

**GEOQUÍMICA DE ARSÊNIO NA BACIA INFERIOR DO RIO
PARAÍBA DO SUL**

ANNALIZA CARVALHO MENEGUELLI DE SOUZA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2018**

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pela Biblioteca do Centro de Biociências e Biotecnologia
da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
724 / 2018

Souza, Annaliza Carvalho Meneguelli de
Geoquímica de arsênio na bacia inferior do rio Paraíba do Sul /
Annaliza Carvalho Meneguelli de Souza. – Campos dos Goytacazes, 2018.
163, [1]f. : il.

Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais) – Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Biociências e
Biotecnologia. Laboratório de Ciências Ambientais.

Área de concentração: Ecologia de Ecossistemas

Orientador: Souza, Cristina Maria Magalhães de

Bibliografia: f. 40-50; 65-73; 100-107; 137-147; 158-159

1. Arsênio 2. Rio Paraíba do Sul 3. Sedimento 4. Material particulado
em suspensão 5. Água subterrânea I. Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro II. Título

577.275
S729g

GEOQUÍMICA DE ARSÊNIO NA BACIA INFERIOR DO RIO PARAÍBA DO SUL

ANNALIZA CARVALHO MENEGUELLI DE SOUZA

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

Orientadora: Prof^ª. Dr.^a Cristina Maria Magalhães de Souza
(LCA/CBB/UENF)

Coorientador: Dr. Marcelo Gomes de Almeida
(LCA/CBB/UENF)

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2018**

GEOQUÍMICA DE ARSÊNIO NA BACIA INFERIOR DO RIO PARAÍBA DO SUL

ANNALIZA CARVALHO MENEGUELLI DE SOUZA

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

Aprovada em: ____/____/____

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr.^a Glaucia Torres Aragon (Dr.^a. em Geociências) –CEDERJ

Prof^a Dr.^a Cleide Ferreira da Silva Albuquerque (Dr.^a. em Biociências e Biotecnologia) –FAETEC

Dr.^a Lígia Macabu Ribas (Dr.^a em Ecologia e Recursos Naturais) – Porto do Açu

Dr. Marcelo Gomes de Almeida (Dr. em Biociências e Biotecnologia) – LCA/CBB/UENF (Coorientador)

Prof^a. Dr.^a Cristina Maria Magalhães de Souza (Dr.^a em Biofísica) – LCA/CBB/UENF (Orientadora)

“Se a aparência e a essência das coisas coincidissem, a
ciência seria desnecessária”.

Karl Marx

Aos meus amados pais,
Maria Aparecida e João Batista e
meu marido Ildefonso Jr.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por mais esta conquista.

Agradeço a minha família, por acreditarem no meu futuro e por todo apoio que deram durante o doutorado. A vocês todo meu amor e carinho. Agradeço a Ildefonso Alvarenga Cordeiro Jr. por não medir esforços em ajudar no campo, pela paciência, companheirismo, estímulo e pelo carinho sempre presente.

Agradeço a Prof.^a Cristina Maria Magalhães de Souza pela orientação, paciência, amizade e, sobretudo, por todos os ensinamentos, principalmente por me ajudar a desenvolver o senso crítico perante a pesquisa científica. O meu sincero obrigada por acreditar e confiar em mim.

Agradeço ao Dr Marcelo Gomes de Almeida pela disposição em ajudar no desenvolvimento do trabalho, principalmente em relação aos ensinamentos em técnicas analíticas e por ceder amostras de sedimento que foram essenciais para completar essa pesquisa.

Agradeço a todos os colegas e amigos do LCA, em especial ao Inácio, Clara, Lucas e Bruno pela ajuda no campo, na análise de dados e por tornar os dias no laboratório mais agradáveis e divertidos.

Agradeço ao Edson, aluno de iniciação científica do LCA, por todos os ensinamentos em relação a prática de campo e ao uso de equipamentos e por sua ajuda e boa vontade em me acompanhar em todas as campanhas de coleta no rio Paraíba do Sul.

Agradeço ao meu primo Pedro por me levar ao campo e a PUC/RJ.

Agradeço ao técnico Gerson pelo auxílio nas coletas de campo.

Agradeço ao professor José Marcus Godoy por possibilitar a utilização do Laboratório de Caracterização de Águas da PUC/RJ e aos técnicos Douglas, Maurício, Rodrigo e Diogo pelo auxílio nas análises químicas.

Agradeço a UENF e ao Laboratório de Ciências Ambientais, pelo suporte Logístico.

Agradeço a FAPERJ pelo financiamento dessa pesquisa por meio do programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico Regional no Estado do Rio de Janeiro – 2014.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa.

Sumário

LISTA DE ABREVIACÕES	xii
LISTA DE FIGURAS	xv
<i>Capítulo 1</i>	xv
<i>Capítulo 2</i>	xv
<i>Capítulo 3</i>	xvi
<i>Capítulo 4</i>	xvii
LISTA DE TABELAS	xix
<i>Capítulo 1</i>	xix
<i>Capítulo 2</i>	xix
<i>Capítulo 3</i>	xix
<i>Capítulo 4</i>	xix
LISTA DE MATERIAL SUPLEMENTAR	xxi
<i>Capítulo 2</i>	xxi
<i>Capítulo 4</i>	xxi
RESUMO.....	xxii
ABSTRACT.....	xxiii
ESTE ESTUDO	xxiv
Capítulo 1: Revisão bibliográfica	20
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	20
2. GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO E TOXICIDADE	22
2.1 Mineralogia e propriedades químicas	22
2.2 Exposição humana e toxicidade.....	24
2.3 Mobilidade do arsênio	27
3. ARSÊNIO NOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS	30
4. ESTUDO DE CASO	33
4.1 Bangladesh e Bengala Ocidental	33
5. LEGISLAÇÃO	35
6. OBJETIVO GERAL	39
7. HIPÓTESES	38
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

Capítulo 2 – Impact of arsenic contamination in Brazil and human exposure	51
ABSTRACT.....	52
1. INTRODUCTION.....	54
2. THE IMPACT OF ARSENIC IN ENVIRONMENTAL COMPARTMENTS	54
3. ARSENIC CONTAMINATION IN BRAZIL	56
3.1. <i>Impact studies: environmental contamination integrated with human exposure</i>	58
3.2. <i>Other occurrences of arsenic in Brazil</i>	62
4. CONCLUSIONS.....	63
5. REFERENCES.....	65

Capítulo 3 – Arsênio na água subterrânea no norte do Rio de Janeiro, Brasil – hidrogeoquímica e correlação com os parâmetros redox	75
RESUMO.....	76
ABSTRACT.....	77
1. INTRODUÇÃO	78
2. MATERIAL E MÉTODOS	80
2.1 <i>Área de Estudo</i>	80
2.1.1 <i>Geologia e Hidrogeologia</i>	81
2.2 <i>Amostragem.....</i>	83
2.2.1 <i>Coleta da água subterrânea</i>	85
2.3. <i>Análises.....</i>	85
2.3.1. <i>Determinação de As_{Total}.....</i>	85
2.3.2 <i>Determinação de cátions e ânions</i>	85
2.3.3. <i>Determinação de Fe_{Total}.....</i>	85
2.3.4. <i>Carbono orgânico dissolvido e nitrogênio.....</i>	86
2.4 <i>Análise estatística</i>	86
3. RESULTADOS.....	86
3.1 <i>Teor de arsênio na água subterrânea</i>	86

3.2 Relação da concentração de arsênio com a profundidade	88
3.3 Concentração de arsênio, COD, razão C/N e Fe dissolvido	89
3.4 Arsênio, variáveis físico-químicas, cátions e ânions maiores.....	90
3.5 Caracterização Hidroquímica	91
4. DISCUSSÃO	94
5. CONCLUSÃO	98
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

Capítulo 4 – Abundância e distribuição do arsênio em sedimentos e material particulado em suspensão na bacia de drenagem inferior do rio Paraíba do Sul, Brasil.....	108
---	------------

RESUMO.....	109
--------------------	------------

ABSTRACT.....	110
----------------------	------------

1. INTRODUÇÃO	111
----------------------------	------------

2. MATERIAL E MÉTODOS	113
------------------------------------	------------

2.1 Área de Estudo	113
--------------------------	-----

2.2 Campanhas de coleta	114
-------------------------------	-----

2.3. Amostragem.....	117
----------------------	-----

2.3.1. Coleta da água superficial: fração dissolvida e material particulado em suspensão	117
--	-----

2.3.2 Obtenção da fração dissolvida e material particulado em suspensão...	117
--	-----

2.3.3 Coleta do sedimento.....	117
--------------------------------	-----

2.4 Fracionamento do material particulado em suspensão.....	118
---	-----

2.5 Determinação das variáveis físicas.....	118
---	-----

2.5.1 Medidas em campo da velocidade de corrente, profundidade e cálculo da área da seção.....	118
--	-----

2.5.2 Cálculo da vazão	118
------------------------------	-----

2.5.3 Granulometria dos sedimentos.....	119
---	-----

2.5.4 Determinação da área superficial do sedimento ($d < 2\text{mm}$)	119
--	-----

2.6 Análise química.....	120
--------------------------	-----

2.6.1 Determinação do carbono orgânico no sedimento	120
---	-----

2.6.2 Extração de oxihidróxido de ferro no sedimento	120
--	-----

2.6.3. Determinação de arsênio no material particulado em suspensão, fração dissolvida e sedimento.	120
2.6.4 Composição elementar e isotópica.....	121
2.7 Análise estatística	122
3. RESULTADOS.....	122
3.1 Parâmetros físico-químicos.....	122
3.2 Fração dissolvida e material particulado em suspensão.....	124
3.2.1 Concentração do arsênio	124
3.2.2 Composição elementar e isotópica.....	125
3.3 Sedimento	127
3.3.1 Concentração do arsênio	127
3.3.2 Concentração do arsênio, óxido de ferro, área superficial e carbono orgânico.....	128
3.3.3 Granulometria.....	129
4. DISCUSSÃO	130
5. CONCLUSÃO	136
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
7. DISCUSSÃO GERAL.....	154
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	156
9. REFERÊNCIAS BILIOGRÁFICAS.....	158

LISTA DE ABREVIações

AB – aquífero Barreiras

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AI – áreas inundáveis

Al – alumínio

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

As – arsênio

AsO₃³⁻ – arsenito

AsO₄³⁻ – arsenato

As₂S₃ – ouro pigmento

As₄S₄ – realgar

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Br⁻ – brometo

C – carbono

δ¹³C – isótopo estável de carbono

Ca²⁺ – cálcio

CG – Campos dos Goytacazes

Cl⁻ – cloreto

(C:N)_a – razão atômica

COD – carbono orgânico dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DMAA - ácido dimetilarsínico

DNA – ácido desoxirribonucleico

EP – estuário principal

ES – estuário secundário

F⁻ – fluoreto

FAO – Food and Agriculture Organization

Fe – ferro

FeAsS – arsenopirita

FeS₂ – pirita

ICP-OES - espectrômetro de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

K⁺ – potássio

Mg²⁺ – magnésio

MMAA – ácido monometilarsônico

Mn – manganês

MPS – material particulado em suspensão

N – nitrogênio

δ¹⁵N – isótopo estável de nitrogênio

Na⁺ – sódio

NO₃⁻ – nitrato

NO₂⁻ – nitrito

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration

O₂ – oxigênio dissolvido

PEL – nível provável de efeito

pH – potencial hidrogeniônico

PO₄³⁻ – fosfato

QC – Quaternário Costeiro

QF – Quadrilátero Ferrífero

RD – rio Dois Rios

RM – rio Muriaé

RP – rio Pomba

RPS – rio Paraíba do Sul

SFI – São Francisco de Itabapoana

SJB – São João da Barra

SO₄²⁻ – sulfato

TEL - nível limite de efeito

VI – valor de intervenção

VMP - valor máximo permitido

VP – valor de prevenção

VRQ - valor de referência de qualidade

WHO - World Health Organization

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1: Vias de exposição humana ao arsênio.....25

Capítulo 2

Figura 1: Concentração de As ($\mu\text{g L}^{-1}$) na água superficial e subterrânea em diferentes países. ^aSimpson et al. (2011); ^bSracek et al. (2010); ^cLotter (2014); ^dBarragne-Bigot (2004); ^eGeorge et al. (2014); ^fYanez et al. (2005); ^gBorba et al. (2003); ^hGuerequiz et al. (2007); ⁱSmedley et al. (2002); ^jKozak et al. (2012); ^kGrosbois et al. (2009); ^lAltas et al. (2011); ^mChowdhury et al. (2000); ⁿWang et al. (2007); ^oBhattacharya et al. (2002).....54

Figura 2: Histórico de estudos com contaminação de As no Brasil considerando diferentes amostras. Pesticida/Herbicida/Preservativo de madeira (🌿), Saúde Humana (👤), Alimentação (🍲), Água Superficial e Subterrânea (💧) e Solo/Sedimento/Material Particulado em Suspensão (💨). Sullivam & Aller (1996); Toujague (1999); Matschullat et al. (2000); Campos (2001); Magalhães et al. (2001); Takamori & Figueiredo (2002); Borba et al. (2003); Lima (2003); Martins et al. (2003); Mirlean et al. (2003); Pimentel et al. (2003); Santos et al. (2003); Borba et al. (2004); CRA (2004); Sakuma (2004); Daus et al. (2005); Appel et al. (2006); Mello et al. (2006); Mirlean e Roisenberg (2006); Barbiéro et al. (2007); Gonçalves et al. (2007); Matschullat & Deschamps (2007); Andrade et al. (2008); Rabieh et al. (2008); Hatje and Andrade (2009); Burger et al. (2010); Hatje et al. (2010); Morgano et al. (2010); Batista et al. (2011); Nobre and Nobre (2011); Rezende (2011); Varejão et al. (2011); Andrade et al. (2012); Anjos et al. (2012); Araújo et al. (2012); Campaner (2013); Alkmim Filho et al. (2014); Costa et al. (2014); Lemos et al. (2014); Mirlean et al. (2014); Corguinha et al. (2015); Costa et al. (2015); Freire et al. (2015); Hoff et al. (2015); Nisti et al. (2015); Pierangeli et al. (2015); Rezende et al. (2015); Rocha et al. (2015); Rodriguez-Iruretagoiena et al. (2015); Rosolen et al. (2015); Sá et al. (2015); Santos et al. (2015); Silva et al. (2015); Caldas et al. (2016).....56

Capítulo 3

Figura 1: Bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, seus formadores e principais afluentes.....79

Figura 2. Características geológicas dos municípios de Campos dos Goytacazes, São João da Barra e São Francisco de Itabapoana. Fonte: Fonseca *et al.* (1998).

Figura 3: Localização dos poços nos municípios de Campos dos Goytacazes (n=13), São Francisco de Itabapoana (n=3) e São João da Barra (n=3).....81

Figura 4: Concentração de As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) nos poços localizados em Campos dos Goytacazes (P1, P2 e P3), São Francisco de Itabapoana (P4) e São João da Barra (P5, P6, P7). As letras comparam a concentração de As entre os poços. VLP= Valor limite permissível pela legislação nacional e internacional (Conama 2005; WHO, 2006).....84

Figura 5: Variação mensal na concentração de As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em junho (2016), fevereiro, maio e agosto de 2017. As letras comparam a concentração de As entre os meses de coleta.....84

Figura 6: Relação entre a concentração de As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e a profundidade dos poços (metros) localizados em Campos dos Goytacazes (n=3), São Francisco do Itabapoana (n=1) e São João da Barra (n=3). Os dados foram correlacionados positivamente ($p < 0,05$).....85

Figura 7: Relação entre a concentração de As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e COD (mg.L^{-1}) (A), razão C/N (B) e SO_4^{2-} (C) nos poços localizados em Campos dos Goytacazes (n=3), São Francisco do Itabapoana (n=1) e São João da Barra (n=3). Os dados foram correlacionados ($p < 0,05$).....86

Figura 8: Análise de componentes principais entre a concentração de As ($\mu\text{g.L}^{-1}$), cátions e ânions maiores (mg.L^{-1}) e parâmetros físico-químicos (pH, potencial redox, O_2 dissolvido e condutividade elétrica) em poços localizados em Campos dos Goytacazes (n=3), São Francisco do Itabapoana (n=1) e São João da Barra (n=3) coletados em junho/16, fevereiro, agosto e maio de 2017. Estação seca: linha vermelha. Estação cheia: linha azul.....87

Capítulo 4

Figura 1: Bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, seus formadores e principais afluentes.....109

Figura 2: Bacia de drenagem inferior do rio Paraíba do Sul e pontos selecionados para amostragem.....110

Figura 3: Locais de amostragem do sedimento. Cor vermelha: coletas realizadas em setembro de 1997. Cor preta: coletas realizadas em setembro de 2000. Estuário secundário (ES) (n = 4), áreas inundáveis (AI) (n = 5), estuário principal (EP) (n = 5), rio Paraíba do Sul (RPS) (n = 18), rio Muriaé (RM) (n = 4), rio Dois Rios (RD) (n = 2) e rio Pomba (RP) (n = 2). Adaptado de Almeida e Souza (2008).....111

Figura 4: Variação mensal na concentração de As (mg.kg^{-1}) no MPS considerando todos os pontos amostrados: RPS (Campos dos Goytacazes e Itaocara), rio Muriaé (Sapucaia), rio Pomba (Aperibé) e rio Dois Rios (Cambiasca) (n=60). As barras seguidas pelas mesmas letras não diferem significativamente ($p < 0,05$).....119

Figura 5: Variação na concentração de As (mg.kg^{-1}) no MPS em cada local de amostragem: RPS (Campos dos Goytacazes e Itaocara), rio Muriaé (Cardoso Moreira), rio Pomba (Aperibé) e rio Dois Rios (Cambiasca) (n=60). RPS/Campos (■), RPS/Itaocara (▣), rio Pomba (▤), rio Dois Rios (▥) e rio Muriaé (▦).120

Figura 6: Variação mensal na composição elementar (C:N)_a e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) no material particulado em suspensão (n=60). Junho/16 (□), agosto/16 (○), outubro/16 (△), dezembro/16 (■), fevereiro/17 (●) e abril/17 (▲).....121

Figura 7: Variação na composição elementar (C:N)_a e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) no material particulado em suspensão entre os locais amostrados (n=60). RPS/Campos (■), RPS/Itaocara (●), rio Pomba (△), rio Dois Rios (□) e rio Muriaé (○).....122

Figura 8: Concentração de As (mg.kg^{-1}) no sedimento. Estuário secundário (ES), áreas inundáveis (AI), estuário principal (EP), rio Paraíba do Sul (RPS), rio Muriaé (RM), rio Dois Rios (RD) e rio Pomba (RP). Barras seguidas por diferentes letras diferem significativamente ($p < 0,05$).....128

Figura 9: Relação entre a concentração de As (mg.kg^{-1}) e óxido de ferro (mg.kg^{-1}) (A), carbono orgânico (%) e (B) área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) (C) no sedimento (n=40). Os dados foram correlacionados ($p < 0,05$).....124

Figura 10: Distribuição granulométrica (%) no sedimento. Argila (▣), silte (▤), areia fina (▥), areia média (▦), areia grossa (▧) e pedregulho (▨). Estuário secundário (ES) (n = 4), áreas inundáveis (AI) (n = 5), estuário principal (EP) (n = 5), rio Paraíba do Sul (RPS) (n = 18), rio Muriaé (RM) (n = 4), rio Dois Rios (RD) (n = 2) e rio Pomba (RP) (n = 2).....125

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1: Teor do As tolerado em amostras de cabelo, unha e urina e o teor encontrado na população de Bengala Ocidental (Índia) no estudo realizado por Das *et al.* (1995)..... 32

Tabela 2: Concentração do As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em corpos hídricos de acordo com a legislação nacional e internacional..... 36

Tabela 3: Teor do As ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ e mg.kg^{-1}) em solos de acordo com a legislação nacional e internacional..... 37

Tabela 4: Resíduos perigosos de fontes específicas contendo arsênio (ABNT, 2004). 38

Capítulo 2

Tabela 1: Concentração de As em amostras de sedimento e cabelo ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), água, urina e sangue ($\mu\text{g.L}^{-1}$), carne e fígado de boi e frango ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em estudos realizados em várias regiões, cidades e estados do Brasil (Quadrilátero Ferrífero, Vale do Ribeira, Santana, Paraná, Rio Branco, e Campos dos Goytacazes).....60

Capítulo 3

Tabela 1: Concentração de F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , NO_3^{-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_2^{-} , Na^{+} , K^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} (mg.L^{-1}) e As ($\mu\text{g.L}^{-1}$), profundidade (m), pH, potencial redox (mV), oxigênio dissolvido (mL) e condutividade elétrica ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) nos poços localizados em Campos dos Goytacazes (n=3), São Francisco do Itabapoana (n=1) e São João da Barra (n=3).....88

Capítulo 4

Tabela 1: Estações de amostragem no canal fluvial (n=5).....110

Tabela 2: Variação dos parâmetros físico-químicos (pH, potencial redox, condutividade elétrica e O ₂ dissolvido) no RPS (Campos e Itaocara), rios Muriaé, Pomba e Dois Rios. (n = 30).....	118
--	-----

LISTA DE MATERIAL SUPLEMENTAR

Capítulo 2

Material suplementar. Visão geral da concentração de arsênio ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em águas superficiais e subterrâneas em diferentes continentes.....72

Capítulo 4

Material suplementar 1. Localização e caracterização dos pontos de amostragem do sedimento, sendo RPS: rio Paraíba do Sul; RP: rio Pomba; RD: rio Dois Rios; RM: rio Muriaé; AI: áreas inundáveis; EP: estuário principal; ES: estuário secundário.143

Material suplementar 2. Regressão entre vazão e a concentração de As no MPS no RPS (Campos e Itaocara), rio Muriaé, Pomba e Dois Rios em junho, agosto, outubro, dezembro (2016) e fevereiro e abril (2017) ($n = 30$).....145

Material suplementar 3. Precipitação pluviométrica (mm) no município de Campos dos Goytacazes em junho, agosto, outubro e dezembro de 2016 e fevereiro e abril de 2017 e vazão média do RPS, rios Muriaé, Pomba e Dois Rios no mesmo período. Precipitação pluviométrica (—●—) e vazão (—●—) Fonte: INMET (2016 e 2017).....146

Material suplementar 4. Concentração de As no MPS no RPS (Campos, Itaocara), rio Muriaé, rio Dois Rios e rio Pomba em junho, agosto, outubro, dezembro (2016) e fevereiro e abril (2017) ($n = 60$).....147

Material suplementar 5. Concentração de As no sedimento em coletas realizadas na estação seca em setembro de 1997 e 2000. Estuário secundário ($n = 4$), áreas inundáveis ($n = 5$), estuário principal ($n = 5$), rio Paraíba do Sul ($n = 18$), rio Muriaé ($n = 4$), rio Dois Rios ($n = 2$) e rio Pomba ($n = 2$).....148

RESUMO

Um estudo da abundância e geoquímica do arsênio (As) foi realizado pela primeira vez na bacia inferior do rio Paraíba do Sul (RPS) abrangendo o RPS e seus tributários principais (rios Muriaé, Pomba e Dois Rios), áreas estuarinas e inundáveis. Para tal os compartimentos ambientais avaliados foram a fração dissolvida, o material particulado em suspensão (MPS) e o sedimento na coluna d'água e a água subterrânea. Na fração dissolvida da água subterrânea a concentração de As alcançou valores até $38,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ e no MPS e sedimentos superficiais os maiores valores foram $4,2$ e $13,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente. No sedimento a presença de As foi relacionada a sua adsorção em óxidos de ferro e carbono orgânico, e foi dependente da área superficial dos grãos, predominando nos sedimentos com maior proporção de frações finas (silte e argila). Correlações positivas foram observadas entre o As, o sulfato e o carbono orgânico dissolvido na água subterrânea. Devido a isso, o metaloide foi relacionado à presença de sulfetos no sedimento, que disponibiliza o As para os poços devido a oxidação. Além disso, é sugerido que o As ocorra na água subterrânea como o arsenito, que é a sua forma mais tóxica. No MPS as concentrações de As foram maiores na estação seca (junho, agosto e outubro) em relação à estação chuvosa (dezembro, fevereiro e abril), e foram de $2,6 \pm 0,69 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $1,98 \pm 0,29 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente. A prevalência de condições oxidantes na água superficial, que favorece a adsorção de As em óxidos de ferro, alumínio e manganês no MPS pode ter sido responsável pela não detecção do metaloide na fração dissolvida da coluna d'água. A concentração e a distribuição do As nos compartimentos avaliados sugere que a fonte de As para esse sistema hídrico é natural e difusa, sendo dependente das condições físico-químicas, dos sulfetos, metais formadores de óxidos e matéria orgânica. Apesar disso, a presença do As em poços ressalta a importância do monitoramento nesses locais, visto que alguns poços são utilizados para irrigação, dessedentação de animais e abastecimento público.

