

**APORTE CONTINENTAL DE MERCÚRIO E ARSÊNIO EM TRÊS
ESTUÁRIOS DA COSTA NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, SOB
DIFERENTES IMPACTOS ANTRÓPICOS**

PITTER PIMENTA VIANA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
DEZEMBRO – 2013

**APORTE CONTINENTAL DE MERCÚRIO E ARSÊNIO EM TRÊS
ESTUÁRIOS DA COSTA NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, SOB
DIFERENTES IMPACTOS ANTRÓPICOS**

PITTER PIMENTA VIANA

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

Orientadora: Prof. Dra. Cristina Maria Magalhães de Souza

Co-Orientador: Dr. Marcelo Gomes de Almeida

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

DEZEMBRO – 2013

**APORTE CONTINENTAL DE MERCÚRIO E ARSÊNIO EM TRÊS
ESTUÁRIOS DA COSTA NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, SOB
DIFERENTES IMPACTOS ANTRÓPICOS**

PITTER PIMENTA VIANA

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

Aprovada em:

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam (UFF)

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende (UENF)

Prof. Dr. Álvaro Ramon Coelho Ovalle (UENF)

Dr. Marcos Sarmet Moreira de Barros Salomão – Revisor (UENF)

Dr. Marcelo Gomes de Almeida – Co-orientador (UENF)

Profa. Dra. Cristina Maria Magalhães de Souza – Orientadora (UENF)

*“Dedico aos meus pais Norberto e Andressa pelo amor,
confiança e apoio em todas as fases de minha vida”.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Cristina Maria Magalhães de Souza por todos os ensinamentos, paciência, apoio e confiança depositada em mim ao longo de todo esse tempo de trabalho e ao meu co-orientador, Dr. Marcelo Gomes de Almeida por toda assistência, boa vontade, e ensinamentos.

Ao professor Dr. Marcos Sarmet Salomão pela assistência e pela revisão do trabalho e ao professor Álvaro Ramon Coelho Ovalle pela assistência na nossa primeira saída de campo.

Aos Técnicos de Alcemir e Ana Paula pelas inúmeras assistências no laboratório, e aos técnicos Gerson e Antônio por toda a ajuda nas atividades de campo.

Aos meus companheiros de trabalho: Annaliza Meneguelli, Inácio Pestana, Marcela Possoly, Adélia Rocha e Dayana Caldas pelas sugestões, críticas e discussões em todas as fases desse trabalho.

Ao Diogo Quitete e Beatriz Ferreira pela colaboração na determinação dos metais e nas extrações químicas. Ao Thiago Rangel pela ajuda na parte de geoprocessamento para a confecção dos mapas dos pontos de coleta das áreas de estudo. Ao Jayme Júnior, por ceder dados do seu estudo relacionados à vazão do rio Paraíba do Sul.

A Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) por proporcionar um ensino e estrutura de qualidade desde o início da minha graduação até o final do meu mestrado e ao seu corpo docente que direta ou indiretamente contribuiu para o meu amadurecimento acadêmico.

Ao Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) e ao professor Carlos Eduardo Rezende por ceder amostras certificadas para análise de área superficial e permitir acesso aos equipamentos que possibilitaram a realização de todas as etapas desse trabalho.

A Fundação de Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Bacias de drenagem e aporte continental.....	2
1.2 Transporte de materiais e sua relação com elementos contaminantes	3
1.3 Biogeoquímica de mercúrio e arsênio	5
1.4 Composição elementar de C e N e isotópica de carbono	7
2. OBJETIVO GERAL	8
3. HIPÓTESES.....	8
4. MATERIAL E MÉTODOS	8
4.1. Áreas de estudo.....	8
4.1.1 Rio Itabapoana	9
4.1.2 Sistema lagoa Feia - canal das Flechas	10
4.1.3 Rio Paraíba do Sul.....	11
4.2 Estratégia de amostragem, medidas de campo e triagem	12
4.3 Procedimentos analíticos	15
4.3.1 Granulometria - sedimentos.....	15
4.3.2 Área Superficial - MPS	15
4.4 Composição elementar de C e N e isotópica de C	16
4.5 Hg _t e As _t – material vegetal.....	17
4.6 Hg _t e As _t – MPS e sedimentos	17
4.7 Cálculo da vazão e do aporte de Hg e As.....	17
4.8 Caracterização das estações seca e cheia.....	18
4.9 Análise estatística	18

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1 Caracterização físico-química das áreas de estudo	19
5.2 Granulometria do sedimento e área superficial do MPS	21
5.3 Composição elementar de C e N e composição isotópica de C	22
5.4 Vazão	26
5.5 Concentração de MPS	28
5.6 Variação sazonal da concentração de Hg (MPS) entre as áreas de estudo	30
5.7 Variação sazonal de Hg entre os compartimentos ambientais	33
5.8 Variação sazonal de As (MPS) entre as áreas de estudo.....	39
5.9 Variação sazonal de As entre os compartimentos ambientais.....	41
5.10 Fluxos de Hg e As	45
5.11 Aporte de Hg e As normalizado por área das bacias de drenagem.....	49
6. CONCLUSÃO.....	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pontos de amostragem de água, macrófitas e sedimentos no estuário do rio Itabapoana.	10
Figura 2. Pontos de amostragem de água, macrófitas e sedimentos no canal das Flechas.....	11
Figura 3. Pontos de amostragem de água, macrófitas e sedimentos no estuário do rio Paraíba do Sul.....	12
Figura 4. Caracterização físico-química das áreas de estudo nas estações seca e cheia. RI= rio Itabapoana; CF= canal das Flechas; RPS= rio Paraíba Sul.....	19
Figura 5. (a) Distribuição granulométrica (%) de sedimento e (b) área superficial específica (ASS) em amostras de material particulado em suspensão das áreas de coleta RI= rio Itabapoana; CF= canal das Flechas; RPS= rio Paraíba Sul.....	21
Figura 6. Vazão média entre as marés de quadratura e sizígia nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul	27
Figura 7. Concentração de material particulado em suspensão (MPS) nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul	28
Figura 8. Concentração de MPS (g/m^3) no rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul nas estações seca e cheia.....	30
Figura 9. Concentração média de mercúrio ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) e desvio padrão em amostras de MPS nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul	30
Figura 10. Concentração de mercúrio ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) em amostras de material particulado em suspensão (MPS) do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.....	33
Figura 11. Concentração média de mercúrio ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) e desvio padrão em amostras de material particulado em suspensão (MPS), sedimentos e macrófitas nas estações seca e cheia dos três estuários de estudo.....	34
Figura 12. Concentrações de mercúrio associadas ao material particulado em suspensão, sedimentos e macrófitas nas estações seca e cheia das três áreas de estudo.....	37
Figura 13. Concentração média de arsênio ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e desvio padrão em amostras de material particulado em suspensão (MPS) nas estações seca e cheia do rio Itabapoana canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.....	39

Figura 14. Concentração média de arsênio ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em amostras de material particulado em suspensão (MPS) do rio Itabapoana, canal Flechas e rio Paraíba do Sul.....	41
Figura 15. Concentração média de arsênio ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e desvio padrão em amostras de material particulado em suspensão (MPS), sedimentos e macrófitas nas estações seca e cheia dos três estuários de estudo.	42
Figura 16. Concentração de arsênio associado ao material particulado em suspensão, sedimentos e macrófitas nas estações seca e cheia das três áreas de estudo.....	43
Figura 17. Fluxos instantâneos de mercúrio ($\mu\text{g.s}^{-1}$) nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul	46
Figura 18. Fluxos instantâneos de arsênio ($\mu\text{g.s}^{-1}$) nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Esquema das coletas e medidas para cada uma das áreas de estudo.	13
Tabela 2. Distribuição das frações granulométricas (Wentworth).	15
Tabela 3. Precipitação (mm) mensal nos anos de 2011 e 2012. (Fonte: campuscg.ufrj.br).	18
Tabela 4. Composição isotópica de C, Carbono total (%) e razão (C/N) _a no material particulado em suspensão (MPS), sedimentos e raízes de macrófitas nas estações seca e cheia no rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul	23
Tabela 5. Composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e (C:N) _a em outros estudos.....	25
Tabela 6. Comparação entre as concentrações médias de Hg (ng.g^{-1}) observadas no MPS, sedimentos e <i>Eichhornia crassipes</i> com outros estudos.....	38
Tabela 7. Comparação entre as concentrações médias de As ($\mu\text{g.g}^{-1}$) observadas no MPS, sedimentos e <i>Eichhornia crassipes</i> com outros estudos.....	44
Tabela 8. Valor de aporte normalizado de Hg e As e valores médios de vazão, concentração de MPS e concentração de Hg e As entre as estações seca e cheia no rio Itapaboana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

As_T: Arsênio total

CF: Canal das Flechas

CO₂: gás carbônico

δ₁₃C: Composição isotópica do carbono

DHN: Diretoria de Hidrografia e Navegação

HCl: ácido clorídrico

Hg²⁺: íon mercúrico

Hg_T: Mercúrio total

HNO₃: ácido nítrico

LCA: Laboratório de Ciências Ambientais

MO: Matéria orgânica

pch's: Pequenas centrais hidrelétricas

RI: rio Itabapoana

rpm: Rotação por minuto

RPS: rio Paraíba do Sul

UENF: Universidade Estadual do Norte Fluminense

RESUMO

O aporte de elementos contaminantes nas bacias de drenagem em função dos diferentes usos do solo tem aumentado à preocupação quanto ao alcance desses materiais junto às áreas marinhas, tendo em vista a complexidade desses ambientes. Estudos envolvendo o cálculo do aporte desses elementos tóxicos associados ao material particulado em suspensão permitem elucidar não apenas a dinâmica de transporte, como os mecanismos relativos a essa associação, levando-se em conta matrizes geoquímicas como os sedimentos e macrófitas que podem atuar como barreiras naturais e juntamente com barreiras antrópicas (represas e barragens) podem contribuir para minimizar o percentual do material transportado. Os estuários são considerados a principal via de transferência da matéria orgânica dissolvida e particulada do continente para os sistemas marinhos através dos rios, sendo considerados ambientes extremamente dinâmicos uma vez que grande parte dos processos biogeoquímicos que neles ocorrem e são influenciados por variações sazonais e de marés. O uso de ferramentas como a composição elementar e isotópica do carbono permite uma maior elucidação dos processos ecológicos relacionados à origem de matéria orgânica nesses ecossistemas. Nesse contexto, o estudo tem por objetivo geral estimar o aporte continental de mercúrio e arsênio (Hg e As) para o oceano em função da variação dos componentes: vazão, concentração de MPS e concentração de Hg e As; avaliando a dinâmica de distribuição desses elementos em diferentes matrizes: material particulado em suspensão, sedimentos e raízes de uma macrófita flutuante (*Eichhornia crassipes*) nas estações seca e cheia nos estuários do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul. Os valores de vazão calculados para estação seca e cheia respectivamente foram no rio Itabapoana: 16 e 17m³.s⁻¹, canal das Flechas 32 e 49m³.s⁻¹ e no RPS 321 e 1774m³.s⁻¹. Os valores de concentração de material particulado em suspensão para estação seca e cheia respectivamente foram no rio Itabapoana: 18 e 74g/m³, canal das Flechas 80 e 172g/m³ e no RPS 22 e 118g/m³. As concentrações de mercúrio associadas ao material particulado em suspensão para estação seca e cheia respectivamente

foram em média: no rio Itabapoana 169 e 173 ng.g^{-1} ; no canal das Flechas 280 e 220 ng.g^{-1} e no rio Paraíba do Sul 305 e 201 ng.g^{-1} . As concentrações de arsênio associadas ao material particulado em suspensão para estação seca e cheia respectivamente foram em média: no rio Itabapoana 2,3 e 1,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$; no canal das Flechas 4,9 e 6,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e no rio Paraíba do Sul 6,3 e 1,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Os valores dos fluxos instantâneos de Hg observados nas estações seca e cheia respectivamente no rio Itabapoana foram 52 e 231 $\mu\text{g.s}^{-1}$; no canal das Flechas 908 e 1968 $\mu\text{g.s}^{-1}$ e no rio Paraíba do Sul 2226 e 42603 $\mu\text{g.s}^{-1}$. Em relação ao arsênio, os valores dos fluxos instantâneos observados nas estações seca e cheia respectivamente foram no rio Itabapoana 689 e 2429 $\mu\text{g.s}^{-1}$; no canal das Flechas 15942 e 48421 $\mu\text{g.s}^{-1}$ e no rio Paraíba do Sul 51738 e 423002 $\mu\text{g.s}^{-1}$. Todos os valores de concentração de Hg e As estão abaixo dos valores de referência do TEL e PEL. Os valores de aporte de mercúrio e arsênio variaram em função da variação sazonal característica de cada área dos valores de vazão, concentração de MPS e concentração de mercúrio e arsênio associados ao MPS, sendo assim, pode-se inferir que no rio Itabapoana e no canal das Flechas as interferências antrópicas minimizam a influência sazonal e governam os níveis de aporte desses elementos ao oceano, enquanto no rio Paraíba do Sul as diferenças sazonais são mais evidentes e determinam diferentes níveis de aporte de Hg e As principalmente em função da variação dos valores de vazão entre as estações.

ABSTRACT

The loads of toxic elements in the drainage basins for different land uses has increased concern about the scope of the material along the marine areas, in view of the complexity of these environments. Studies involving the calculation of the contribution of these toxic elements associated with suspended particulate matter allow to elucidate not only the transport dynamics, the mechanisms for this association, considering geochemical matrices such as sediments and macrophytes that can act as natural barriers and coupled with anthropogenic barriers (dams and levees) may help to minimize the percentage of the transported material. Estuaries are considered the main route of transfer of dissolved and particulate organic matter from the mainland to marine systems through the rivers, being considered extremely dynamic environments a large part of the biogeochemical processes that occur in them and are affected by seasonal variations and tides. The use of tools such as elemental and isotopic composition of carbon permits greater elucidation of ecological processes related to the origin of organic matter in these ecosystems. In this context, the study aims to estimate the overall contribution of continental mercury and arsenic (Hg and As) to the ocean due to the variation of the components: flow rate, concentration of MPS and concentration of Hg and As; evaluating the dynamic distribution of these elements in different matrices: suspended particulate matter, sediments and roots of a floating macrophyte (*Eichhornia crassipes*) in the dry and flooding seasons in estuaries of Itabapoana river, canal das Flechas and Paraiba do Sul river. The flow values calculated for dry and wet seasons respectively in the Itabapoana river were: 16 and 17m³.s⁻¹, in the Canal das Flechas 32 and 49m³.s⁻¹ and in the RPS 321 and 1774 m³.s⁻¹. The values of concentration of suspended particulate material to dry and wet seasons respectively were in the Itabapoana river: 18 to 74g/m³, in the canal das Flechas 80 and 172g/m³ and in the RPS 22 and 118g/m³. Mercury concentrations associated with suspended particulate material to dry and wet seasons respectively were on average: in the Itabapoana river 169 and 173ng.g⁻¹; in the canal das Flechas 280 and 220ng.g⁻¹ and in the Paraiba do Sul river and 305 and 201ng.g⁻¹. Concentrations of arsenic associated with suspended particulate material to dry and wet seasons respectively were on

average: in the Itabapoana river 2,3 and 1,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, in the canal das Flechas 4,9 and 6,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and in the Paraiba do Sul river 6.3 and 1.9 $\mu\text{g.g}^{-1}$. The values of the instantaneous flows of Hg observed in the dry and wet seasons respectively in the Itabapoana river were 52 and 231 $\mu\text{g.s}^{-1}$; in the canal das Flechas were 908 and 1968 $\mu\text{g.s}^{-1}$ and in the Paraiba do Sul river 2226 and 42603 $\mu\text{g.s}^{-1}$. In relation to arsenic, the values of instantaneous flows observed in the dry and wet seasons respectively were in the Itabapoana river were 689 and 2429 $\mu\text{g.s}^{-1}$, the canal das Flechas 15942 and 48421 $\mu\text{g.s}^{-1}$ and in the Paraiba do Sul river 51738 and 423002 $\mu\text{g.s}^{-1}$. All concentration values of Hg and As are below the reference values of the TEL and PEL. The amounts of mercury and arsenic intake varied according to seasonal variation characteristic of each area of flow values, concentration of MPS and concentration of mercury and arsenic associated with MPS, so we can infer that in the Itabapoana river and the canal das Flechas anthropogenic interference minimize seasonal influence and drive the levels of contribution of these elements to the ocean, while in the Paraiba do Sul river seasonal differences are more evident and determine different levels of intake of Hg and As mainly due to the variation in flow values between stations.

1. INTRODUÇÃO

O aporte de elementos contaminantes nas bacias de drenagem em função dos diferentes usos do solo tem aumentado à preocupação quanto ao alcance desse material junto às áreas marinhas. Em sistemas estuarinos tropicais os estudos biogeoquímicos de Hg e As envolvendo o cálculo do aporte desses contaminantes associados ao material particulado em suspensão permitem contribuir para um melhor entendimento não apenas da dinâmica de transporte, como dos mecanismos relativos a essa associação, levando-se em conta matrizes geoquímicas como os sedimentos e as macrófitas. Ao mesmo tempo, parte dessa carga pode ser imobilizada pela presença de barreiras naturais e antrópicas como represas e barragens, permitindo minimizar o percentual do material transportado. Dessa forma, em regiões de grande importância socioambiental, como a que se insere o baixo Paraíba do Sul, é fundamental se somar esforços analíticos não apenas para a quantificação desses processos, mas também propondo estudos sazonais, de forma a se inferir o grau de variação da massa de material que alcança esses ambientes em particular.

O represamento de corpos hídricos é considerado como uma das atividades antrópicas mais impactantes. A construção de barragens pode acarretar, principalmente no período de seca, um aumento da concentração de elementos contaminantes, retenção de sedimentos (à jusante), diminuição do fluxo de nutrientes e da capacidade de transporte fluvial. Essas inúmeras consequências afetam toda a dinâmica do ecossistema podendo causar prejuízos a biota e a população que se abastece dos recursos hídricos e pesqueiros. (institutomilenioestuarios.com.br/zonacosteira). Dessa forma, um estudo comparativo entre estuários pode contribuir para uma boa compreensão da variação dos fluxos de elementos tóxicos em função das variações sazonais, principalmente quando as áreas apresentam diferentes níveis de interferência antrópica.

Diversas fontes antrópicas podem contribuir para a contaminação do ecossistema marinho. Aproximadamente 70 a 80% dessas fontes de contaminação marinha são de origem continental, enquanto apenas 20 a 30 % da carga de poluentes para os oceanos são provenientes de atividades

localizadas *in situ* como transporte marítimo e exploração de recursos minerais da plataforma continental (Crossland *et al.*, 2005).

Os principais efluentes que alcançam as zonas marinhas podem ser originados de esgotos sanitários, da lixiviação de solos agrícolas, efluentes industriais e resíduos de mineração. A maior parte desses contaminantes atingem os oceanos através de bacias de drenagem ou pela deposição atmosférica. Em particular, os metais pesados, representam graves problemas para o meio ambiente marinho, devido a sua toxicidade elevada, persistência no ambiente e capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar (Marcovecchio, 2000). A contaminação dos recursos hídricos como consequência do despejo de elementos tóxicos, como o mercúrio e o arsênio, por exemplo, que tendem a acumular na biota e inclusive no homem, pode resultar em inúmeros riscos aos seres vivos (Laws, 1993).

1.1 Bacias de Drenagem e Aporte Continental

Os diferentes usos do solo contribuem para alterações em processos físicos, químicos e biológicos de um ecossistema. O aumento da pluviosidade e intensificação dos processos de lixiviação caracterizam os rios como compartimentos integradores dos processos que ocorrem nas vertentes da bacia de drenagem

Os principais usos do solo que podem causar contaminação e contribuir para diversos problemas ecológicos nas áreas relacionam-se a atividades agropecuárias (fontes difusas), fins industriais e urbanização. As principais substâncias geradas nas atividades citadas são nutrientes, matéria orgânica e resíduos químicos, que, de uma forma geral, contribuem para uma redução da disponibilidade de oxigênio dissolvido na água, afetando todo o equilíbrio do ecossistema aquático.

