazil. Marine Pollution Bulletin, vol.23, p. 107-116.
- Laurier, F.J.G.; Cossa, D.; Gonzales, J.L.; Breviere, E.; Sarazin, G. 2003. Mercury transformations and exchanges in high turbidity estuary: the role of organic matter and amorphous oxyhydroxides. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol.67, p.3329-3345.
- Laws, Edward A. 1993. Aquatic pollution – An introductory text. Second Edition. A wiley intercience series of texts and monographs. Intercience Publication. J.W. Jons, Inc. 639 p.
- Lawson, N.M.; Mason, R.P.; Laporte, J.M. 2001. The fate and transport of mercury, methyl mercury and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries. Wat. Res. n 35, p. 501-515.
- Lee, S.; Fuhrman, J.A. 1987. Relationship between biovolume and biomass of naturally derived marine bacterioplankton. Applied and Environmental Microbiology, vol.53, p.1298-1303.
- Liu, K.K.; Kao, S.J.; Wen, L.S.; Chen, K.L. 2007. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter and biochemical processes in the eutrophic Danshuei Estuary in northern Taiwan. Science of Total Environmental, vol.382, p. 103-120.
- Maciel, M.S. 2005. Caracterização elementar, isotópica e dimensional da matéria orgânica dissolvida e particulada na porção inferior do rio Paraíba do Sul e principais tributários. Monografia (Bacharel em Ciências Biológicas),

Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 98p.

- Marín-Guirao, L.; Lloret, J.; Marin, A. 2008. Carbon and nitrogen stable isotopes and metal concentrations in food webs from a mining-impacted coastal lagoon. *Science of Total Environmental*, vol.393, p.118-130.
- Martinelli, L.A.; Krusche, A. V.; Vctoria, R.L.; Camargo, P.B.; Bernades, M.C.; Ferraz, E.S.; Moraes, J.M.; Ballester, M.V. 1999a. Effects of sewage on the chemical composition of the Piracicaba River, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, vol.110, p.67-79.
- Martinelli, L.A.; Ballester, M.V.R.; Krusche, A.V. 1999b. Landcover changes and ¹³C composition of riverine particulate organic matter in the Piracicaba River Basin (southeast region of Brazil). *Limnology and Oceanography*, vol.44, p.1826-1833.
- Mazurec, A.P. 2003. Alterações na matéria orgânica e na fertilidade dos solos submetidos a diferentes usos da terra: uma região de Mata Atlântica no Norte Fluminense. Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 115p.
- McCallister, S.L.; Bauer, J.E.; Cherrier, J.E.; Ducklow, H.W. 2004. Assessing sources and ages of organic matter supporting river and estuarine bacterial production: a multi-isotope (D14C, d13C and d15N) approach. *Limnology and Oceanography*, vol.49, p.1687-1702.
- McCallister, S.L.; Bauer, J.E.; Ducklow, H.W.; Canuel, E.A. 2006. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. *Organic Geochemistry*, v.37, p.454-468.
- Medeiros, P.R.P.; Knoppers, B.A.; dos Santos Júnior, R.C.; de Souza, W.F.F. 2007. Aporte fluvial e dispersão de matéria particulada em suspensão na zona costeira do rio São Francisco (SE/AL). *Geochimica Brasiliensis*, vol.21, p.212-231.
- Meyers, P.A.; Ishiwatari, R. 1993. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. In: *Organic Geochemistry – Principles and Applications*. M.H. Engel e S.A. Macko (Eds.), New York, 861 p.
- Meyers, P.A.; Ishiwatari, R. 1995. Organic matter accumulation records in lake