Palavras-chave: arsênio, rio Paraíba do Sul, sedimento, material particulado em suspensão e água subterrânea.

ABSTRACT

A study of the abundance and geochemistry of arsenic (As) was carried out for the first time in the lower basin of the Paraíba do Sul river (PSR) covering the PSR and its main tributaries (Muriaé, Pomba and Dois Rios rivers), estuarine and flooded areas. For this the environmental compartments evaluated were the dissolved fraction, the suspended particulate material (SPM) and the sediment in the water column and the groundwater. In the dissolved fraction of groundwater the concentration of As reached values up to $38,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ and in the SPM and sediments the highest values were $4,2$ and $13,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectively. In the sediment the presence of As was related to its adsorption in iron oxides and organic carbon, and was dependent on the surface area of the grains, predominating in sediments with a higher proportion of fine fractions (silt and clay). Positive correlations were observed between As, sulfate and dissolved organic carbon in groundwater. Due to this, the metalloid was related to the presence of sulfides in the sediment, which makes the As available to the wells due to oxidation. In addition, it is suggested that As occurs in groundwater such as arsenite, which is its most toxic form. In the SPM, As concentrations were higher in the dry season (June, August and October) than in the rainy season (December, February and April) and were $2,6 \pm 0,69 \text{ mg.kg}^{-1}$ and $1,98 \pm 0,29 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectively. The prevalence of oxidizing conditions in surface water, which favors the adsorption of As in iron, aluminum and manganese oxides in the SPM, may have been responsible for not detecting the metalloid in the dissolved fraction of the water column. The concentration and distribution of As in the evaluated compartments suggests that the source of As for this water system is natural and diffuse, being dependent on the physicochemical conditions, the sulfides, the oxide forming metals and the organic matter. Nevertheless, the presence of As in wells highlights the importance of the monitoring in these places, since some wells are used for irrigation, animal watering and public supply.

Keywords: arsenic, Paraíba do Sul river, sediment, suspended particulate matter and groundwater.

ESTE ESTUDO

Essa tese é composta de (1) uma introdução geral, onde são abordadas as características do arsênio, como suas fontes, toxicidade, exposição humana e presença em compartimentos ambientais; (2) uma revisão bibliográfica abordando os estudos com arsênio no Brasil, considerando os compartimentos bióticos e abióticos. Essa revisão está submetida na revista **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** e está em fase de revisão; (3) estudo contendo resultados da presença do arsênio em poços localizados nos municípios de Campos dos Goytacazes, São João da Barra e São Francisco de Itabapoana e (4) a avaliação da abundância e mobilidade do arsênio na bacia inferior do rio Paraíba do Sul, considerando a fração dissolvida, o material particulado em suspensão e o sedimento.

Capítulo 1 – Revisão bibliográfica

1. INTRODUÇÃO

Desde as últimas décadas do século XX o arsênio (As) tem sido o foco da atenção pública devido aos problemas de saúde, considerados semelhantes à uma epidemia, que vêm ocorrendo pelo consumo de água subterrânea contaminada por milhões de pessoas, principalmente em Bangladesh e Bengala Ocidental (Chatterjee *et al.*, 1995; Das *et al.*, 1995). Smith e colaboradores (2000) descrevem esse evento como o maior caso de envenenamento de uma população na história.

O As é onipresente no meio, sendo encontrado na atmosfera, solos, rochas, águas naturais e organismos e é o 20º elemento mais abundante na crosta terrestre e o 14º na água do mar (Woolson, 1975; Smedley e Kinniburgh, 2002). Na crosta terrestre sua concentração total é estimada em $4,01 \times 10^{16}$ kg. A liberação natural de As a partir da litosfera por exalações e erupções vulcânicas terrestres é estimada em $1,715 \times 10^7$ kg ano⁻¹ somados a $4,87 \times 10^6$ kg ano⁻¹ resultante do vulcanismo submarino (Matschullat, 2000), embora os dados de emissão da atividade vulcânica submarina possam variar cerca de duas ordens de grandeza (Chilvers e Peterson, 1987).

O As é introduzido no meio por uma combinação de processos naturais, como o intemperismo de rochas, atividade biológica e emissões vulcânicas, além de atividades antrópicas, como mineração, uso de pesticidas, herbicidas, fertilizantes e preservativo de madeira. Segundo O'Day (2006) o uso em larga escala do As na agricultura e na indústria contribuiu com uma carga significativa desse elemento, embora a maioria dos problemas ambientais envolvendo o As sejam resultantes de processos biogeoquímicos naturais (Smedley e Kinniburgh, 2002).

Após o conhecimento científico sobre os efeitos tóxicos do As devido a ingestão de água contaminada, os limites recomendados pela legislação de muitos países foram revisados. O valor de referência da Organização Mundial da Saúde (WHO, 1993) para o As em água potável foi reduzido de 50 µg.L⁻¹ para 10 µg.L⁻¹ baseado no seu potencial cancerígeno, cujo limite tem sido observado à concentrações cada vez menores, devido ao desenvolvimento das técnicas analíticas de detecção. Um limite de 5 µg.L⁻¹ na água de consumo foi sugerido pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA em 2000 para uma

melhor margem de segurança, mas rejeitada por implicações financeiras (Smith *et al.*, 2002). Já no Brasil o Conama (2005 e 2008) determina que o valor máximo permitido em água de consumo é $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Apesar disso, alguns países ainda mantêm o limite anterior de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, como Bangladesh e Índia (Rahman *et al.*, 2015).

2. GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO E TOXICIDADE

2.1 Mineralogia e propriedades químicas

O As é classificado como um metaloide, com propriedades intermediárias entre os metais e os não metais, cuja estrutura cristalina é incolor e, sob aquecimento, oxida-se à óxido arsenioso (Csuros e Csuros, 2000). Apesar de ser possível a combinação do As com uma variedade de outros elementos para formação de compostos covalentes, ele se liga principalmente ao oxigênio e ao enxofre (O'Day, 2006).

Esse metaloide é o constituinte principal em mais de 200 tipos de minerais, classificados quimicamente como óxidos, sulfetos e na forma de ânions como arsenato, arseneto e arsenito. Estes minerais são relativamente raros em ambientes naturais, com maiores concentrações em áreas de mineralização onde ocorrem em estreita associação com outros elementos traço, tais como Ag, Au, Cd, Pb, P, Sb, Mo e W (Smedley e Kinniburgh, 2002). Devido a essa elevada capacidade de associação com outros elementos o As raramente é encontrado no meio como um elemento nativo (O'Day, 2006).

Os minerais do As mais comuns são os sulfetos, como a arsenopirita (FeAsS), ouro pigmento (As_2S_3) e realgar (As_4S_4) (O'Day 2006). O As também pode ser encontrado adsorvido a pirita (FeS_2), que ocorre principalmente em depósitos hidrotermais e minério magmático. Além disso, este mineral está presente em rochas que atuam como depósito de ouro e em ambientes de sedimentação a baixas temperaturas e condições redutoras (Smedley e Kinniburgh, 2002, O'Day, 2006). Elevadas concentrações de As também são reportadas em óxidos de Fe, Al e Mn (O'Day, 2006).

O As ocorre no ambiente em uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (O'Day, 2006). As formas inorgânicas consideradas as mais comuns no ambiente abrangem as espécies químicas mais tóxicas nas formas

de arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}). Em ambientes oxidados, o AsO_4^{3-} e o fosfato (PO_4^{3-}) ocorrem com carga química e estrutura semelhantes. Essa similaridade resulta em um comportamento químico competitivo entre esses dois ânions (O'Day, 2006).

O As também pode formar compostos orgânicos, que ocorrem devido a metilação (Cullen e Reimer, 1989). Dentre as espécies químicas orgânicas, as formas metiladas de AsO_3^{3-} e AsO_4^{3-} , como o ácido monometilarsônico (MMAA) e o ácido dimetilarsínico (DMAA), respectivamente, são as mais comumente encontradas. Estas são formadas pela substituição de um grupo hidroxila (OH^-) por um grupo metil (CH_3^-) em algumas estruturas inorgânicas. Outros ligantes, tais como lipídeos, açúcares e grupos cíclicos, também formam compostos de As orgânico (O'Day, 2006). Em compostos orgânicos, o nitrogênio pode substituir o As em uma fração da estrutura formando a arsenobetaina e arsenocolina, que são as principais formas do As encontradas em animais marinhos (Francesconi e Kuehnelt, 2002).

O gás arsina (AsH_3) é a forma do As característica de um ambiente extremamente redutor e de toxicidade elevada. Este pode ser liberado sob a influência de fungos arsenófilos ou agentes redutores presentes em corpos hídricos (Gontijo e Bittencourt, 2005). Devido a sua alta volatilidade e baixa solubilidade em água, a sua presença no meio é negligenciada (Francesconi e Kuehnelt 2002).

Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos que as espécies químicas metiladas (MMAA e DMAA); dentre os inorgânicos o AsO_3^{3-} é 60 vezes mais tóxico que o AsO_4^{3-} (Mabuchi *et al.*, 1980). A toxicidade do As está relacionada ao seu potencial cancerígeno, visto que este foi o primeiro elemento químico cujas propriedades tumorais foram elucidadas (Neubauer, 1947). Apesar disso, é relatado que pequenas doses de AsO_3^{3-} podem ser úteis no tratamento de alguns tipos de tumores, o que pode estar relacionado a sua capacidade de participação em reações redox a nível celular, que envolvem grupos tiol de proteínas como glutatona ou tioredoxina. Essas enzimas regulam as reações de sinalização e níveis de espécies reativas de oxigênio que são danosas para as células (Miller *et al.*, 2002).

2.2 Exposição humana e toxicidade

A exposição humana ao As pode ocorrer por inalação, absorção pela pele, ingestão de água contaminada e de alimentos (**Fig. 1**) (Kendall *et al.*, 2003; Ratnaike, 2003). A água se constitui como a principal fonte de exposição, sendo estimado que 100% do As presente esteja na forma inorgânica (Cubbada *et al.*, 2017). Nos alimentos marinhos a presença de As não é crítica, visto que há uma pequena proporção de As na forma inorgânica. Nesses alimentos predominam os compostos orgânicos não tóxicos como a arsenobetaína, arsenocolina e arsenoaçúcar, presentes em peixes, frutos do mar e algas (Edmonds e Francesconi, 1987). Por outro lado, a presença das espécies inorgânicas de As foi reportada em algumas culturas agrícolas por meio do sistema água-solo-planta (Khan *et al.*, 2010). A fim de ilustrar essa diferença, Feldmann e Krupp (2011) compararam a proporção de espécies químicas de As presentes em peixe e arroz. Em peixe o As ocorre principalmente na forma não tóxica (85%). Em contraste, no arroz as espécies tóxicas de As predominam (69%).

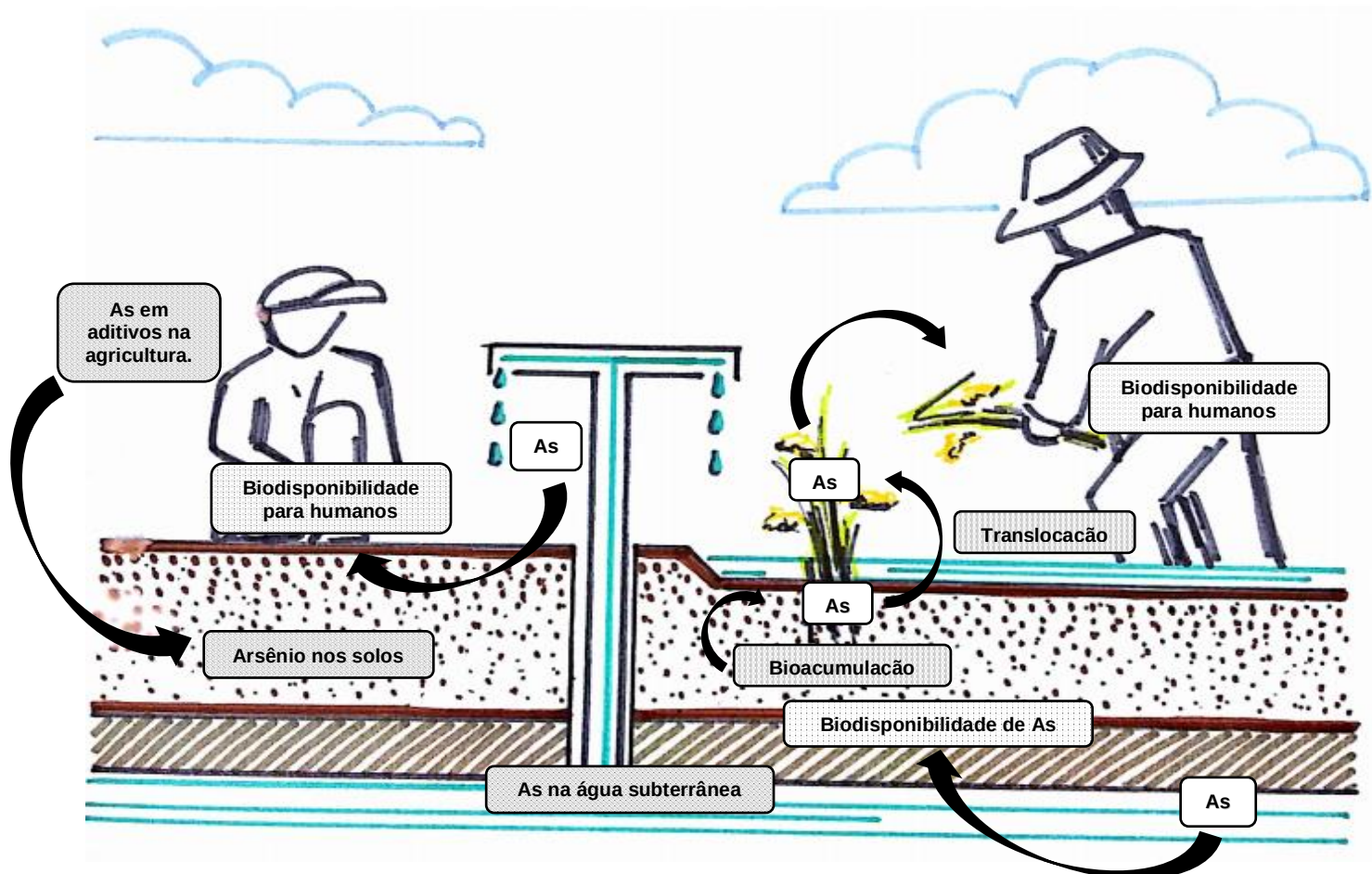


Figura 1: Vias de exposição humana ao arsênio: água contamina utilizada para ingestão e/ou irrigação e culturas contaminadas.

O conjunto de sintomas e doenças que são causados pela exposição a As é conhecido como arsenicose. Este elemento está associado a diversas enfermidades, como câncer cutâneo, pulmonar, hepático e de bexiga (Ferrecio *et al.*, 2000; Morales *et al.*, 2000). A exposição prolongada ao As também pode afetar o sistema vascular, levando ao desenvolvimento da "doença de *Blackfoot*", caracterizada por uma perda progressiva da circulação nas extremidades do corpo (mãos e pés) que conduz a necrose e a gangrena (Tseng, 1989). Além disso, gastrite, úlcera, diarreia, arritmia cardíaca, anemia, metabolismo anormal da glicose, diabetes tipo II, neurotoxicidade e manifestações dérmicas como pigmentação e queratose, também são associados a exposição ao metaloide (Choong *et al.*, 2007; FAO, WHO, 2011; Rana *et al.*, 2014).

O principal órgão de absorção do As é o intestino delgado, por meio de um processo eletroquímico envolvendo gradiente de prótons (H^+). A toxicidade do metaloide ocorre devido a inativação de cerca de 200 enzimas, em particular aquelas envolvidas na produção de energia celular e as relacionadas à síntese e ao reparo do DNA. O AsO_4^{3-} substitui o fosfato (PO_4^{3-}) em compostos de alta energia, como o ATP, e o AsO_3^{3-} liga-se a grupos tiol e sulfidril em proteínas do tecido hepático, em pulmões, rins, baço, mucosa gastrointestinal e tecidos ricos em queratina (pele, cabelos e unhas) (Ratnaike, 2003).

Amostras biológicas como cabelo, unha e urina são utilizadas como um índice de monitoramento da exposição humana ao As, sendo reportado que o teor do As no cabelo em pessoas não expostas é menor que $1 \mu g.g^{-1}$ (Das *et al.*, 1995; Mahata *et al.*, 2003). Acredita-se que a afinidade do As a grupos sulfidril seja responsável pelo acúmulo do metaloide em tecidos queratinizados (Agusa *et al.*, 2014). Enquanto as amostras de cabelo e unha são utilizadas como biomarcadores para exposição prolongada ao As, sendo vias de eliminação lenta do metaloide, as amostras de urina são indicativas da exposição recente. (Das *et al.*, 1995).

A toxicidade do As, em geral, é considerada com base no consumo de compostos com As e sua excreção pela urina. É esperado que entre 40% e 60% do As consumido seja retido no corpo humano (Farmer e Johnson, 1990). Uma vez no organismo, a metilação do As inorgânico é um processo conhecido por sua ação de detoxificação, que ocorre no rim e reduz a afinidade do composto ao tecido. As etapas da metilação são:



A urina é a principal via de eliminação do As quando a forma inorgânica desse elemento é ingerida. O metabólito dominante nesse processo é o DMAA (60%-70%). Uma pequena quantidade do As inorgânico também é excretada de forma não alterada (Hopenhayen-Rich *et al.*, 1993; Ratnaike *et al.*, 2003). O principal fator que influencia a metilação é o grau de exposição ao As, sendo reportado que a partir de $50 \mu g.L^{-1}$ de As na urina a metilação é inibida (Lindberg *et al.*, 2008). Mas este processo também pode ser afetado pelo gênero, idade, estado nutricional e polimorfismo genético (Lindberg *et al.*, 2007;

2008, EFSA, 2009). A inibição da metilação aumenta o tempo de retenção do metaloide no organismo, que foi observado por proporções decrescentes entre a razão do As excretado e o As ingerido, indicando menor taxa de excreção (Vahter, 1999)

Em Bengala Ocidental avaliaram-se pessoas de diferentes comunidades que ingeriram teores semelhantes do As, mas sob diferentes estados nutricionais (Das *et al.*, 1995). Concluiu-se que a comunidade com pessoas bem nutridas praticamente não registrou lesões dérmicas quando comparada a comunidade que é malnutrida. É reportado, ainda, que a vitamina C e a metionina reduzem a toxicidade a As e que a deficiência na vitamina A aumenta a sensibilidade a esse elemento. Além disso, dietas não equilibradas como as ricas em carboidrato, proteínas ou gorduras aumentam o efeito tóxico do As (Calabrese, 1980).

Em um estudo realizado em Bangladesh os teores de As (orgânico e inorgânico) foram determinados na urina de 1571 indivíduos, a fim de avaliar a relação da metilação do As com o sexo e a idade dos voluntários (Lindberg *et al.*, 2008). Observou-se que as mulheres foram mais eficientes na metilação do As, principalmente em idade fértil, indicando efeito dos hormônios sexuais sobre esse processo. As crianças e adolescentes foram mais eficientes na metilação do que os adultos, o que pode ocorrer devido à exposição a fatores que inibem a metilação, como o tabagismo e o consumo de álcool, que aumentam com a idade (Hsueh *et al.*, 2003).

Assim, em um estudo de contaminação humana com As é relevante levar em consideração vários fatores além da concentração total e a fonte do metaloide, como a espécie química que predomina e o perfil da população exposta (idade, sexo e estado nutricional). Dessa forma será possível prever com mais confiança o grau de exposição da população e os riscos associados a ingestão de água e/ou alimentos contaminados, no que tange as patologias que podem ser causadas por As.

2.3 Mobilidade do arsênio

O equilíbrio do As no meio, considerando compartimentos bióticos e abióticos, é alterado ao longo de um gradiente de condições físico-químicas encontrado em água naturais, considerando corpos hídricos superficiais e

subterrâneos (O'Day, 2006). O teor de As é controlado por interações na interface sólido-solução, que ocorrem na solução de solos e sedimentos, água intersticial e subterrânea. Os minerais são as partículas que o As mais se associa nesses ambientes, apesar da matéria orgânica também contribuir em alguma extensão, por meio da sua interação com a superfície de minerais (Smedley e Kinniburgh, 2002). Em condições redutoras a precipitação de minerais sulfetados, como o As_2S_3 , é favorecida. Assim, é esperado baixo teor do As quando há um alto teor de sulfeto livre (Moore *et al.*, 1988). Dessa forma, o comportamento de adsorção e dessorção do As em superfícies minerais exerce um importante papel em regular a dinâmica desse elemento, principalmente em relação à água subterrânea e superficial, onde o As está presente tipicamente em baixas concentrações (O'Day, 2006).

Levando em consideração o potencial redox do meio, o AsO_4^{3-} é mais estável que o AsO_3^{3-} em condições aeróbias, quando estas se inserem no intervalo entre 100 e 300 mV e o pH varia entre 8 e 4, respectivamente (Inskeep *et al.*, 2002). Em pH abaixo de 8,5, a mobilidade do AsO_4^{3-} é reduzida devido à forte adsorção por oxihidróxidos de Fe, Al, Mn e aluminosilicatos (Altas *et al.*, 2011). Contudo, a disponibilidade de AsO_4^{3-} no meio pode aumentar devido a competição com o PO_4^{3-} (Dixit e Hering 2003). Em ambientes oxidantes compostos orgânicos de As podem ser encontrados (Mandal e Suzuki, 2002).

Em condições redutoras (Yamaguchi *et al.*, 2011) o AsO_3^{3-} é a espécie química dominante, cujas propriedades relativas a toxicidade e solubilidade são potencializadas em relação ao AsO_4^{3-} (Mandal e Suzuki, 2002). A capacidade de adsorção do AsO_3^{3-} a oxihidróxidos de Fe é maior em relação ao AsO_4^{3-} em $\text{pH} > 6$ (Herbel e Fendorf, 2006). Porém, a taxa de dessorção do AsO_3^{3-} nestes oxihidróxidos é muito maior do que no AsO_4^{3-} (Waychunas *et al.*, 1993).

A mobilidade do As em subsuperfície envolve a troca de ligantes, dessorção em pH alcalino ($>8,5$), redução do AsO_4^{3-} a AsO_3^{3-} e dissolução de As em fases minerais (Smedley e Kinniburgh, 2002). No estudo realizado por Mai *et al.* (2014) avaliou-se a adsorção de As em sedimentos do aquífero da planície de inundação do rio Vermelho (Vietnã) por meio de experimentos em sistema fechado. Os resultados apontam forte adsorção de AsO_4^{3-} em relação a

AsO_3^{3-} , cerca de 6 a 7 vezes maior, além da completa dessorção de AsO_3^{3-} , o que não foi observado para AsO_4^{3-} .