Em geral, bacias de drenagem que possuem maior área têm potencialmente, mas não necessariamente, uma maior representatividade no aporte continental de elementos contaminantes.

Características intrínsecas às bacias de drenagem como área, geomorfologia, tipo de solo, intensidade dos processos de lixiviação e a capacidade de transporte do corpo hídrico, determinam a magnitude do aporte desses elementos aos oceanos. Atividades de dragagem de sedimentos,

construção de barragens e presença de fontes pontuais de contaminação, são interferências antrópicas que se somam as primeiras, contribuindo para variações no fluxo de vazão, quantidade do material particulado em suspensão e concentração do elemento associado ao MPS, alterando assim toda a dinâmica do transporte desses elementos às áreas marinhas.

Atualmente, considera-se que a relação carga e efeito não são tão dependentes da magnitude das emissões por fontes pontuais de contaminação e sim de emissões por diversas fontes difusas, o que torna mais relevante, do ponto de vista ecológico, estudos de processos biogeoquímicos controladores da dinâmica de distribuição e transporte desses contaminantes no ambiente

1.2 Transporte de Materiais e sua relação com Elementos Contaminantes

O transporte de massas realizado pelos rios é considerado como um mecanismo relevante da transferência de elementos dos sistemas fluviais para os marinhos (Bonotto & Silveira, 2003). Os estuários, considerados como áreas de transição, apresentam uma grande variação em termos geoquímicos, geomorfológicos, de fluxo e de influência da maré. Esses ecossistemas são extremamente dinâmicos, caracterizados por um gradiente físico-químico, alta atividade biológica e intensa sedimentação e ressuspensão (Gattuso *et al.*, 1998). A diminuição da capacidade de transporte de um corpo hídrico normalmente favorece a deposição desse material nos sedimentos de fundo, relativamente mais estáticos, transferindo os metais associados da coluna d'água para este compartimento (Suzumura *et al.*, 2004).

Alguns elementos contaminantes podem estar associados a diferentes suportes como MPS e matéria orgânica nos sistemas aquáticos. O material particulado em suspensão é o principal carreador de várias substâncias como nutrientes, poluentes orgânicos e metais que são transferidos do ambiente aquático continental para o marinho (Suzumura *et al.*, 2004). Alguns elementos contaminantes como o mercúrio e o arsênio também têm no material particulado em suspensão a sua principal via de transporte dos continentes para os oceanos, podendo representar cerca de 98% do Hg da coluna d'água (Kersten, 1988). O grau de mobilização desses elementos é condicionado pelos fatores físico-químicos da coluna d'água e principalmente pela área superficial dessas partículas em suspensão, uma vez que, frações mais finas, por

possuírem uma elevada área superficial, tendem a adsorver e transportar maiores teores desses elementos contaminantes (Förstner *et al.*, 1993).

Os sedimentos são considerados importantes reservatórios de metais tóxicos, podendo atuar como fonte de contaminação para a coluna d'água e para os organismos presentes no ecossistema através do impacto que causam nas estruturas das comunidades bentônicas, e efeitos associados aos corpos d'água (Santos *et al.*, 2006).

A acumulação de metais nos sedimentos de fundo é resultado de diferentes processos biogeoquímicos e pode ser estabelecida pelo balanço entre o material transportado na coluna d'água (fase coloidal, dissolvida e particulada) e o material precipitado. A taxa de deposição é dependente da natureza das fontes, geomorfologia da bacia de drenagem e dos fatores controladores durante o transporte como a vazão e a capacidade de ressuspensão dos sedimentos (Beldowski & Pempkowiak, 2003). Alguns estudos de caracterização do “background” regional e do potencial do aporte continental demonstraram a grande influência da descarga do rio Paraíba do Sul na Bacia de Campos, em relação as concentrações de Hg em sedimentos (Lacerda *et al.* 1993).

Compartimentos bióticos, componentes da coluna d'água, também são considerados como importantes barreiras biogeoquímicas e conseqüentemente estão envolvidos na ciclagem de metais nos ecossistemas aquáticos (Molisani *et al.*, 1999).

As plantas aquáticas são componentes importantes em corpos hídricos, pois desempenham papel fundamental no estoque de energia e carbono nas bases das pirâmides alimentares, promovem habitats adequados para muitos organismos e servem de suporte à postura de ovos e ao refúgio de peixes e alguns outros organismos (Neves *et al.*, 2002).

A capacidade relativa de absorver, translocar e concentrar metais caracteriza a tolerância. Sendo assim as macrófitas podem ser classificadas como acumuladoras, indicadoras e excludentes, de acordo com a razão entre as concentrações dos metais presentes nas raízes e partes aéreas. As espécies tolerantes que não conseguem evitar a absorção de metais geralmente acumulam maiores concentrações desses elementos nas raízes em relação à parte aérea (Andrade *et al.*, 2007).

Plantas metalófilas têm a capacidade de tolerar e bioacumular elementos tóxicos (Gratão *et al.* 2008). Algumas macrófitas, como a *Eichhornia crassipes*, podem ser consideradas como bioindicadoras de contaminação em ambientes aquáticos tropicais, pela sua grande capacidade de acumulação de elementos tóxicos, embora não sejam capazes de anular a sua toxicidade (Paiva *et al.* 2009). Através das suas raízes, essas plantas podem adsorver e absorver metais dos sedimentos e dos solos. As espécies de macrófitas exercem um importante papel na geoquímica dos ambientes aquáticos em virtude do transporte ativo e passivo de elementos adsorvidos às suas raízes, contribuindo inclusive no favorecimento da metilação em elementos como mercúrio por exemplo.

A *Eichhornia crassipes* desempenha um papel relevante em diversas regiões tropicais e subtropicais na acumulação e no transporte de elementos contaminantes. Devido a sua característica flutuante, essa macrófita pode transportar os elementos adsorvidos em suas raízes por grandes distâncias ao longo do curso do corpo hídrico. Além disso, essas macrófitas representam um elo entre os compartimentos abióticos (água, sedimento, material particulado em suspensão) e bióticos (planta, peixes, consumidores primários), pois a macrófita é base na cadeia alimentar de diversos peixes (Coelho-Souza *et al.* 2006^a; Bose *et al.*, 2008; Campaneli, 2008). Portanto, a dinâmica e a distribuição desses elementos contaminantes estão condicionadas a fatores abióticos e bióticos, que somados a períodos de baixa e alta vazão e capacidade de transporte dos corpos hídricos, governam a quantidade de elementos contaminantes que chegará aos oceanos pela via fluvial (Molisani *et al.*, 1999).

1.3 Biogeoquímica de Mercúrio e Arsênio

Atividades naturais e antropogênicas principalmente relacionadas a agricultura, indústrias e mineração, podem expor as matrizes ambientais a elevadas concentrações de elementos contaminantes como o mercúrio e o arsênio (Demirak *et al.*, 2006).

O trânsito intenso dos compostos de Hg o torna um poluente global. Esse metal tem parte do seu ciclo na atmosfera e pode ser encontrado no estado gasoso predominantemente nas formas de mercúrio elementar (Hg^0) e

dimetilmercúrio $[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}]$ e dissolvido ou associado ao material particulado em suspensão, na forma de íon mercúrico (Hg^{2+}) e metilmercúrio $[(\text{CH}_3)\text{Hg}]^+$. Essa forma orgânica metilada é a mais relevante nos estudos ecológicos devido à sua alta toxicidade, capacidade de biomagnificação e potencialmente ser formada em ambiente aquático (IPCS,1990). O conteúdo e forma química do Hg controlam os efeitos ecológicos e toxicológicos deste metal no sistema aquático. Vários fatores físicos, químicos e biológicos determinam os processos de transformação e especiação do Hg, sendo mediado pela presença de bactérias (Ullrich *et al.* 2001; Paraquetti *et al.*, 2007).

A geoquímica desse elemento é dependente de processos associados a diferentes substratos (Tomiyasu *et al.*, 2003), de acordo com as condições físico-químicas do ambiente podendo interagir com sulfetos, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês presentes em sistemas aquáticos (Morel *et al.*, 1998; Kontas, 2006).

O carbono orgânico dissolvido também pode favorecer a permanência do mercúrio na coluna d'água, complexando às espécies solúveis. Além disso, o material particulado em suspensão fino ($63\mu\text{m} > d > 0,1\mu\text{m}$) tem grande capacidade de adsorver o Hg iônico (Azevedo, 2003). Devido a sua natureza geoquímica reativa e sua elevada área superficial, os colóides ($0,1\mu\text{m} > d > 1\text{kda}$) também são considerados como importantes veículos de transporte de Hg em ambientes fluviais (Almeida *et al.*, 2007).

O arsênio (As) é quimicamente classificado como um metalóide, ou seja, um elemento com propriedades intermédias entre as dos metais e as dos ametais. Os principais estados de oxidação são As^{3+} e As^{5+} , sendo a primeira a forma predominante em ambientes redutores. A forma As^{5+} é a de maior mobilidade e normalmente está presente em ambientes oxidados (Rosen, 2002).

O arsênio, na forma de arsenato (As^{5+}), predomina em ambientes aeróbicos e, devido à sua similaridade com o fosfato pode prejudicar inúmeras reações celulares, como a substituição do fosfato em moléculas de DNA e a competição por transportadores de fosfato, bem como inibir a síntese de ATP (Rosen, 2002). Uma vez absorvido, o arsenato pode ser reduzido a arsenito (As^{3+}) e inibir a atividade de várias enzimas (Meharg e Hartley-Whitaker, 2002) e, ou, induzir o aumento na produção de intermediários reativos de oxigênio

(Bhattacharya e Bhattacharya, 2005), como o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o radical hidroxila (OH^{\bullet}). Nesse contexto o arsênio pode ser considerado como um dos elementos mais tóxicos encontrados no ambiente, podendo causar alterações em diferentes tecidos (Gosh *et al.*, 2006). Efeitos adversos têm sido observados em células vegetais, não apenas alterando aspectos bioquímicos e fisiológicos de determinadas espécies, mas também observando-se a redução de biomassa das plantas expostas (Patra & Sharma, 2000).

1.4 Composição Elementar de C e N e Isotópica de Carbono

Os diferentes tipos de uso do solo nas bacias de drenagem podem contribuir para alterações na composição da matéria orgânica dos corpos hídricos adjacentes. Os estudos de composição elementar e isotópica têm sido cada dia mais utilizados na determinação mais precisa de fontes da matéria orgânica, permitindo uma maior elucidação de processos ecológicos relacionados ao transporte, produção, e estágios de degradação de matéria orgânica nos ecossistemas (Hedges *et al.*, 1997).

Qualitativamente, as fontes de matéria orgânica podem ser classificadas a partir da relação atômica (C:N)_a. Um exemplo é a diferença observada na razão (C:N)_a entre plantas terrestres e aquáticas, onde as plantas terrestres por apresentarem maiores teores de lignina possuem relativamente razões (C:N)_a mais elevadas quando comparadas a plantas aquáticas (Ribas, 2012). Razões (C:N)_a superiores a 20 normalmente são atribuídas a plantas vasculares lignificadas, enquanto plantas não vasculares apresentam razões entre 4 e 10 (Hedges *et al.*, 1997).

O isótopo de carbono ^{13}C é o isótopo estável mais comumente utilizado em estudos ecológicos e caracteriza-se por diferenciar as contribuições das fontes autotróficas de energia em ecossistemas terrestres, marinhos e fluviais (Hedges *et al.*, 1997).

Plantas vasculares que utilizam metabolismo C3 apresentam um $\delta^{13}C$ que varia de -23‰ a -30‰. Enquanto as plantas vasculares que utilizam metabolismo C4 são ricas em ^{13}C apresentando um $\delta^{13}C$ que pode variar de -10‰ a -14‰ (Hedges, 1990). Nesse contexto, os dados de composição elementar e isotópica podem fornecer informações importantes a respeito da

diferenciação das fontes de matéria orgânica provenientes dos processos de lixiviação (alóctones) ou produção fitoplanctônica (autóctones), ou mesmo indicar possível substituição da cobertura vegetal original de florestas (plantas C3) por pastagens e lavouras de cana-de-açúcar (plantas C4).

2. OBJETIVO GERAL

Esse estudo tem por objetivo geral estimar o aporte continental de mercúrio e arsênio (Hg e As) para o oceano avaliando a dinâmica de distribuição desses elementos em diferentes matrizes: material particulado em suspensão, sedimentos e raízes de uma macrófita flutuante (*Eichhornia crassipes*) nas estações seca e cheia nos estuários do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

3. HIPÓTESES

A formação de um MPS predominantemente autóctone com maiores teores de matéria orgânica na estação seca acarretará em maiores concentrações de Hg e As associados ao MPS, sedimentos e raízes de *Eichhornia crassipes* nos estuários de estudo.

Na estação cheia, em função do aumento da pluviosidade e intensificação do processo de lixiviação esperam-se maiores valores de vazão e concentração de MPS, e conseqüentemente um maior aporte de Hg e As para o oceano que na estação seca.

Diferentemente do que se observa no rio Itabapoana e canal das Flechas, o estuário do rio Paraíba do Sul não apresenta impactos antrópicos locais de represamento, logo se espera uma maior variação dos valores do aporte de Hg e As para o oceano entre as estações seca e cheia nessa área de estudo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Áreas de Estudo

As três áreas de estudo são caracterizadas por diferentes intensidades de fluxo e por diferentes níveis de interferência antrópica. O rio Itabapoana é dependente das atividades de represamento decorrentes da construção de duas pequenas centrais hidrelétricas: Pirapetinga e Pedra do Garrafão. No canal das Flechas, o sistema de comportas construído para regular o nível de água da

lagoa Feia caracteriza uma condição mais dinâmica de represamento; já no rio Paraíba do Sul, o fato de seu estuário não estar sob influência direta de atividades antrópicas locais de represamento, determina um fluxo dependente majoritariamente da variação sazonal característica de cada estação.

A fonte antropogênica de Hg nas três áreas de estudo relaciona-se à utilização pretérita de fungicidas organo-mercuriais nas plantações de cana-de-açúcar, amplamente distribuídas na região. Especificamente na área do rio Paraíba do Sul, a atividade de extração do ouro aluvionar nos rios Pomba e Muriaé, no final da década de 80, é uma segunda fonte de contaminação, tendo em vista a utilização do metal na formação do amálgama com o ouro. Além disso, a região é caracterizada por uma geomorfologia plana o que favorece a acumulação das contribuições advindas da sua bacia de drenagem (Almeida, 2008).

Embora alguns compostos químicos contendo As possam ser utilizados na agricultura como inseticidas, fertilizantes e até em suplementos alimentares para avicultura, nas áreas de estudo não existem relatos da presença de fontes pontuais do elemento, sendo assim a sua associação geoquímica com o ouro, sugere uma ocorrência difusa e natural (Rosen, 2002; Macedo *et al.*, 2009).

4.1.1 Rio Itabapoana

A bacia hidrográfica do rio Itabapoana possui aproximadamente uma área de 4.875 Km² abrangendo 18 municípios dos estados do Espírito Santo, Rio de Janeiro e Minas Gerais; é limitada ao norte pela bacia do rio Itapemirim, ao sul pela bacia do rio Paraíba do Sul, a oeste pelo rio Doce e pelo oceano atlântico a leste. Atividades como a pecuária, agricultura de cana-de-açúcar, fruticultura e café são predominantes nessa região, sendo a agropecuária a atividade mais impactante aos recursos hídricos da bacia do rio Itabapoana. Ultimamente, as cheias têm causado enormes prejuízos econômicos em decorrência da ocupação inapropriada das margens do rio Itabapoana pela população da região (Reis *et al.*, 2008).

Em 2009 foram inauguradas duas pequenas centrais hidrelétricas (pch's) Pirapetinga e Pedra do Garrafão, construídas no rio Itabapoana, na divisa dos Estados do Rio de Janeiro e do Espírito Santo. As duas usinas têm potência instalada total de 39 megawatts (MW) o suficiente para abastecer uma cidade

de aproximadamente 100.000 habitantes, que será fornecida aos consumidores por meio do sistema elétrico interligado nacional (Grupo Neoenergia, 2009). Os pontos de coleta utilizados nesta área estão identificados na Figura 1.

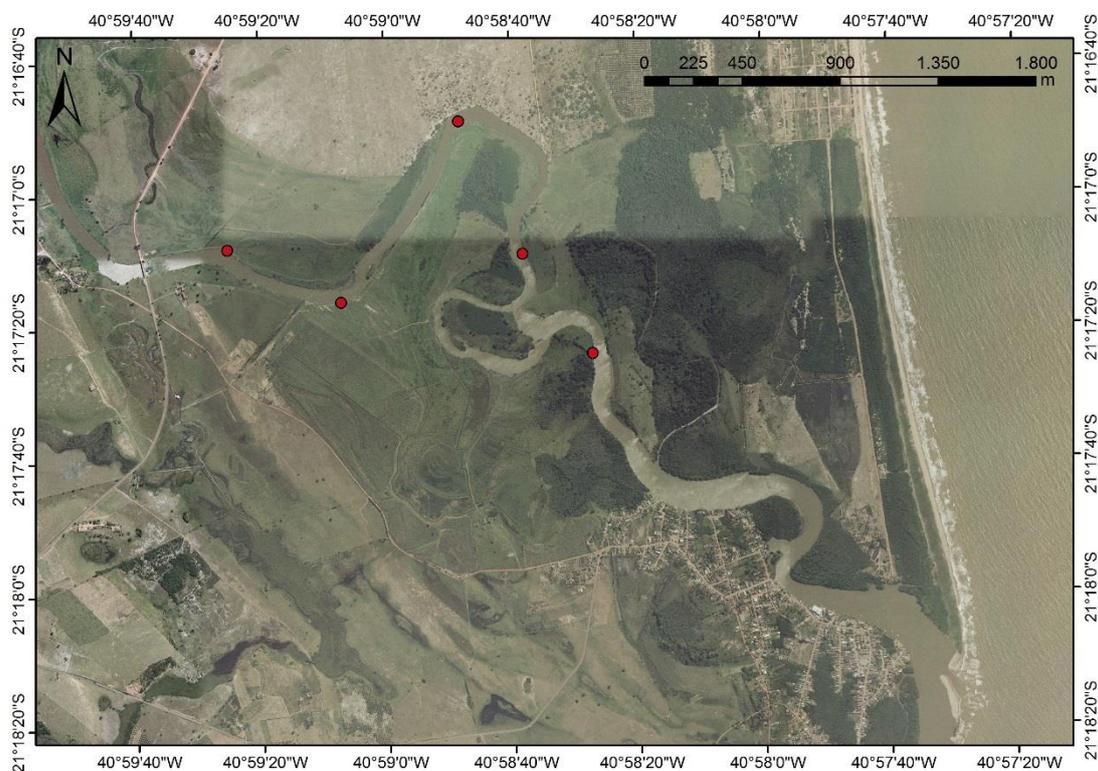


Figura 1: Pontos de amostragem de água, macrófitas e sedimentos no estuário do rio Itabapoana.

4.1.2 Sistema lagoa Feia - Canal das Flechas

A bacia hidrográfica da lagoa Feia compreende uma superfície de aproximadamente 2.900 km², abrangendo parcialmente os municípios de Carapebus, Quissamã, Conceição de Macabu, Campos, Trajano de Moraes, Santa Maria Madalena e São João da Barra (SEAMADS, 2001).

A lagoa Feia é a segunda maior lagoa de água doce do Brasil, o seu sistema hídrico abrange inúmeras lagoas interconectadas por uma complexa rede de rios, canais naturais e artificiais (INEA, 2010).