- sediments. In: Physics and Chemistry of lakes. A. Lerman, D. Imboden e J. Gat (Eds.), Springer-Verlag, p.334.
- Middelburg, J.J. & Herman, H.M.J. 2007. Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry*, vol.106, p.127-147.
- Miranda, L.B.; Castro, B.M.; Kjerfve, B. 2002. Princípios de oceanografia física de estuários. Edusp. São Paulo, 411p.
- Molisani, M.M.; Marins, R.N.; Paraquetti, H.H.; Bidone, E.D.; Lacerda, L.D. 2004. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Reg. Environ. Change*, vol.4, p.17-27.
- Molisani, M.M.; Kjerfve, B.; Barreto, R.; Lacerda, L.D. 2007. Land-sea mercury transport through a modified watershed, SE Brazil. *Water Research*, vol.41, p.1929 – 1938.
- Munksgaard, N.C. & Parry, D.L. 2001. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian costal and estuarine seawater. *Marine Chemistry*, vol.75, p.165-184.
- Oliveira, L.M.P. 2005. Implicações da contaminação por metais pesados no meio ambiente da baía de Sepetiba e entorno: o caso da Cia Mercantil Igá. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Gestão do Meio ambiente), Niterói, Universidade Federal Fluminense – UFF, 121p.
- Onstad, G.D.; Canfield, D.E.; Quay, P.D.; Hedges, J.I. 2000. Sources of particulate organic matter in rivers from continental USA: lignin phenol and stable carbon isotope compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, p.3539-3546.
- Paraquetti, H.H.M.; Ayres, G.A.; Almeida, M.D.; Molisani, M.M.; Lacerda, L.D. 2004. Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. *Water Research*, vol.38, p.1439-1448.
- Paraquetti, H.H.M.; Lacerda, L.D.; Almeida, M.D.; Marins, R.V.; Mounier, S. 2007. Mercury Speciation Changes in Waters of the Sepetiba Bay, SE Brazil during Tidal Events and Different Seasons. *Jornal da Sociedade Brasileira de Química*, vol.18, p.1259-1269.
- Patel, N.; Mounier, S.; Guyot, J.L.; Benamou, C.; Benaim, J.Y. 1999. Fluxes of dissolved and colloidal organic carbon, along the Purus and Amazon rives

(Brazil). *Science of the Total Environment*, vol.229, p.34-64.

PESSAGRO-RIO; EMATER-RIO; PLANALSUCAR, FUNDENOR & EMBRAPA 1977. Sistemas de produção para Cana-de-açúcar. Circular nº128, Campos dos Goytacazes, RJ. Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado do Rio de Janeiro – SAA-RJ.

Piñón-Gimate, A.; Soto-Jiménez, M.F.; Ochoa-Izaguirre, M.J.; García-Pagés, E.; Páez-Osuna, F. 2009. Macroalgae blooms and $\delta^{15}\text{N}$ in subtropical coastal lagoon from Southeastern Gulf of California: discrimination among agricultural, shrimp farm and sewage effluents. *Marine Pollution Bulletin*, vol.58, p.1144-1151.

Prasad, M.B.K.; Ramanathan, A.L. 2009. Organic matter characterization in a tropical estuarine-mangrove ecosystem of India: Preliminary assessment by stable isotopes and lignin phenols. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.84, p.617- 624.

Quémerais, B.; Cossa, D.; Rondeau, B.; Pham, T.T.; Fortim, P.B. 1998. Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence River. *The Science of the Total Environmental*, vol.213, p.193-201.

RADAMBRASIL. 1983. Levantamento de Recursos Naturais, vol. 32, folha SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Ministério das Minas e Energia, Rio de Janeiro, 780 p.

Raymond, P.A. & Bauer, J.E. 2000. Bacterial consumption of DOC during transport through a temperate estuary. *Aquatic Microbial Ecology*, vol. 22, p.1-12.

Ren, H.; Liu, H.; Qu, J.; Berg, M.; Qi, W.; Xu, W. 2010. The influence of colloids on the geochemical behavior of metals in polluted water using as an example Yongdinxin River, Tianjin, China. *Chemosphere*, vol.78, p.360-367.