A biodisponibilidade de As também pode ser influenciada pela recarga gerenciada de aquífero¹, uma alternativa viável de tratamento e reuso da água, mas que tem sido relatada por liberar As a partir do sedimento. Em um estudo realizado no Condado de Orange (EUA) foram avaliados os mecanismos responsáveis pela mobilização do As em um aquífero durante sua recarga gerenciada (Fakhreddine *et al.*, 2015). Nesse estudo, observou-se que Ca^{2+} e Mg^{2+} são fundamentais em limitar a dessorção de As, visto que estes promovem a adsorção do AsO_4^{3-} em minerais de argila dominados por filossilicatos, presentes no sedimento do local de estudo. Apesar da água subterrânea conter concentrações adequadas de Ca^{2+} (80 mg.L⁻¹) e Mg^{2+} (22,6 mg.L⁻¹), estes cátions não estão presentes em concentrações suficientes na água purificada utilizada para recarga, sendo o teor de Ca^{2+} e Mg^{2+} de 8,08 mg.L⁻¹ e <0,1 mg.L⁻¹, respectivamente. Dessa forma, a alteração na composição iônica da água subterrânea foi suficiente para induzir deslocamento da fração lábil do AsO_4^{3-} .

Lazareva *et al.* (2015) avaliaram a mobilização do As geogênico em um intervalo de condições redox em aquíferos carbonáticos com FeAsS. Observou-se que a injeção de água superficial rica em O₂ no aquífero promoveu a liberação do As devido a dissolução oxidativa da FeAsS, confirmada pelo aumento de pH e SO_4^{2-} . Simultaneamente, o As foi adsorvido a óxidos de Fe recém-formados, seguido pela dissolução redutiva desse óxidos e liberação secundária do As, promovendo seu aumento na fração dissolvida.

Nos sedimentos superficiais o As pode ser mobilizado devido a dessorção competitiva por ânions semelhantes, como o fósforo (P) (Silva *et al.*, 2012). Este processo é conhecido como um mecanismo básico para liberação do As sob condições oxidadas (Smedley e Kinniburgh, 2002). O As e o P ocupam sítios similares de adsorção, o que leva a competição em superfícies de solos e sedimentos, podendo aumentar a mobilidade do As (Jiao *et al.*,

¹ É o reabastecimento e armazenamento de aquíferos com água potável ou água de qualidade inferior, porém adequadamente tratada para manter o nível de qualidade do corpo hídrico que a recebe.

2012). Em um experimento de incubação realizado por Sun *et al.* (2017) observou-se que a medida que o P aumentava na água em concentrações determinadas (0,02, 0,20 e 2,4 mg.L⁻¹) o As foi liberado a partir dos sedimentos, aumentando em até 3 vezes a sua concentração.

3. ARSÊNIO NOS COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS

Em solos e sedimentos a concentração do As, em geral, se insere no intervalo entre 3 e 10 mg.kg⁻¹. Nos solos esses valores podem aumentar em turfas e solos pantanosos devido a prevalência de sulfetos em condições redutoras. Nos sedimentos argilosos as concentrações do As geralmente são maiores do que na areia e carbonato, variando com a textura e a mineralogia. A presença de óxidos de Fe influencia positivamente os teores de As. Em relação as fontes antropogênicas, o uso de insumos agrícolas e a mineração podem aumentar os teores do As nesses compartimentos (Smedley e Kinniburgh, 2002).

Em relação aos sedimentos marinhos, a atividade antropogênica também influencia a concentração de As. O estudo realizado por Mamindy-Pajany (2013) avaliou a influência de portos franceses no mediterrâneo na concentração do As no sedimento marinho, considerando um local muito exposto e outro pouco exposto as atividades portuárias. No local mais próximo ao porto a concentração do As variou entre 107 e 220 mg.kg⁻¹ e no local mais afastado os valores variaram entre < LD e 12,1 mg.kg⁻¹. Assim a concentração de As nos sedimentos foi fortemente relacionada com a presença do porto.

A fim de compreender a distribuição e abundância do As em diferentes tipos de solo em Oahu (Havaí) De Carlo e colaboradores (2014) realizaram um estudo em ambientes com diferentes graus de impacto humano. As amostras foram separadas em áreas de floresta (preservada), uso agrícola, área urbana (residências, comércio e parques), uso misto do solo (agrícola e urbano) e praia. O teor de As na superfície (≤25 cm) de todos os solos analisados se inseriu no intervalo entre 0,278 e 740 mg.kg⁻¹, com a concentração média de 8,09 mg.kg⁻¹. Discriminando o solo de acordo com seu uso, em ordem crescente de concentração do As, as médias registradas foram: praia (2,75 mg.kg⁻¹) < área urbana (9,09 mg.kg⁻¹) < floresta (9,20 mg.kg⁻¹) < uso misto

(19,6 mg.kg⁻¹) < área agrícola (21,8 mg.kg⁻¹). Os valores mais altos em solos agrícolas foram relacionados ao uso de pesticidas e fertilizantes.

Ainda no Havaí, a avaliação de solos cultivados com cana de açúcar com a adição de herbicidas com As entre 1913 e 1950 registraram um teor médio de As de 280 mg.kg⁻¹ (Cutler *et al.*, 2013). Senesi e Loffredo (1999) relataram que os teores de As em fertilizantes minerais e sintéticos variaram entre 2,20 e 322 mg.kg⁻¹, sendo a concentração maior no superfosfato triplo.

Em relação aos pesticidas, segundo Smith *et al.* (1998) o uso indiscriminado dessas substâncias para controlar carrapatos em gados no início de 1900 a 1955 levou a uma extensa contaminação dos solos com As em todo o mundo, incluindo Austrália, Estados Unidos, África do Sul e Nova Zelândia. Em um estudo realizado por Niazi e colaboradores (2011), os teores de As em solos superficiais (0 - 20 cm) adjacentes a criação de gados variaram entre 313 e 1902 mg.kg⁻¹ em Nova Gales do Sul, Austrália.

No material particulado atmosférico, principalmente com diâmetro inferior a 10 µm (PM10), o As também tem sido reportado. Em um estudo realizado em Huelva (Espanha) a concentração média do As excedeu o valor médio anual de 6 ng m⁻³, proposto pela Comissão Europeia para 2013 (Sánchez-Rodas *et al.*, 2007). A concentração de AsO₄³⁻ variou entre 6,5 e 7,8 ng m⁻³ e de AsO₃³⁻ entre 1,2 e 2,1 ng m⁻³. Nesse trabalho, essas concentrações foram relacionadas a uma fundição de cobre que ocorre próximo a área do estudo. Já em Taiyuan, China, a concentração média de As no PM10 foi de 43 ng m⁻³ e foi relacionada ao mecanismo de volatilização-condensação que ocorre durante a combustão de Carvão (Xie *et al.*, 2006).

Na água doce os teores do As variam em mais de 4 ordens de magnitude, sendo dependentes da fonte, da quantidade disponível e da geoquímica do ambiente (Smedley e Kinniburgh, 2002). Em condições naturais as maiores concentrações de As são encontrados na água subterrânea, devido à influência das interações água-rocha e a prevalência de condições físico-químicas que favorecem a mobilização do As (Schaefer *et al.*, 2017).

Nas águas fluviais, o *background* do As normalmente é baixo, variando entre 0,1 e 0,8 µg.L⁻¹, mas pode alcançar até 2 µg.L⁻¹. Esses teores variam com a composição da recarga superficial, contribuição do fluxo de base e litologia

do rochedo (Smedley e Kinniburgh, 2002). Em lagos, as concentrações de As geralmente são próximas ou inferiores às encontradas na água do rio, com teor menor que $<1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Azcue e Nriagu, 1995). Porém, concentrações elevadas do As podem ocorrer naturalmente em rios e lagos devido a fontes geotérmicas e a influência da água subterrânea com níveis elevados de As. Em relação as contribuições antrópicas, a mineração e o escoamento agrícola e urbano podem elevar os teores do As nesses corpos hídricos (Smedley e Kinniburgh, 2002; Munoz *et al.*, 2015; Goodsell *et al.*, 2017).

A influência da água termal foi relatada para o rio Provo, nos EUA (Goodsell *et al.*, 2017). A água termal alcança o rio por descarga difusa através de um tributário, contribuindo com até 10% do seu fluxo total. O teor do As aumentou de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ para concentrações superiores a $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Já na região de Toscana, Itália, avaliou-se a difusão do As em água de rio, lago e sedimento em uma área de mineração após um evento climático extremo, com forte precipitação (Armiento *et al.*, 2017). A concentração do As no sedimento do lago é elevada, alcançando valores até 1360 mg.kg^{-1} e ocorre devido ao despejo dos rejeitos de mina. Assim, o sedimento atua como uma fonte de As para a água, que pode ser liberado em condições que favoreçam a oxidação de sulfetos. Observou-se nesse estudo que os teores do As na água do lago aumentaram rapidamente a partir de concentrações inferiores a $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $33 \mu\text{g.L}^{-1}$ e foi positivamente relacionado aos sedimentos contaminados.

Nas águas marinhas a concentração do As varia pouco e, em geral, é de $1,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. No estuário a concentração de As ocorre em um intervalo maior devido aos gradientes de salinidade e diferentes contribuições da água fluvial, mas normalmente são inferiores a $4 \mu\text{g.L}^{-1}$. A concentração do As pode aumentar no estuário se o rio for afetado por efluentes industriais, de mineração, ou por água subterrânea (Smedley e Kinniburgh, 2002).

Na Baía de Bótnia, localizada entre a Finlândia e a Suécia, a concentração do As foi determinada em sedimentos e na fração dissolvida em um estuário (Yu *et al.*, 2016). O As encontrado no estuário foi relacionado a fonte antropogênica, como resultado de uma atividade de fundição no passado. Além disso, o As acumulado no sedimento foi disponibilizado em solução devido à redução do AsO_4^{3-} e a elevada concentração de matéria orgânica

dissolvida. Outro estudo realizado no estuário de Mahanadi, na Índia, foi detectada a presença do As na água de maré com concentração de até 17 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e foi relacionada a contribuição fluvial com efluentes industriais e de esgoto, visto que o local é extensamente urbanizado (Mandal *et al.*, 2016).

Na água subterrânea a concentração do As pode variar entre <0,5 e 5000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em condições naturais (Smedley e Kinniburh, 2002). A contaminação de aquíferos é bem relatada em diversos países como Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungria, Índia, México, Romênia, Taiwan, Turquia, Vietnã e o sudoeste dos EUA (Reimann *et al.*, 2009). A ocorrência de elevados teores do As na água potável emergiu como uma questão crítica de saúde pública no cenário global de contaminação, especialmente nos países asiáticos.

4. ESTUDO DE CASO

4.1 Bangladesh e Bengala Ocidental

Cinco casos envolvendo a contaminação da água subterrânea com As em países asiáticos foram relatados em Bangladesh, Bengala Ocidental, Índia e alguns locais da China, antes de 2000. Entre 2000 e 2005 foram relatados problemas similares em outros países asiáticos, incluindo novos locais na China e Índia, Mongólia, Nepal, Camboja, Mianmar, Afeganistão, República Popular de Donetsk (DPR), Irã e Vietnã (Mukherjee *et al.*, 2006).

Apesar dessa extensa contaminação, as duas áreas mais afetadas no mundo são Bangladesh e Bengala Ocidental, na Índia. Em 42 distritos no sul de Bangladesh e em seis distritos em Bengala Ocidental, 79,9 milhões e 42,7 milhões de pessoas, respectivamente, ingeriram água subterrânea com As (Chowdhury *et al.*, 2000). Em Bengala Ocidental a exposição da população a As foi detectada a partir da década de 80, com mais de 175 mil pessoas manifestando sintomas de arsenicose (Chatterjee *et al.*, 1995).

No estudo de Chatterjee *et al.* (1995), em Bengala Ocidental, a proporção de AsO_3^{3-} e AsO_4^{3-} encontrada em amostras de água foi de aproximadamente 1:1, o que torna a água mais prejudicial para o consumo humano. Nesse mesmo local há registros de mortes prematuras devido a graves lesões cutâneas causadas pela exposição prolongada a As (Chatterjee

et al., 1995). Na planície aluvial de Bengala Ocidental o As é adsorvido como oxianion em oxihidróxidos de Fe, Al e Mn e, em seguida, é mobilizado para o aquífero aluvial. A característica redutora dos aquíferos leva a dissolução dos oxihidróxidos por processos biogeoquímicos, liberando o As na água subterrânea (Mukherjee e Bhattacharya, 2001).

Das e colaboradores (1995) realizaram um estudo para averiguar qual o grau de exposição da população de Bengala Ocidental a As, por meio da análise de amostras de cabelo, unha e urina. O teor considerado aceitável nestas amostras biológicas, bem como o intervalo das concentrações reportadas no estudo, são apresentados na tabela abaixo (**Tab. 1**).

Tabela 1: Teor de As tolerado em amostras de cabelo, unha e urina e o teor encontrado na população de Bengala Ocidental (Índia) no estudo realizado por Das *et al.* (1995).

Amostra	Intervalo de concentração tolerável	Intervalo de concentração reportado
Cabelo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,025 – 0,08	1,18 – 31,05
Unha ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,43 – 1,08	1,47 – 52,03
Urina ($\mu\text{g.mL}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	5,0 – 40	0,03 – 2,0

Os valores reportados em amostras de cabelo e unha são consideravelmente superiores em relação à urina, o que ocorre devido a rápida excreção por esta via, representando o consumo recente de As. Visto que a excreção por meio do cabelo e unha é lenta, estas atuam como “reservatórios” de As, acumulando teores consumidos em períodos anteriores. Segundo Ratnaike (2003), cerca de duas semanas após a ingestão do As, este é depositado em tecidos queratinizados.

Um estudo realizado recentemente em cinco locais de Bangladesh e Bengala Ocidental, a fim de estimar o risco de câncer da população exposta ao As, foram reportadas concentrações do metaloide variando entre 115 e 349 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em poços (Rahman *et al.*, 2015). O risco médio do desenvolvimento de câncer foi de até 1740 vezes maior do que o risco considerado aceitável (10^{-5}) (Benner, 2004). No estudo realizado por Amrose e colaboradores (2014) uma técnica para remediação do As a partir de um reator eletroquímico foi avaliado em Bengala Ocidental. Os teores de As foram reduzidos de 266 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para <5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na água subterrânea. Essa tecnologia foi considerada promissora para

fornecer uma solução de água para consumo dentro dos padrões permissíveis pela Organização mundial da saúde (WHO, 2006), que é de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$.

5. LEGISLAÇÃO

A toxicidade do As, além da sua ampla ocorrência em diferentes locais do mundo, faz com que este seja um dos principais contaminantes inorgânico de corpos hídricos continentais, pois mesmo em baixas concentrações, seu consumo é nocivo à saúde humana (Gonçalves *et al.*, 2007).

A legislação brasileira e a de outros países levam em consideração diferentes fatores para determinar a concentração do As na água. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 357/2005 - estabelece algumas classes de água de acordo com sua utilização. Em relação à água doce superficial, na classe 1 a água é utilizada para abastecimento após tratamento simplificado, proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário, irrigação de culturas alimentícias e pesca e cultivo de organismos para consumo. Na classe 2 a principal diferença em relação a água enquadrada na classe 1 é a utilização da água para abastecimento após o tratamento convencional. Na classe 3 a água é utilizada para abastecimento após tratamento convencional ou avançado, para pesca amadora, recreação de contato secundário e dessedentação de animais. Em relação à água subterrânea (CONAMA - 396/2008) são utilizadas duas referências de valores para determinar o limite do As, o valor de referência de qualidade (VRQ) e o valor máximo permitido (VMP). O VRQ é a concentração do As que define a qualidade natural da água subterrânea e o VMP é o limite máximo do As permitido específico para cada uso da água subterrânea.

O teor do As na água superficial permitido pela Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (NOAA) dos EUA é definido em categorias, como o nível limite de efeito (TEL) e o nível provável de efeito (PEL) (Buchman, 2008). O TEL é a concentração máxima de As em que nenhum efeito é observado na biota e o PEL é o menor valor em um intervalo de concentração em que efeitos adversos são observados. Os valores de As permitidos também levam em consideração suas espécies químicas e o tipo de contaminação, que pode ser crônica ou aguda (Buchman, 2008).

Em relação a água utilizada para consumo humano, o CONAMA nº 357 (2005) e 396 (2008), a NOAA (Buchman, 2008) e a WHO (2006) estão de acordo, sendo o limite permitido de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, tanto para água superficial como subterrânea. Os valores do As permitidos em água pela legislação nacional e internacional são compilados na tabela abaixo (**Tab. 2**).

Tabela 2: Concentração do As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em corpos hídricos de acordo com a legislação nacional e internacional.

País/ Instituição	Matriz	Teor do As total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Classe	Valores/Categorias Orientados	Legislação
EUA/WHO	Água doce superficial	5,9	-	TEL	Buchman, 2008
	Água doce superficial	17	-	PEL	Buchman, 2008
	Água doce superficial	190 ^a	-	-	Buchman, 2008
	Água doce superficial	66 ^b	-	-	Buchman, 2008
	Água doce superficial	3,1 ^b	-	-	Buchman, 2008
	Água doce potável	10	-	-	WHO, 2006
	Água subterrânea	<10 ^c	-	-	Buchman, 2008
Brasil	Água doce superficial	10	1 e 2	-	CONAMA nº 357 (2005)
	Água doce superficial	0,14	1 ^d	-	CONAMA nº 357 (2005)
	Água doce superficial	33	3	-	CONAMA nº 357 (2005)
	Água subterrânea	10 ^e	-	VMP	CONAMA nº 396 (2008)
	Água subterrânea	50 ^f	-	VMP	CONAMA nº 396 (2008)
	Água subterrânea	200 ^g	-	VMP	CONAMA nº 396 (2008)

^a Teor de AsO_3^{3-} permitido para contaminação crônica.

^b Teor de AsO_4^{3-} permitido para contaminação crônica e aguda, respectivamente.

^c Teores de AsO_3^{3-} e AsO_4^{3-} para água subterrânea de consumo.

^d Padrões para corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo.

^e VMP para consumo humano.

^f VMP para recreação.

^g VMP para produção animal.

VMP: valor máximo permitido.

TEL: nível limite de efeito

PEL: nível provável de efeito

Em relação ao limite de As no solo permitido pela legislação brasileira, a resolução CONAMA nº 420/2009 estabelece valores de referência de qualidade (VRQ), de prevenção (VP) e de intervenção (VI). O VRQ é a concentração que define um solo como limpo, sendo utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e de controle de áreas contaminadas. O VP é a concentração limite acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à

qualidade do solo. Esse valor aponta a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo os aspectos ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Já o VI é a concentração no solo acima da qual existem riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde humana, supondo um cenário de exposição generalizada (**Tab. 3**). Em relação aos valores de As permitidos em sedimento, o Brasil não possui legislação específica para esse compartimento.

Já a legislação do Canadá leva em consideração a qualidade do solo para proteção do ambiente e da saúde humana, além do uso agrícola, indicando valor máximo de 12 mg.kg⁻¹ (CCME, 2007). Nos EUA, a NOAA elaborou uma tabela de referência rápida (SQuiRTs) em que o *background* de As no solo é determinado pelo seu intervalo de concentração e valor médio. A tabela abaixo (**Tab. 3**) compila os dados de As permitidos no solo.

Tabela 3: Teor de As (µg.kg⁻¹ e mg.kg⁻¹) em solos de acordo com a legislação nacional e internacional.

Local	Teor de As total (mg.kg ⁻¹)	Valores/Categorias Orientados	Legislação
	3.5	VRQ	
	15	VP	
Brasil	35	VI – agrícola	Conama nº 420 (2009)
	55	VI – residencial	
	150	VI – industrial	
Canadá	12	valor máximo	CCME, 2007
	5.2 ^a	<i>Background</i>	
EUA	<LD ^b - 97.000	<i>Background</i>	Buchman, 2008

^a Valores em µg.kg⁻¹

^b LD: limite de detecção

VRQ: valor de referência de qualidade

VP: valor de prevenção

VI: valor de intervenção

Apesar do Brasil ainda utilizar insumos agrícolas e industriais que contêm As, os resíduos originados de fontes específicas são classificados como perigosos por suas propriedades tóxicas e estão inseridos na regulamentação dos resíduos sólidos, sendo agrupados de acordo com seus

riscos potenciais ao meio e à saúde pública para que possam ser gerenciados adequadamente (**Tab. 4**) (ABNT, 2004; Appel *et al.*, 2006; Nobre e Nobre, 2011). De acordo com as normativas de orientação o extrato obtido no ensaio de lixiviação determina que o limite máximo de As em resíduos seja 1 mg.L⁻¹ e, no ensaio de solubilização, o seu limite máximo deve ser 0,01 mg.L⁻¹ (ABNT, 2004).

Tabela 4: Resíduos perigosos de fontes específicas contendo arsênio (ABNT, 2004).

Fonte geradora	Resíduo Perigoso	Característica da periculosidade
Químicos orgânicos	Resíduos da produção de ditiocarbamatos, utilizados na produção de inseticidas e raticidas.	Reativo, tóxico
Pesticida	Resíduos gerados na produção de metanoarsenato monossódico e ácido cacodílico.	Tóxico
Refino de petróleo	Resíduos das operações de refino do petróleo.	Inflamável, tóxico
Ferro e Aço	Resíduos das usinas metalúrgicas.	Tóxico
Químicos inorgânicos	Filtros industriais utilizados na produção de óxido de antimônio, cujo minério contém trióxido de As.	Explosivo
Produtos farmacêuticos e veterinários.	Resíduos originados da produção de compostos (organo) arsenicais.	Tóxico
Coqueificação	Resíduos da produção do coque, um tipo de combustível gerado a partir do carvão mineral.	Tóxico

6. OBJETIVO GERAL

Diante desse cenário envolvendo a contaminação ambiental e a exposição humana ao As em escala global, esse trabalho foi desenvolvido no estado do Rio de Janeiro, na região Norte Fluminense, onde há uma escassez de informações sobre a presença do As. Assim, o objetivo geral desse estudo foi avaliar a abundância do As e sua dinâmica na bacia de drenagem inferior do rio Paraíba do Sul, envolvendo a água (subterrânea e superficial), o material particulado em suspensão e o sedimento, como os compartimentos ambientais de interesse. Além disso, pretende-se avaliar se há contribuição antropogênica de As para esse sistema hídrico ou se a fonte é natural.

7. HIPÓTESES

1. Tendo em vista o gradiente físico-químico esperado das águas superficiais (oxidantes) e subterrâneas (redutoras) estima-se maior representação de arsenato na água superficial e de arsenito na água subterrânea.

2. No período de alta vazão espera-se um efeito diluidor na concentração de As no MPS devido à sua característica detrítica e granulometria grosseira. Em contrapartida, no período de baixa vazão espera-se um favorecimento da associação de As no MPS, visto que a redução da capacidade de transporte nesse período favorece MPS com granulometria fina e, portanto, com maior área superficial.

3. Em relação ao fracionamento do MPS, espera-se encontrar maior teor de As associado ao material particulado fino ($63 < d < 0,1 \mu\text{m}$), devido a sua maior área superficial, em relação ao material particulado grosseiro ($< 63 \mu\text{m}$).

4. Devido a associação geoquímica entre o As, óxido de ferro e carbono orgânico, espera-se encontrar maiores concentrações do As nos sedimentos em que as frações finas (silte e argila) predominam, visto que estas possuem maior área superficial e, conseqüentemente, maiores concentrações de óxidos e carbono orgânico.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Empresas de Tratamentos de Resíduos. Classificação de Resíduos Sólidos - Norma ABNT NBR 10.004:2004, 2006. 14p.

Agusa, T., Trang, P.T.K., Lan, V.M., Anh, D.H., Tanabe, S., Viet, P.H., Berg, M., 2014. Human exposure to arsenic from drinking water in Vietnam. *Science of the Total Environment* 488–489:562–569.

Altas, L., Isik, M., Kavurmaci, M., 2011. Determination of arsenic levels in the water resources of Aksaray Province, Turkey. *Journal of Environmental Management* 92: 2182-2192.

Amrose, S.E., Bandaru, S.R.S., Delaire, C., van Genuchten, C.M., Dutta, A., DebSarkar, A., Orr, C., Roy, J., Das, A., Gadgil, A.J., 2014. Electro-chemical arsenic remediation: Field trials in West Bengal. *Science of the Total Environment* 488–489: 539–546.