Em 1948, o Departamento Nacional de Obras de Saneamento (DNOS) concluiu a construção do canal das Flechas, acarretando uma redução da superfície líquida da lagoa Feia em aproximadamente 100 km², com notório prejuízo para a atividade pesqueira na região, gerando um conflito de interesses entre produtores rurais e pescadores. Após a construção desse canal, o nível da lagoa Feia passou a ser regulado pelas 14 comportas

instaladas próximo à barra do Furado. Com a extinção do DNOS essas comportas passaram a ser operadas pela prefeitura do município de Quissamã e, mais recentemente, pela prefeitura de Campos dos Goytacazes, sem qualquer orientação ou programação técnica (Carneiro, 2004). Os pontos de coleta estão identificados na Figura 2.

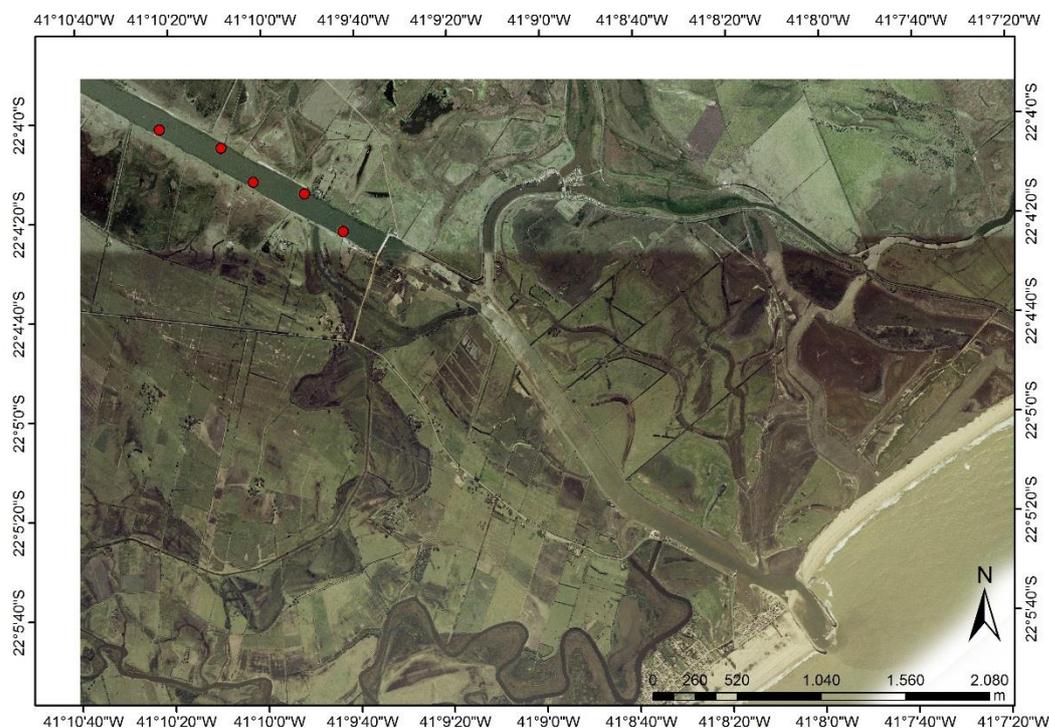


Figura 2: Pontos de amostragem de água, macrófitas e sedimentos no canal das Flechas.

4.1.3 Rio Paraíba do Sul

O rio Paraíba do Sul formado pela confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna, nasce na Serra da Bocaina no Estado de São Paulo, e percorre um trajeto de 1.150km até desaguar em Atafona, município de São João da Barra. A bacia do rio Paraíba do Sul possui uma área de drenagem de 62.074 km², correspondendo cerca de 0,7% da área do país e, aproximadamente 6% da região Sudeste, que abrange cerca de 5% do Estado de São Paulo (14.510 km² na região conhecida como Vale do Paraíba Paulista), 4% do Estado de Minas Gerais (20.713 km² na Zona da Mata Mineira), e 63% do Estado do Rio de Janeiro (26.851 km²) (CEIVAP & AGEVAP, 2011).

A descarga máxima deste rio atinge $4.624 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e ocorre no período do verão (dezembro a fevereiro), enquanto a descarga mínima se dá no inverno (junho a agosto) com $115 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Rezende *et al*, 2007).

A região estuarina do rio Paraíba do Sul é uma área de grande importância em termos de produtividade pesqueira. Atualmente a bacia está consideravelmente descaracterizada em relação às suas condições ambientais originais, não somente pela devastação da maior parte da cobertura vegetal, mas também pela expansão urbana e industrial, a construção de barragens, e a regularização da vazão do rio Paraíba do sul em seu curso superior e médio (Araújo, 2004). Os pontos de amostragem estão identificados na Figura 3.

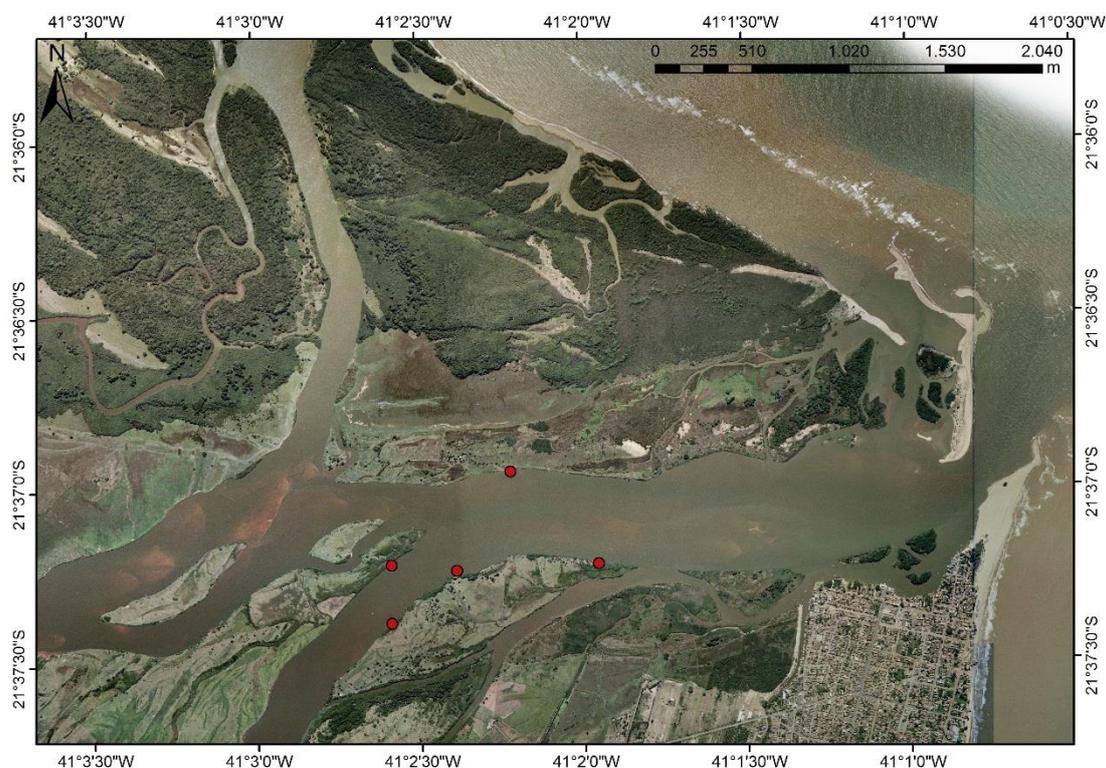


Figura 3: Pontos de amostragem de água, macrófitas e sedimentos no estuário do rio Paraíba do Sul.

4.2 Estratégia de amostragem, medidas de campo e triagem

A estratégia de amostragem adotada compreendeu a escolha de 3 áreas de estudo no norte do estado do Rio de Janeiro: (1) rio Itabapoana; (2) canal das Flechas; e (3) rio Paraíba do Sul. As coletas foram realizadas em dois períodos do ano que correspondem as estações seca e chuvosa e em duas condições de amplitude de marés (quadratura e sizígia), em cada um desses

períodos. Também foi feito um levantamento de dados pluviométricos ao longo dos anos de coleta com o objetivo de caracterizar os períodos relativos à seca e cheia.

Cem litros de água foram coletados tanto no período seco quanto no período chuvoso nas marés de sizígia e quadratura, compondo o conjunto amostral de cada área. Em cada uma das três áreas de estudo foram marcados 5 pontos para coleta de macrófitas, coleta das amostras compostas de sedimento e de água para composição amostral do MPS. Os sedimentos e a água coletados foram utilizados para uma composição amostral da área (n=5) e as macrófitas consideradas como amostras independentes (n=5). Os valores de vazão foram calculados a partir de medidas de velocidade de corrente nos picos diários de maré baixa e alta. O conjunto amostral obtido ao final de todas as coletas encontra-se descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Esquema das coletas e medidas para cada uma das áreas de estudo

Cheia	Março 2012	Quadratura	Maré alta – velocidade de corrente	MPS	Sedimentos compostos (n=5) e Macrófitas (n=5)
			Maré baixa – velocidade de corrente		
	Dezembro 2012	Sizígia	Maré alta – velocidade de corrente	MPS	
			Maré baixa - velocidade de corrente		
Seca	Setembro 2011	Quadratura	Maré alta – velocidade de corrente	MPS	
			Maré baixa – velocidade de corrente		
	Setembro 2012	Sizígia	Maré alta – velocidade de corrente	MPS	
			Maré baixa – velocidade de corrente		

As medidas de velocidade de corrente foram realizadas com o auxílio do fluxômetro modelo General Oceanics 2030. Utilizou-se um peso graduado nas medidas das profundidades das seções. Os valores de profundidade da seção foram medidos nos pontos previamente estabelecidos transversalmente ao sentido da corrente de água com intervalos de 2m entre cada uma das medições de profundidade do canal fluvial. O fluxômetro foi posicionado a duas profundidades da coluna d'água para medidas da velocidade de corrente. Por exemplo, se a coluna d'água tivesse 1,5m de profundidade o fluxômetro seria posicionado a 50cm e a 1m por 10 minutos em cada uma das medições.

As medidas de velocidade de corrente e profundidade foram realizadas duas vezes em cada dia de coleta, nos picos diários de marés baixa e alta, segundo as informações da DHN, tanto nas coletas da quadratura quanto nas coletas da sizígia.

As medidas dos parâmetros físico-químicos da água como pH, oxigênio dissolvido, condutividade e temperatura foram realizadas no campo, através de aparelhos portáteis da marca WTW a partir dos seguintes modelos: pH3110, COND 3110 e OXI 3205.

Em campo, houve a tentativa de se obter massa de material particulado em suspensão $d > 63\mu\text{m}$ com o auxílio de uma peneira, porém em todas as áreas de coleta e estações não se obteve massa suficiente para análise.

A fração fina do material particulado em suspensão ($0,2\mu\text{m} < f < 63\mu\text{m}$) foi obtida em laboratório através de filtração a vácuo das amostras de água com filtros de acetato de celulose com poros de diâmetro $0,2\mu\text{m}$. O volume de água filtrado por cada filtro variou entre 100 e 500mL de acordo com a variação de concentração de material particulado em suspensão das áreas e estações.

O material particulado em suspensão $< 63\mu\text{m}$ foi obtido a partir de cerca de 50L de amostra de água. As amostras foram sedimentadas sob refrigeração durante aproximadamente 12h e retirado um volume de aproximadamente 45L por sifonação para obter-se um volume final de 5L que foram centrifugados a 8.500 rpm por 30 minutos em centrífuga refrigerada (10°C) e submetidos ao processo de liofilização (Almeida *et al.*, 2007). O cálculo da recuperação percentual da massa de MPS utilizando 1L de água de cada uma das áreas e estações foi feito considerando-se a razão entre a massa de MPS obtida por volume de água centrifugada e a massa de MPS obtida por volume filtrado em membranas. A recuperação percentual ficou entre 90 e 93%, para cada uma das áreas e estações (Almeida *et al.*, 2008).

Os sedimentos foram coletados nos cinco pontos para gerar uma amostra composta em cada uma das três áreas de estudo em ambos os períodos (seco e chuvoso). Os sedimentos coletados foram considerados superficiais de 0 a 10cm de profundidade. Após a separação nas frações de interesse as amostras de sedimentos foram submetidas ao processo de liofilização e moagem (moinho de bolas) para uma melhor homogeneização.

As macrófitas foram coletadas ao longo de aproximadamente 2km de distância a partir do mar em direção ao continente em cinco pontos (n=5) com distâncias aproximadas de 400m entre eles, sendo consideradas amostras independentes em cada uma das três áreas de amostragem, em cada estação de estudo.

4.3 Procedimentos analíticos

4.3.1 Granulometria - sedimentos

As frações menores que 2mm foram determinadas através do analisador de partícula por difração a laser (*Shimadzu* modelo SALD-3101) em três frações conforme a escala *Wentworth* (Tabela 2). No equipamento, uma alíquota de amostra úmida é colocada sob agitação em banho com ultrassom por 10 minutos para desagregação das partículas. Após essa etapa, é realizada a determinação da distribuição granulométrica por difração a laser (Blott *et al.*, 2004; McCave *et al.*, 1986).

Tabela 2: Distribuição das frações granulométricas (*Wentworth*)

Escala Wentworth	Diâmetro (mm)
Areia	0,062 - 2,000
Silte	0,062 - 0,004
Argila	0,004 <0,00049

4.3.2 Área superficial – MPS

A etapa de preparação de amostra para determinação da área superficial mineral consiste na liofilização da mesma e posterior remoção da matéria orgânica com aquecimento a 450°C por um período de 12h em mufla e então armazenadas em dessecadores até a análise.

A área superficial da fração mineral do sedimento ($d < 2\text{mm}$) foi determinada pelo analisador de área superficial (Nova Quantacrome 1200A), utilizando como gás adsorbato o nitrogênio. O algoritmo usado foi baseado no “Multipoint Bet Method” (Brunauer *et al.*, 1938).

No equipamento NOVA QUANTACROME 1200A, aproximadamente 1,5g da amostra foi levado a estação de gaseificação, à 200 °C por no mínimo 1 hora com o objetivo de se remover a água e os gases que poderiam estar adsorvidos à superfície do material (Serwieka, 2000; Kaiser & Guggenberger,

2000). Após a etapa de degaseificação, a amostra foi transferida para a estação de análise onde a determinação da área superficial foi concluída. A área superficial específica é definida como a área superficial (m^2) por unidade de massa do material (g) e é expressa em $m^2 g^{-1}$. O coeficiente de variação entre as triplicatas foram menores que 5% indicando uma boa precisão para o método. Além disso, foram utilizadas amostras certificadas e os valores encontrados corroboraram para exatidão do método.

4.4 Composição elementar de C e N e isotópica de C

A composição elementar foi determinada a partir de uma massa de aproximadamente 1,0mg (MPS e sedimento) e 0,5mg (material vegetal) em cápsula de Sn. A determinação dos teores de carbono e nitrogênio nos sedimentos, MPS e raízes da macrófita foi realizada no Analisador Elementar Flash 2000 (Organic elemental analyzer - Thermo Scientific). Os valores foram expressos em percentual (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. O nível de reprodutibilidade analítica dentro da mesma amostra foi a partir de 95 % (Meyers, 1994). Os limites de detecção para C e N foram 0,05 % e 0,02 %, respectivamente.

Para a determinação do isótopo estável de C (razão isotópica $^{13}C/^{12}C$) foi pesado cerca de 1,0 mg das raízes da macrófita seca (em estufa a $50^{\circ}C$ e homogeneizada) e 8 mg de sedimento e MPS em cápsulas de estanho. A razão isotópica foi determinada em espectrômetro de massa isotópica Thermo Finnigan Delta V Advantage acoplado ao analisador elementar Flash 2000 onde foi feita a combustão. Os compostos orgânicos oxidados na presença de oxigênio ultrapuro e do catalisador, foram transformados em CO_2 , N_2 e H_2O . Estes gases são separados em linha por cromatografia antes da análise isotópica que também se processa em linha. Os resultados são obtidos inicialmente relativos aos padrões de trabalho para depois serem expressos em relação ao carbonato da formação Pee Dee (Belemnite). A precisão da análise é de 0,1‰ (Kennedy *et al.*, 2005; Meyers, 1994; Cloern *et al.*, 2002).

4.5 Hg_t e As_t – material vegetal

A digestão do material vegetal foi realizada a partir de 0,2g de amostra seca (peso seco) e triturada. Primeiramente, as amostras foram colocadas em tubos de teflon (X-press), aos quais foram adicionados 4mL de água ultrapura + 2mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) + 6mL de H₂SO₄:HNO₃(1:1). Os extratos foram levados ao Microondas, modelo Mars X-press (CEM), por 30 minutos (5min – até atingir 95°C e 25min com temperatura constante de 95°C) e potência de 1600w, adaptado de Bastos *et al.*(1998). Após o resfriamento (30 min) o extrato final foi filtrado em papel *Whatman* 40 e aferido até 50 mL com água ultrapura em balão volumétrico. A determinação do mercúrio total (Hg_T) foi realizada pelo Analisador de Hg, Quick Trace M-7500 da CETAC-VARIAN com limite de detecção de 1,0 ng.g⁻¹. O As_T foi determinado utilizando-se o IPC-AES (Varian-Liberty Series II) com limite de detecção de 1µg.g⁻¹.

4.6 Hg_t e As_t – MPS e sedimentos

A partir de uma alíquota de 0,5 g de sedimento da fração <2mm foram adicionados 8mL de água régia (3 HCl: 1 HNO₃). Os extratos foram levados ao Microondas, modelo Mars Xpress (CEM), por 25 minutos (10min – até atingir 95°C e 15min – com temperatura constante de 95°C) a temperatura de 95°C e potência de 1600w, adaptado de Santos *et al.* (2005). Após o resfriamento (30 min) o extrato final foi filtrado em papel *Whatman* 40 e aferido até 50 mL com água ultrapura em balão volumétrico. A leitura do Hg_T foi realizada pelo Analisador de Hg, Quick Trace M-7500 da CETAC-VARIAN com limite de detecção de 0,4ng/g. Já o As_T foi determinado utilizando-se o ICP-AES (Varian-Liberty Series II) com limite de detecção de 1µg.g⁻¹.

4.7 Cálculo da vazão e do aporte de Hg e As

A partir dos valores de profundidade da seção que foram medidos em campo, foram calculadas, em papel milimétrico, as áreas das seções de cada um dos corpos hídricos em cada uma das estações. A partir daí foi efetuado o cálculo da vazão conforme equação abaixo.

$$\text{Vazão (m}^3\cdot\text{s}^{-1}) = \text{Área da seção (m}^2) \times \text{Velocidade de corrente (m}\cdot\text{s}^{-1})$$

Para estimar o fluxo instantâneo de mercúrio e arsênio foram considerados os valores médios entre marés de quadratura e sizígia e estações seca e cheia das concentrações de Hg e As, dos valores de vazão do corpo hídrico e da concentração de material particulado em suspensão.

$$\text{Fluxo de Hg ou As } \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1} = [\text{Hg ou As}] \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \times (\text{Vazão } \text{m}^3\cdot\text{s}^{-1} \times [\text{MPS}] \text{ g}/\text{m}^3)$$

4.8 Caracterização das estações seca e cheia

Com o objetivo de caracterizar os períodos relativos às estações cheia e seca foi feito um levantamento de dados pluviométricos dos anos de 2011 e 2012 (Tabela 3).

Tabela 3: Precipitação (mm) mensal nos anos de 2011 e 2012. (Fonte: campuscg.ufrj.br)

ANO	MESES DOS ANOS DE 2011 E 2012											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
2012	177	19,4	83,3	50	178	59,7	3,9	64,4	23	8,8	163	38
2011	96,4	40,6	184	29,6	20,4	16,3	5,8	20,6	14,8	95,6	103	114

As Coletas referentes ao período seco foram realizadas nas seguintes datas: 22, 25 e 29 de Setembro de 2011 (Quadratura) e 25, 26 e 27 de Setembro de 2012 (Sizígia). Referentes à estação chuvosa, as coletas foram realizadas nas seguintes datas: 28, 30, 31 de Março de 2012 (Quadratura) e 3, 4, 5 de Dezembro de 2012 (Sizígia).