Rezende, C.E.; Lacerda, L. D.; Ovalle, A. R. C.; Silva, C. A. R. E. ; Martinelli, L. A. 1990. Nature of POC transport in a mangrove ecosystem: A carbon stable isotopic study. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.30, p. 641-646.

Rezende, C.E. 1993. Origem, transporte e destino da matéria orgânica na interface fluvio-marinha, sob diferentes condições de uso do solo e sua relação com o

- trânsito de poluentes metálicos na baía de Sepetiba – RJ. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 193 p.
- Rezende, C.E.; Lacerda, L.D.; Ovalle, A.R.C. & Silva, L.F.F. 2007. Dial organic carbon fluctuations in a mangrove tidal creek in Sepetiba bay, Southeast Brazil, *Brazilian Journal of Biology*, vol.67, p.673 – 680.
- Rezende, C.E.; Pfeiffer, W.C.; Martinelli, L.A.; Tsamakis, E.; Hedges, J.I.; Keil, R.G. 2010. Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay – RJ, Brasil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.87, p.479-486.
- Ribeiro, A.P. 2006. Procedimento de fracionamento comparado à modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 145p.
- Roth, D.A.; Taylor, H.E.; Domagalski, J.; Dileanis, P.; Peart, D.B.; Antweiler, R.C.; Alpers, C.N. 2001. Distribution of inorganic mercury in Sacramento River water and suspended colloidal sediment material. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol.40, p.161-172.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Fabela, N.; De Freitas Goch, Y.G.; Pacheco, J.R.; Guimarães, J.R.D.; Mergler, D.; Amorim, M. 2001. Spatio-temporal geochemistry of mercury in waters of Tapajós and Amazon Rivers, Brazil. *Limnology and Oceanography*, vol.46,p. 1141-1157.
- Salomão, M.S.M.B. 2004. Biogeoquímica de rios do Estado de São Paulo com bacias de drenagem apresentando diferentes características de ocupação do solo. Tese (Doutorado) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 125 p.
- Salomons, W.; Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag: Berlin. 349p.
- Salomons, W., Schwedhelm, E., Schoer, J., Knauth, H. 1988. Natural tracers to determine the origin of sediments and suspended matter from the Elbe Estuary. *Water Science Technology*, vol.20 p. 89-102.
- Santos, D.O.2004. Biogeoquímica da matéria orgânica e suas relações com as matrizes sedimentares em um ecossistema de manguezal do delta do rio

- Paraíba do Sul, RJ. Dissertação de Mestrado (Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF p.152.
- Santos, E.J.; Herrman, A.B.; Frescura, V.L.A.; Curtius, A.J. 2005. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization. *J. Anal. At. Spectrom.*, vol.20, p.538-543.
- SEMADS. 2001. Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos da Macrorregião 2 - Bacia da Baía de Sepetiba. SEMADS (Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável), Rio de Janeiro. 79p.
- Shaw, D.J. 1975. Introdução à química dos colóides e de superfície. Edgard Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo.
- Sigleo, A.C. & Macko, S.A. 2002. Carbon and Nitrogen isotopes in suspended particles and colloids, Chesapeake and San Francisco estuaries, U.S.A. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.54, p.701-711.
- Signorini, S.R. 1980. A study of the circulation in bay of the Ilha Grande and Sepetiba. Part II. A assessment to the tidally and wind-driven circulation using a finite element numerical model. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, vol.29, p. 57-68.
- Silva, M. A. L. 2005. Dinâmica de matéria orgânica particulada e dissolvida em uma microbacia da região norte fluminense: sistema fluvial Imbé – Lagoa de Cima. Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 95 p.
- Smith, B.N.; Epstein, S. 1971. Two categories of C-13/C-12 ratios for higher plants. *Plant Physiology*, vol.47, p.380-384.
- Souza, R.P. 2006. Distribuição de metais em sedimentos da baía de Guanabara (Rio de Janeiro). Dissertação (Mestrado em Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, p.90.
- Souza, T.A. 2008. Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio, p.92.
- Stordal, M.C.; Gill, G.A.; Wen, L.S.; Santschi, P.H. 1996. Mercury phase speciation in