Appel, J.S.L., Terescova, V., Rodrigues, V.C.B., Vargas, V.M.F., 2006. Aspectos toxicológicos do preservativo de madeira CCA (arseniato de cobre cromatado): revisão. *Revista Brasileira de Toxicologia* 19: 33-47.

Armiento, G., Nardi, E., Lucci, F., De Cassan, M., Della Ventura, G., Santini, C., Petrini, E., Cremisini, C., 2017. Antimony and arsenic distribution in a catchment affected by past mining activities: influence of extreme weather events. *Environmental Earth Sciences* 28: 303-315.

Azcue, J.M., Nriagu, J.O., 1995. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration* 52: 81–89.

Benner, T.C., 2004. Brief survey of EPA standard-setting and health assessment. *Environmental Science Technology* 38: 3457–3464.

Buchman, M.F., 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34p.

Calabrese, E.J., 1980. Nutrition and environmental health: the influence of nutritional status on pollutant toxicity and carcinogenicity. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment, 2007. Canadian soil quality guidelines for uranium: environmental and human health. Scientific supporting document. CCME, Winnipeg. 122p.

Chatterjee A., Das D., Mandal B.K., Chowdhury T.R., Samanta G., Chakraborti D., 1995. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I: arsenic species in drinking water and urine of affected people. The Analyst 120: 643-650.

Chilvers D.C., Peterson P.J., 1987. Global cycling of arsenic. In: Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere: a review. The Science of the Total Environment 249: 297-312.

Choong T.S., Chuah T.G., Robiah Y., Koay F.G., Azni I., 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. Desalination 217:139-166.

Chowdhury, U.K., Biswas, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta, G., Mandal, B.K., Basu, G.C., Chanda, C.R., Lodh, D., Saha, K.C., Mukherjee, S.K., Roy, S., Kabir, S., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D., 2000. Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Bengal, India. Environmental Health Perspectives 108: 393-397.

Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente – Nº 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu

enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação DOU nº 053, 58-63.

Conama - Conselho Nacional do Meio Ambiente – Nº 396/2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Publicação DOU nº 66, 66-68.

Conama - Conselho Nacional do Meio Ambiente – Nº 420/2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas Publicação DOU nº 249, 81-84.

Csuros M., Csuros C., 2000. Environmental sampling and analysis for metals. Lewis Publishers, USA, 372 p.

Cubbada F., Jackson, B.P., Cottingham K.L., Horne, Y.O.V., Kurzius-Spencer, M., 2017. Human exposure to dietary inorganic arsenic and other arsenic species: State of knowledge, gaps and uncertainties. Science of the Total Environment 579: 1228–1239.

Cullen W.R., Reimer K.J., 1989. Arsenic speciation in the environment. Chemical Reviews 89: 713-764.

Cutler, W.G., Brewer, R.C., El-Kady, A., Hue, N.V., Niemeyer, P.G., Peard, J., Ray, C., 2013. Bioaccessible arsenic in soils of former sugar cane plantations, Island of Hawaii. Science of the Total Environment 442:177–188.

Das D., Chatterjee A., Mandal B.K., Samanta G., Chakraborti D., 1995. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 2: arsenic concentration in drinking water, hair, nails, urine, skin-scale and liver tissue biopsy. of the affected people. The Analyst 120: 917-924.

De Carlo, E.H., Tomlinson, M.S., DeGelleke, L.E., Thomas, S., 2014. Distribution and Abundance of Arsenic in the Soils and Sediments of O'ahu, Hawai'i. *Aquatic Geochemistry* 20: 87–113.

Dixit S., Hering J.G., 2003. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science Technology* 37: 4182 - 4189.

Edmonds, J.S., Francesconi, K.A., 1987. Trimethylarsine oxide in estuary catfish (*Cnidoglanis macrocephalus*) and school whiting (*Sillago bassensis*) after oral administration of sodium arsenate; and as a natural component of estuary catfish. *Science of the total environment* 64: 317-323.

EFSA (European Food Safety Authority), 2009. Panel on contaminants in the food chain (CONTAM): scientific opinion on arsenic in food. *EFSA J.* 7: 1351.

Fakhreddine, S., Dittmar, J., Phipps, D., Dadakis, J., Fendorf, S., 2015. Geochemical Triggers of Arsenic Mobilization during Managed Aquifer Recharge. *Environmental Science Technology* 49: 7802–7809.

FAO - Food and Agriculture Organization/ WHO (World Health Organization), 2011. Safety evaluation of certain contaminants in food, prepared by the seventy-second meeting of the joint FAO/WHO expert committee on food additives. *WHO Food Addit. Ser.* 63: 153–316.

Farmer J.G., Johnson L.R., 1990. Assessment of occupational exposure to inorganic arsenic based on urinary concentrations and speciation of arsenic. *British Journal of Industrial Medicine* 47: 342-348.

Feldmann J., Krupp E.M., 2011. Critical review or scientific opinion paper: Arsenosugars—a class of benign arsenic species or justification for developing partly speciated arsenic fractionation in foodstuffs? *Analytical and bioanalytical chemistry* 399: 1735-1741.

Ferreccio, C., González, C., Milosavljevic, V., Marshall, G., Sancha, A.M., Smith, A.H., 2000. Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile. *Epidemiology* 11: 673–679.

Francesconi K.A., Kuehnelt D., 2002. Arsenic compounds in the environment. *Environmental chemistry of arsenic*. 51-94.

Gontijo, B., Bittencourt, F., 2005. Arsenic - A historical review. *Brazilian Dermatology Annals* - 80 years 80: 83-87.

Gonçalves, J.A.C., Lena, J.C., Paiva, J.F., Nalini, H.A.J., Pereira, J.C., 2007. Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by the hydric regime and hydrogeology. *Environmental Geology* 53: 785–793.

Goodsell, T.H., Carling, G.T., Aanderud, Z.T., Nelson, S.T., Fernandez, D.P., Tingey, D.G., 2017. Thermal groundwater contributions of arsenic and other trace elements to the middle Provo River, Utah, USA. *Environmental Earth Sciences* 76: 268.

Herbel, M., Fendorf, S., 2006. Biogeochemical processes controlling the speciation and transport of arsenic within iron coated sands. *Chemical Geology* 228: 16–32.

Hopenhayen-Rich C., Smith A.H., Goeden H.M., 1993. Human studies do not support the methylation threshold hypothesis of for the toxicity of inorganic arsenic. *Environmental Research* 60: 161-177.

Hsueh Y.M., Ko Y.F., Huang Y.K., Chen H.W., Chiou H.Y., Huang Y.L., Yang M.H., Chen C.J., 2003. Determinants of inorganic arsenic methylation capability among residents of the Lanyang Basin, Taiwan: arsenic and selenium exposure and alcohol consumption. *Toxicology Letters* 137:49–63.

Inskeep W.P., McDermott T.R., Fendorf S., 2002. Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes. In: Frankenberger, W.T. (Ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*. Marcel Dekker, Inc., New York. 183–215.

Jiao W.T., Chen W.P., Chang A.C., Page A.L., 2012. Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: a review. *Environmental Pollution* 168: 44-53.

Kendall, R.J., Bens, C.M., Cobb III, G.P., 2003. Ecotoxicology. In: Gagnon, F., Lampron-Goulet, É., Normandin, L., Langlois, M.F., 2016. Measurements of Arsenic in the Urine and Nails of Individuals Exposed to Low Concentrations of Arsenic in Drinking Water From Private Wells in a Rural Region of Québec, Canada. *Journal of environmental health* 78: 76-83.

Khan, N.I., Owens, G., Bruce, D., Naidu, R., 2010. Human arsenic exposure and risk assessment at the landscape level: a review. *Environmental geochemistry and health* 31: 143-166.

Lazareva O., Druschel G., Pichler T., 2015. Understanding arsenic behavior in carbonate aquifers: Implications for aquifer storage and recovery (ASR). *Applied Geochemistry* 52: 57–66.

Lindberg, A.L., Kumar, R., Goessler, W., Thirumaran, R., Gurzau, E., Koppova, K., Rudnai, P., Leonardi, G., Fletcher, T., Vahter, M., 2007. Metabolism of low dose inorganic arsenic in a Central European population—influence of gender and genetic polymorphism. *Environ. Health Perspect* 115: 1081–1086.

Lindberg A.L., Ekström E.C., Nermell B., Rahman M., Lönnerdal B., Persson L.A., Vahter, M., 2008. Gender and age differences in the metabolism of inorganic arsenic in a highly exposed population in Bangladesh. *Environmental Research* 106: 110–20.

Mabuchi K., Lilienfeld A.M., Snell L.M., 1980. Cancer and occupational exposure to arsenic: a study of pesticide workers. *Preventive Medicine* 9: 51-77.

Mahata J., Basu A., Ghoshal S., Sarkar J.N., Roy A.K., Poddar G., Nandy, A.K., Banerjee, A., Ray, K., Natarajan A.T., Nilsson R., Giri A.K., 2003. Chromosomal aberrations and sister chromatid exchanges in individuals exposed to arsenic through drinking water in West Bengal, India. *Mutation Research* 534: 133–43.

Mai N.T.H., Postma D., Trang P.T.K., Jessen S., Viet P.H., Larsen F., 2014. Adsorption and desorption of arsenic to aquifer sediment on the Red River floodplain at Nam Du, Vietnam. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142: 587–600.

Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., G  ret, F., Galgani, F., Battaglia-Brunet, F., Marmier, N., Rom  o, M., 2013. Arsenic in marine sediments from French Mediterranean ports: geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology. *Chemosphere*, 90, 2730-2736.

Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58: 201-235.

Mandal, S.K., Majumder, N., Chowdhury, C., Jana, T.K., Dutta, B., 2016. Arsenic distribution in waters and its geochemical behavior in sediment of Mahanadi estuary in India. *Environmental monitoring and assessment* 188: 1-7.

Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere: a review. *The Science of the Total Environment* 249: 297-312.

Miller W.H., Schipper H.M., Lee J.S., Singer J., Waxman S., 2002. Mechanisms of action of arsenic trioxide. *Cancer Research* 62: 3893-3903.

- Moore J.N., Ficklin W.H., Johns C., 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environmental Science Technology* 22: 432–437.
- Morales, K.H., Ryan, L., Kuo, T.L., Wu, M.M., Chen, C.J., 2000. Risk of internal cancers from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives* 108: 655–661.
- Mukherjee, A.B., Bhattacharya, P., 2001. Arsenic in groundwater in the Bengal Delta Plain: slow poisoning in Bangladesh. *Environmental Reviews* 9: 189-220.
- Mukherjee, A., Sengupta, M.K., Hossain, M.A., Ahamed, S., Das, B., Nayak, B., Lodh, D., Rahman, M.M., Chakraborti, D., 2006. Arsenic contamination in groundwater: a global perspective with emphasis on the Asian scenario. *Journal of Health, Population and Nutrition* 24: 142-163.
- Munoz M.O., Bhattacharya P., Sracek O., Ramos O.R., Aguirre J.Q., Bundschuh J., Maity J.P., 2015. Arsenic and other trace elements in thermal springs and in cold waters from drinking water wells on the Bolivian Altiplano. *Journal South American Earth Science* 60: 10–20.
- Neubauer, O., 1947. Arsenical cancer: a review. *Brit. Journal of Cancer* 1: 192–244.
- Niazi, N.K., Bishop, T.F.A., Singh, B. 2011. Evaluation of Spatial Variability of Soil Arsenic Adjacent to a Disused Cattle-Dip Site, Using Model-Based Geostatistics. *Environmental Science Technology* 45: 10463-10470.
- Nobre, R.C.M., Nobre, M.M.M., 2011. Groundwater and Health Implications of Biofuels Production. *Environmental Impact of Biofuels*. 270p.
- O'Day, P.A., 2006. Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements* 2: 77-83.

Rahman, M.M., Dong, Z., Naidu, R., 2015. Concentrations of arsenic and other elements in groundwater of Bangladesh and West Bengal, India: potential cancer risk. *Chemosphere*, 139: 54-64.

Rana, T., Bera, A.K., Mondal, D.K., Das, S., Bhattacharya, D., Samanta, S., Pan, D., Das, S.K., 2014. Arsenic residue in the products and by-products of chicken and duck: A possible concern of avian health and environmental hazard to the population in West Bengal, India. *Toxicology and industrial health* 30: 576–580.

Ratnaike, R.N., 2003. Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate medical journal* 79: 391-396.

Reimann, C., Matschullat, J., Birke M., Salminen, R., 2009. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Applied Geochemistry* 24: 1147–1167.

Sánchez-Rodas, D., de la Campa, A.M.S., Jesús, D., Oliveira, V., Gómez-Ariza, J.L., Querol, X., e Alastuey, A. (2007). Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM₁₀) in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Chemosphere*, 66(8), 1485-1493.

Schaefer M.V., Guo, X., Gan, Y., Benner, S.G., Griffin, A.M., Gorski, C.A., Wang, Y., Fendorf, S., 2017. Redox controls on arsenic enrichment and release from aquifer sediments in central Yangtze River Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 204: 104-119.

Senesi, N., Loffredo, E., 1999. The chemistry of soil organic matter. *Soil physical chemistry* 2: 239-370.

Silva J., de Mello J.W.V., Gasparon M., Abrahao W.A.P., 2012. Effects of competing anions and iron bioreduction on arsenic desorption. *Water Air Soil Pollution* 223: 5707-5717.

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural Waters. *Applied Geochemistry* 17: 517–568.

Smith, E.R.G., Naidu, R., Alston, A.M., 1998. Arsenic in the soil environment. Doctoral dissertation, Academic Press.

Smith, A.H., Lingas, E.O., Rahman, M., 2000. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin World Health Organization* 78: 1093–1103.

Smith, A.H., Lopipero, P.A., Bates, M.N., Steinmaus, C.M., 2002. Arsenic epidemiology and drinking water standards. *Science* 296: 2145–2146.

Sun, Q., Ding, S., Zhang, L., Chen, M., Zhang, C., 2017. A millimeter-scale observation of the competitive effect of phosphate on promotion of arsenic mobilization in sediments. *Chemosphere* 180: 285-294.

Thompson D.J., 1993. A chemical hypothesis for arsenic methylation in mammals. *Chemico-biological interactions* 88: 89-114.

Tseng, W.P., 1989. Blackfoot disease in Taiwan: a 30-year follow-up study. *Angiology* 40: 547– 558.

Vahter, M., 1999. Variation in human metabolism of arsenic. *Arsenic Exposure and Health Effects* (Abernathy C.O., Calderon R.L., Chappell W.R., eds). London: Elsevier Science Ltd, 267-279.

Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 2251-2269.

WHO, 1993. Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations, 2nd ed. WHO, Geneva.

WHO, 2006. Guidelines for Drinking-water Quality - First addendum to third edition - Recommendations. 1: 595p.

Woolson, E.A. (Ed.), 1975. Arsenical pesticides. American Chemical Society.

Xie, R., Seip, H.M., Wibetoe, G., Nori, S., McLeod, C.W., 2006. Heavy coal combustion as the dominant source of particulate pollution in Taiyuan, China, corroborated by high concentrations of arsenic and selenium in PM10. *Science of the total environment*, 370(2-3), 409-415.

Yamaguchi, N., Nakamura, T., Dong, D., Takahashi, Y., Amachi, S., Makino, T., 2011. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution. *Chemosphere* 7: 925-932.

Yu, C., Peltola, P., Nystrand, M.I., Virtasalo, J.J., Österholm, P., Ojala, A.E., Hogmalm, J.K., Åström, M.E., 2016. Arsenic removal from contaminated brackish sea water by sorption onto Al hydroxides and Fe phases mobilized by land-use. *Science of the Total Environment* 542: 923-934.

Capítulo 2 – Impacto da contaminação de arsênio no Brasil e exposição humana

ABSTRACT

Arsenic (As) is widely studied in several countries due to its toxicity to the environment and organisms in general, even at low concentrations. As sources may be natural or anthropic, and the element's mobility is ruled by physicochemical conditions, mainly pH and redox potential, which also define the dominant As species in the environment. In surface waters and groundwater, the most common As species are inorganic, which are also the most toxic. As is evaluated in various abiotic environmental samples, like water, sediment, and soil. The trace element is also analyzed in biotic materials like seafood, cereals, pollen, fingernails and human urine, blood, and hair. The highest As levels are observed in sediment, which mobilizes the element to aquifers due to the narrow relationship it has with groundwater. This article reviews studies about As in Brazil, a country where continental water bodies are a common geographic feature. We reviewed 64 studies published between 1985 and 2016. The results clearly indicate that in recent years more studies have been conducted to determine As levels in foods and human samples as a tool to evaluate the exposure of populations and identify potential sources. In Brazil, the main problems associated with contamination with As are the use of wood preservatives and herbicides, as well as the impact caused by mining. Also, the precarious character of sewage treatment systems contributes to the contamination of water bodies.

Keywords: Arsenic – Toxicity – Continental water bodies – Contamination

RESUMO

O arsênio (As) é amplamente estudado em vários países devido à sua toxicidade para o ambiente e organismos em geral, mesmo em baixas concentrações. As fontes de As podem ser naturais ou antropogênicas, e a mobilidade do elemento é dependente das condições físico-químicas, principalmente pH e potencial redox, que também definem as espécies de As predominantes no meio. Nas águas superficiais e subterrâneas as espécies de As mais comuns são as inorgânicas, que são também as mais tóxicas. O As é avaliado em várias amostras ambientais abióticas, como água, sedimento e solo. Este metaloide também é analisado em materiais bióticos como frutos do mar, cereais, pólen, unhas e urina humana, sangue e cabelo. Os maiores níveis de As são observados no sedimento, o que mobiliza o elemento para o aquífero, devido à relação estreita entre o sedimento e a água subterrânea. Este artigo revisa estudos com As no Brasil, um país onde os corpos hídricos continentais são uma característica geográfica comum. Foram revisados 64 estudos publicados entre 1985 e 2016. Os resultados indicam claramente que nos últimos anos mais estudos foram realizados para determinar os níveis de As em alimentos e amostras humanas como ferramenta para avaliar a exposição das populações e identificar fontes potenciais. No Brasil, os principais problemas associados à contaminação com As são o uso de preservativos de madeira e herbicidas, bem como o impacto causado pela mineração. Além disso, o caráter precário dos sistemas de tratamento de esgoto contribui para a contaminação dos corpos hídricos.

Palavras chave: Arsênio - Toxicidade - Corpos d'água continentais Contaminação

1. INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é um elemento químico com um papel crítico no ambiente, devido à sua toxicidade para organismos em geral (Smedley e Kinniburgh, 2002). As questões ambientais e de saúde associadas ao As foram objeto de consideráveis pesquisas, tendo em vista as crescentes taxas de câncer em Bengala Ocidental (Índia) e Bangladesh, como resultado dos altos níveis do metaloide detectado em poços utilizados para o abastecimento público (Reimann et al., 2009).

As concentrações naturais de As no meio têm um amplo intervalo de variação, sendo o intemperismo de rochas a fonte natural dominante desse elemento, seguida por erupções vulcânicas e atividade hidrotérmica (Matschullat, 2000; De Carlo et al., 2014). Segundo Mandal e Suzuki (2002), as fontes antrópicas de As superam as fontes naturais na proporção de 3:1 e estão relacionadas ao uso de pesticidas, inseticidas, fertilizantes com As, resíduos industriais, preservação de madeira, fundição de cobre e combustão de carvão (Bhattacharya et al., 1995; Magalhães et al., 2001). As fontes naturais e antrópicas de As podem elevar o seu teor a níveis tóxicos em solos, sedimentos e corpos hídricos (De Carlo et al., 2014).

O Brasil detém 12% da água doce superficial do planeta abrigando grandes bacias hidrográficas, como as dos rios São Francisco, Paraná e Amazonas (Machado, 2003). Contudo, o Brasil possui sérios problemas com o saneamento básico, com somente 50,3% dos domicílios brasileiros com acesso à rede de esgoto, o que faz com que a população seja suscetível a contaminação por elementos tóxicos (SNIS, 2015). Essa revisão avalia criticamente os problemas de contaminação ambiental no Brasil nos últimos 20 anos, destacando as lacunas e oferecendo subsídios para novas pesquisas na área.

2. IMPACTO DE ARSÊNIO EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS

A extração de minérios sulfetados é uma das principais fontes de contaminação de As para os solos, visto que produz resíduos contaminados, que são depositados como pilhas de rejeitos. A dissolução dos minerais desses rejeitos, como a FeAsS, é uma fonte contínua de contaminação (Mello et al., 2004; Matschullat et al., 2000).

Concentrações de As em solos se inserem no intervalo entre 1 e 95 mg.kg⁻¹, porém solos com teor superior a 20 mg.kg⁻¹ são assumidos como um risco para o ambiente (Alloway, 1995; Kabata-Pendias, 2004). A concentração média global de As em solos não contaminados é de 5 a 6 mg.kg⁻¹, com variações em mais de uma ordem de grandeza, dependendo do tipo de solo considerado (Chen *et al.*, 2002).

O teor de As na coluna d'água de lagos e rios não ultrapassa, em geral, 10 µg.L⁻¹, caso não ocorra contaminação por fontes antrópicas (Appel *et al.*, 2006). Porém, na água subterrânea, o As ocorre em um amplo intervalo, variando entre 0,5-5000 µg.L⁻¹, alcançando níveis críticos (Mandal e Suzuki, 2002).

Níveis de As considerados tóxicos em corpos hídricos superficiais e subterrâneos são relatados em vários países tais como, Índia (Chowdhury, *et al.*, 2000), Bangladesh (Bhattacharya *et al.*, 2002), França (Grosbois *et al.*, 2009), Canadá (Simpson *et al.*, 2011), Turquia (Altas *et al.*, 2011), Polônia (Kozak *et al.*, 2012) e China (Tong *et al.*, 2014) e alguns países da América Latina (Bundschuh *et al.*, 2012). Os dados referentes ao teor de As reportado nos países referidos acima estão representados no mapa abaixo (**Fig. 1 e Material Suplementar 1**).

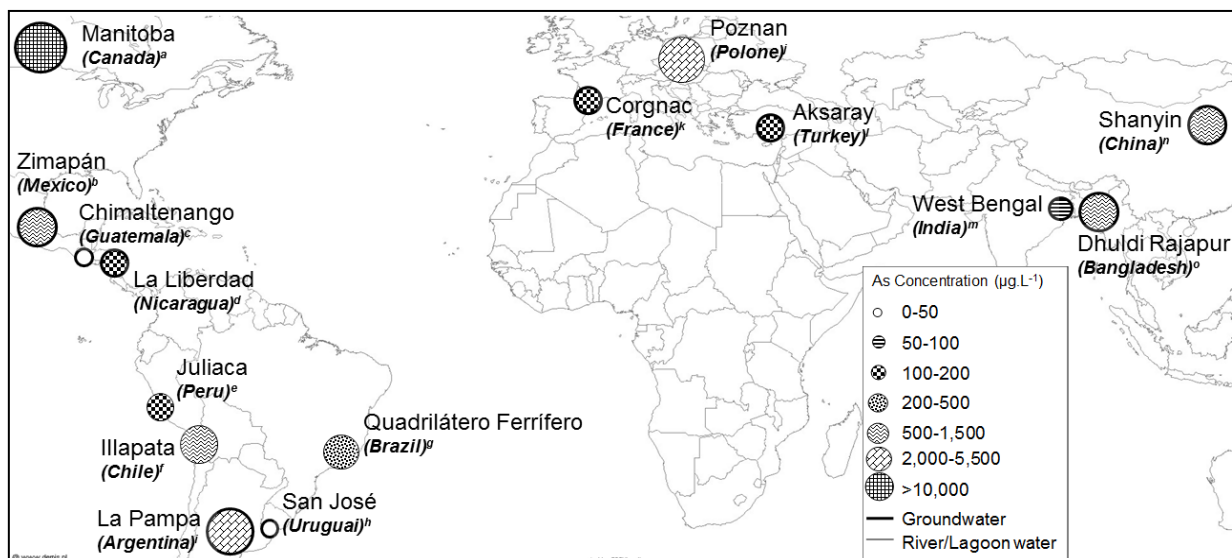


Fig. 1: Concentração de As ($\mu\text{g L}^{-1}$) em água superficial e subterrânea em várias partes do mundo. ^aSimpson et al. (2011); ^bSracek et al. (2010); ^cLotter (2014); ^dBarragne-Bigot (2004); ^eGeorge et al. (2014); ^fYanez et al. (2005); ^gBorba et al. (2003); ^hGuerequiza et al. (2007); ⁱSmedley et al. (2002); ^jKozak et al. (2012); ^kGrosbois et al. (2009); ^lAltas et al. (2011); ^mChowdhury et al. (2000); ⁿWang et al. (2007); ^oBhattacharya et al. (2002).