4.9 Análise estatística

A fim de verificar a correlação entre variáveis de uma mesma área de estudo foi utilizada a correlação de Spearman. Com o objetivo de verificar se existem diferenças para as variáveis entre os períodos seco e chuvoso foi utilizado o teste não paramétrico de Mann-Whitney. As diferenças entre áreas de estudo foram testadas através da análise de variância não paramétrica de Kruskal-Wallis. Os testes foram realizados com auxílio do programa *Statistica 7.0 – StatSoft* e considerado o nível de significância de $p < 0,05$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química das áreas de estudo

A Figura 4 apresenta os parâmetros físico-químicos que caracterizam as áreas de estudo nas diferentes estações.

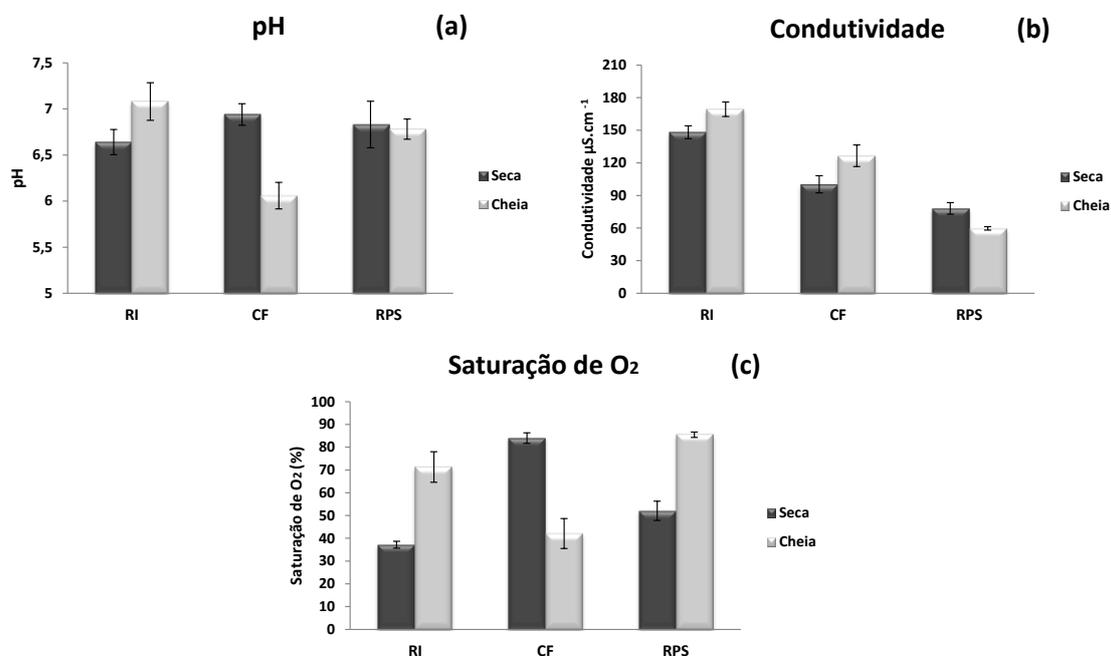


Figura 4: Caracterização físico-química das áreas de estudo nas estações seca e cheia. RI= rio Itabapoana; CF= canal das Flechas; RPS= rio Paraíba do Sul.

Os valores de pH variaram entre 6,06 e 7,08 entre as três áreas de estudo e as duas estações de coleta. O valor mais baixo foi observado no canal das flechas na estação cheia, e o mais elevado (7,08) no rio Itabapoana na mesma estação. O intervalo de condutividade observado foi característico de águas fluviais (59,74 e 169,34 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) para todas as áreas de estudo em ambas as estações de coleta. No rio Itabapoana foram observados os valores mais elevados tanto para estação seca quanto para a cheia, seguidos pelo canal das Flechas e rio Paraíba do Sul. Os valores de saturação de O₂ variaram entre 37 e 85%, sendo que o menor valor foi observado na estação seca no rio Itabapoana e o valor mais elevado na estação cheia do rio Paraíba do Sul.

As variáveis físico-químicas medidas não indicam influência marinha relevante em nenhuma das estações de coleta. Águas marinhas, ricas em carbonatos normalmente apresentam valores de pH acima de 8 (Rezende *et*

al., 2006). Em condições normais, esperava-se valores mais elevados de condutividade de águas estuarinas na estação seca, principalmente sob condições de maré alta e de alta amplitude (sizígia) em função da menor vazão dos corpos hídricos continentais e conseqüente maior entrada de águas marinhas sobre as águas fluviais nessa condição. Essa baixa influência marinha, entretanto nas áreas de estudo pode ter sido observada em função das medidas dos parâmetros físico-químicos terem sido realizadas em períodos de maré baixa, onde de fato, a influência marinha nos estuários é minimizada. Diferenças significativas não foram observadas entre as áreas de estudo.

No rio Paraíba do Sul, a menor condutividade observada na estação cheia pode ser explicada pelo efeito diluidor causado pelo aumento da pluviosidade (período de alta vazão) característica dessa época do ano; na estação seca os valores mais elevados podem ter sido observados em função da maior entrada da cunha salina nas águas continentais principalmente na condição extrema de maré alta de sizígia, onde a maior amplitude de maré contribui para uma maior entrada de águas marinhas no continente (Almeida *et al.* 2007).

O menor valor de saturação de oxigênio observado na estação seca no rio Itabapoana se deve provavelmente ao fato de nessa área ocorrer uma maior retenção de matéria orgânica em função desse corpo hídrico apresentar uma vazão muito baixa e conseqüentemente uma baixa capacidade de transporte devido as atividades de represamento. Esse fato conseqüentemente contribui para um aumento no consumo do oxigênio para oxidação dessa matéria orgânica retida.

Dentre todos os parâmetros observados, os valores de pH e saturação de O₂ observados no canal das Flechas mostraram diferenças significativas entre os períodos de seca e cheia ($p < 0,05$). Quanto ao pH, essa variação do “ponto de vista continental” pode estar relacionada a menor capacidade de transporte dos rios no período da seca. Menor quantidade de MPS, diminui a turbidez da água, facilitando a penetração de luz e o conseqüente maior desenvolvimento da comunidade fitoplanctônica, que contribui para o aumento dos valores de pH ao captar o CO₂ da água (Almeida *et al.*, 2008). Por outro lado, a saturação de oxigênio é majoritariamente influenciada pelo sistema de

abertura e fechamento de comportas. Uma vez fechadas, acarreta um acúmulo de macrófitas a montante, possibilitando um consumo de O_2 pela matéria orgânica aprisionada.

5.2 Granulometria do sedimento e área superficial do MPS

A Figura 5 mostra a distribuição granulométrica do sedimento e a área superficial específica das amostras de MPS.

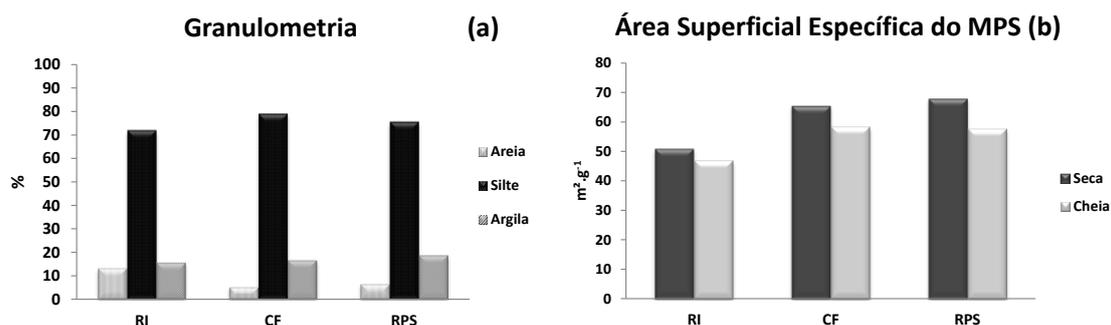


Figura 5: (a) Distribuição granulométrica (%) de sedimento e (b) área superficial específica (ASS) em amostras de material particulado em suspensão das áreas de coleta. RI= rio Itabapoana; CF= canal das Flechas; RPS= rio Paraíba do Sul.

Os elevados teores de frações finas (silte + argila) observados nas três áreas de estudo (87, 95 e 93% respectivamente nos rios Itabapoana, canal das Flechas e Paraíba do Sul) são característicos de ambientes de sedimentação. O maior percentual da fração grosseira (areia) observado no rio Itabapoana pode ter ocorrido em função dessa área estar sob influência das pch's o que diminuiria a capacidade de transporte fluvial e consequentemente maximizaria a influência marinha na região.

No canal das Flechas, a presença do sistema de comportas contribui para uma maior caracterização da área como ambiente de sedimentação e acumulação, uma vez que durante o fechamento, grande quantidade de material é depositado à montante do sistema.

Os valores observados de área superficial específica do material particulado em suspensão nas áreas de estudo em ambas as estações variaram entre $47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O maior valor foi observado no rio Paraíba do Sul na estação seca e o menor no rio Itabapoana na estação cheia.

Os menores valores de área superficial específica do MPS observados na estação cheia em todas as áreas de estudo podem estar diretamente

relacionados ao fato que maior capacidade de transporte (maior vazão) favorece uma maior contribuição de frações grosseiras na formação do material particulado em suspensão (Almeida *et.al.*, 2008), tendo em vista um carreamento mais eficiente dessas partículas. Embora não tenha sido observada diferença significativa dos valores de área superficial do MPS entre as estações seca e cheia ($p < 0,05$), o valor observado de $p = 0,109$ indica uma forte tendência de que esses valores sejam diferentes entre as estações.

A maior variação observada entre as estações no rio Paraíba do Sul, provavelmente está associada ao fato desse rio estar sob uma maior influência dos regimes pluviométricos característicos de cada estação. De forma antagônica, as pequenas variações nos rios Itabapoana e canal das Flechas podem ser reflexo do impacto antrópico causado pelo sistema de represas e comportas respectivamente nessas duas áreas que poderiam contribuir direta e indiretamente para uma minimização da variação sazonal da capacidade de transporte nesses dois corpos hídricos (Degens *et al.* 1990), (Tuner *et al.*, 2002). Embora correlações significativas ($p < 0,05$) entre vazão e área superficial não tenham sido observadas, correlações positivas significativas observadas entre %C e área superficial ($r_s = 0,643$ $p < 0,05$), podem indicar que a matéria orgânica associada ao MPS tem um importante papel na formação de partículas de MPS de elevada área superficial.

5.3 Composição elementar de C e N e composição isotópica de carbono

Dentre as três áreas de estudo, o rio Itabapoana e o canal das Flechas apresentam interferências antrópicas que minimizam a variação sazonal de vazão principalmente na estação cheia; entretanto, os aumentos dos níveis pluviométricos podem contribuir para a intensificação dos processos de lixiviação acarretando uma maior entrada de materiais de origem alóctone para esses corpos hídricos. Sendo assim, com o objetivo de caracterizar a origem da matéria orgânica em relação à variação sazonal foi determinada a composição isotópica do carbono e a razão (C:N) para o material particulado em suspensão, sedimentos e raízes de *Eichhornia crassipes* (Tabela 4).

Tabela 4: Composição isotópica de C, carbono total (%) e razão (C/N)_a no material particulado em suspensão (MPS), sedimentos e raízes de macrófitas nas estações seca e cheia no rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

AMOSTRAS	Rio Itabapoana			Canal das Flechas			Rio Paraíba do Sul		
	$\delta^{13}\text{C}$	C %	(C:N) _a	$\delta^{13}\text{C}$	C %	(C:N) _a	$\delta^{13}\text{C}$	C %	(C:N) _a
MPS SECA	-24,88	3,01	8,15	-24,89	5,34	12,97	-25,97	4,18	9,45
MPS CHEIA	-25,13	2,86	9,54	-26,73	5,65	7,31	-24,68	2,41	12,04
Sedimentos SECA	-25,35	3,21	13,04	-26,01	4,08	13,16	-24,91	3,44	13,17
Sedimentos CHEIA	-25,67	2,64	12,95	-25,65	5,16	11,89	-25,02	2,16	11,18
<i>Eichhornia crassipes</i> SECA	-27,73	25,10	57,86	-28,35	24,40	58,45	-29,39	28,23	59,76
<i>Eichhornia crassipes</i> CHEIA	-28,59	25,84	55,68	-29,30	27,46	57,92	-29,15	24,39	61,19

Dentre os resultados obtidos da razão (C/N)_a no material particulado em suspensão o maior e o menor valor foram observados no canal das Flechas na estação seca (12,97) e na estação cheia (7,31), respectivamente. A variação observada nas amostras de sedimentos foi relativamente menor tanto em relação às áreas quanto às estações, sendo os mais elevados na estação seca das três áreas de estudo. O intervalo de razão (C/N)_a nas macrófitas foram relativamente mais altos que de outros estudos (55,68 - 61,19), provavelmente porque para a composição amostral foram utilizadas apenas as raízes das macrófitas coletadas.

O percentual de carbono indica a quantidade de matéria orgânica associada a um determinado compartimento. Para o MPS e sedimentos do RPS e do rio Itabapoana o percentual de carbono foi relativamente maior na estação seca do que na cheia. Em relação as macrófitas, mais uma vez não foi observado um padrão sazonal bem definido que permita inferências concretas a respeito variação quantidade de matéria orgânica em função das estações (Tabela 4).

Em geral, os maiores valores de percentual de carbono podem indicar uma maior quantidade de matéria orgânica associada a determinado compartimento e como consequência, potencialmente apresentar concentrações mais elevadas de Hg e As associados a esses compartimentos uma vez que a matéria orgânica particulada é considerada como um importante suporte geoquímico para elementos em sistemas aquáticos.

Com o objetivo de se diferenciar fontes autóctones e alóctones de matéria orgânica foram comparados os valores de razão (C/N)_a nas estações seca e cheia em cada uma das áreas de estudo.

Na literatura descrita sobre o assunto, os valores mais baixos que se aproximam da razão (C/N)_a para o plâncton estuarino (6,0) indicam a predominância de fontes autóctones de matéria orgânica; por outro lado, os valores mais elevados podem indicar fontes alóctones de matéria orgânica uma vez que vegetais de origem terrestre, por serem compostos majoritariamente por celulose e lignina apresentam razões (C/N)_a mais altas do que material orgânico proveniente do plâncton. Plantas vasculares lignificadas possuem razão C/N superiores a 20, enquanto plantas não lignificadas e sem vascularização apresentam razões (C/N)_a entre 4 e 10 (Hedges *et al.*, 1997).

No rio Itabapoana e no rio Paraíba do Sul as razões (C/N)_a mais baixas para o MPS observadas na estação seca podem indicar a predominância de fontes autóctones de matéria orgânica associada ao MPS nessa estação. Na estação cheia, a intensificação dos processos de lixiviação e erosão de solos, caracterizam uma contribuição de predominância alóctone, cujas razões (C/N)_a são mais elevadas, como descrito por Ribas (2012): vegetação de pastagem (24,0); vegetação de mata (29,6); vegetação de cana-de-açúcar (42,8).

Antagonicamente, no canal das Flechas foram observados valores de razão (C/N)_a do MPS mais elevados na estação seca, indicando que processos de remobilização dos sedimentos decorrentes das atividades locais de dragagem podem estar contribuindo de forma mais relevante na composição do material particulado em suspensão do que os processos de lixiviação característicos da estação cheia. Além disso, o fato do canal das Flechas estar sob influência direta do sistema de comportas pode favorecer o acúmulo das macrófitas na área estuarina a montante desse sistema, de modo que passem a representar uma fonte mais significativa de matéria orgânica nessa região, principalmente na estação seca, quando as comportas se encontram normalmente fechadas com o objetivo de manter o nível de água da lagoa Feia.

Os sedimentos de todas as três áreas de estudo apresentaram valores de razão (C/N)_a relativamente mais próximos entre as estações seca e cheia, o que é esperado, uma vez que sedimentos em geral são compartimentos menos dinâmicos que o material particulado em suspensão. Entre as estações seca e cheia, foram observadas diferenças significativas ($p=0,0495$) entre a razão (C/N)_a. Os valores mais elevados de razão (C/N)_a dos sedimentos na estação seca, podem estar associados a menor capacidade de transporte dos corpos

hídricos em geral nessa estação, fato que contribui para uma maior taxa de deposição de materiais oriundos da coluna d'água, inclusive restos de macrófitas e microrganismos aquáticos mortos nesse compartimento, e um consequente aumento do estoque de matéria orgânica dos sedimentos nesse período de seca.

Em relação às macrófitas, não foram observadas diferenças significativas entre as estações seca e cheia ($p < 0,05$) dificultando a caracterização dos padrões da razão (C/N)_a. A característica flutuante da macrófita de estudo (*Eichhornia crassipes*) dificulta esse tipo de caracterização sazonal, ainda mais em áreas como o rio Itabapoana e o canal das Flechas que se encontram sob influência de represas e sistema de comportas que afetam diretamente a dinâmica de distribuição dessa macrófita.

Os valores da razão (C/N)_a para o material particulado em suspensão do rio Itabapoana (8,15) e rio Paraíba do Sul (9,45) ambos observados na estação seca, e no Canal das Flechas (7,31) na estação cheia, situaram-se próximos a faixa atribuída ao fitoplâncton (5 a 8) (Tabela 5).

Tabela 5: Composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e (C:N)_a em outros estudos.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	(C:N) _a	Referência	Área
Fitoplâncton de água doce	-28,6	6,6	Cloern <i>et al.</i> 2002	San Francisco
Fitoplâncton marinho-estuarino	-21,5	6,0	Cloern <i>et al.</i> 2002	San Francisco
<i>Egeria densa</i>	-25,4	11,1	Cloern <i>et al.</i> 2002	San Francisco
<i>Eichhornia crassipes</i>	-28,2	19,2	Cloern <i>et al.</i> 2002	San Francisco
<i>Eichhornia crassipes</i> (folhas)	-29,4	15	Ribas 2012	RPS

Em relação à variação entre as estações, os resultados desse estudo também estão de acordo com os observados por Salomão (2004), onde nos períodos de maiores vazões foram observados valores da razão (C/N)_a para o MPS acima de 11, sugerindo uma maior influência dos solos como fontes de MO para os rios. De forma antagônica, durante os períodos de vazões mais baixas os valores da (C/N)_a foram inferiores a 10, indicando maior influência fitoplanctônica como fontes de MO.

Relativo à composição isotópica do carbono é relatado que as plantas vasculares com metabolismo C3 apresentam uma variação de -23‰ a -30‰ enquanto as plantas que utilizam a via metabólica C4 apresentam uma variação de -10‰ a -14‰ (Hedges, 1990). De acordo com os resultados

observados, a vegetação C3 representou a principal fonte de carbono orgânico para o MPS nas três áreas de estudo em ambas as estações. Do ponto de vista ecológico, nas três áreas de estudo é possível inferir que relativamente fontes autóctones como o fitoplâncton e a macrófita *Eichhornia crassipes*, podem representar uma fonte preferencial de matéria orgânica para o MPS quando comparadas a matéria orgânica de origem C4 provenientes das lavouras de cana-de-açúcar (C4), por exemplo, que pelo fato de estarem distribuídas ao longo das bacias de drenagem, como no RPS, potencialmente poderiam representar uma fonte significativa de carbono de origem C4 para o sistema aquático, principalmente em função da intensificação dos processos de lixiviação que ocorrem principalmente na estação cheia.

De acordo com Dittmar *et al.* (2012), a vegetação nativa de florestas as margens do rio Paraíba do Sul contribuiu para formação de um estoque de carbono de origem C3 nos solos da bacia de drenagem, e o rio Paraíba do Sul ainda nos dias atuais continuariam a exportar esses estoques de carbono para o oceano principalmente nas estações de alta pluviosidade. Essa discussão corrobora com os dados desse estudo, uma vez que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ no material particulado em suspensão do RPS variaram entre -25,97‰ e -24,68‰.