- the surface waters of three Texas estuaries: Importance of colloidal forms. *Limnology and Oceanography*, vol 41, p.52-61.
- Suzumura, M.; Kokubun, M.; Arata, N. 2004. Distribution and characteristics of suspended particulate matter in a heavily eutrophic estuary, Tokyo Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, vol.49, p.496-503.
- Trivedi, P. & Axe, L. 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environmental Science and Technology*, vol. 34, p.2215-2223.
- Tuner, A. & Millward, G.E. 2002. Suspended particles: Their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.55, p.857-883.
- Waeles, M.; Tanguy, V.; Lepes, G.; Riso, R.D. 2008. Behaviour of colloidal trace metals (Cu, Pb and Cd) in estuarine waters: An approach using frontal ultrafiltration (UF) and stripping chronopotentiometric methods (SCP). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.80, p.538-544.
- Walling, D.E. & Moorehead, P.W. 1989. The particle size characteristics of fluvial suspended sediment: an overview: *Hydrobiologia*, v.176. p.125-149.
- Wang, James J. & Slack, Brain. 2000. The evolution of a regional container port system the Pearl River Delta. *Journal of Transport Geography*, vol.8, p.263-275.
- Warren, L.A. & Zimmerman, A.P. 1994. The importance of surface area in metal sorption by oxides and organic matter in a heterogeneous natural sediment. *Applied Geochemistry*, vol.9, p.245-254.
- Wen, L.S.; Warnken, K.W.; Santschi, P.H. 2008. The role of organic carbon, iron, and aluminium oxyhydroxides as trace metal carriers: Comparison between the Trinity River and the Trinity River Estuary (Galveston Bay, Texas). *Marine Chemistry*, vol.112, p.20-37.

10 – Apêndice 1

Apêndice 1: Balanço de massa de COD (mg) entre as frações ultrafiltradas das áreas de estudo.

Amostra	COD<0,1µM			COD conc. >10K		COD conc.>1K		COD <1K		Massa (mg)	Rec(%)
	Vol.(L)	mg/L	Massa (mg)	Vol.(L)	mgC/L	Vol.(L)	mgC/L	Vol.(L)	mgC/L		
CSF#1	59,50	2,25	133,88	0,44	31,90	0,50	30,53	58,50	1,74	130,35	97
CSF#3	59,48	2,07	122,83	0,35	2,72	0,48	15,83	58,65	1,22	79,15	65
CSF#4	59,10	1,58	93,38	0,36	1,32	0,44	12,32	58,30	0,93	59,35	64
CSF#5	59,58	1,33	79,24	0,40	2,49	0,42	7,47	58,76	0,96	59,55	76
CSF#7	79,50	0,76	60,42	0,40	3,15	0,46	2,35	78,64	0,58	46,69	79
CSF#17	99,60	0,83	82,17	0,40	4,56	0,40	8,06	98,80	0,48	50,65	64
RPS#1	49,7	2,37	117,79	0,40	10,24	0,26	16,07	49,00	1,80	92,1	81
RPS#3	49,60	4,29	212,78	0,38	3,33	0,40	26,24	48,80	2,93	153,5	73
RPS#4	49,48	1,60	79,17	0,40	1,09	0,45	3,22	48,64	1,02	51,1	65
RPS#10	49,60	1,85	91,59	0,60	2,86	0,40	2,35	47,64	1,30	62,6	70
RPS#12	59,50	0,75	44,33	0,55	1,44	0,38	6,03	58,57	0,56	34,8	80
RPS#13	59,56	0,92	54,50	0,48	3,70	0,32	3,12	58,76	0,78	46,8	84
Média±Desvio										75±10	