3. CONTAMINAÇÃO DE ARSÊNIO NO BRASIL

No Brasil, substâncias contendo As na sua fórmula ainda são utilizadas sem restrição (Appel et al., 2006). O herbicida Metano-arsenato ácido monossódico (MSMA), conhecido comercialmente como Daconate 480 é utilizado em culturas de café, algodão, cana de açúcar e cítricos. A madeira de eucalipto ainda é tratada com um preservativo a base de arsenato de cobre cromatado (CCA) (Appel et al., 2006; Nobre e Nobre, 2011; Araujo et al., 2012).

Em contrapartida, o conhecimento dos efeitos nocivos do elemento, mesmo em baixas concentrações, levou alguns países como os EUA, Alemanha, Bélgica, Luxemburgo, França, Portugal, Espanha, Itália, Grécia, Áustria, Reino Unido, Irlanda, Finlândia, Suécia, Dinamarca, Holanda e Japão a reduzirem a utilização de produtos com As na sua composição, como o CCA e inseticidas com As inorgânico. (Moreschi 1985; Albernathy et al., 2003; Appel et al., 2006; Nobre e Nobre, 2011; Araujo et al., 2012).

O estudo de problemas ambientais envolvendo o As no Brasil tem um histórico de abordagem que considerava como matrizes principais o solo, a água e o sedimento. Nos últimos anos, porém, a diversidade de matrizes

avaliadas aumentou, com a análise em alimentos como arroz, carne de boi e frango, frutos do mar e pólen de abelha, tendo como objetivo principal averiguar o risco de exposição da população a esse elemento (Morgano *et al.* 2010; Batista *et al.*, 2011; Lemos *et al.*, 2014; Sardinha, 2015). Paralelamente, iniciaram-se os estudos em amostras humanas, sendo determinados níveis de As em urina, sangue e cabelo como ferramenta para ampliar o quadro de avaliação da contaminação com o elemento no país (Santos *et al.*, 2003; Sakuma, 2004; Freire *et al.*, 2015). O gráfico abaixo mostra o histórico dos estudos realizados no Brasil nas últimas duas décadas (**Fig. 2**).

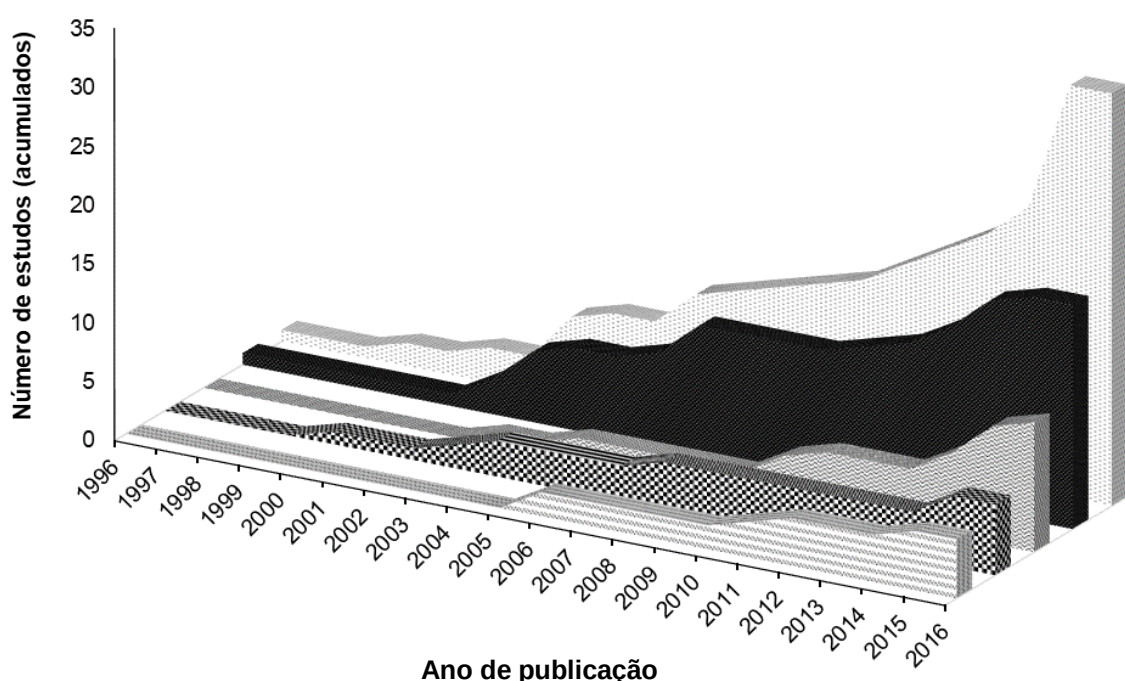


Fig. 2: Histórico de estudos com contaminação de As no Brasil considerando diferentes amostras. Pesticida/Herbicida/Preservativo de madeira (diagonal invertida), Saúde Humana (quadrado sólido), Alimentação (diagonal), Água Superficial e Subterrânea (xadrezado) e Solo/Sedimento/Material Particulado em Suspensão (pontilhado). Sullivan e Aller (1996); Toujague (1999); Matschullat *et al.* (2000); Campos (2001); Magalhães *et al.* (2001); Takamori e Figueiredo (2002); Borba *et al.* (2003); Lima (2003); Martins *et al.* (2003); Mirlean *et al.* (2003); Pimentel *et al.* (2003); Santos *et al.* (2003); Borba *et al.* (2004); CRA (2004); Sakuma (2004); Daus *et al.* (2005); Appel *et al.* (2006); Mello *et al.* (2006); Mirlean e Roisenberg (2006); Barbiéro *et al.* (2007); Gonçalves *et al.* (2007); Matschullat & Deschamps (2007); Andrade *et al.* (2008); Rabieh *et al.* (2008); Hatje e Andrade (2009); Burger *et al.* (2010); Hatje *et al.* (2010); Morgano *et al.* (2010); Batista *et al.* (2011); Nobre e Nobre (2011); Rezende (2011); Varejão *et al.* (2011); Andrade *et al.* (2012); Anjos *et al.*

al. (2012); Araújo *et al.* (2012); Campaner (2013); Alkmim Filho *et al.* (2014); Costa *et al.* (2014); Lemos *et al.* (2014); Mirlean *et al.* (2014); Corguinha *et al.* (2015); Costa *et al.* (2015); Freire *et al.* (2015); Hoff *et al.* (2015); Nisti *et al.* (2015); Pierangeli *et al.* (2015); Rezende *et al.* (2015); Rocha *et al.* (2015); Rosolen *et al.* (2015); Sá *et al.* (2015); Santos *et al.* (2015); Silva *et al.* (2015); Caldas *et al.* (2016).

3.1 Estudos de impacto: contaminação ambiental integrada à exposição humana

Apesar dos estudos com As concentrarem-se no sudeste, principalmente em Minas Gerais (MG), São Paulo (SP) e Rio de Janeiro (RJ), também são reportados trabalhos em outros estados, como Amazonas (AM), Acre (AC), Pernambuco (PE), Mato Grosso (MT), Goiás (GO), Bahia (BA), Santa Catarina (SC), Rio Grande do Sul (RS) e Paraná (PR) (Burger *et al.*, 2010; Hatje *et al.* 2010; Batista *et al.*, 2011; Mirlean *et al.*, 2014; Corguinha *et al.*, 2015; Costa *et al.*, 2015; Freire *et al.* 2015; Rosolen *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2015).

Dentre os estudos desenvolvidos no Brasil, a maior parte está relacionada a fontes advindas de processos de mineração e refino de metais ou a presença de anomalia geoquímica somada à influência industrial. Alguns autores, como Rocha *et al.* (2015) ainda consideram o somatório das fontes difusas de As, incluindo o uso de agroquímicos e de substâncias utilizadas no processo de crescimento de aves para abate. Outros autores, como Toujaque (1999) têm como abordagem uma visão integrada entre a contaminação ambiental do As e o impacto da exposição humana local. Alguns desses estudos estão listados na tabela 1.

O problema ambiental mais crítico que discute a contaminação por As no Brasil foi observado no Quadrilátero Ferrífero (QF), Minas Gerais, região que é referência na produção de ouro desde o final do século XVII (Borba *et al.*, 2003). As principais fontes naturais de As do QF estão associadas as rochas que contém depósitos auríferos sulfetados. Dessa forma, a ação envolvendo a exploração do minério contribui para elevar os níveis desse elemento, principalmente em áreas onde ainda existem depósitos de resíduos de mineração do século passado (Borba *et al.*, 2004; Matschullat e Deschamps, 2007).

Costa *et al.* (2015) realizaram um mapeamento geoquímico da distribuição de As na água e sedimentos fluviais, contemplando 512 pontos distribuídos em uma área de 7.000 km² no QF. Os valores de As encontrados na água superficial variaram entre 57,7 e 414 µg.L⁻¹ e no sedimento fluvial as concentrações oscilaram entre 0,63 e 1961 mg.kg⁻¹.

Matschullat *et al.* (2000) relataram um estudo dos níveis de As em urina de crianças entre 7 e 12 anos na região do QF. Os autores verificaram que das 126 amostras coletadas, 20% delas apresentaram níveis em torno de 40 µg.L⁻¹, enquanto a média foi de 25,7 µg.L⁻¹. Os autores atribuíram a via de exposição a As ao solo e poeira da região, tendo em vista que a concentração encontrada na água foi muito inferior a 10 µg.L⁻¹, limite estabelecido pelo CONAMA (nº357/2005) para água de consumo.

O Vale do Ribeira, uma região entre os estados de São Paulo e Paraná, foi cenário de exploração de minas de Zn, Ag e Pb, com níveis significativos de As, na forma de arsenopirita. A atividade de mineração e refino de metais ocorreu na região conhecida como “Alto Vale”, disponibilizando e determinando um gradiente de enriquecimento de As em sedimentos de corrente e em solos da área adjacente, denominada “Médio Vale”.

Sakuma (2004) relata que as amostras de urina analisadas entre as comunidades monitoradas foram menores na região do Alto Vale (média de 8,45 µg.L⁻¹ em adultos, n=86) comparativamente as do Médio Vale (médias de 11,35 µg.L⁻¹, n=51). Embora esses valores não possam ser considerados elevados, foi observada uma diferença em relação ao grupo controle, cuja média foi de 3,87 µg.L⁻¹ em adultos (n=83).

Teores em torno de 345 mg.kg⁻¹ de As em sedimento de corrente (<63µm) foram relatados por Toujague (1999) na região do Vale da Ribeira. Apesar disso, o monitoramento das águas superficiais do rio Ribeira e tributários na região do Médio Vale detectou concentrações de As que variaram entre 1 e 9 µg.L⁻¹ (Takamori e Figueiredo, 2002).

Em Santana, no estado do Amapá, o As ocorre como arsenopirita associado a formações de manganês, cuja atividade de mineração disponibilizou o elemento para o meio (Figueiredo *et al.*, 2007). Estudo desenvolvido por Lima (2003) mostrou que, dentre as amostras de água de rio

analisadas, a maioria apresentou valores abaixo de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, o MPS e o sedimento entre 696 a 1600 mg.kg^{-1} , respectivamente, e a água de torneira não ultrapassou a $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Uma mediana de $0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$, referenciada em Santos *et al.* (2003), representou o nível de As no cabelo de 512 moradores locais, considerando que 1 mg.kg^{-1} de As no cabelo e unha é um valor aceitável, desde que danos não sejam observados (ATSDR, 2000).

No estado do Paraná realizou-se um estudo para avaliar a exposição da população à As por meio da análise de sangue (Rocha *et al.*, 2015). Amostras do soro sanguíneo de agricultores de vinhedo foram analisadas para indicar a presença de As devido a utilização de pesticidas com metais tóxicos nessas culturas. As amostras de sangue foram coletadas em três épocas distintas: duas no verão e uma no inverno. No inverno a diminuição do calor e pluviosidade reduz a proliferação de pragas e as plantas ficam mais resistentes. Assim, nesse período, menores quantidades de pesticidas são utilizadas quando comparado ao verão. O teor de As presente no soro sanguíneo foi positivamente correlacionado com a quantidade de pesticida utilizado em momentos específicos do ano, com teores maiores no verão ($3,4$ e $3,8 \mu\text{g.L}^{-1}$) em relação ao inverno ($2,1 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Em Rio Branco, no estado do Acre, Freire *et al.* (2015) determinaram o nível de exposição à As em doadores de sangue (**tabela 1**). O As foi encontrado em quase todos os doadores (99,5%), com maiores teores nos indivíduos do sexo masculino, mais velhos e fumantes. Nesse estudo, a falta de associação entre As no sangue e contaminação da água em Rio Branco demonstra maior importância de outras fontes de As, como tabagismo e exposições ocupacionais (ATSDR, 2010).

Em Campos dos Goytacazes (Rio de Janeiro), foi realizado um estudo para estimar o risco da exposição da população à As por meio do consumo de carne e fígado de boi e frango e a probabilidade de ocorrência de câncer (Caldas *et al.*, 2016). O As foi determinado em 58% do total das amostras, mas a concentração desse elemento nos itens alimentares, bem como a estimativa de ingestão tolerável (EDI) ficou abaixo do estabelecido pela legislação que é, respectivamente, $1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ (ANVISA, 1998) e $2,0 \mu\text{g.dia}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ (WHO, 2002) (**tab. 1**). A estimativa de desenvolvimento de câncer ficou abaixo da

probabilidade natural e aleatória definida pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica. Apesar do baixo teor de As reportado nas amostras, o consumo de carne e fígado representa uma fonte de As para a população em questão, mas de forma isolada, não apresenta risco.

Tabela 1. Teor de As em amostras de sedimento e cabelo ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), água, urina e sangue ($\mu\text{g.L}^{-1}$), carne e fígado de boi e frango ($\mu\text{g.g}^{-1}$) obtidos em diferentes estudos no Brasil realizados em regiões, estados ou cidades (Quadrilátero Ferrífero, Vale do Ribeira, Santana, Paraná, Rio Branco e Campos dos Goytacazes). LD: Limite de detecção

Local	Amostra	Concentração mínima	Concentração média	Concentração máxima	Referência
Quadrilátero Ferrífero	Sedimento	-	-	$4,000 \times 10^3$	Figueiredo <i>et al.</i> (2007)
	Água superficial	-	-	3,000	Figueiredo <i>et al.</i> (2007)
	Urina		25.70	> 40	Matschullat <i>et al.</i> (2000)
Vale do Ribeira	Sedimento	-	-	345×10^3	Toujague (1999)
	Água superficial	-	-	9.00	Takamori and Figueiredo (2002)
	Urina	1.00	8.51	76.19	Sakuma (2004)
Santana	Sedimento	-	-	$1,600 \times 10^3$	Lima (2003)
	Água superficial	-	-	231	Lima (2003)
	Águasubterrânea	-	-	2,000	Figueiredo <i>et al.</i> (2007)
	Água corrente	-	-	0.5	Lima (2003)
	Cabelo	0.063	0.2	1.94	Santos <i>et al.</i> (2003)
Paraná	Sangue (controle)	1.11	1.135	1.27	
	Sangue (1º análise)	3.26	3.369	3.48	Rocha <i>et al.</i> (2015)
	Sangue (2º análise)	3.61	3.776	3.77	
	Sangue (3º análise)	2.07	2.10	2.36	
Rio Branco	Sangue	<LD	4.91	30.75	Freire <i>et al.</i> (2015)
Campos dos Goytacazes	Carne de boi	0.06	0.11	0.021	
	Fígado de boi	0.07	.15	0.25	
	Carne de frango	0.06	0.13	0.31	
	Fígado de frango	0.09	0.53	1.78	Caldas <i>et al.</i> (2016)

Carne de boi	0.005 ^a	0.066 ^a	0.946 ^a
Fígado de boi	0.001 ^a	0.009 ^a	0.049 ^a
Carne de frango	0.005 ^a	0.047 ^a	0.725 ^a
Fígado de frango	0.004 ^a	0.046 ^a	3.15 ^a

^a Quantidade estimada de arsênio consumido nos alimentos ($\mu\text{g d}^{-1}\text{kg}^{-1}$).

3.2. Outras ocorrências de arsênio no Brasil

Em São Paulo, realizou-se um estudo para determinar o teor de As em polvo, partindo do princípio que este pode ser uma fonte potencial de elementos tóxicos devido a sua posição trófica na cadeia alimentar e à capacidade dos organismos em acumular elementos até 10 vezes mais do que é encontrado no ambiente. Os polvos foram coletados no litoral, nas cidades de Santos, Guarujá, Praia Grande e São Vicente (Lemos *et al.*, 2014). O teor de As reportado inseriu-se no intervalo entre 0,184 a 35,38 mg kg^{-1} . Nesse estudo, polvos foram considerados inadequados para o consumo, visto que o teor de As em praticamente todas as amostras estava acima do permissível pela legislação, que é 1 mg.kg^{-1} (Anvisa, N°685/1998).

Considerando ainda amostras de alimentos, Morgano *et al.* (2010) avaliaram o teor de As em pólen de abelha em MG, SP e ES, visto que muitos autores têm proposto que produtos apícolas, bem como as abelhas são bioindicadores de poluição química devido a sua atividade de forrageamento, que geralmente se estende por uma área superficial de 7 km^2 . O As foi reportado em 60% das amostras desse estudo e as médias foram 0,46 mg.kg^{-1} (SP), 0,36 mg.kg^{-1} (MG) e 0,29 mg.kg^{-1} (ES), com 30% das amostras acima do limite máximo tolerável estabelecido para os alimentos. O pólen adquirido no ES teve a menor concentração de As, o que foi relacionado a sua obtenção em uma zona rural ao contrário de MG e SP. Estes resultados confirmam a maior poluição em áreas urbanas e mostram que o pólen de abelha é sensível à poluição ambiental e pode ser considerado um bioindicador.

Em relação a grãos, diversas variedades de arroz foram avaliadas a fim de estimar o teor total de As e espécies químicas em diferentes regiões do Brasil (Rio Grande do Sul, Goiás, Minas Gerais, São Paulo e Santa Catarina).

A concentração total de As variou entre 107,9 e 427,7 ng.g⁻¹ e as formas predominantes de As foram as espécies inorgânicas, mais tóxicas. (Batista *et al.*, 2011).

4. CONCLUSÃO

Em geral, elevados teores de As são encontrados na água subterrânea o que é alarmante, visto que em muitos países essa é a principal fonte de água potável, além de também ser utilizada para irrigação. Neste caso os problemas relacionados ao As incluem redução e/ou perda da produtividade agrícola, comprometimento da qualidade das culturas e contaminação do solo. Nos últimos anos, alterações no regime de chuva levaram as regiões mais populosas do Brasil, como o Sudeste, a também conviver com a seca. Diante dessa situação a perfuração de poços torna-se uma alternativa para o abastecimento de água, destacando a necessidade de estudos que avaliem a qualidade das águas subterrâneas.

A interação entre a água superficial e subterrânea ocorre devido ao ciclo de inundação da bacia de drenagem, o que é potencializado em áreas aplainadas. Levando em consideração que o Brasil possui sérios problemas com o saneamento básico, com menos da metade dos domicílios brasileiros com acesso à rede de esgoto, o despejo desses rejeitos sem tratamento nos rios se constitui em mais uma possível fonte de contaminação para a água subterrânea.

É frequente a comparação entre o teor de As reportado em amostras ambientais e o valor permitido pela legislação, o que é essencial para avaliar o grau de exposição à As por determinada população. Contudo não há na legislação brasileira discriminação entre as espécies químicas de As, o que pode superestimar o seu teor máximo permitido, principalmente para as espécies inorgânicas, que são mais tóxicas. Da mesma forma, os estudos que avaliam a contaminação por As mas determinam somente o seu teor total, obtém uma informação limitada sobre a toxicidade e mobilidade desse elemento. Apesar disso, a legislação brasileira está de acordo com o que prevê a legislação internacional para água de consumo. A questão crítica no país,

além da falta de tratamento de esgoto, é a utilização de alguns produtos que contêm As, mas que são proibidos em países desenvolvidos

Em relação a contaminação humana, observa-se nos últimos anos um aumento de estudos que determinam As em alimentos, que são utilizados como ferramenta para avaliar o grau da exposição de uma população. Para tal análise, é essencial levar em consideração diferentes questões, como o limite para os efeitos de intoxicação se manifestarem, isto é, a dosagem e a duração da exposição. Além disso, a relação entre manifestações tóxicas e características da população, bem como o papel atenuante de uma alimentação equilibrada, também precisam ser avaliados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abernathy CO, Beringer M, Calderon RL, McMahon T, Winchester E (2003). An update on some arsenic programs at the US EPA, in: De Carlo EH, Anthony SS. Spatial and temporal variability of trace elements concentrations in an urban subtropical watershed, Honolulu, Hawaii. Appl Geochem 17:475-492.

Alloway BJ (1995). Heavy metals in soils. Springer Science and Business Media, New York.

Altas L, Isik M, Kavurmaci M (2011). Determination of arsenic levels in the water resources of Aksaray Province, Turkey. J Environ Manage 92:2182-2192.

Andrade RP, Mello JWV, Windmöller CC, Silva JBB, Figueiredo BR (2012). Evaluation of arsenic availability in sulfidic materials from gold mining areas in Brazil. Water Air Soil Poll 223:4679-4686.

Anjos VE, Machado EC, Grassi MT (2012). Biogeochemical Behavior of Arsenic Species at Paranaguá Estuarine Complex, Southern Brazil. Aquat Geochem 18:407-420.

Appel JSL, Terescova V, Rodrigues VCB, Vargas VMF (2006). Aspectos toxicológicos do preservativo de madeira CCA (arseniato de cobre cromatado): revisão. Rev Bras Toxicol 19:33-47.

Araujo HJB, Magalhães WLE, Oliveira LC (2012). Durabilidade de madeira de eucalipto citriodora (*Corymbia citriodora* (Hook.) KD Hill and LAS Johnson) tratada com CCA em ambiente amazônico. Acta Amazonica 42:49-58.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2010). CERCLA Priority list of hazardous substances for 2007. Centers for Disease Control, Atlanta, GA.

Barragne-Bigot P (2004). Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por arsénico en Nicaragua. UNICEF, Managua, Nicaragua.

Batista BL, Souza JM, De Souza SS, Barbosa F (2011). Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by Brazilians through rice consumption. J Hazard Mater 191:342-348.

Bhattacharya P, Nordqvist S, Jacks G (1995). Status of arsenic contamination in the soils around a former wood preservation facility at Konsterud, Kristinehamns Municipality, Varmlands County, Western Sweden. Proc. 5th Seminar on Hydrogeology and Environment Geochemistry, Norges Geologiske Undersøkelse, Report 95:70-72.

Bhattacharya P, Jacks G, Ahmed KM, Routh J, Khan AA (2002). Arsenic in groundwater of the Bengal delta plain aquifers in Bangladesh. Bull Environ Contam Toxicol 69:538-45.

Borba RP, Figueiredo BR, Matschullat J (2003). Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. Environ Geol 44:39-52.

Borba RP, Figueiredo BR, Cavalcanti JA (2004). Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto 57:45-51.

Brasil (1998). Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos e seu Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. Brasília. Portaria n. 685. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Brasil (2005) *Resolução Nº 357*. Brasília. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Publicação DOU 53:58-63.

Bundschuh, J, Litter MI, Parvez F, Román-Ross G, Nicolli HB, Jean JS, Liu CW, López D, Armienta MA, Guilherme LR, Cuevas AG, Cornejo L, Cumbal L, Toujaguez R (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Sci Total Environ* 429:2-35.