5.4 Vazão

Os valores de vazão calculados na estação seca foram: rio Itabapoana ($16 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), canal das Flechas ($39 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e rio Paraíba do Sul ($321 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Para estação cheia, esses valores foram: rio Itabapoana ($17 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), canal das Flechas ($42 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e rio Paraíba do Sul ($1774 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). A maior variação entre as estações foi observada no rio Paraíba do Sul ($1453 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e a menor no rio Itabapoana ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (Figura 6).

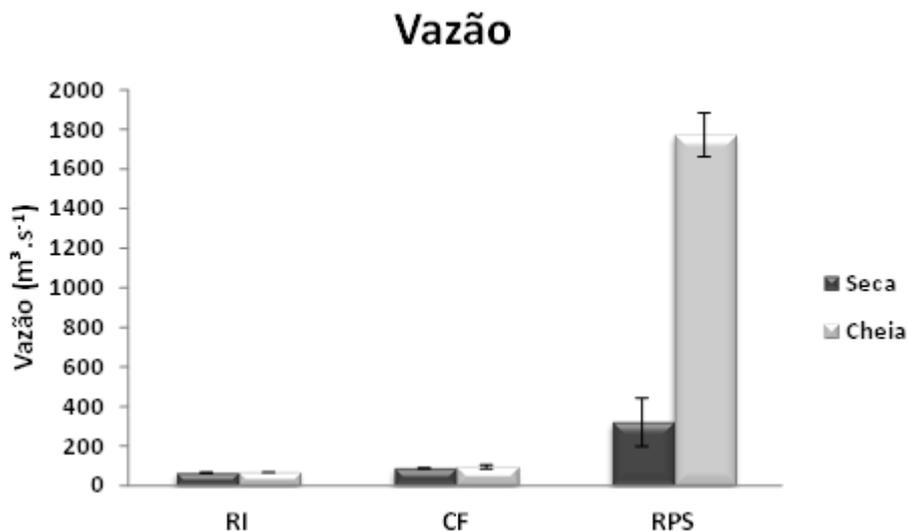


Figura 6: Vazão média entre as marés de quadratura e sizígia nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

Os valores de vazão foram significativamente diferentes entre as áreas de estudo ($p=0,0073$) e representam as médias observadas nas marés de sizígia e quadratura para estação seca e cheia em cada uma das três áreas de estudo.

Não foram observadas variações significativas ($p<0,05$) entre os valores de vazão nas estações seca e cheia no rio Itabapoana. A menor variação dos valores de vazão nesse rio pode ser explicada pelo fato desse corpo hídrico estar sob influência antrópica de represamento (pchs), o que minimiza a influência sazonal característica dos períodos de seca e cheia nessa área.

No canal das Flechas também não foram observadas diferenças significativas entre os valores de vazão da estação seca e cheia ($p<0,05$). As maiores vazões são observadas na condição de abertura de comportas e as menores na condição de fechamento, independentemente da estação sazonal. Essa condição de abertura e fechamento de comportas no canal das Flechas ocorre basicamente, mas não exclusivamente, em função do nível de água da lagoa Feia a montante das comportas. Em outras palavras, se na estação cheia as comportas forem fechadas e na estação seca ocorrer a abertura das comportas, provavelmente os valores de vazão observados na estação seca serão maiores do que os da cheia, o que é o contrário do esperado para uma variação sazonal natural em qualquer região do mundo.

No RPS, foram observadas diferenças significativas entre os valores de vazão para estação seca e cheia ($p < 0,05$). A maior variação entre as estações observada no rio Paraíba do Sul se deve ao fato dessa área estar relativamente sob uma maior influência sazonal, quando comparada as outras duas áreas de estudo, tendo seus maiores valores de vazão em consequência do maior regime pluviométrico característico da estação cheia. Embora o rio Paraíba do Sul também apresente ao longo do seu curso diversos impactos antrópicos de variadas escalas, inclusive uma importante transposição de suas águas para outra bacia, o efeito dessas barragens e represas em relação a variação da vazão vai se atenuando nos pontos a jusante, mais distantes dos locais do represamento.

5.5 Concentração de MPS

Os valores de concentração de material particulado em suspensão variaram entre 18 e 172 g/m³. Em geral, os valores mais elevados foram observados na estação cheia em todas as áreas de estudo (Figura 7).

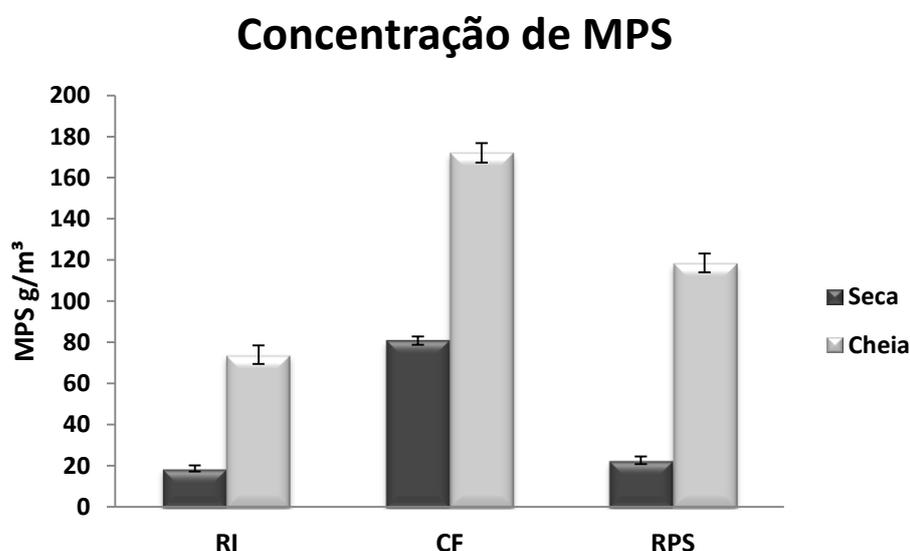


Figura 7: Concentração de material particulado em suspensão (MPS) nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

As concentrações de material particulado em suspensão normalmente são resultantes das condições hidroquímicas e hidrodinâmicas do sistema. Dessa forma, maiores quantidades de material particulado em suspensão podem estar associadas a maiores entradas de partículas adjacentes provenientes da intensificação dos processos de lixiviação (maiores índices

pluviométricos) nos períodos de cheia em função do aumento da pluviosidade ou a uma maior capacidade de mobilização dos sedimentos (maior capacidade de transporte). No rio Itabapoana, como o represamento controla a variação de vazão e conseqüentemente diminui o potencial de transporte do corpo hídrico, a variação da concentração do material particulado em suspensão nessa área ocorre principalmente em função das variações dos índices pluviométricos que atuam diretamente no processo de lixiviação, carreando materiais adjacentes da bacia de drenagem para a coluna d'água, principalmente na época de cheia.

No canal das Flechas, além dos processos sazonais que influenciam o aumento da carga de MPS na estação chuvosa, o fato desse sistema estar sob influência do sistema de abertura e fechamento de comportas contribui ainda mais para o aumento hidrodinâmico da área, fazendo com que as partículas mais finas do sedimento retidas fisicamente pelas comportas possam ser disponibilizadas para a coluna d'água e carregadas para o oceano de uma forma mais intensa. Atividades antrópicas de dragagem na região do canal das Flechas, também podem representar uma consequência para o aumento da concentração desse material particulado em suspensão, só que dessa vez, proveniente dos sedimentos, caracterizando um MPS autóctone quando comparado ao MPS formado a partir de materiais lixiviados das áreas adjacentes da bacia de drenagem

No rio Paraíba do Sul, o efeito da sazonalidade é mais presente do que nas outras duas áreas. Sendo assim, além da variação dos índices pluviométricos e incremento dos processos de lixiviação e escoamento superficial nos solos da bacia característicos da estação cheia, o aumento da capacidade de transporte desse corpo hídrico também contribui para uma maior mobilização do sedimento, aumentando ainda mais a quantidade de material particulado em suspensão na coluna d'água.

Foram observadas diferenças significativas entre as concentrações do material particulado em suspensão nas estações seca e cheia ($p=0,024$) independente da área de estudo (Figura 8).

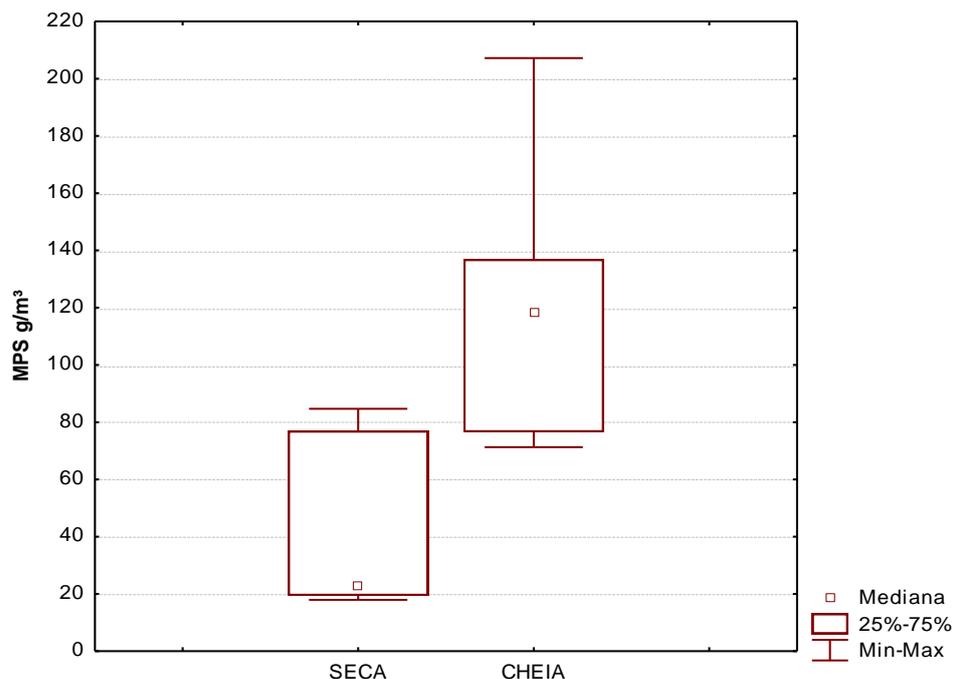


Figura 8: Concentração de MPS (g/m^3) no rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul nas estações seca e cheia.

5.6 Variação sazonal da concentração de Hg (MPS) entre as áreas de estudo

As concentrações de mercúrio associadas ao material particulado em suspensão nas estações seca e cheia, respectivamente, foram no rio Itabapoana: $169 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ e $173 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; canal das Flechas: $280 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ e $220 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$; e rio Paraíba do Sul: $305 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ e $201 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figura 9).

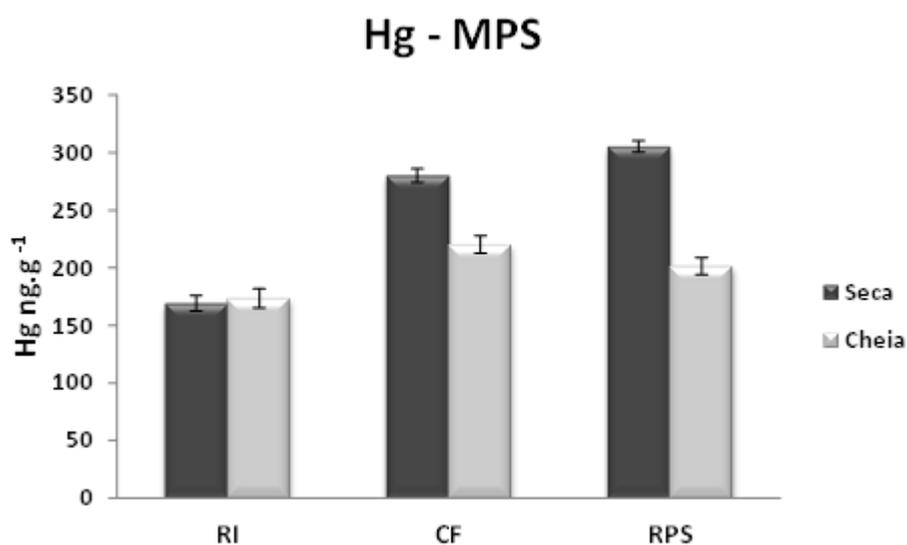


Figura 9: Concentração média de mercúrio ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) e desvio padrão em amostras de MPS nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

No rio Itabapoana, o represamento influi diretamente na vazão do corpo hídrico, minimizando a influência das variações sazonais características das estações seca e cheia. Essa condição menos dinâmica contribui para manutenção das características do MPS e conseqüentemente a sua capacidade de associação com o Hg em ambas as estações. Uma vez que nessa região do rio Itabapoana a variação entre as estações seca e cheia em relação à vazão é baixa e a variação da concentração de MPS é relativamente mais elevada na estação cheia, é possível inferir que embora o aumento dos índices pluviométricos característicos da estação cheia não esteja contribuindo para o aumento dos valores de vazão, eles contribuem para o aumento da concentração de MPS, principalmente em função da intensificação dos processos de lixiviação nessa estação. Porém, o fato dos valores de concentração de Hg não apresentarem diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as estações pode indicar que a maior entrada desse MPS de origem alóctone, com teores mais baixos de matéria orgânica na estação cheia, não representa efetivamente um suporte geoquímico com grande capacidade de associação ao Hg, determinando assim esses valores relativamente similares de concentração do metal entre as estações seca e cheia nessa área.

No canal as Flechas, o maior valor de concentração de Hg observado na estação seca pode estar relacionado com a maior área superficial específica do MPS observada nessa estação, uma vez que partículas mais finas possuem uma maior capacidade de associação com o Hg. Já na estação cheia, a elevação da capacidade de transporte do corpo hídrico decorrente dos aumentos da pluviosidade e vazão, contribui para um carreamento mais eficiente dessas partículas mais finas e leves para o oceano, contribuindo para uma maior proporção de partículas grosseiras nessa estação (cheia).

O rio Paraíba do Sul, diferentemente das duas outras áreas estudo, na sua porção inferior não está sob influência direta de atividades antrópicas locais de represamento, como dito anteriormente, o impacto causados por represas, barragens desvio de fluxos normalmente vão se atenuando ao longo do corpo hídrico a jusante. Sendo assim foram observadas diferenças sazonais características das estações seca e cheia nessa área. Nessa região as principais interferências antrópicas que podem ser consideradas estão

relacionadas aos impactos da urbanização e da monocultura de cana de açúcar as margens desse corpo hídrico.

As maiores concentrações de Hg associadas ao material particulado em suspensão no RPS podem estar relacionadas a predominância de partículas mais finas (elevada área superficial), que possuem um grau de associação relativamente mais elevado com o Hg, quando comparadas a partículas mais grosseiras. A maior predominância dessas partículas mais finas está diretamente relacionada a menor capacidade de transporte do corpo hídrico na estação seca, em função da diminuição sazonal característica da vazão. Na estação cheia, o aumento do efeito da lixiviação contribui também para uma maior entrada na coluna d'água de materiais oriundos da bacia de drenagem podendo contribuir para um aumento na proporção de partículas grosseiras (baixa área superficial) em suspensão.

Em relação aos impactos antrópicos, é possível considerar que o MPS formado na estação seca (4,18 C%) seja predominantemente autóctone (produção fitoplanctônica) ou proveniente do efeito de descargas de efluentes urbanos de origem orgânica, que na estação seca principalmente, podem representar importantes sítios de adsorção de metais nas partículas em suspensão. Contrariamente, na estação cheia, a formação de um MPS de origem mais alóctone (2,41 C%) em função da intensificação dos processos de lixiviação, e o efeito diluidor causado pelo aumento da vazão nos teores de matéria orgânica provenientes dos esgotos domésticos, refletem nos valores mais baixos de concentração de Hg associados ao MPS nessa estação.

A partir da utilização da análise de variância não paramétrica de Kruskal-Wallis, foram observadas diferenças significativas da concentração de Hg associadas ao MPS entre as áreas de estudo ($p=0,023$) (Figura 10).

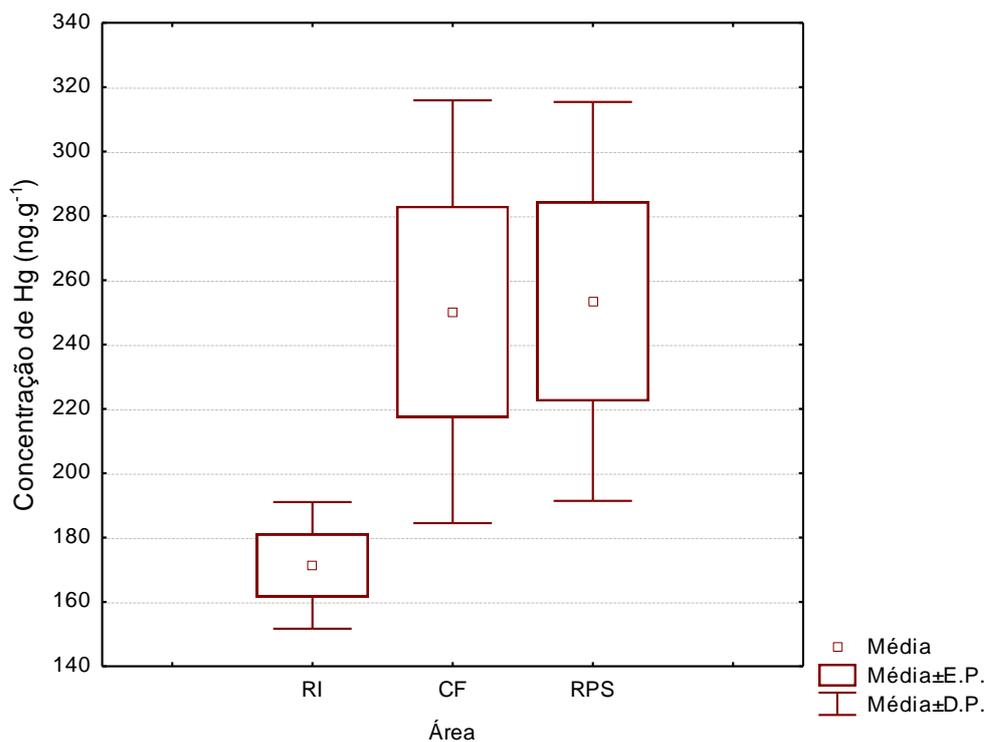


Figura 10: Concentração de mercúrio (ng.g⁻¹) em amostras de material particulado em suspensão (MPS) do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

5.7 Variação Sazonal de Hg entre os Compartimentos Ambientais

As concentrações médias de Hg associadas aos três compartimentos ambientais analisados considerando todas as áreas variaram entre: 99 ng.g⁻¹ e 251 ng.g⁻¹. Para o MPS os valores médios para estação seca e cheia foram respectivamente 251 ng.g⁻¹ e 198 ng.g⁻¹, para os sedimentos 129 ng.g⁻¹ e 116 ng.g⁻¹ e para as macrófitas 112 ng.g⁻¹ e 99 ng.g⁻¹ (Figura 11).

Hg - Compartimentos

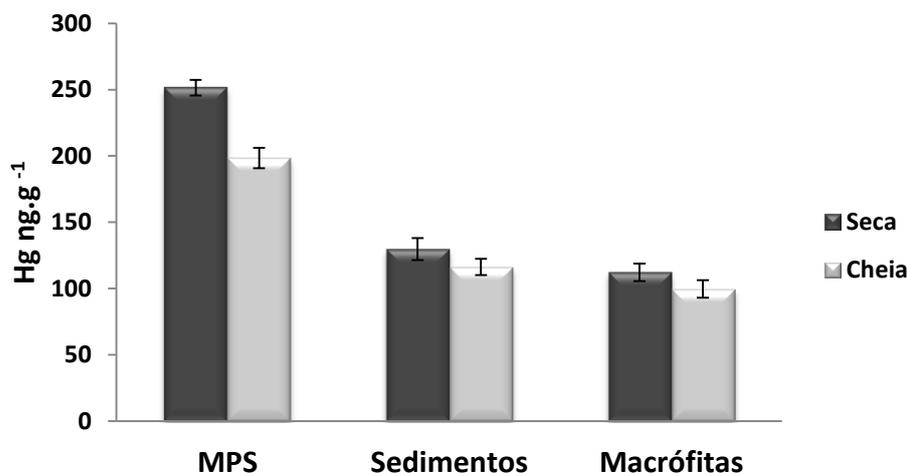


Figura 11: Concentração média de mercúrio (ng.g^{-1}) e desvio padrão em amostras de material particulado em suspensão (MPS), sedimentos e macrófitas nas estações seca e cheia dos três estuários de estudo.