Burger J, Jeitner C, Schneider L, Vogt R, Gochfeld M (2010). Arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and selenium levels in blood of four species of turtles from the amazon in Brazil. *J Toxicol Environ Health Part A* 73:33-40.

Caldas D, Pestana IA, Almeida MG, Henry FC, Salomão MSMB, Souza CMM (2016). Risk of ingesting As, Cd, and Pb in animal products in north Rio de Janeiro state, Brazil. *Chemosphere* 164:508-515.

Chen T, Wei C, Huang Z, Huang Q, Lu Q, Fan Z (2002). Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its arsenic accumulation. *Chin Sci Bull* 47:902-905.

Chowdhury UK, Biswas BK, Chowdhury TR, Samanta G, Mandal BK, Basu GC, Chanda CR, Lodh D, Saha KC, Mukherjee SK, Roy S, Kabir S, Quamruzzaman Q, Chakraborti D (2000). Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Bengal, India. *Environ Health Perspect* 108:393-397.

Corguinha APB, Souza GA, Gonçalves VC, Carvalho CA, Lima WEA, Martins FAD, Yamanaka CH, Francisco EAB, Guilherme LRG (2015). Assessing arsenic, cadmium, and lead contents in major crops in Brazil for food safety purposes. *J Food Compos Anal* 37:143-150.

Costa RVF, Leite MGP, Mendonça FPC, Nalini HA Jr (2015). Geochemical mapping of arsenic in surface Waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Geosciences* 68:43-51.

CRA (2004). Diagnóstico ambiental do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos. Consórcio BTS Hydros CH2MHILL. CRA, Salvador

De Carlo EH, Tomlinson MS, DeGelleke LE, Thomas S (2014). Distribution and Abundance of Arsenic in the Soils and Sediments of O'ahu, Hawai'i. *Aquat Geochem* 20:87-113.

Figueiredo BR., Borba RP, Angélica RS (2007). Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. *Environ Geochem Health* 29:109-118.

Freire C, Koifman RJ, Fujimoto D, Souza VCO, Barbosa F Jr, Koifman S (2015). Reference values of cadmium, arsenic and manganese in blood and factors associated with exposure levels among adult population of Rio Branco, Acre, Brazil. *Chemosphere* 128:70-78.

George CM, Sima L, Arias M, Mihalic J, Cabrera LZ, Danz D, Checkley W, Gilman RH (2014). Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru. *Bull W H O* 92:565-572.

Gonçalves JAC, Lena JC, Paiva JF, Nalini HAJ, Pereira JC (2007). Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by the hydric regime and hydrogeology. *Environ Geol* 53:785-793.

Grosbois C, Schäfer J, Bril H, Blanc G, Bossy A (2009). Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Th, U) sources and pathways to surface waters of a gold mining-influenced watershed. *Sci Total Environ* 407:2063-2076.

Guerequiz R, Mañay N, Goso-Aguilar C, Bundschuh J, Fernández-Turiel JL, García-Vallés M, Pérez C, (2007). Hidrogeoquímica de metales tóxicos: riesgo ambiental por presencia de arsénico en el Acuífero Raigón, San José (Uruguay), Brazilian Congress of Geochemistry.

Hatje V, de Andrade JB (Eds.) (2009). Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos. Edufba, Salvador. pp.304.

Hatje V, Macedo SM, Jesus RM, Cotrim G, Garcia KS, Queiroz AF, Ferreira SLC (2010). Inorganic As speciation and bioavailability in estuarine sediments of Todos os Santos Bay, BA, Brazil. *Mar Pollut Bull* 60:2225-2232.

Kabata-Pendias A (2004). Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma* 122: 143-149.

Kozak L, Skolasińska K, Niedzielski P (2012). Environmental impact of flood: The study of arsenic speciation in exchangeable fraction of flood deposits of Warta river (Poland) in determination of “finger prints” of the pollutants origin and the ways of the migration. *Chemosphere* 89:257-261.

Lemos MJN, Nascimento ES, Maihara VA, Silva PSC, Landgraf M (2014). Evaluation of As, Se and Zn in octopus samples in different points of sales of the distribution chain in Brazil. *J Radioanal Nucl Chem* 301:573-579.

Lima MO (2003). Caracterização geoquímica de arsênio total em águas e sedimentos em áreas de rejeitos de minérios de manganês no Município de Santana - Estado do Amapá, in: Figueiredo, BR., Borba RP, Angélica RS. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. *Environ Geochem Health* 29:109-118.

Lotter JT, Lacey SE, Lopez R, Set GS, Khodadoust AP Erdal S (2014). Groundwater arsenic in Chimaltenango, Guatemala. *J Water and Health* 12:533-542.

Machado, C.J.S., 2003. Recursos Hídricos e Cidadania no Brasil: Limites, Alternativas e Desafios. *Ambiente & Sociedade – Vol. VI nº. 2 jul./dez.*

Magalhães VF, Carvalho CEV, Pfeiffer WC (2001). Arsenic Contamination and Dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Water, Air, Soil Pollut* 129:83-90.

Mandal BK, Suzuki KT (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58:201-235.

Matschullat, J (2000). Arsenic in the geosphere: a review. *Sci Total Environ* 249:297-312.

Matschullat J, Deschamps E (2007). Arsênio antropogênico e natural: um estudo em regiões do Quadrilátero Ferrífero. Fundação Estadual do Meio Ambiente, Belo Horizonte.

Mello JWV, Roy WR, Talbott JL, Stucki JW (2006). Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian. *J Soils and Sediments* 6: 9-19.

Mirlean N, Baisch, P, Diniz D (2014). Arsenic in groundwater of the Paraíba do Sul delta, Brazil: An atmospheric source? *Sci Total Environ* 482:148-156.

Moreschi JC (1985). Ensaio biológicos: uma nova alternativa para a determinação dos ingredientes ativos do preservativo CCA e estudos de interações. M.Sc. dissertation, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PA, Brazil.

Morgano MA, Martins MCT, Rabonato LC, Milani RF, Yotsuyanagi K, Rodriguez-Amaya DB (2010). Inorganic contaminants in bee pollen from southeastern Brazil. *J Agric Food Chem* 58:6876-6883.

Nobre RCM, Nobre MMM (2011). Groundwater and Health Implications of Biofuels Production. *Environmental Impact of Biofuels*, InTech, Alagoas.

Reimann C, Matschullat J, Birke M, Salminen R (2009). Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Appl Geochem* 24:1147-1167.

Rezende PS, Costa LM, Windmöller CC (2015). Arsenic Mobility in Sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil. *Arch Environ Con Tox* 68:588-602.

Rocha GHO, Lini RS, Barbosa Jr F, Batista BL, Souza VCO, Nerilo SB, Bando E, Mossini SAG, Nishiyama P (2015). Exposure to heavy metals due to pesticide use by vineyard farmers. *Int Arch Occup Environ Health* 88:875-880.

Rosolen V, De-Campos AB, Govone JS, Rocha C (2015). Contamination of wetland soils and floodplain sediments from agricultural activities in the Cerrado Biome (State of Minas Gerais, Brazil). *Catena* 128:203-210.

Santos ECO, Jesus IM, Brabo ES, Fayal KF, Lima MO (2003). Exposição ao mercúrio e ao arsênio em estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, São Paulo 6:171-185.

Santos MJ, Tarley CRT, Cunha I, Zapelini I, Galunin E, Bleinroth D, Vieira I, Abrão T. (2015). Leachability of major and minor elements from soils and sediments of an abandoned coal mining area in Southern Brazil. *Environ Monit Assess* 187:1-13.

Sakuma AMA (2004). Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil. 196 p. Thesis. In: Figueiredo BR., Borba RP, Angélica RS. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. *Environ Geochem Health* 29:109-118.

Silva YJAB, Nascimento CWA, Cantalice JRB, Silva YJAB, Cruz CMCA (2015). Watershed-scale assessment of background concentrations and guidance values for heavy metals in soils from a semiarid and coastal zone of Brazil. *Environ Monit Assess* 187:1-10.

Simpson S, Sherriff BL, Van Gulck J, Khozhina E, Londry K, Sidenko N (2011). Source, attenuation and potential mobility of arsenic at New Britannia Mine, Snow Lake, Manitoba. *Appl Geochem* 26:1843-1854.

Smedley PL, Kinniburgh DG (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural Waters. *Appl Geochem* 17:517-568.

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2015).

Sracek O, Armienta MA, Rodríguez R, Villaseñor G (2010). Discrimination between diffuse and point sources of arsenic at Zimapán, Hidalgo state, Mexico. *J Environ Monit* 12:329-337.

Takamori AY, Figueiredo BR (2002). Monitoramento da qualidade de água do rio Ribeira de Iguape para arsênio e metais pesados. In: Figueiredo BR., Borba RP, Angélica RS. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. *Environ Geochem Health* 29:109-118.

Tong J, Guo H, Wei C (2014). Arsenic contamination of the soil-wheat system irrigated with high arsenic groundwater in the Hetao Basin, Inner Mongolia, China. *Sci Total Environ* 496:479-487.

Toujague RR (1999). Arsênio e metais associados na região Aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. In: Figueiredo BR., Borba RP, Angélica RS. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. *Environ Geochem Health* 29:109-118.

Wang SX, Wang ZH, Cheng XT, Li J, Sang ZP, Zhang XD, Han LL, Qiao XY, Wu ZM, Wang ZQ (2007). Arsenic and fluoride exposure in drinking water: children's IQ and growth in Shanyin county, Shanxi province, China. *Environ Health Perspect* 115:643-647.

WHO (2002). Report of the 34th session of the codex committee on food additives and contaminants. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Alimentaris Commission, ALINORM 03/12, FAO, Rome, Italy.

Yanez J, Fierro V, Mansilla H, Figuero L, Cornejo L, Barnes RM (2005). Arsenic speciation in human hair: a new perspective for epidemiological assessment in chronic arsenicism. *J Environ Monit* 7: 1335-1341.

Material suplementar: Visão geral da concentração de arsênio ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em águas superficiais e subterrâneas em diferentes continentes.

Continente	Local	Amostra	Nível Mínimo de As ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Nível máximo de As ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Referência
América do Sul	Argentina/La Pampa	Água subterrânea	7	5280	Smedley <i>et al.</i> (2002)
	Brasil/Quadrilátero Ferrífero	Água subterrânea	< 5	224	Gonçalves <i>et al.</i> (2007)
	Brasil/Quadrilátero Ferrífero	Água superficial (rio)	3	349	Borba <i>et al.</i> (2003)
	Uruguai/San José	Água subterrânea	25	50	Guerequiz <i>et al.</i> (2007)
	Chile/Illapata	Água superficial (rio)	48,7	1252	Yanez <i>et al.</i> (2005)
	Peru/5 distritos ^a	Água superficial (rio)	1,4	42,5	George <i>et al.</i> (2014)
	Peru/7 distritos ^b	Água superficial (rio)	0,1	193,1	George <i>et al.</i> (2014)
América Central	Nicaragua/ 7 comunidades ^c	Água subterrânea	0,4	106	Barragne-Bigot (2004)
	Mexico/Zimapán	Água subterrânea		1100	Sracek <i>et al.</i> (2010)
	Guatemala/Chimaltenango	Água subterrânea	0,44	49	Lotter (2014)
América do Norte	Canadá/Manitoba	Água subterrânea	10	17000	Simpson <i>et al.</i> (2011)
	Canadá/Manitoba	Água superficial (lago)	4	70	Simpson <i>et al.</i> (2011)
Europa	França/Bacia de Garonne	Água subterrânea	28	170	Grosbois <i>et al.</i> (2009)
	França/ Bacia de Garonne	Água superficial (rio)	7,3	34,9	Grosbois <i>et al.</i> (2009)
	Turquia/Aksaray	Água subterrânea	1	113	Altas <i>et al.</i> (2011)
	Turquia/Aksaray	Água superficial (rio)	6	86	Altas <i>et al.</i> (2011)
	Polônia/ Rio Warta	Água superficial (rio)	206	2259	Kozak <i>et al.</i> (2012)
Asia	Bengala Ocidental/Índia	Água subterrânea	<10	>50	Chowdhury <i>et al.</i> (2000)
	Bangladesh/ 9 distritos ^d	Água subterrânea	2,3	825	Bhattacharya <i>et al.</i> (2002)
	China/Shanyin	Água subterrânea	7	502	Wang <i>et al.</i> (2007)

^a Achaya, La Oroya, Lima, Puno, and Taraco.

^b Achaya, Ananea, Caracoto, Juliaca, Platería, San Antón, and Taraco.

^c El Mojón, Cerro Mina de Agua, El Charco, Santa Rosa del Peñón, La Cruz de la India, Las Pilas, and Kinuma.

^d Rajshahi, Ishwardi, Meherpur, Magura, Faridpur, Munshiganj, Brahman Baria, Satkhira, and Laxmipur.

**Capítulo 3 – Arsênio na água subterrânea no
norte do Rio de Janeiro, Brasil –
hidrogeoquímica e correlação com os
parâmetros redox**

RESUMO

Milhões de pessoas no mundo têm sido expostas ao arsênio (As) devido ao consumo de água subterrânea contaminada, principalmente no continente asiático, apresentando diversos sintomas de intoxicação. Esse estudo avaliou a presença do As em poços localizados na porção inferior do rio Paraíba do Sul (RJ), que está inserida na maior planície costeira da região sudeste. Foram escolhidos, inicialmente, 19 poços distribuídos entre os municípios de Campos dos Goytacazes (CG) (N=13), São Francisco de Itabapoana (SFI) (N=3) e São João da Barra (SJB) (N=3). Destes, o As foi detectado em 7 poços, sendo três em CG, três em SJB e um em SFI. As coletas foram realizadas em junho (2016), fevereiro, maio e agosto de 2017 e, em geral, não foi observado uma diferença significativa entre as estações. É possível que outros fatores sejam determinantes em controlar os níveis de As nos poços, como o tempo de residência da água subterrânea. Elevada variabilidade foi observada entre os poços, alternando entre $0,13 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P1) e $38,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P4) e provavelmente está relacionado as características hidrogeoquímicas do poços. A presença do As nos poços foi relacionada ao sedimento superficial, devido à presença do metaloide nesse compartimento (dados não publicados) e a relação positiva e significativa reportada entre o As e o sulfato e entre o As e o carbono orgânico dissolvido. A oxidação de minerais sulfetados disponibiliza o As para o meio, que pode alcançar a água subterrânea por meio da erosão e infiltração da água da chuva através do solo. Apesar da especiação do As não ter sido realizada nesse estudo, por meio de uma análise de componentes principais considerando os teores do As, cátions, ânions e os parâmetros físico-químicos, observou-se uma estreita relação entre o As e o nitrito, sendo inversamente proporcional ao potencial redox e O_2 dissolvido. Esse resultado sugere que o As está na sua forma reduzida (arsenito) nos poços, que é mais tóxica e solúvel. Assim é essencial que haja um monitoramento desses poços, visto que alguns são utilizados para abastecimento público, irrigação e dessedentação de animais.

Palavras-Chave: arsênio; água subterrânea; rio Paraíba do Sul; hidrogeoquímica; parâmetros físico-químicos.

ABSTRACT

Millions of people worldwide have been exposed to arsenic (As) due to the consumption of contaminated groundwater, mainly in the Asian continent, with several symptoms of intoxication. This study evaluated the presence of As in wells located in the lower portion of the Paraíba do Sul river (RJ), which is located in the greater coastal plain of the southeast region. A total of 19 wells were selected, distributed among the cities of Campos dos Goytacazes (CG) (N = 13), São Francisco de Itabapoana (SFI) (N = 3) and São João da Barra (SJB) (N = 3). Of these, As was detected in 7 wells, three in CG, three in SJB and one in SFI. The collections were carried out in June (2016), February, May and August of 2017, and, in general, no significant difference was observed between the seasons. It is possible that other factors are determinant in controlling the levels of As in the wells, such as the residence time of groundwater. High variability was observed between the wells, varying between $0,13 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P1) and $38,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P4) and probably is related the hydrogeochemical characteristics of the wells. The presence of As was related to the surface sediment due to the presence of the metalloid in this compartment (unpublished data) and the positive and significant relationship reported between As and sulfate and between As and the dissolved organic carbon. Oxidation of sulfide minerals provides As to the environment, which can reach groundwater through erosion and infiltration of rainwater through the soil. Although As speciation was not carried out in this study, a close relationship between As and nitrite was observed by analyzing the main components considering As, cations, anions and physical-chemical parameters, being inversely proportional to the redox potential and dissolved O_2 . This result suggests that As is in its reduced form (arsenite) in the wells, which is more toxic and soluble. It is therefore essential that there be a monitoring of these wells, since some are used for public supply, irrigation and animal watering.

Keywords: arsenic; subterranean water; Paraíba do Sul river; hydrogeochemistry; physicochemical parameters.

1. INTRODUÇÃO

A ocorrência do arsênio (As) dissolvido na água subterrânea acima do valor permissível pela Organização Mundial da Saúde (WHO) para a água potável, que é de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, tem sido uma preocupação global, devido aos problemas de saúde humana associados a exposição à As em várias partes do mundo (WHO, 2006; Katsoyiannis *et al.*, 2007). No sudeste asiático (Bangladesh, Bengala Ocidental, Camboja, Vietnã e Mongólia) mais de 100 milhões de pessoas utilizam a água subterrânea para fins de abastecimento ou irrigação, cujos teores do As alcançam valores até $800 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Chowdhury *et al.*, 2000; Bhattacharya *et al.*, 2002; Postma *et al.*, 2007; Phan *et al.*, 2013; Tong *et al.*, 2014). Além disso, outros países possuem problemas semelhantes, como EUA, China, Grécia, Botswana, Canadá, Itália, Nepal e Índia (Schreiber *et al.*, 2000; Sum *et al.*, 2004; Katsoyiannis *et al.*, 2007; Mladenov *et al.*, 2014; Brikowski *et al.*, 2014; Reyes *et al.*, 2015; Gagnon *et al.*, 2015; Verma *et al.*, 2016).

O As possui duas formas inorgânicas principais nas águas subterrâneas, o arsenato (AsO_4^{3-}) e o arsenito (AsO_3^{3-}), cujo equilíbrio é favorecido principalmente pelo pH e pelo potencial redox (O'Day, 2006). A química da água subterrânea depende da composição e da taxa de intemperismo das rochas adjacentes à bacia, além dos processos de interação entre sedimento/coluna d'água do aquífero, do tempo de residência da água subterrânea, da disponibilidade da matéria orgânica reativa e da composição da água de recarga (Mukherjee *et al.*, 2009; Verma *et al.*, 2016). Processos de mistura entre a água superficial e subterrânea ocorrem via circulação entre os rios, lagos, solo e rocha, promovendo a integração de processos geoquímicos (Capucci *et al.*, 2001; Ribeiro *et al.*, 2007). O fluxo da água possui diferentes orientações de acordo com a sazonalidade. No período chuvoso a infiltração, em geral, faz a água fluir dos sistemas hídricos superficiais para a água subterrânea, enquanto no período seco o fluxo se inverte (Capucci *et al.*, 2001).

Os sedimentos superficiais e os que integram o aquífero consistem em importantes fontes para disponibilizar o As para a água subterrânea, que ocorre por diferentes processos como a dissolução de minerais sulfídicos em ambientes oxidados, competição por sítios de adsorção em minerais (como

entre arsenato e o fosfato, que são análogos químicos), redução do AsO_4^{3-} a AsO_3^{3-} e dissolução do As a partir de metais formadores de óxidos, como Fe, Al e Mn (Smedley e Kinniburgh, 2002). O mecanismo de dissolução do As a partir da superfície de óxidos de Fe é bem relatado em ambiente redutor, sendo reconhecido como um passo chave na contaminação generalizada da água subterrânea (Fendorf *et al.*, 2010; Postma *et al.*, 2012). O carbono orgânico é o principal doador de elétrons na redução do íon férrico para o íon ferroso, sendo sugerido que a disponibilidade e a reatividade da matéria orgânica podem controlar a liberação do As para a água subterrânea (Smedley e Kinniburgh, 2002; Postma *et al.*, 2007).

No Brasil poucos estudos avaliaram a presença do As na água subterrânea, com alguns registros no Sudeste, como em Minas Gerais (MG), São Paulo (SP) e Rio de Janeiro (RJ). Em MG destaca-se a região do Quadrilátero Ferrífero (QF), que é referência em atividades mineradoras. No QF o As está presente em rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados (Borba *et al.*, 2003). Elevadas concentrações de As foram reportadas nessa região, alcançando valor máximo de $2980 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água subterrânea (Borba *et al.*, 2004). Em São Paulo, o As foi avaliado em poços domésticos devido a aplicação de fertilizantes fosfatados contendo As em solos adjacentes. O teor máximo do As encontrado foi de $170 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Campos *et al.*, 2002). No Rio de Janeiro o As foi detectado em aquíferos no delta do rio Paraíba do Sul (RPS), sendo avaliado a sua fonte e os fatores que controlam a sua distribuição (Mirlean *et al.*, 2014). Nesse estudo, o teor do As na água subterrânea alcançou valor máximo de $17,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ e reportou-se que a estrutura geológica do delta do rio Paraíba do Sul se assemelha às áreas problemáticas com contaminação de As em deltas asiáticos.

No Brasil há uma relação de desequilíbrio hídrico entre a disponibilidade espacial da água e o padrão espacial de consumo pelos centros urbanos (Ferreira, 2008). Aliado a isso, a poluição dos mananciais superficiais e a crescente oferta de energia elétrica foram fatores essenciais para o aumento do uso da água subterrânea para diversos fins, como o abastecimento humano, irrigação, indústria e lazer (Leal, 1999; Zoby, 2008). As condições climáticas e geológicas do Brasil favorecem a formação de sistemas aquíferos com

potencial para suprir a demanda de água, com terrenos sedimentares que dão origem aos aquíferos porosos e mais produtivos ocupando cerca de 4.130.000 km², que é aproximadamente 48% do território nacional. Assim, a água subterrânea tem sido intensamente utilizada (Zoby, 2008).

A região que se insere o município de Campos dos Goytacazes situa-se na porção inferior do RPS, próximo ao seu delta, e é caracterizada pela alta disponibilidade de recursos hídricos superficiais (Silva, 1987). Apesar disso, há também importantes reservas de água subterrânea em suas bacias sedimentares, que correspondem a uma vazão média de aproximadamente 250 m³/h (Caetano, 2000). A bacia de Campos possui o maior potencial hídrico subterrâneo do estado do Rio de Janeiro destacando-se, além de Campos, os municípios de São João da Barra e São Francisco de Itabapoana (Costa *et al.*, 2011). São escassos os estudos que avaliam a distribuição natural do As na bacia de drenagem do RPS, apesar desse rio estar localizado na região mais industrializada do país, sendo densamente povoada.

Diante desse contexto realizou-se um estudo com a água subterrânea na região da bacia de drenagem inferior do rio Paraíba do Sul, no norte do Rio de Janeiro. Os objetivos desse estudo foram (1) caracterizar a química da água subterrânea da região por meio de análises hidrogeoquímicas; (2) determinar o teor do As total na água subterrânea (3) avaliar a variabilidade da concentração do As na água subterrânea de acordo com a sazonalidade e profundidade dos poços e (4) relacionar o As à química redox da água subterrânea e com os cátions e ânions maiores, a fim de investigar a espécie química que predomina.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de Estudo

O rio Paraíba do Sul (RPS) é um rio de médio porte, com 1145 km de extensão e uma bacia de drenagem de 62074 km² (IBGE, 2010). Na estação chuvosa a descarga do rio atinge 4384 m³ s⁻¹ de dezembro a fevereiro e na estação seca o valor mínimo da descarga é 181 m³ s⁻¹ entre junho e agosto (ANA, 2006). Esse estudo foi realizado na porção inferior do RPS, localizado no Norte do estado do Rio de Janeiro (**Fig. 1**). Essa região possui um relevo predominantemente suave e o entorno da bacia é urbanizado, com atividades

ligadas à agropecuária e fragmentos de vegetação nativa (Mata Atlântica) (Radambrasil,1983). O clima é caracterizado por ser quente e úmido, com uma pluviosidade média anual de 1.100 mm.

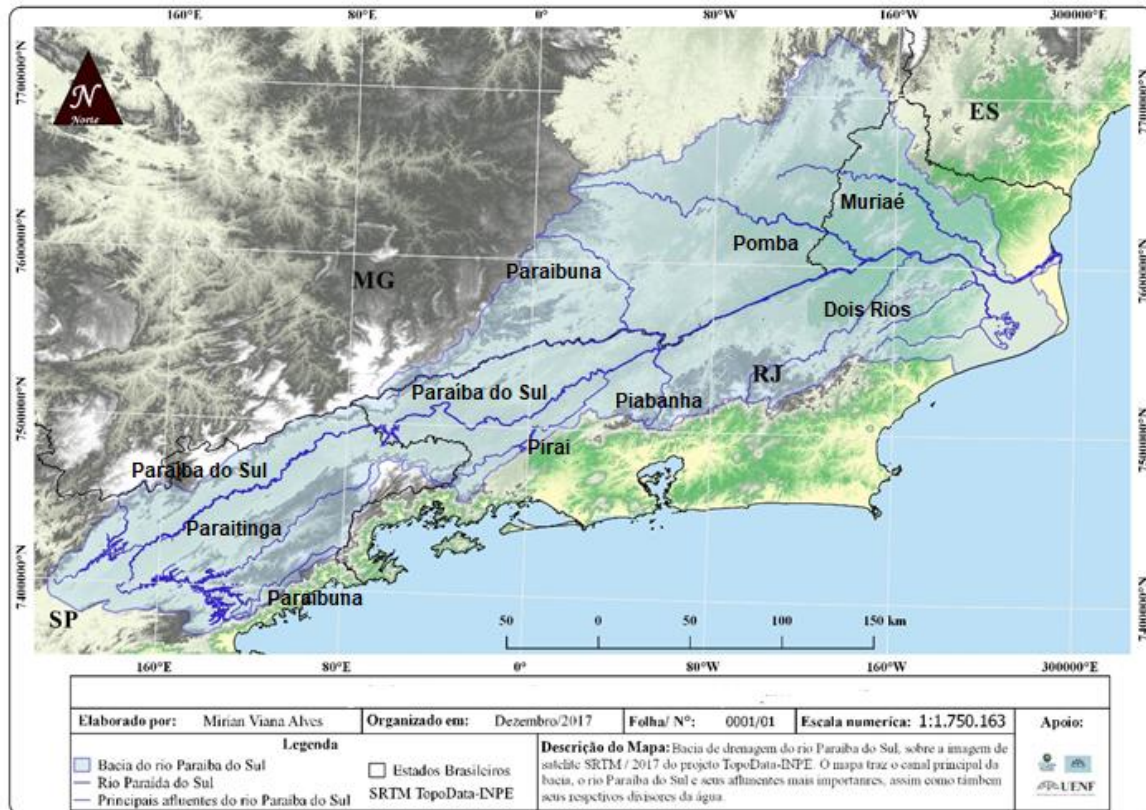


Figura 1. Bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, seus formadores e principais afluentes.

2.1.1 Hidrogeologia

A hidrogeologia da região Norte Fluminense é formada por dois sistemas aquíferos, que são o Sistema Aquífero Fraturado do Embasamento Cristalino (Pré-Cambriano) e o Sistema Aquífero Sedimentar (Fanerozóico) (**Fig. 2**). Os aquíferos sedimentares têm sua origem na deposição de sedimentos continentais e marinhos de idade Terciária e Quaternária (Ferrari *et al.*, 1981; Caetano, 2000). A água subterrânea foi coletada no aquífero sedimentar da bacia de Campos, em uma área de aproximadamente 3800 km², abrangendo os municípios de Campos dos Goytacazes, São João da Barra e São Francisco de Itabapoana.

No Sistema Aquífero Sedimentar a água subterrânea foi obtida a partir do Aquífero Barreiras (AB) e do Quaternário Costeiro (QC) (Figura 2). O AB está em toda extensão da bacia, apresentando parte aflorante e outra parte

recoberta pelos sedimentos Quaternários. Na sua constituição têm-se sedimentos com argilas lateríticas e areias com óxidos de Fe sobrepostos ao embasamento cristalino, sendo o aquífero livre e pouco produtivo (Ferrari *et al.*, 1981; Caetano, 2000).

O QC é livre, aflorante e os depósitos que o constituem são divididos em sedimentos fluviais, paludais e litorâneos. Os sedimentos fluviais são formados por argilas, argilas-sílticas e siltes, geralmente micáceos, com boa compactação e tonalidades que variam entre castanho-amarelo até cinza-escuro. Em relação aos sedimentos paludais, estes são depositados em ambiente de água doce a pouco salobra, caracterizados por argila plástica de coloração cinza-negra com alto teor de matéria orgânica. São compostos, ainda, pelos depósitos de pântanos e brejos. Já os sedimentos litorâneos são formados por areias quartzosas, com coloração variando entre esbranquiçada, amarelada e acastanhada. Associados a estas areias podem ocorrer grãos de mica, feldspato e minerais pesados (Tb, Zr, Ti), com sua origem relacionada, provavelmente, aos sedimentos da Formação Barreiras (Ferrari *et al.*, 1981; Fonseca *et al.* 1998; Caetano, 2000).

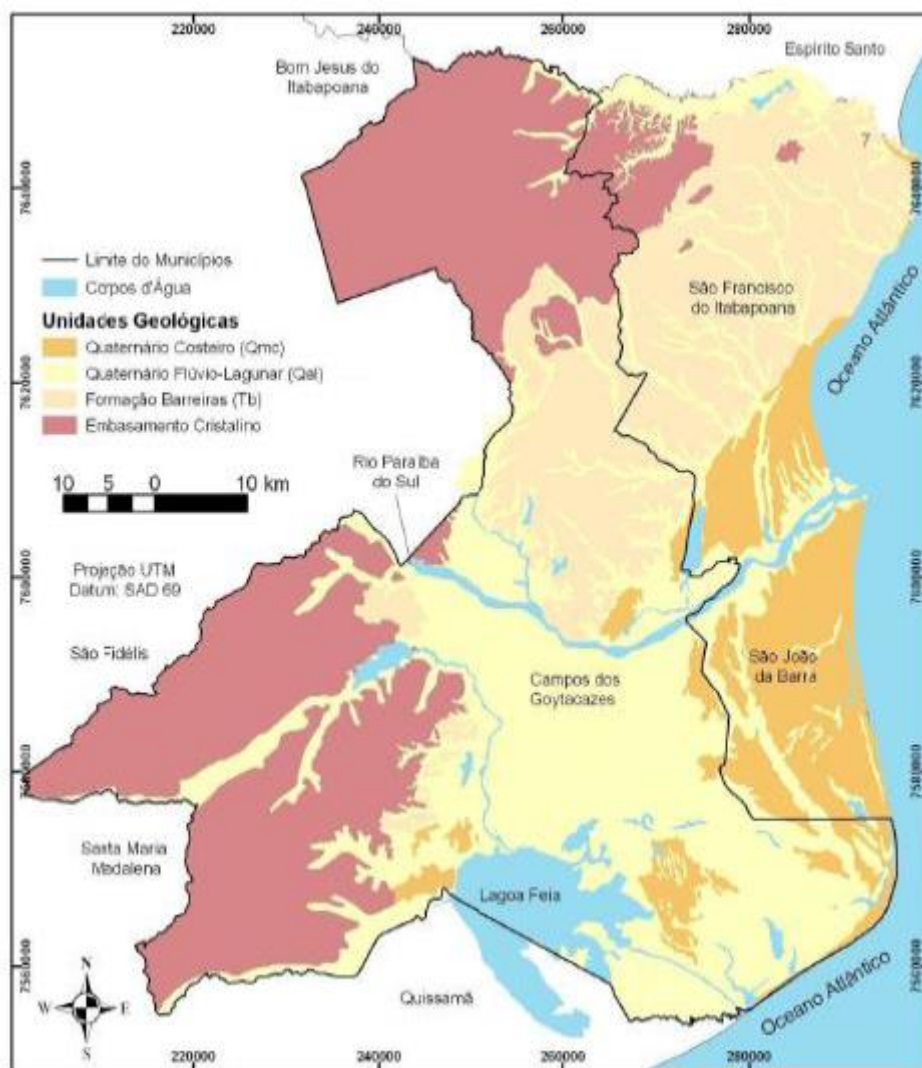


Figura 2. Características geológicas dos municípios de Campos dos Goytacazes, São João da Barra e São Francisco de Itabapoana. Fonte: Fonseca *et al.* (1998).

2.2 Amostragem

A coleta da água subterrânea foi realizada em junho de 2016 e em fevereiro, maio e agosto de 2017 em 19 poços distribuídos nos municípios de São João da Barra (SJB) (n=3), Campos dos Goytacazes (CG) (n=13) e São Francisco de Itabapoana (SFI) (n=3). A definição dos pontos de coleta foi baseada nos teores de As encontrados em poços rasos e profundos em estudos desenvolvidos junto ao Laboratório de Engenharia Civil da UENF, sob a coordenação da professora Maria da Glória Alves (comunicação pessoal).

O As foi detectado em 7 poços, sendo 3 em CG, 3 em SJB e 1 em SFI (**Fig. 3**). Dois dos poços localizados em CG (P1 e P2) são utilizados para

abastecimento público e pertencem a Águas do Paraíba, empresa responsável pela distribuição de água no município. Os demais poços são residenciais.

Em relação a localização dos poços em CG o P1 está localizado no bairro Donana, o P2 no bairro Carvão e o P3 no distrito de São Sebastião. Em SFI (P4) a coleta foi realizada em Santa Clara, região litorânea. E em São João da Barra o P5 fica no bairro Azeitona, o P6 no bairro Amparo e o P7 na rua do Galinheiro. Todos os poços estavam localizados em zona urbana, exceto o P3 e P7 que ficam em zonas rurais. No P7 há o cultivo de vegetais e criação de alguns animais para consumo. A profundidade dos poços variou entre 3,4m a 180m sendo de 40m (P1), 180m (P2), 6m (P3), 4m (P4), 5m (P5 e P6) e 3,4m (P7).

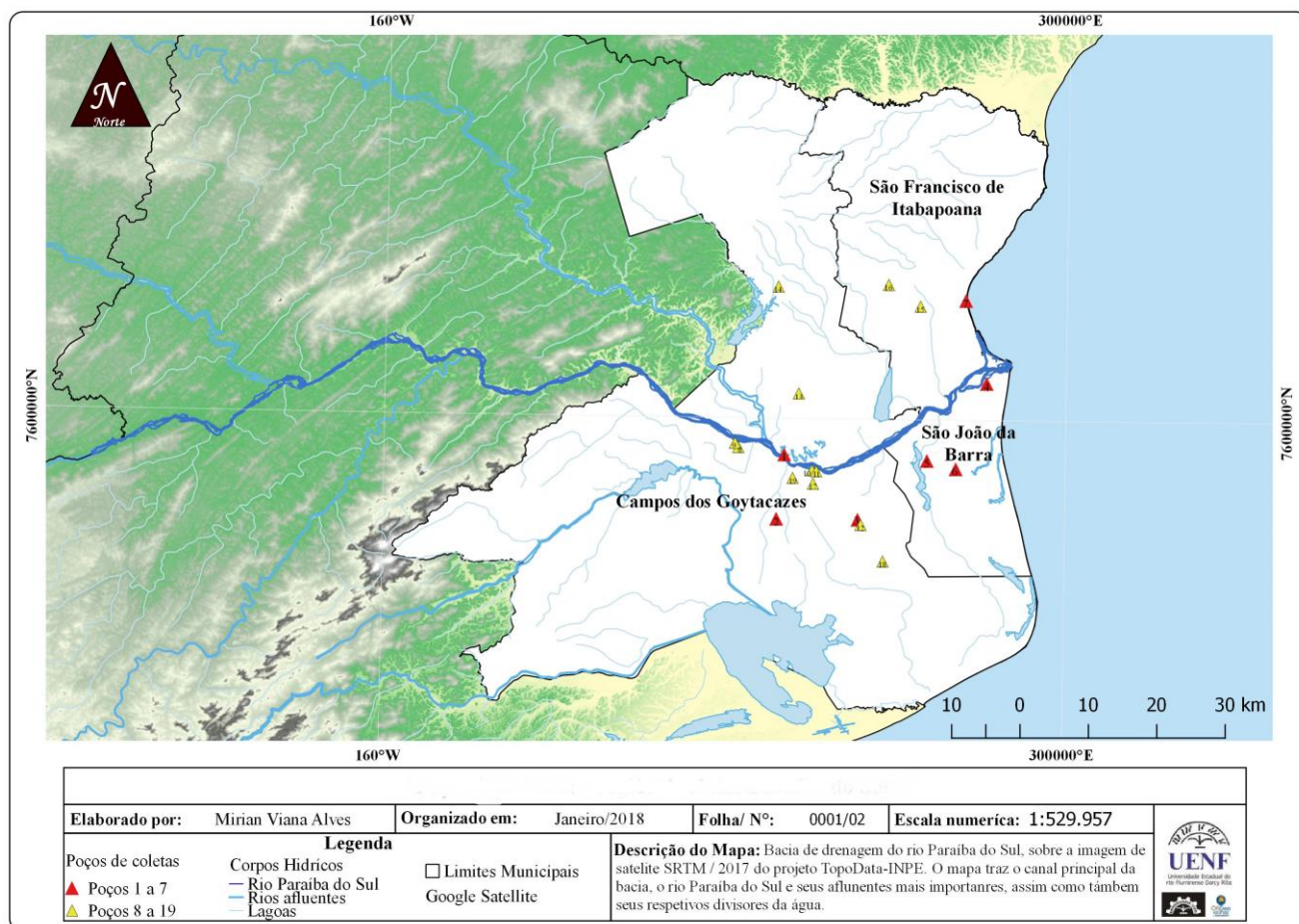


Figura 3. Localização dos poços nos municípios de Campos dos Goytacazes (n=13), São Francisco de Itabapoana (n=3) e São João da Barra (n=3). Triângulo amarelo: poços que o As não foi detectado. Triângulo vermelho: poços que o As foi detectado.

2.2.1 Coleta da água subterrânea

As amostras de água foram coletadas em frascos escuros de polietileno de alta densidade, filtradas em filtros de acetato de celulose 0,45 µm, preenchidos até sua capacidade total e mantidos em refrigeração até o momento das determinações. As amostras foram acidificadas com ácido nítrico (HNO₃, 65%, pH=2) para determinações posteriores de As_{Total} e Fe_{Total}. No momento da coleta foram monitorados pH, condutividade elétrica e potencial redox (3110, DIGIMED) e o oxigênio dissolvido. Este foi determinado pelo método de Winkler e a titulação foi realizada com o tiosulfato de sódio através do titulador automático Hydro-bios 715 Dosimat (Golterman *et al.*, 1978).

2.3. Análises

2.3.1. Determinação do As_{Total}

As amostras de água foram acidificadas com ácido clorídrico (HCl, 37%) e uma mistura de 1:1 de ácido ascórbico (C₆H₈O₆, 99%) e iodeto de potássio (KI, 99,5%) seguindo a metodologia de Bosnak e Davidowski (2004). A determinação do As foi realizada no espectrômetro de emissão ótica (ICP-OES), Optima 7360DV (Perkim Elmer, EUA). O material certificado utilizado foi EnviroMAT Drinking Water, Low (EP-L-3), com taxa de recuperação de 102%. O limite de detecção foi de 0,1 µg.L⁻¹.

2.3.2 Determinação dos cátions e ânions

Os ânions determinados foram fluoreto (F⁻), cloreto (Cl⁻), brometo (Br⁻), nitrato (NO₃⁻), nitrito (NO₂⁻), fosfato (PO₄³⁻) e sulfato (SO₄²⁻) e os cátions foram potássio (K⁺), sódio (Na⁺), magnésio (Mg²⁺) e cálcio (Ca²⁺). As amostras de água foram filtradas em acetato de celulose (porosidade de 0,45 µm) e a determinação feita por cromatografia de íons (Dionex Thermo Scientific, EUA), seguindo metodologia específica (Carmouze, 1994).

2.3.3. Determinação do Fe_{Total}

Após as amostras serem filtradas em acetato de celulose (porosidade de 0,45 µm) e acidificadas (HNO₃, 65% pH=2) a determinação do Fe foi realizada no Espectrofotômetro de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

(ICP-AES) usando o Liberty Series II, (Varian, Austrália), com um limite de detecção de $0,007 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$.

2.3.4. Carbono orgânico dissolvido e nitrogênio

Uma alíquota de 50 mL da água foi filtrada em GF/F (porosidade de $0,7 \mu\text{m}$) e posteriormente armazenada em frascos de vidro âmbar contendo ácido fosfórico (H_3PO_4 , 10%). A determinação do carbono orgânico dissolvido e do nitrogênio total foi realizada em um analisador de carbono orgânico total (TOC – VCPH, Shimadzu).

2.4 Análise estatística

Os resultados da determinação do As na água subterrânea foram analisados por análise de variância one-way (ANOVA) e as médias foram comparadas usando teste de Tukey ($p < 0,05$). Quando necessário, os dados foram ajustados para atender as premissas da ANOVA, através de uma função de verossemelhança máxima (*boxcox*, MASS Package) no R (R Core Team, 2016). Regressões lineares e quadráticas e uma Análise de Componentes Principais (PCA) foram realizadas também no ambiente R (R Core Team, 2016) e os valores de p e R^2 foram reportados.

3. RESULTADOS

3.1 Teor do arsênio na água subterrânea

Na maior parte dos poços a concentração do As foi menor que o limite de detecção ($0,1 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$), contabilizando 12 poços em que o As não foi encontrado. Em relação aos 7 poços que o As foi detectado a concentração média do metaloide, considerando os quatro meses de coleta, variou entre $1,13 \pm 0,70 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ e $13,88 \pm 4,14 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ nos poços 1 (P1 - CG) e 7 (P7 - SJB), respectivamente (Fig. 3). A concentração média de As no P7 diferiu significativamente dos outros poços, exceto do poço em SFI (P4) ($13,54 \pm 15,53 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$). Uma ampla variação na concentração de As foi observada no P4, alternando entre $0,56 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ (maio) e $38,8 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ (junho), que diferiu significativamente somente do P1. É destacado na figura o limite de As permissível na água potável pela legislação nacional e internacional (Conama

2005; WHO, 2006; Ministério da Saúde, 2011) (**Fig. 4**). Nos poços 4 e 7 foram observados valores de As acima desse limite.

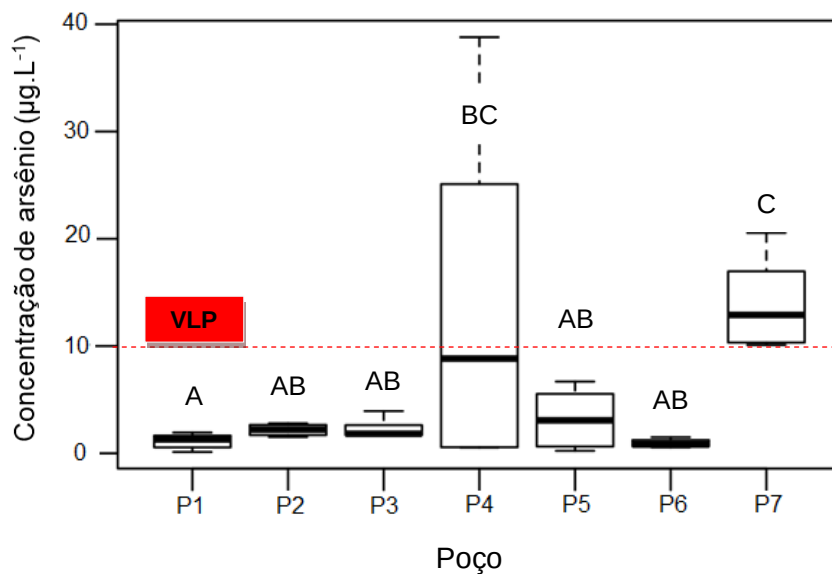


Figura 4. Concentração do As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) nos poços localizados em Campos dos Goytacazes (P1, P2 e P3), São Francisco de Itabapoana (P4) e São João da Barra (P5, P6, P7). As letras comparam a concentração do As entre os poços. Letras diferentes reportam diferenças significativas ($p < 0,05$). VLP= Valor limite permissível pela legislação nacional e internacional (Conama 2005; WHO, 2006).

Considerando somente os meses de coleta e agrupando os poços, o menor valor médio encontrado foi em agosto ($2,61 \pm 3,68 \mu\text{g.L}^{-1}$) e o maior em junho ($10,24 \pm 12,42 \mu\text{g.L}^{-1}$), que diferiram significativamente entre si (**Fig. 5**).

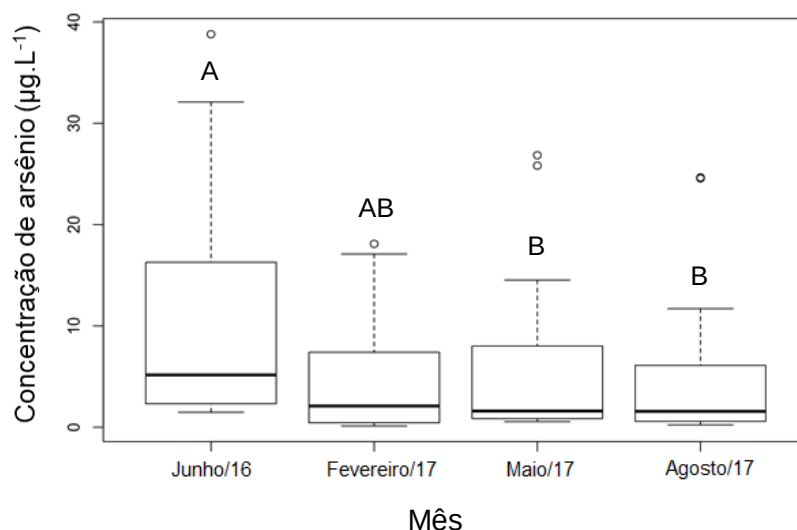


Figura 5. Variação mensal na concentração do As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em junho (2016), fevereiro, maio e agosto de 2017. As letras comparam a concentração do As entre os meses de coleta. Letras diferentes reportam diferenças significativas ($p < 0,05$).

3.2 Relação da concentração do arsênio com a profundidade

A concentração do As diminuiu à medida que a profundidade dos poços aumentou (**Fig. 6**). A menor concentração média do As foi encontrada em um poço com profundidade de 40 metros (P1), enquanto as maiores concentrações médias do As (poços 4 e 7) foram mensuradas em poços com profundidade de 4 e 3,4 metros, respectivamente.

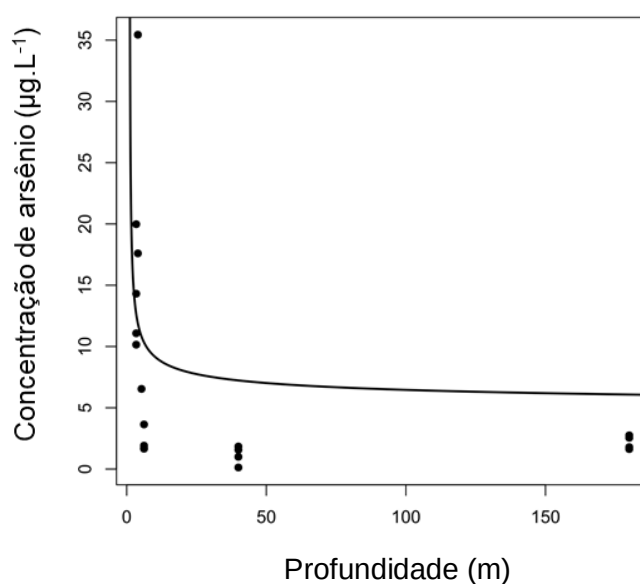


Figura 6. Relação entre a concentração do As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e a profundidade dos poços (metros) localizados em Campos dos Goytacazes ($n=3$), São Francisco do Itabapoana ($n=1$) e São João da Barra ($n=3$). Os dados foram correlacionados positivamente ($p < 0,05$).