A variação entre as estações seria possível esperar a ocorrência de dois processos antagônicos: maiores entradas de Hg na estação cheia, devido ao aporte de material alóctone proveniente de solos marginais lixiviados; e o aumento da proporção da fração grosseira do MPS e dos sedimentos, devido a maior capacidade de transporte dos rios na cheia.

De uma forma geral foram observados os maiores valores de concentração de Hg no MPS. Esse fato é de se esperar, uma vez que o material particulado em suspensão é considerado por muitos autores como a principal via de carreamento de elementos para os oceanos. No teste de correlação de Spearman observou-se uma correlação significativa ($p < 0,05$) de C% do MPS com a concentração de Hg associada ao MPS de $r_s = 0,657$ indicando que os valores mais elevados de C% para o MPS na estação seca estão relacionados com as maiores concentrações de Hg observadas na estação seca.

As maiores concentrações de Hg associadas ao material particulado em suspensão na estação seca podem estar relacionados ao fato de nessa estação ocorrer a predominância de partículas mais finas (elevada área superficial) que possuem um grau de associação relativamente mais elevado com o Hg quando comparadas às partículas mais grosseiras. A maior predominância dessas partículas mais finas está diretamente relacionada com

a menor capacidade de transporte do corpo hídrico na estação seca, em função da diminuição sazonal característica da vazão. Na estação cheia, o aumento do efeito da lixiviação contribui também para uma maior entrada na coluna d'água de materiais oriundos da bacia de drenagem, podendo contribuir para um aumento na proporção de partículas grosseiras (baixa área superficial) em suspensão.

Os sedimentos normalmente tendem a apresentar um padrão de concentração de elementos similar ao do MPS da área, uma vez que interações entre esses dois compartimentos são bem estreitas. Dessa forma concentrações similares de metais encontradas no MPS e nos sedimentos podem ser um indicativo de estabilidade ambiental.

Na estação seca, a menor capacidade de transporte dos corpos hídricos contribui para uma maior deposição do material particulado em suspensão, fazendo com que os sedimentos se comportem como reservatórios para o metal, principalmente nessa época do ano. Na estação cheia, o aumento da pluviosidade e conseqüentemente o aumento da vazão favorecem a mobilização das partículas mais finas dos sedimentos (maior área superficial) para a coluna d'água e posteriormente o carreamento em direção aos oceanos, aumentando a proporção de partículas grosseiras nos sedimento e contribuindo assim para a diminuição nos valores de concentração de Hg associado esses sedimentos na estação cheia. Entretanto, das variáveis analisadas no sedimento, a única que apresentou diferença significativa entre as estações seca e cheia ($p < 0,05$) foi a razão (C/N) com valor de $p = 0,049$, indicando que os maiores teores de matéria orgânica dos sedimentos na estação seca, podem estar relacionados as maiores concentrações de Hg observadas.

As macrófitas, por serem de característica flutuante e possuírem raízes submersas estão intimamente relacionadas ao material particulado em suspensão, uma vez que suas raízes tem a capacidade de adsorver metais associados ao MPS. Sendo assim, na estação seca, a maior proporção de partículas mais finas com maiores concentrações de Hg determinaria uma maior exposição das raízes dessa macrófita a concentrações mais elevadas de Hg associadas ao MPS, contribuindo assim para os valores de Hg mais elevados nessa estação quando comparadas a raízes de macrófitas na estação cheia. Considerando a capacidade de adsorção do MPS as raízes e aos

maiores teores de Hg associados ao MPS na estação seca, macrófitas expostas a maiores concentrações de mercúrio nessa estação tenderiam a adsorver e, porém apresentar, valores relativamente mais elevados desse elemento em suas raízes, quando comparados aos valores da estação cheia.

Por apresentarem características flutuantes, as macrófitas também estão sujeitas a maiores variações em condições mais dinâmicas de vazão em um corpo hídrico. Sendo assim, os maiores valores de vazão contribuiriam para uma maior mobilidade das macrófitas no sistema hídrico e potencialmente uma maior capacidade de adsorção de partículas em suas raízes. Em regiões como o canal das Flechas e o rio Itabapoana a presença de barragens e represas limita a vazão desses corpos hídricos e restringe por maiores períodos de tempo a distribuição dessas áreas a montante dessas barragens ou comportas, aumentando conseqüentemente o grau de exposição desse material vegetal a concentrações de Hg, uma vez que em condições de represamento, as macrófitas estariam restritas a área fluvial e expostas a maiores concentrações de Hg associado a partículas mais finas predominantes nessa área. No canal das Flechas, por exemplo, a abertura das comportas faz com que as macrófitas, antes restritas a área fluvial e expostas a maiores concentrações de Hg, possam ser transportadas as áreas marinhas. O impacto desse acúmulo de macrófitas em condições de comportas fechadas é tão grande, que pesquisadores observaram a presença dessas macrófitas na praia, á distâncias de aproximadamente 20 km do estuário do canal das Flechas após a sua abertura.

Considerando as variações sazonais das concentrações de mercúrio associadas aos compartimentos ambientais independentemente da área de estudo, não foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as estações seca e cheia (Figura 12).

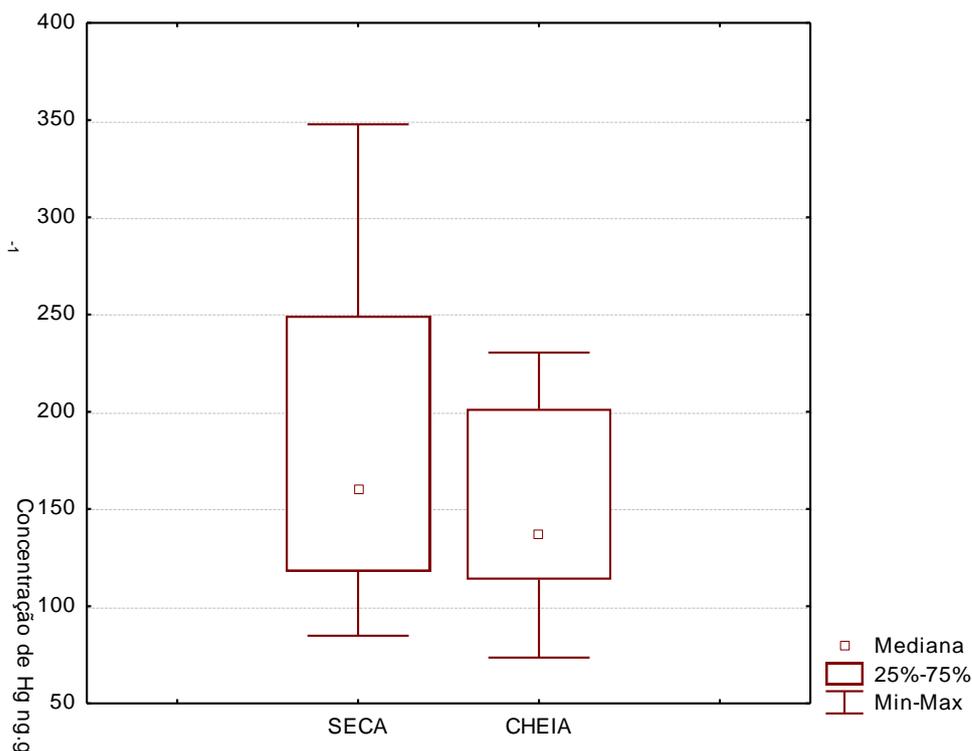


Figura 12: Concentrações de mercúrio associadas ao material particulado em suspensão, sedimentos e macrófitas nas estações seca e cheia das três áreas de estudo.

As interferências antrópicas causadas pelo represamento no rio Itabapoana e sistema de comportas e atividades de dragagem dos sedimentos no canal das Flechas, dificultam inferências mais concisas a respeito da dinâmica de distribuição de Hg entre os compartimentos estudados, principalmente pelo fato da abertura e fechamento de comportas afetarem completamente essa dinâmica e nem sempre seguirem o padrão lógico da sazonalidade com comportas abertas na cheia e fechadas na seca.

Os valores de mercúrio associados aos compartimentos ambientais foram comparados com os observados por outros autores em estudos anteriores (Tabela 6).

Tabela 6: Comparação entre as concentrações médias de Hg (ng.g^{-1}) observadas no MPS, sedimentos e *Eichhornia crassipes* com outros estudos.

Área Hg ng.g^{-1}	MPS	Sedimentos	<i>Eichhornia crassipes</i>	Referência
Rio Itabapoana	171	125	89	<u>Este estudo</u>
Canal das Flechas	250	104	95	<u>Este estudo</u>
Rio Paraíba do Sul	253	138	132	<u>Este estudo</u>
Baía de Sepetiba	604	x	x	Marques, 2010
Estuário do RPS	226	x	x	Marques, 2010
Rio Thur - França	x	108 - 639	x	Hissler, C. & Probst, 2006
Rio Imbé	x	168	x	Almeida <i>et al.</i> , 2000
Bacia inferior RPS	x	12 - 169	x	Almeida <i>et al.</i> , 2008
Lagoa Feia	x	92	x	Sousa <i>et al.</i> , 2004
TEL	x	174	x	NOAA, 2008
PEL	x	486	x	NOAA, 2008
RPS (Vigário) raízes e folhas	x	80	119 e 125	Molisani <i>et al.</i> , 2006

Os valores de Hg observados para o material particulado em suspensão estão dentro da faixa de concentração observada por outros autores no estuário do rio Paraíba do Sul. Quando comparados aos valores da baía de Sepetiba nas três áreas de estudo foram observadas concentrações inferiores de Hg, o que é de se esperar uma vez que a região da baía de Sepetiba recebe muitos efluentes de origem antropogênica, sendo considerada por alguns autores, com uma área contaminada por diversos elementos, dentre eles o mercúrio.

Para os sedimentos, os valores de concentração de mercúrio também estão dentro da faixa observado por Almeida (2000) no rio Imbé e Almeida (2008) na bacia inferior do rio Paraíba do Sul, o que pode indicar que a concentração de mercúrio associada aos sedimentos nessas áreas se mantem relativamente constante.

Quando comparados aos valores de referência do NOAA para sedimentos, as concentrações de mercúrio foram inferiores aos valores do TEL e do PEL indicando que esses valores não representam riscos para a biota nas áreas de estudo (Tabela 6).

Em relação à macrófita *Eichhornia crassipes*, os valores observados foram de 89 a 142 ng.g^{-1} e são similares as faixas de concentrações observadas por Molisani *et al.* (2006) no reservatório artificial do vigário, na região na bacia do rio Paraíba do Sul (Tabela 6). Embora a característica flutuante da macrófita possa ser considerada como um mecanismo mais eficiente na dinâmica de adsorção de elementos da coluna d'água, os dados

observados por Molisani (2006) em um reservatório artificial (sistema lântico) foram similares aos observados nesse estudo em três sistemas lóaticos, onde teoricamente as plantas teriam relativamente mais mobilidade e potencialmente poderiam adsorver maiores teores de mercúrio em suas raízes.

5.8 Variação sazonal de As (MPS) entre as áreas de estudo

As concentrações médias de arsênio associadas ao material particulado em suspensão das respectivas áreas nas estações seca e cheia foram: rio Itabapoana= 2,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 1,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$; canal das Flechas= 4,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 6,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$; rio Paraíba do Sul = 6,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 1,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Figura 13).

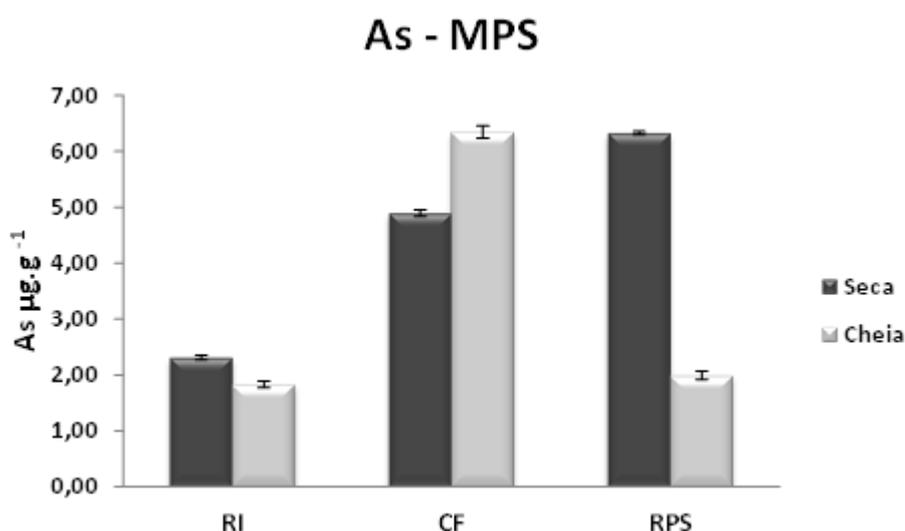


Figura 13: Concentração média de arsênio ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e desvio padrão em amostras de material particulado em suspensão (MPS) nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

Em geral, com o aumento dos índices pluviométricos esperaria-se uma maior capacidade de transporte dos corpos hídricos em função do aumento da vazão e conseqüentemente maior proporção de partículas de baixa área superficial na coluna d'água.

No rio Itabapoana, os valores de concentração de arsênio associados ao MPS ligeiramente mais baixos observados na estação cheia podem estar associados à baixa capacidade de transporte desse corpo hídrico. Outra hipótese seria a possível indicação de que processos decorrentes da lixiviação

não estão contribuindo de forma significativa no carreamento de As das áreas terrestres adjacentes para o corpo hídrico.

No canal das Flechas, as maiores concentrações de As observadas na estação cheia podem ser consequência da intensificação dos processos de lixiviação característicos desse período no rio. Entretanto, as interferências antrópicas causadas pelo sistema de comportas e atividades de dragagem dos sedimentos no canal das Flechas, dificultam inferências mais concisas a respeito da dinâmica de distribuição de As entre os compartimentos estudados, principalmente pelo fato da abertura e fechamento de comportas afetarem completamente essa dinâmica e nem sempre seguirem o padrão lógico da sazonalidade com comportas abertas na cheia e fechadas na seca.

No RPS, os maiores valores observados na estação seca podem estar relacionados a maiores teores de matéria orgânica associada ao MPS nessa estação, que como descrito na literatura, fornecem suporte geoquímico para diversos metais em sistemas aquáticos, fato que corrobora com as correlações significativas positivas observadas entre concentração de As associado ao MPS e C% do MPS $r_s=0,942$; $p=0,004$ indicando que na região do RPS a matéria orgânica tem um importante papel como suporte geoquímico para o As.

Embora as concentrações de arsênio associadas ao MPS não sejam estatisticamente diferentes entre as áreas para $p<0,05$, o valor observado de $p=0,0592$ indica uma forte possibilidade do processo (Figura 14).

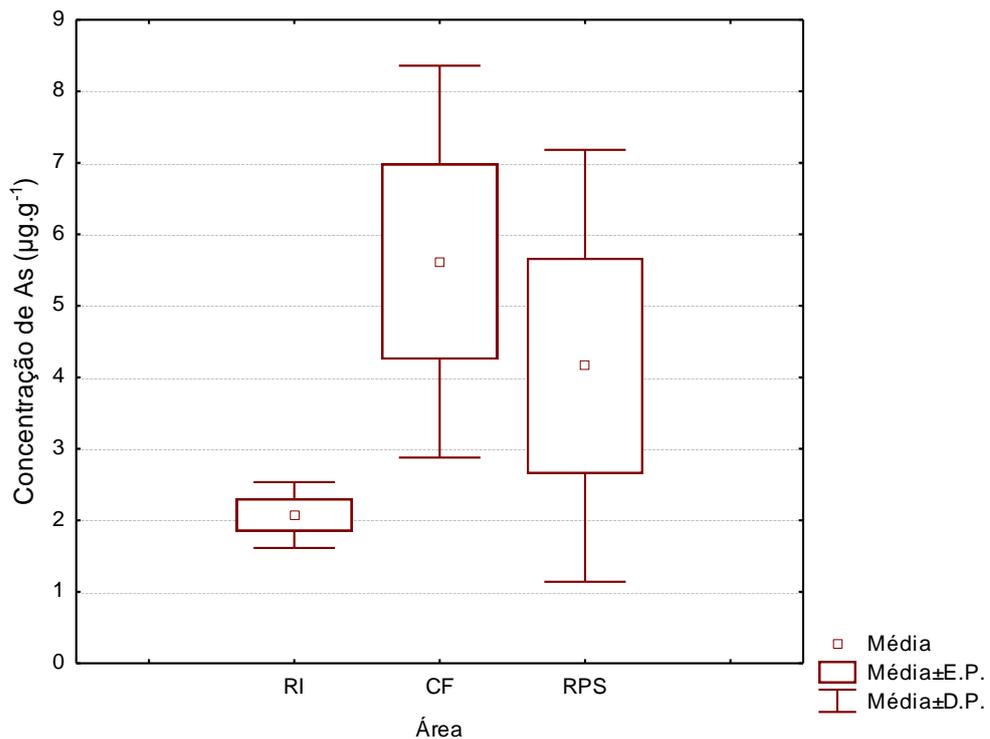


Figura 14: Concentração média de arsênio ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em amostras de material particulado em suspensão (MPS) do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

5.9 Variação sazonal de As entre os compartimentos ambientais

As concentrações médias de As associadas ao três compartimentos ambientais analisados variaram entre: $1,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $4,5 \mu\text{g.g}^{-1}$. Para o MPS os valores médios para estação seca e cheia foram respectivamente $4,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $3,4 \mu\text{g.g}^{-1}$, para os sedimentos $2,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $2,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ e para as macrófitas $1,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $2,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Figura 15).

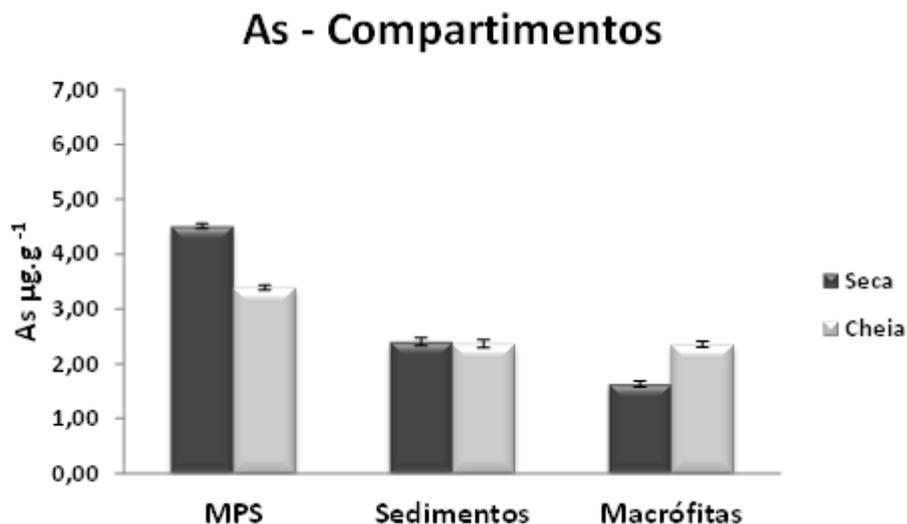


Figura 15: Concentração média de arsênio ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e desvio padrão em amostras de material particulado em suspensão (MPS), sedimentos e macrófitas nas estações seca e cheia dos três estuários de estudo.

Dentre os compartimentos analisados, no MPS foram observadas as maiores concentrações de As. Como dito anteriormente, as relações entre concentrações de elementos entre compartimentos ambientais podem fornecer informação a respeito da dinâmica e da ecologia do ecossistema. Considerando a estreita relação entre o MPS e os sedimentos, concentrações similares observadas nesses compartimentos podem indicar uma estabilidade ambiental, por ser relativamente mais dinâmico, o material particulado em suspensão reflete mais rapidamente as condições ambientais do ecossistema.

Nos sedimentos, a baixa capacidade de transporte de um corpo hídrico poderia representar uma condição mais favorável à deposição de As, por outro lado, o aumento da pluviosidade, vazão e conseqüentemente capacidade de transporte do corpo hídrico, poderia contribuir para um carreamento mais eficiente das partículas mais finas e leves dos sedimentos para o MPS e posteriormente para os oceanos.

Em relação às macrófitas, os maiores valores observados na estação cheia podem estar associados ao processo de adsorção do As às raízes que ocorre mais eficientemente nessa época do ano, uma vez que a macrófita é de característica flutuante. As macrófitas não apresentaram diferenças significativas em relação a concentração de As entre as estações com o nível de significância de $p < 0,05$. No teste de correlação de Spearman observou-se

uma correlação significativa ($p < 0,05$) de C% do MPS com a concentração de As associada ao MPS de $r_s = 0,825$. Indicando que os valores mais elevados de C% para o MPS na estação seca podem estar relacionados as maiores concentrações de As associado ao MPS nesse período.

Considerando as variações sazonais das concentrações de arsênio associado aos compartimentos ambientais independentemente da área de estudo, não foram observadas diferenças significativas ($p = 0,563$) entre as estações seca e cheia (Figura 16).

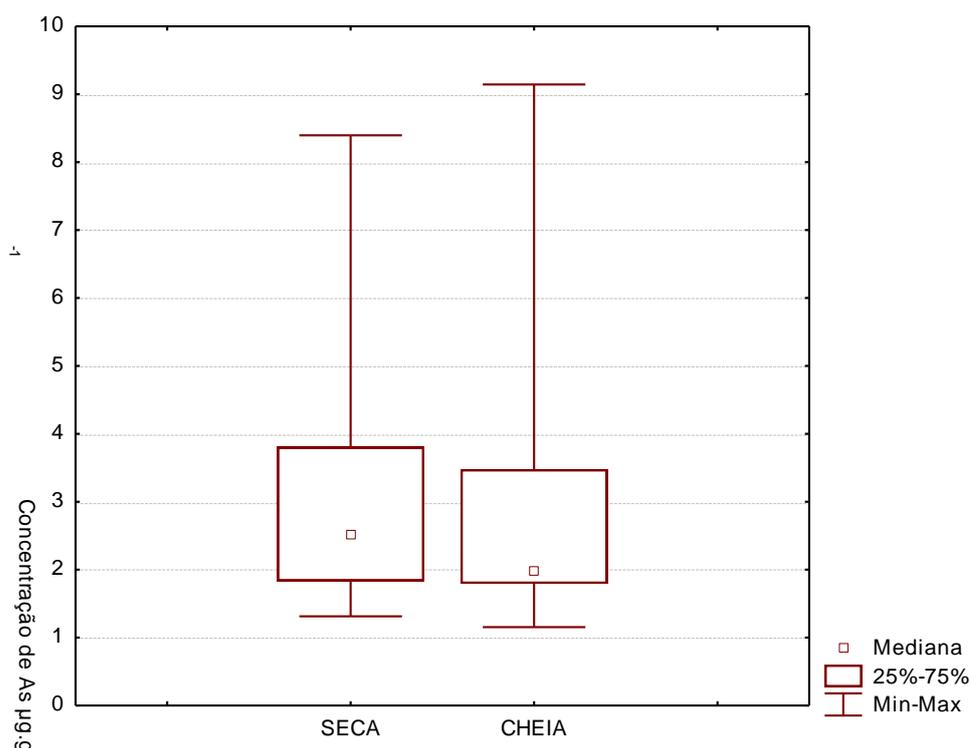


Figura 16: Concentrações de arsênio associado ao material particulado em suspensão, sedimentos e macrófitas nas estações seca e cheia das três áreas de estudo.

Diferenças significativas foram observadas nos valores de composição isotópica do carbono no MPS e concentração de MPS entre as estações. Essas variáveis estão relacionadas entre si, uma vez que na estação cheia, em função da intensificação dos processos de lixiviação, ocorre uma maior entrada de materiais oriundos das bacias de drenagem. Esse material de origem alóctone incrementa as concentrações de MPS na coluna d'água e altera a composição isotópica do carbono em relação à estação seca, cujo MPS de origem autóctone é predominante e apresenta normalmente valores mais baixos de $\delta^{13}\text{C}$ e maiores teores de matéria orgânica. Porém, as diferenças

entre essas variáveis não refletem diferenças significativas ($p < 0,05$) nas concentrações de As entre as estações seca e cheia.

Os valores de As observados nesse estudo são comparados aos de outros autores em compartimentos como MPS, sedimentos e *Eichhornia crassipes* e são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Comparação entre as concentrações médias de As ($\mu\text{g.g}^{-1}$) observadas no MPS, sedimentos e *Eichhornia crassipes* com outros estudos.

Área As $\mu\text{g.g}^{-1}$	MPS	Sedimentos	<i>Eichhornia crassipes</i>	Referência
Rio Itabapoana	2,07	1,99	1,58	Este estudo
Canal das Flechas	5,61	3,18	2,92	Este estudo
Rio Paraíba do Sul	4,16	1,96	1,47	Este estudo
rio Garonne - França	27,3	x	x	Masson <i>et al.</i> , 2007
rio Dordogne - França	30,6	x	x	Masson <i>et al.</i> , 2007
rio Isle - França	42,8	x	x	Masson <i>et al.</i> , 2007
Não contaminado - Canadá	x	68	x	Ollson, 1999
Lago Moira - Canadá	x	138 - 528	x	Zheng <i>et al.</i> , 2003
Baía de Sepetiba	x	37	x	Magalhães <i>et al.</i> , 2000
Engenho Inlet	x	221	x	Magalhães <i>et al.</i> , 2000
TEL	x	5,9	x	NOAA, 2008
PEL	x	17	x	NOAA, 2008
Comilla - Bangladesh			0,487	Haq <i>et al.</i> , 2012
Zhejiang - China			3,94	Shi <i>et al.</i> , 2010

Os valores de As observados neste estudo para o material particulado em suspensão são relativamente mais baixos do que aqueles descritos por Masson *et al.* (2007) no tributários do rio Gironde na França. Como esses rios da França não são considerados como áreas contaminadas por As, esses valores relativamente mais altos provavelmente ocorrem em função das características geoquímicas da bacia de drenagem da região.

Comparativamente a outros estudos, os valores deste estudo encontrados no sedimento foram inferiores aos reportados. Quando comparados aos valores observados por (Ollson, 1999) no Canadá, por exemplo, a grande diferença pode nos fazer inferir uma possível contaminação por arsênio nesses sedimentos analisados, porém a concentração de As de 68 $\mu\text{g.g}^{-1}$ é considerada como natural para a maioria das regiões no Canadá. Isso se deve a composição geoquímica da bacia de drenagem desses rios, onde as fontes naturais de As por si só determinam a observação desses valores elevados. Vale ressaltar que a concentração natural de As (68 $\mu\text{g.g}^{-1}$) observada por (Ollson, 1999) é cerca de 3 vezes superior ao valor de referência do NOAA

para o PEL ($17 \mu\text{g}^{-1}$, tabela 7) indicando riscos iminentes a biota presente nesses ecossistemas.

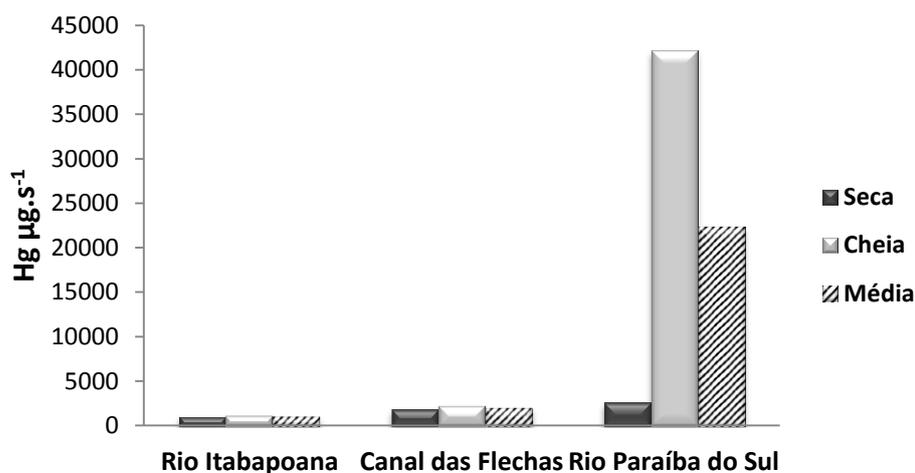
Em todos os outros estudos citados na literatura, as concentrações de As foram superiores ao PEL, indicando que embora algumas concentrações possam ser consideradas naturais para determinada região, elas ainda sim representam risco a saúde da biota. Diferentemente das concentrações observadas em sedimentos de rios de clima temperado, no Brasil, segundo Magalhães *et al.* (2000) a baía de Sepetiba pode ser considerada como área de contaminação por arsênio, principalmente em função das descargas de efluentes de origem antropogênica.

Em relação a macrófita *Eichhornia crassipes*, os valores de concentração de As observados foram similares às faixas de concentrações observadas por outros autores. As concentrações de arsênio descritas por Haq *et al.* (2012) ($0,487 \mu\text{g}^{-1}$) são relativamente mais baixas do que as observadas nesse estudo ($1,47 - 2,92 \mu\text{g}^{-1}$) e no estudo desenvolvido por Shi *et al.* (2010) ($3,94 \mu\text{g}^{-1}$). Porém, na província de Comilla em Bangladesh, a macrófita *Eichhornia crassipes* é frequentemente utilizada na alimentação do gado, podendo assim apresentar certo risco a população que faça uso desse recurso.

5.10 Fluxos de Hg e As

Levando em consideração os valores de vazão, carga de MPS e concentração de Hg associado ao MPS, foram calculados os fluxos instantâneos de mercúrio em ambas as estações em cada uma das áreas de estudo (Figura 17).

Fluxos de Hg



Fluxos de Hg µg.s ⁻¹	Rio Itabapoana	Canal das Flechas	Rio Paraíba do Sul
Seca	52	908	2226
Cheia	231	1965	42603
Média	141	1436	22414

Figura 17: Fluxos instantâneos de mercúrio ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

Em relação aos fluxos de Hg, foram observadas diferenças significativas ($p=0,0097$) entre as áreas de estudo, ao contrário do observado entre as estações, para a maioria das áreas. No rio Itabapoana os valores relativamente próximos de fluxo de Hg em ambas as estações (52 e 231 $\mu\text{g}\cdot\text{ms}^{-1}$) não apresentaram diferenças significativas ($p=0,121$). No canal das Flechas, embora a magnitude dos valores sejam diferentes do rio Itabapoana (908 na seca e 1968 $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ na cheia), também não representam uma diferença significativa entre as estações para $p<0,05$. No rio Paraíba do Sul, entretanto, os valores observados foram bem diferentes entre as estações de estudo: 2226 e 46604 $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ para as estações seca e cheia, respectivamente, representando uma diferença significativa para $p<0,05$. Como se pode observar o valor do fluxo de Hg para estação chuvosa no RPS é cerca de 25 vezes maior que o valor observado na estação seca. Além das características naturais da bacia como tamanho e declive, essa diferença se deve principalmente ao aumento na vazão em função da intensificação dos regimes de chuvas nessa época do ano e como consequência, o aumento na quantidade de material particulado em suspensão decorrentes dos processos de lixiviação característicos da estação cheia nessa região.

A diferença não evidente nos fluxos instantâneos de Hg entre as estações para o rio Itabapoana e para o canal das Flechas é devido, principalmente, à minimização do efeito dos processos sazonais, acarretando na pequena variação de vazão decorrente da construção das centrais hidrelétricas (rio Itabapoana), e do sistema de comportas (canal das Flechas).

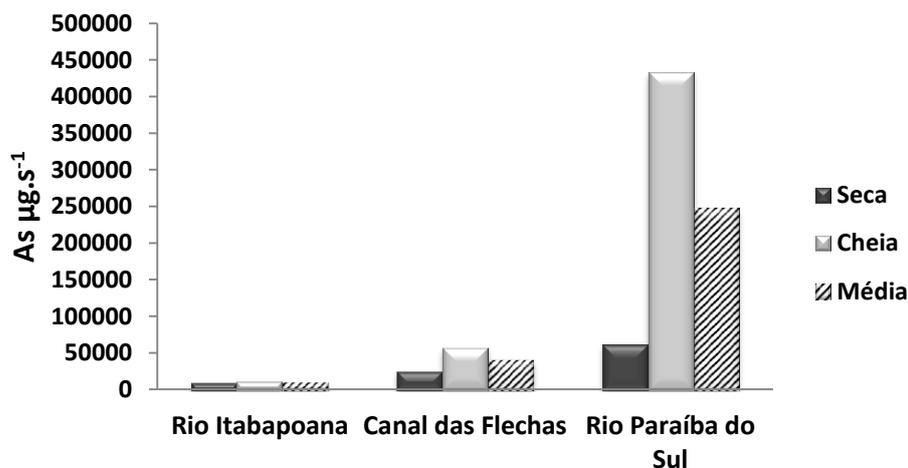
Ao compararmos o percentual do total do aporte de Hg em cada uma das estações foi observado que no rio Itabapoana a estação seca representou 18% do aporte total de Hg e a cheia 82%. Para o canal das Flechas esse percentual foi de 31% e na cheia 69%. Já no RPS a estação seca correspondeu a 4% do total do aporte de Hg enquanto na cheia esse percentual foi de 96%. Esses resultados além de demonstram que a maior parte do Hg é transportada na estação cheia também demonstram que a influência sazonal das estações seca e cheia no aporte do Hg é mais relevante no RPS.

Em um estudo publicado por Carvalho *et al.* (2002) os autores compararam a carga de material particulado em suspensão transportada nas estações seca e cheia no rio Paraíba do Sul. O percentual da carga total do MPS na estação cheia foi de 86,7% e para estação seca cerca de 13,3%, demonstrando a importância da influência sazonal nos valores de vazão no rio Paraíba do Sul e conseqüentemente no transporte de material particulado em suspensão para o oceano.

Como o valor do aporte é determinado em função de três componentes básicos: concentração do contaminante associado ao MPS, concentração do MPS e vazão, o aumento de dois desses componentes (concentração de MPS e vazão) conseqüentemente contribuiria para o aumento do valor do aporte de Hg na estação chuvosa no rio Paraíba do Sul.

Também foram calculados os fluxos instantâneos de arsênio em ambas as estações em cada uma das áreas de estudo (Figura 18).

Fluxos de As



Fluxos de As $\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$	Rio Itabapoana	Canal das Flechas	Rio Paraíba do Sul
Seca	689	15942	51738
Cheia	2429	48421	423002
Média	1559	32182	237370

Figura 18: Fluxos instantâneos de arsênio ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) nas estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

A maior variação observada entre as estações no RPS se deve ao fato de na região do baixo Paraíba do Sul, diferentemente do rio Itabapoana e do canal das Flechas, não ocorrer atividades antrópicas locais significantes de represamento que poderiam influenciar principalmente o regime de vazão, característico das estações seca e cheia. Para o rio Itabapoana e canal das Flechas, não foram observadas correlações significativas entre fluxos de As e vazão no nível de significância de $p < 0,05$. Já para o RPS, foi observada uma forte correlação positiva entre vazão e o valor de fluxo de As ($r_s = 0,971$; $p = 0,001$).

A fim de ressaltar a importância relativa de cada estação no aporte total de As em cada área foi comparado o percentual do aporte de As relativo a cada uma das estações. No rio Itabapoana a estação seca representou 22% do aporte total de As e a cheia 78%. Para o canal das Flechas esse percentual foi de 25% e na cheia 75%. Já no RPS a estação seca correspondeu a 11% do total do aporte de As enquanto na cheia esse percentual foi de 89%. Esses resultados além de demonstrarem que a maior parte do As é transportada na estação cheia também evidenciam que proporcionalmente a influência sazonal das estações seca e cheia no aporte do As é maior no RPS.

Carvalho *et al.* (2002) apresentaram um estudo do aporte mensal de metais e carga do material particulado em suspensão transportado pelo rio Paraíba do Sul nos anos de 1994/1995 e 1995/1996. Nos primeiros 12 meses de estudo foram observados um total de 821.489 toneladas de material particulado em suspensão transportado pelo rio Paraíba do Sul, enquanto que nos últimos 12 meses do estudo (1995/1996) esse valor foi ainda maior 2.042.080 toneladas. Esses valores observados por Carvalho e colaboradores foram comparados ao transporte global de MPS pelos sistemas fluviais, e os valores observados no RPS correspondem a um total de 0,001% de toda a carga de material particulado em suspensão transportada pelos rios aos oceanos do mundo.

5.11 Aporte de Hg e As normalizado por área das bacias de drenagem

Com o objetivo de estimar a importância relativa de cada um dos três corpos hídricos no aporte de mercúrio e arsênio, foi normalizado o aporte em (ng.s^{-1} e $\mu\text{g.s}^{-1}$) pela área total da bacia de drenagem em km^2 de cada um desses corpos hídricos (Tabela 8).

Tabela 8: Valor de aporte normalizado de Hg e As e os valores médios de vazão, concentração de MPS e concentração de Hg e As entre as estações seca e cheia do rio Itabapoana, canal das Flechas e rio Paraíba do Sul.

	Rio Itabapoana	Canal das Flechas	Rio Paraíba do Sul
Área da Bacia de drenagem (Km^2)	4.875	2.900	62.074
Vazão ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)	17	41	1048
Concentração MPS (g/m^3)	46,28	126,44	70,56
Concentração de Hg ($\text{ng}.\text{g}^{-1}$)	171,36	250,21	253,41
Concentração de As ($\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$)	2,07	5,62	4,16
Aporte de Hg ($\text{ng}.\text{s}^{-1}/\text{km}^2$)	27	447	302
Aporte de As ($\mu\text{g}.\text{s}^{-1}/\text{km}^2$)	0,33	10,05	4,95

No rio Itabapoana, os valores de todos os três componentes básicos do aporte de Hg (vazão, concentração de MPS e concentração de Hg) foram relativamente mais baixos do que os observados nas outras duas áreas de estudo, o que consequentemente determina o valor mais baixo do aporte de Hg dessa região. De uma forma geral, em relação a região do rio Itabapoana é possível fazer duas principais inferências: 1) o aumento dos índices pluviométricos na estação cheia não reflete em um aumento nos valores de vazão; essa variação é provavelmente minimizada pela presença das pch's; 2)

a concentração do material particulado em suspensão é relativamente mais alta na cheia, e provavelmente o reflexo da intensificação dos processos de lixiviação que contribuem para a formação de um MPS de origem mais alóctone que por apresentar %C mais baixas, não representa um suporte geoquímico para o Hg^{2+} tão eficiente quanto o MPS da estação seca.

No canal das Flechas, o valor relativamente elevado de concentração do material particulado em suspensão contribui para um aporte intermediário de Hg nessa área, entretanto esse valor é possivelmente limitado pela baixa vazão observada nessa área.

No RPS a vazão média entre as estações foi $1048 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ enquanto no rio Itabapoana esse valor foi de $16 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e no canal das Flechas $42 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Dentre os três principais componentes básicos do aporte, essa diferença na ordem de grandeza observada entre os valores de vazão entre as áreas de estudo pode ser considerada o principal fator que causa a diferença nos valores do aporte de Hg.

O maior valor do aporte normalizado de Hg observado no canal das Flechas ($447 \text{ ng} \cdot \text{s}^{-1} / \text{Km}^2$), por ser relativamente alto quando comparado ao valor do RI ($27 \text{ ng} \cdot \text{s}^{-1} / \text{Km}^2$), pode sugerir uma possível contaminação na área. Porém, esse fato não é verdadeiro, uma vez que a principal componente desse valor elevado é a alta carga de material particulado em suspensão, possivelmente decorrente dos processos antrópicos de dragagem dos sedimentos e retenção das partículas, principalmente sob a condição de fechamento das comportas. No RPS, a concentração de mercúrio e principalmente a alta vazão na região são fatores que contribuem majoritariamente para o valor do aporte anual normalizado de mercúrio nessa área ($302 \text{ ng} \cdot \text{s}^{-1} / \text{Km}^2$).

Assim como o observado para o Hg, em relação ao As também se observa no RPS uma relação entre o valor de vazão e do aporte do elemento. Enquanto o valor de vazão médio do RPS é $1048 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ as outras duas áreas juntas somam apenas uma vazão de $58 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Sendo assim, claramente a vazão tem um papel mais importante na diferença entre os valores de aporte de As, não só entre as estações seca e cheia, mas também entre as áreas de estudo, uma vez que as concentrações de As associadas ao MPS e a concentração de MPS são relativamente similares entre as áreas.

O maior valor do aporte foi observado no canal das Flechas $10,05 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}/\text{Km}^2$. Quantitativamente, apesar de não representar uma fonte tão relevante do aporte de As aos oceanos devido a pequena área da bacia de drenagem, no canal das Flechas o alto valor de aporte pode ter sido observado principalmente em função dos elevados valores de concentração do MPS. O canal das Flechas é uma área que sofre constantes dragagens e como já mencionado é dependente do sistema de comportas, que favorece uma maior retenção e acumulação dessas partículas.

Um estudo de Masson *et al.* (2007) avaliaram a contribuição relativa do aporte de As de três tributários (Garonne, Dordogne e Isle) ao estuário do rio Gironde na França. No estudo, foram observados os valores do aporte de As considerando as variações sazonais dos parâmetros vazão e carga de material particulado em suspensão, em cada um dos três rios ao longo dos anos. Em uma situação similar a do presente estudo, os autores observaram que embora um dos tributários apresentasse uma menor concentração relativa de As associada ao MPS do rio Garonne ($27,3 \mu\text{g}^{-1}$) quando comparado aos outros dois tributários, rio Dordogne ($30,6 \mu\text{g}^{-1}$) e rio Isle ($42,8 \mu\text{g}^{-1}$), a alta carga de material particulado em suspensão do rio Garonne determinou uma maior contribuição relativa no aporte total de As ao estuário do rio Gironde. O aporte anual de As do rio Garonne variou entre 6,4 - 96 ton/ano representando 57 - 84% do aporte total, quando comparados aos dois tributários Dordogne (6 - 15 ton/ano) e Isle (1,6 - 2,5 ton/ano) que juntos contribuiriam com 16 - 43% do aporte total de As.

6) CONCLUSÃO

A hipótese de que as concentrações de Hg e As associadas aos compartimentos ambientais seriam diferentes entre as estações seca e cheia não foi confirmada, uma vez que não foram observadas diferenças significativas entre as estações. Apesar desse resultado, os valores da razão (C/N)_a e da composição elementar e isotópica do carbono do material particulado em suspensão sugeram que na estação seca o MPS possua características predominantemente autóctones (planctônico) com maiores teores de matéria orgânica.

A hipótese de que o aporte de Hg e As para os oceanos seria maior na estação cheia foi parcialmente confirmada. Embora os maiores valores dos fluxos de As e Hg tenham de fato sido observados na estação cheia, no rio Itabapoana e no canal das Flechas essas diferenças entre as estações não foram significativas devido as interferências antrópicas que minimizam a influência sazonal e governam os níveis de aporte desses elementos ao oceano. Já no rio Paraíba do Sul as diferenças sazonais foram significativas e refletem os maiores níveis de aporte tanto de Hg quanto de As na estação cheia principalmente em função da variação dos valores de vazão entre as estações.

A hipótese de que no RPS a variação do aporte de Hg e As entre as estações seria maior foi confirmada uma vez que, nessa área o aporte de Hg e As aos oceanos é influenciado majoritariamente pelo aumento significativos dos valores de vazão e intensificação dos processos de lixiviação característicos da estação cheia. Por outro lado, no rio Itabapoana, as pequenas centrais hidrelétricas de Pirapetinga e Pedra do Garrafão estão contribuindo para uma redução significativa da vazão e conseqüentemente da capacidade de transporte desse corpo hídrico, refletindo em um baixo aporte de Hg e As ao oceano em ambas as estações. No canal das Flechas as atividades antrópicas de dragagem dos sedimentos contribuem para um aumento na concentração de material particulado em suspensão determinando um aporte intermediário de Hg e As ao oceano, porém o sistema de comportas minimiza o efeito sazonal reduzindo os valores de vazão sob a condição de comportas fechadas e aumentando sob a condição de comportas abertas independentemente da estação.

7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. G., SOUZA, C. M.M. E GUEDES, L. (2000). Geochemical Study of heavy metals in bottom sediments and Bodr soils from Lacustrine System of Cima LAke, Brazil. International Conference on Heavy Metals in the Enviroment- Silver Anniversary, 6 to 10 august of 2000, Ann Arbor, Michigan, US, CDROM.

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 inferior do rio Paraíba, RJ, Brasil. *Geoquímica Brasiliensis*, vol. 21, p.111-129.

ALMEIDA, M. G., SOUZA, C. M. M. (2008). Distribuição espacial de mercúrio total e elementar, e interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis* , 22: 140-158.

ANDRADE, J.C.M; TAVARES, S.R.L; MAHLER, C.F. (2007). Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental. Oficina de textos. 176p.

ARAÚJO, M.F.F. (2004) Ecologia de protozooplâncton, bacterioplâncton e virioplâncton em um sistema fluvial-lagunar do nordeste brasileiro. Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

AZEVEDO F.A. (2003). Toxicologia do mercúrio. São Carlos Rima, p.292.

BASTOS W.R., MALM O., PFEIFFER W.R. & CLEARLY D., (1998). Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. *Ciência e Cultura*. 50(4): 255-260.

BELDOWSKI, J. E PEMPKOWIAK, J. (2003). Horizontal and vertical variabilities of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdansk Basin, Southern Baltic Sea. *Chemosphere*, 52: 645 -654.

BHATTACHARYA, A. & BHATTACHARYA, S., (2005). Induction of stress by arsenic in *Clarus batrachus*: Involvement of peroxisomes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.66, n.2, p.178-187.

BLOTT, S. J.; CROFT, D. J.; PYE, K.; SAYE, S. E. & WILSON, H. E. (2004). Particle size analysis by laser diffraction. *Geological Society, London, Special Publications 2004*, v. 232, p. 63-73

BONOTTO, D. M. & SILVEIRA, E. G. (2003). Preference ratios for mercury and other chemical elements in the Madeira river, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 15:911-923.

BOSE, S; VEDAMATI, J.; RAI, V.; RAMANATHAN, A.L. (2008). Metal uptake and transport by *Typha angustata* L. grown on metal contaminated waste amended soil: An implication of phytoremediation. *Geoderma* 145: 136-142.

BUCHMAN, M.F (2008). NOAA Screening Quick Reference Table, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 pag.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; AND TELLER, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.* 60, pp 309-319.

CAMPANELLI, L. B. (2008) Avaliação espaço-temporal de metais pesados no rio Paraíba do Sul e rio Imbé por meio de plantas de *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (aguapé), séston e sedimento. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil, 100pp.

CARNEIRO, Paulo Roberto Ferreira, (2004). Água e conflito na Baixada dos Goytacazes, REGA – Vol. 1, no. 2, p. 87-100, jul./dez. 2004.

CARVALHO, C. E. V.; SALOMÃO, M. S. M. B.; MOLISANI, M. M.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D. (2002) Contribution of a middle-sized tropical River to the particulate heavy-metals load for the South Atlantic. *Ocean Science of Total Environmental* 284: 85-93.

CEIVAP & AGEVAP. (2011). Relatório de situação: Bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Disponível em <http://www.ceivap.org.br/index1.php>. Acesso em 08 de Janeiro de 2012.

CLOERN, 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. *Limnol. Oceanogr.*,47(3), 713–729.

COELHO-SOUZA, S.A.; GUIMARÃES, J.R.D.; MAURO, J.B.N.; MIRANDA, M.R. & AZEVEDO, S.F.M.O. (2006a). Mercury methylation and bacterial activity associated to tropical phytoplankton. *Science of the Total Environment*, 364: 188-199.

CROSSLAND, C.J., KREMER, H.H., LINDEBOOM, H.J., MARSHALL-CROSSLAND, J.I., LÊ TESSIER, M.D.A. (2005). Coastal Fluxes in the Anthropocene. Springer Verlag, Berlin, 231 p.

DEMIRAK A.; YILMAZ F.; TUNA A. L.; OZDEMIR N. (2006). Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere* 63, p. 1451–1458.

DEGENS, E.T.; KEMPE, S.; RICHEY, J.E. 1990. Biogeochemistry of major world rivers. Chichester: John Wiley & Sons, p.356.

Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN) – Previsões de marés (máxima e mínima diária). Área referência: Terminal da Ponta do Ubu (Estado do Espírito Santo) <http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/>.

DITTMAR, T., REZENDE C.E., MANECKI, M., NIGGEMANN, J., OVALLE, A.R.C., STUBBINS, A., BERNARDES, M.C. (2012). Continuous flux of dissolved black carbon from a vanished tropical forest biome. *Nature Geoscience* j VOL 5 j p. 618-622.

FÖRSTNER, U., AHLF, W., CALMANO, W. (1993). Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science and Technology*, 28(8-9):307-316.

GATTUSO, J.P., FRANKIGNOULLE, M., WOLLAST, R., (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*. 29, 405–434p.

GOSH, P. et al. (2006). Cytogenetic damage and genetic variants in the individuals susceptible to arsenic-induced cancer through drinking water. *Inter. J. Cancer*, v. 118, n. 10, p. 2470-2478.

GRATÃO, P. L. et al. (2005). Phytoremediation: Green technology for the clean up of toxic metals in environment. *Braz. J. Plant Physiol.*, v. 17, n. 1, p. 53-64.

Grupo Neoenergia, consultado em 10 Abril de 2012 http://www.neoenergia.com/section/rio_pch.asp

HEDGES, J; KEIL, R.G.; BENNER, R. (1997). What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, 27: 195-212.

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. T. Gjessing (Eds.). Dahlem Konferenzen, pp. 43-63.

HISSLER, C. & PROBST., J-L (2006) Chlor-alkali industrial contamination and riverine transport of mercury: Distribution and partitioning of mercury between water, suspended matter, and bottom sediment of the Thur River France. *Applied Geochemistry* 21: 1837–1854p.

INEA – INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (2010), Comitê da Bacia da Região Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul, no âmbito do Sistema Estadual de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

IPCS (International Programme on Chemical Safety), (1990). *Methylmercury Environmental Health Criteria*, 101. World Health Organization (WHO), Geneva. 144p.

KAISER, K. AND GUGGENBERGER, G. (2000). The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, 31: 711-725.

KENNEDY, P., KENNEDY, H., PAPADIMITRIOUS, S., (2005). The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic composition in algae and marine sediment. *Rapid Communication in Mass Spectrometry* 19, 1063-1068.

KERSTEN, M. (1988). Geochemistry of priority pollutants in anoxic sludges: Cd, As, Methyl-Hg and chlorinated organics. In: *Chemistry and Biology of solid wastes*. Salomons, W. & Forstner, U. Springer, Berlin, 183-189 p.

KONTAS, A. (2006). Mercury in the Izmir Bay: An assessment of contamination. *Journal of Marine Systems* (61) ; 67–78p.

KRAUSE, P.; ERBSLÖH, B.; NIEDERGESÄB, R.; PEPELNIK, R. & PRANGE, (1995). Comparative Study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for Multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the river elbe. *Fresenius journal of Analytical Chemistry*, 353:3-11.

LACERDA, L.D., REZENDE, C.E., CARVALHO, C.E., OVALLE, A.R.C., PFEIFFER, W.C.(1993) Mercury distribution in sediments of the Paraíba do Sul River Estuary, SE Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 20: 93-96.

LAWS, E. A. (1993). *Aquatic pollution – An introductory text*. Second Edition. A Wiley Interscience series of texts and monographs. Interscience Publication. J.W. Jons, Inc. 639 p.

MACEDO, S.M., JESUS R.M., GARCIA, K.S, HATJE, V., QUEIROZ, A.F., FERREIRA, S.L.C (2009). Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-ASS after multivariate optimization based on Box-Behnken design. *Talanta* 974-979p.

MAGALHÃES, V. F., CARVALHO, C. E. V., PFEIFFER W. C. (2000). ARSENIC CONTAMINATION AND DISPERSION IN THE ENGENHO INLET, SEPETIBA BAY, SE, BRAZIL. *Water, Air, and Soil Pollution* 129: 83–90, 2001.

MARCOVECCHIO, J.E. (2000) Overview on land-based sources and activities affecting the marine, coastal and associated freshwater environment in the Upper Southwest Atlantic Ocean. UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 170, UNEP/GPA coordination Office, The Hague, 78p.

MARQUES, J. (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. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes

MARTINELLI, L.A.; CAMARGO, P.B.; LARA, R.L.; VICTORIA, R.L.; ARTAXO, P. (2002). Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape, boles and fine litter in a tropical forest in Rondônia, Brasil. *Oecologia*, 114: 170-179.

MASSON, M., SCHÄFER, J., BLANC, G., ANSCHUTZ, P., (2007). Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France. *Sci. Total Environ.* 373, 196–207.

MCCAIVE, I. N.; BRYANT, R. J.; COOK, H. F.; AND COUGHANOWR, C.A. (1986). Evaluation of a laser-diffraction-size analyzer for use with *natural sediments*. *Journal of Sedimentary Research*,; v. 56; no. 4; p. 561-564.

MEHARG, A. A.; HARTLEY-WHITAKER, J. (2002). Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*, v.154, n.1, p.29-43.

MEYERS, P. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114 (1994) 289-302p.

MOREL, F. M. M., BERRY, M. R. L. (1998) Effects of commonly used cooking practices on total mercury concentration in fish and their impact on exposure assessment *Journal of Exposure Analysis Environmental Epidemiology*. 7 (1) 119-133.

MOLISANI, M. M., ROCHA, R., MACHADO, W., BARRETO, R. C.,; LACERDA, L. D. (2006). Mercury contents in aquatic macrophytes from two reservoirs in the Paraíba do Sul: Guandú river system, SE Brazil. *Braz. J. Biol.*, São Carlos , v. 66, n. 1a.

MOLISANI, M. M.; SALOMÃO, M. S. M. B.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V. (1999). Heavy metals in Sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63: 682-690.

NEVES, T.; FOLONI, L. L.; PITELLI, R. A. (2002) Controle químico do aguapé (*Eichhornia crassipes*). *Planta Daninha*, v 20, p. 89-97. (Edição especial).

OLLSON CC. (1999). Arsenic contamination of the terrestrial and freshwater environment impacted by gold mining operations Yellowknife, NWT. MEng. Thesis, Royal Military College of Canada, Kingston, Canada.

PAIVA, L. B.; OLIVEIRA, J. B.; AZEVEDO, R. A.; RIBEIRO, D. R.; SILVA, M. G.; VITÓRIA, A. P. (2009) Ecophysiological responses of water hyacinth exposed to Cr⁺³ e Cr⁺⁶. *Environmental Experimental Botany*, 65: 403-409.

PARAQUETTI, H.H.M.; LACERDA, L.D.; ALMEIDA, M.D.; MARINS, R.V.; MOUNER, 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.

PATRA, M., SHARMA, A. (2000). Mercury toxicity in plants. *Bot. Rev.* 66, 379–422.

PROJETO INSTITUTO MILÊNIO - A zona costeira: O domínio das interações. <http://www.institutomilenioestuarios.com.br/zonacosteira.html>

HAQ, M. R.; RAHMAN, M. M., ISLAM P., AWAL M. A., CHAKMA, S., ROY U. K., (2012). Detection of Arsenic in Animal Feed Chain: Broken Rice and Water Hyacinth. *Bangl. J. Vet. Med.* (2012). 10 (1&2): 111-116.

REIS, J. A. T.; GUIMARÃES, M. A.; BARRETO NETO, A. A.; BRINGHENTI, J. Indicadores regionais aplicáveis à avaliação do regime de vazão dos cursos d'água da Bacia Hidrográfica do Rio Itabapoana. *Geociências*, v.21, n.4, p.509-516, 2008.

REZENDE, C. E.; MONTEIRO, L. R.; DI BENEDITTO, A. P. M. 2006. Diagnóstico ambiental da Área de Proteção Ambiental da Lagoa de Cima. 1ª ed. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campo dos Goytacazes, Brasil, 144pp. - ROSEN, B. P. (2002). Biochemistry of arsenic detoxification. *FEBS Letters*, v.529, n.1, p.86-92.

REZENDE, C.E., OVALLE, A.R.C., ARAGON G.T., GOBO, A.A.R., GOBO, R.R. (2006). Química de sedimentos: Distribuição espacial e temporal de matéria orgânica, carbonatos, carbono orgânico e inorgânico, nitrogênio total e concentração total de elementos maiores, menores e traços em sedimentos de fundo. *Relatório técnico* 60p.

REZENDE, C.E.; OVALLE, A.R.C.; CARVALHO, C.E.V.; SOUZA, C.M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; PEDROSA, P.; ALMEIDA, M.G.; MAZUREC, A.P. (2007). A variação plurianual do fluxo instantâneo de água e material particulado em suspensão, carbono orgânico e mercúrio, no Rio Paraíba do Sul, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro – Brasil. Anais do XII Congresso Latino – Americano de Ciências do Mar – XII COLACMAR – Florianópolis.

RIBAS, L.G., Caracterização de Fontes de Matéria Orgânica do Estuário do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. Tese de doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2012.

ROSEN, B.P. (2002). Biochemistry of Arsenic Detoxification. *FEBS Letters*, v.529, n. 1, p.86-92.

SALOMÃO, M.S.M.B. Biogeoquímica de rios do Estado de São Paulo com bacias de drenagem apresentando diferentes características de ocupação do solo. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2004.

SANTOS D. M., BOSSINI J. A. T., PREUSSLER K. H., VASCONSELOS E. C., CARVALHO-NETO F. S.; CARVALHO-FILHO M. A. S. (2006). Avaliação de Metais Pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob Influência das Atividades Antrópicas *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, v. 1, n. 2, p. 157-160.

SANTOS, E.J. HERRMANN, 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.* 20, 538.

SEMADS, Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Bacias hidrográficas e rios fluminenses – Síntese informativa por macro região ambiental. SEMADS, Rio de Janeiro, 2001.

SERWICKA, E. M. Surface area, porosity, diffraction of raio-X e chemical analysis. *Catalysis Today*, v. 56, p. 285-346, 2000.

SHI, X.; XIA, H.,(2010). Bioconcentration of nutrients and heavy metals in *Eichornia Crassipes* in Zhejiang, China. Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010 4th International Conference.

SOUSA, W.P; CARVALHO C.E.V; CARVALHO C.C.V.; SUZUKI M.S. (2004). Mercury and Organic Carbon Distribution in Six Lakes from the North of Rio de Janeiro State. BRAZILIAN ARCHIVES OF BIOLOGY AND TECHNOLOGY, vol. 47, p. 139-145.

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.

TOMIYASU, T. OKADA, M., IMURA, R., SAKAMOTO, H. (2003). Vertical variations in the concentration of mercury in soils around Sakurajima Volcano, Southern Kyushu, Japan. *Science Total Environmental* 2003; 304: 221- 251.

TUNER, A.; MILLWARD, G.E. (2002). Suspended particles: Their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.55, p.857-883.

ULLRICH, S.M.; TANTON, T.W. & ABDRAHITOVA, S.A. (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical Review. Environmental Science Technology*, 31: 241-293.

ZHENG J, HOLGER H, BRIAN D, STEPHEN DM. Speciation of arsenic in water, sediment, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP-MS. *Anal Bioanal Chem* 2003;377:14– 24.i