3.3 Concentração de arsênio, COD, razão C/N, sulfato e Fe dissolvido

A concentração do As foi correlacionada positivamente com o COD, a razão C/N e o teor de sulfato (**Fig. 7A, B e C**, respectivamente). A concentração do As aumentou continuamente à medida que o COD, a razão C/N e o sulfato aumentavam nos poços, sem apresentar tendência de estabilização. Já em relação a concentração do As e Fe, não foi observada correlação ($R^2 = 0,02$, $p = 0,3$).

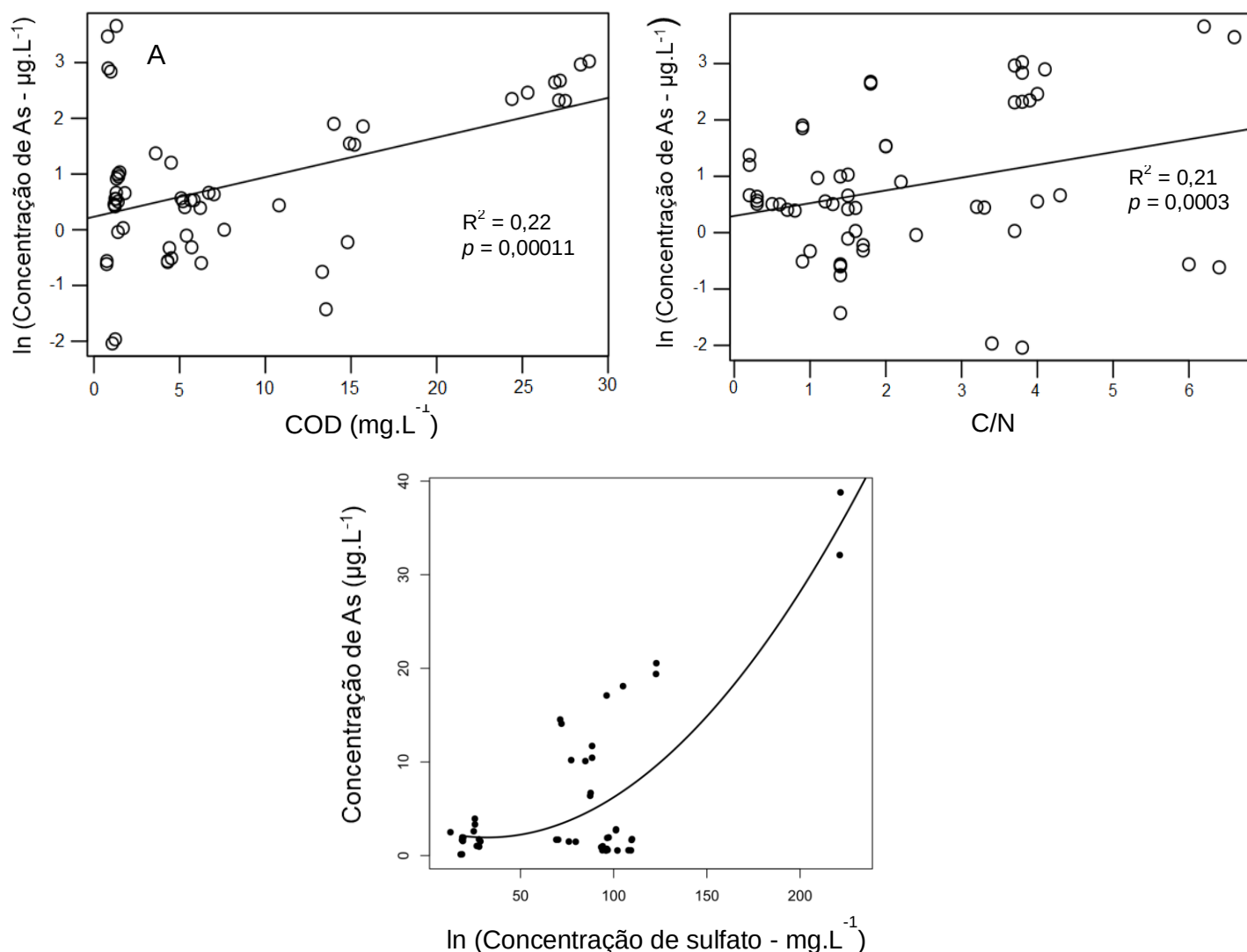


Figura 7. Relação entre a concentração do As ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e COD (mg.L^{-1}) (A), razão C/N (B) e SO_4^{2-} (C) nos poços localizados em Campos dos Goytacazes ($n=3$), São Francisco do Itabapoana ($n=1$) e São João da Barra ($n=3$). Os dados foram correlacionados ($p < 0,05$).

3.4 Arsênio, variáveis físico-químicas, cátions e ânions maiores

A análise de componentes principais (PCA) foi realizada para correlacionar a concentração do As, cátions e ânions maiores e os parâmetros físico-químicos dos poços (**Fig. 8**). Os dados foram separados em cheia (junho e fevereiro) e seca (maio e agosto) para elaboração do PCA e foi de acordo com os valores de vazão do RPS no município de Campos dos Goytacazes que foram 227 m^3/s , 375 m^3/s , 150 m^3/s e 115 m^3/s , respectivamente. Os anos de 2016 e 2017 foram atípicos em relação ao regime

pluviométrico, com menores taxas de precipitação. Observa-se que o As possui uma alta correlação com o NO_2^- ($R^2 = 0,51$, $p = 0,0007$). Em relação as variáveis físico químicas, destaca-se correlações negativas entre o As com o oxigênio dissolvido ($R^2 = 0,32$, $p = 0,01$) e com o potencial redox ($R^2 = 0,64$, $p = 0,0001$). Não houve uma tendência distinta na distribuição das variáveis analisadas considerando a sazonalidade.

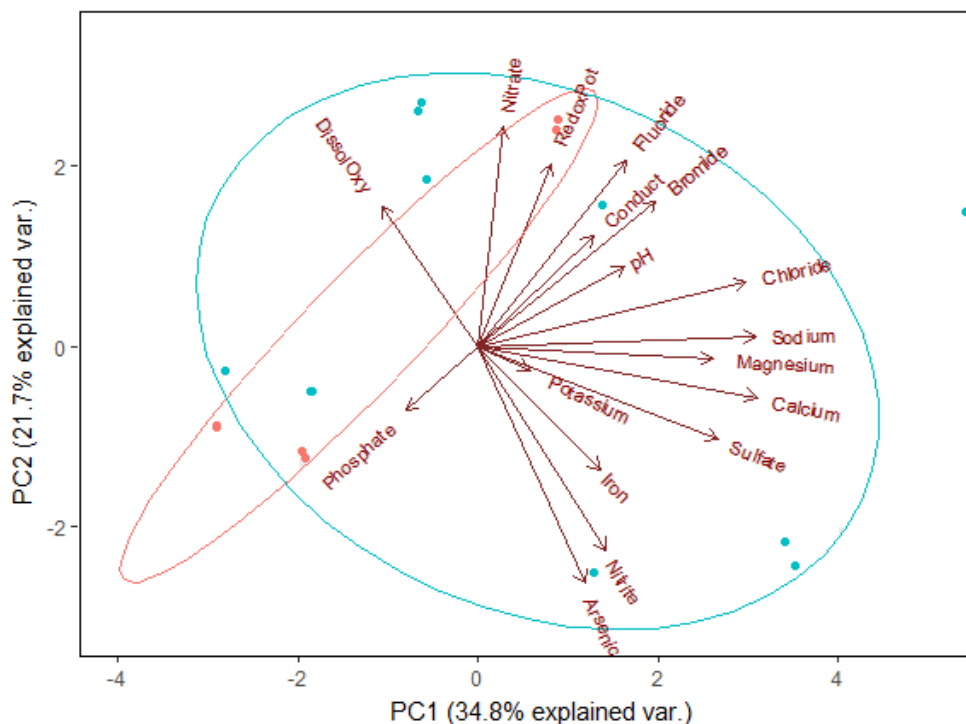


Figura 8. Análise de componentes principais entre a concentração do As ($\mu\text{g.L}^{-1}$), cátions e ânions maiores (mg.L^{-1}) e parâmetros físico químicos (pH, potencial redox, O_2 dissolvido e condutividade elétrica) em poços localizados em Campos dos Goytacazes ($n=3$), São Francisco do Itabapoana ($n=1$) e São João da Barra ($n=3$) coletados em junho/16, fevereiro, agosto e maio de 2017. Estação seca: linha vermelha. Estação cheia: linha azul.

3.5 Caracterização Hidroquímica

A classificação hidroquímica da água baseia-se na determinação dos íons maiores. De forma geral, os íons mais abundantes nos poços foram Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} e Ca^{2+} , com valores médios variando entre 75 mg.L^{-1} (P6) e 308 mg.L^{-1} (P5), 41 mg.L^{-1} (P7) e 234 mg.L^{-1} (P5), 19 mg.L^{-1} (P2) e 221 mg.L^{-1} (P5) e 34 mg.L^{-1} (P4) e $121 \text{ (P5) mg.L}^{-1}$, respectivamente (**Tab. 1**). Os íons com as menores concentrações foram F^- e Br^- e variaram entre $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$ (P7) e $0,36$

mg.L⁻¹ (P3) e 0,15 mg.L⁻¹ (P6) e 0,89 mg.L⁻¹ (P2), respectivamente. A maior concentração de íons no poço 5 foi associado à maior condutividade elétrica encontrada, que foi 1670 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Os valores de pH variaram entre 6,82 (P3) e 7,84 (P5). Os valores de potencial redox e O₂ dissolvido característicos de ambiente redutor predominaram, exceto nos poços 3 e 4, em que o potencial redox (Eh) foi 197 mV e 183 mV, respectivamente. Nos demais poços o Eh variou entre 36 mV (P6) e 73 mV (P5) e o O₂ dissolvido entre 3,71 (P1) e 4,84 (P5).

Tabela 1. Concentração de F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ (mg.L⁻¹) e As (µg.L⁻¹), profundidade (m), pH, potencial redox (mV), oxigênio dissolvido (mg.L⁻¹) e condutividade elétrica (µS.cm⁻¹) nos poços localizados em Campos dos Goytacazes (n=3), São Francisco do Itabapoana (n=1) e São João da Barra (n=3). CG: Campos dos Goytacazes, SFI: São Francisco do Itabapoana e SJB: São João da Barra.

			Físico-química				Nutrientes												
Data	Local	Profund.	pH	Eh	O ₂	Cond. elétrica	F	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	As
	Poço	m	mV		mg.L ⁻¹	(µS/cm)	mg.L ⁻¹												µg.L ⁻¹
jun/16			6,88	50,3	937	4,52	0,10	205	0,84	0,14	NA	18,7	0,12	112	5,77	14,5	70,2	11,3	1,84
fev/17	CG		7,6	NA	900	4,81	0,21	230	0,82	0,25	0,38	18,2	0,05	119	5,31	13,7	70,1	0,13	0,13
mai/17	P1	40	6,59	59,4	1319	3,89	0,46	205	0,86	0,44	NA	27,18	NA	132	6,99	18,0	29,5	3,30	1,00
ago/17			6,73	62,4	2080	1,61	0,17	224	0,94	0,65	NA	19,1	NA	115	9,20	17,5	88,2	7,64	1,57
		Média	6,95	57,4	1309	3,71	0,23	216	0,87	0,37	0,38	20,8	0,09	119	6,82	15,9	64,5	5,59	1,14
		Desvio	0,45	6,30	548	1,45	0,16	13,1	0,05	0,22	0,00	4,27	0,05	8,61	1,74	2,16	24,8	4,89	0,76
jun/16			6,68	68,0	952	3,92	0,30	261	0,99	0,29	4,37	10,1	0,27	178	6,7	28,7	87,8	0,97	2,75
fev/17	CG		NA	69,7	940	NA	0,43	154	0,76	0,17	NA	18,6	1,07	130	5,4	15,0	47,1	2,66	2,55
mai/17	P2	180	6,71	69,4	811	6,04	0,17	221	0,94	0,70	NA	18,9	NA	111	8,2	18,7	52,6	0,54	1,79
ago/17			7,9	69,5	101	2,33	0,45	208	0,86	0,54	NA	28,1	NA	138	8,2	16,9	49,9	1,01	1,63
		Média	7,10	69,2	701	4,10	0,34	211	0,89	0,43	4,37	19	0,67	139	7,11	19,8	59,3	1,3	2,18
		Desvio	0,69	0,78	405	1,86	0,13	44	0,10	0,24	0,00	7,34	0,57	28,2	1,37	6,13	19,1	0,9	0,55
jun/16			7,32	159	1495	5,64	0,52	194	0,74	0,11	NA	25,5	NA	151	6,94	18,2	53,0	NA	3,64
fev/17	CG		NA	215	1200	6,65	0,31	145	0,45	0,11	3,66	69,7	0,30	98,7	4,86	17,6	50,0	0,07	1,66
mai/17	P3	6	6,19	223	1261	4,79	0,26	218	0,61	0,57	4,07	96,9	0,43	145	3,37	21,1	57,2	NA	1,91
ago/17			6,94	191	1406	2,64	0,34	205	0,77	0,71	1,80	110	NA	214	9,82	10,5	27,3	0,07	1,71
		Média	6,82	197	1341	4,93	0,36	190	0,64	0,38	3,18	75,46	0,36	152	6,25	16,9	46,9	0,07	2,2
		Desvio	0,58	29,0	134	1,71	0,11	31,9	0,15	0,31	1,21	37,24	0,09	47,29	2,80	4,48	13,39	0,00	0,95
jun/16			NA	164	783	2,81	0,10	293	0,54	0,63	5,65	222	3,63	204	4,77	5,18	19,4	NA	35,4
fev/17	SFI		NA	184	1055	2,86	0,29	190	0,59	0,03	2,65	101	NA	203	8,31	8,00	21,6	0,08	17,6
mai/17	P4	4	6,36	196	700	7,95	0,31	198	0,72	0,76	3,78	109	NA	213	9,71	10,2	26,6	0,05	0,57
ago/17			7,96	188	1101	8,13	0,27	285	0,72	0,92	3,32	95	0,99	173	6,41	25,0	67,7	0,04	0,55
		Média	7,16	183	910	5,44	0,24	242	0,64	0,58	3,85	131	2,31	198	7,30	12,1	33,8	0,06	13,5
		Desvio	1,13	13,71	198	3,01	0,10	55,2	0,09	0,39	1,29	60,3	1,87	17,6	2,16	8,83	22,8	0,0	16,7
jun/16			7,77	95,8	1643	5,74	0,06	NA	NA	15,77	0,18	87,50	1,78	NA	NA	NA	NA	2,02	6,54
fev/17	SJB		NA	88,0	1724	5,72	0,10	372,84	0,67	54,49	0,15	275,54	0,67	276,29	62,03	35,01	127,36	NA	4,64
mai/17	P5	5	7,84	43,1	1716	5,73	0,23	291,67	0,72	29,72	NA	269,89	NA	223,63	59,33	36,23	122,49	1,04	1,17
ago/17			7,91	65,4	1597	2,16	0,32	259,61	0,64	46,75	NA	249,46	0,82	201,93	60,32	32,32	113,03	0,27	0,36
		Média	7,84	73,1	1670	4,84	0,18	308	0,68	36,7	0,16	221	1,09	234	60,6	34,5	121	1,11	3,18
		Desvio	0,07	23,8	60,8	1,79	0,12	58,4	0,04	17,4	0,02	89,4	0,60	38,2	1,37	2,0	7,3	0,88	2,91
jun/16			7,22	67	602	4,37	NA	96,4	0,2	NA	NA	77,79	0,22	43,82	NA	NA	39,4	NA	1,49
fev/17	SJB		7,61	16,5	700	5,94	0,12	70,3	0,1	33,7	0,11	98,29	0,11	49,78	24,1	10,5	42,1	0,60	0,79
mai/17	P6	5	7,47	35,6	NA	5,25	0,12	66,3	NA	22,9	NA	94,00	0,47	51,23	25,4	11,1	45,8	0,12	0,81
ago/17			7,14	24,5	590	1,93	0,12	65,2	NA	25,6	NA	96,55	0,42	47,01	23,6	10,2	40,2	0,47	0,66
		Média	7,36	35,9	631	4,37	0,12	75	0,16	27,4	0,11	91,7	0,31	48,0	24,4	10,6	41,9	0,40	0,94
		Desvio	0,22	22,16	60	1,75	0,00	15	0,12	5,61	0,00	9,41	0,17	3,27	0,93	0,49	2,85	0,25	0,37
jun/16			7,21	21,4	808	5,26	0,15	NA	0,38	26,17	1,16	122,80	NA	NA	44,93	17,83	NA	NA	19,98
fev/17	SJB		7,87	80,3	NA	5,26	0,06	105,06	0,14	31,80	5,01	81,02	NA	43,38	83,63	20,56	39,09	0,80	10,15
mai/17	P7	3,4	6,52	46,1	119	5,24	0,13	84,02	0,27	33,37	8,88	71,63	0,45	38,86	48,68	19,77	40,06	0,44	14,31
ago/17			7,07	38,5	780	3,2	0,12	89,83	0,27	27,71	7,57	88,41	0,43	39,73	72,64	21,00	38,85	0,37	11,08
		Média	7,17	46,6	569	4,74	0,11	93	0,27	29,8	5,66	91,0	0,44	40,7	62,5	19,8	39,3	0,54	13,9
		Desvio	0,56	24,7	390	1,03	0,04	11	0,10	3,38	3,40	22,3	0,01	2,40	18,7	1,40	0,64	0,23	4,44

*LD: Abaixo do limite de detecção

4. DISCUSSÃO

O As é encontrado naturalmente em águas subterrâneas, geralmente com concentrações menores que $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Porém, em alguns locais, são reportadas concentrações elevadas, com valores superiores a $800 \mu\text{g.L}^{-1}$ como na Argentina ($5280 \mu\text{g.L}^{-1}$), México ($1100 \mu\text{g.L}^{-1}$), Canadá ($17000 \mu\text{g.L}^{-1}$) e Bangladesh ($825 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Bhattacharya *et al.*, 2002; Smedley e Kinniburgh, 2002; Sracek. *et al.*, 2010 e Simpson *et al.*, 2011). Segundo Smedley e Kinniburgh (2002) o amplo intervalo e as maiores concentrações de As encontradas na água subterrânea em condições naturais ocorre devido à forte influência das interações água-rocha e a maior tendência de condições físico-químicas favoráveis a mobilização e acúmulo do elemento.

A profundidade dos poços contaminados com As varia amplamente, sendo reportado em um estudo em Bangladesh que a proporção de poços com valores superiores a $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ aumenta com a profundidade em 25% entre 8 e 10 m e 75% entre 15 e 30 m, diminuindo gradualmente para menos de 10% em poços com 90 m (van Geen *et al.*, 2003). De forma geral, ainda neste estudo observou-se que os maiores teores do As foram encontrados em poços superficiais, com profundidade entre 5 e 20 m. No presente estudo observou-se que os teores do As foram correlacionados negativamente com as profundidades dos poços ($R^2 = 0,17$, $p = 0,02$ - **Fig.6**) cujos teores mais elevados foram os encontrados em poços superficiais, com 4 m (P4) e 3,4 m (P7) (**Fig. 4**). Nos poços profundos, com 40 m (P1) e 180 m (P2), as concentrações de As foram baixas, sendo de $1,13 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $2,18 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente (**Fig. 4, Tab. 1**). É reportado que a diagênese afeta a concentração do As no sedimento, com tendência a reduzir o teor do metaloide em maiores profundidades. Isso ocorre devido a remoção e diminuição de metais formadores de óxidos em solução, que atuam como uma fase transportadora reativa do As (Sullivan e Aller, 1996; Bone *et al.*, 2006). Em Bengala Ocidental os poços mais profundos (>100 m) possuem uma concentração de As baixa e uniforme, sendo utilizados como fonte de água potável em certas regiões (Fendorf *et al.*, 2010).

No presente estudo, observou-se variação de até duas ordens de grandeza na concentração do As em poços superficiais localizados no mesmo

município (SJB), com o valor mínimo de $0,55 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P6) e máximo de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ (P7) (**Fig. 4**), o que pode estar relacionado a heterogeneidade hidrogeoquímica da água subterrânea nos poços (**Tab. 1**). Resultado semelhante foi observado no distrito de Araiazar, Bangladesh, com valores do As variando entre <5 e $860 \mu\text{g.L}^{-1}$ em 6000 poços distribuídos em uma área de 25km^2 (Van Geen, 2003). Borba e colaboradores (2004) observaram o mesmo, destacando que a ocorrência do As em Ouro Preto e Mariana, no Quadrilátero Ferrífero, ocorre de forma errática, com a concentração variando entre $24 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $260 \mu\text{g.L}^{-1}$ em minas situadas a 200 metros entre si.

A composição da água subterrânea nos 7 poços nos meses de junho (2016), fevereiro, maio e agosto de 2017 pode ser observada na **tabela 1**. Os resultados apontam que não houveram alterações sazonais significativas considerando o mesmo poço ao longo dos meses, exceto para o poço 4 (**Fig. 4**). Resultado semelhante foi observado em um estudo em poços utilizados para abastecimento no norte da Grécia, sem diferença significativa entre as campanhas realizadas em março e junho de 2007 (Katsoyiannis *et al.*, 2007). Além disso, algumas variações não cíclicas são reportadas em locais com poços contaminados com As, como em Bangladesh (Dhar *et al.*, 2008). O tempo de residência da água subterrânea é uma variável chave que afeta a sua variabilidade química, podendo ser maior que a influência exercida pela sazonalidade (Dhar *et al.*, 2008).

A área de estudo está inserida em uma das maiores planícies costeiras do sudeste do Brasil e é abastecida pelo principal rio da região, o rio Paraíba do Sul. O delta do rio está localizado em Atafona, que pertence ao município de SJB e está próximo aos pontos de coleta, distanciando cerca de 46 km dos poços 1, 2 e 3, 98 km do poço 4 e 12 km dos poços 5, 6 e 7. Segundo Mirlean e colaboradores (2014) o delta do RPS é semelhante às áreas asiáticas com contaminação generalizada de As em relação às características geomorfológicas, geológicas e hidrogeológicas. Diante disso, é possível que os processos que controlam as concentrações do As nos poços asiáticos sejam semelhantes aos que ocorrem no delta do RPS.

Na planície asiática é reportado que a fonte do As para a água subterrânea é proveniente dos sedimentos do Himalaia, em que a presença do

metaloide é associada a erosão de carvão e rochas contendo minerais de sulfeto (Fendorf *et al.*, 2010). A exposição a atmosfera leva a oxidação dos sulfetos e liberação do As, que é transferido para minerais secundários como oxihidróxidos de Fe, que podem ser depositados nos sedimentos aluviais. As condições redutoras que podem prevalecer em sedimentos de planície de inundação levam a dissolução desses oxihidróxidos, o que pode resultar em elevadas concentrações do As dissolvido nos aquíferos (Harvey *et al.*, 2002; Zheng *et al.*, 2003).

Porém, no presente estudo não foi observada uma correlação significativa entre As e Fe ($R^2 = 0,02$, $p = 0,3$). A ausência de associação pode ter ocorrido devido à baixa concentração de Fe encontrada nos poços, que variou entre $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ e $5,59 \text{ mg.L}^{-1}$, induzida provavelmente pela sua precipitação, que ocorre quando o pH se insere no intervalo entre 6 e 8, que foram os valores encontrados no presente estudo (**Tab. 1**) (Leist *et al.*, 2000). Assim, é possível que outros metais formadores de óxidos, como o alumínio e o manganês, exerçam influência na mobilidade do As nos poços, mas estes não foram determinados. Em um estudo realizado no delta do RPS o sulfeto autigênico, presente no sedimento deltaico, foi sugerido como fonte de As para a água subterrânea ($>50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) visto que em ambiente oxidado ocorreu a liberação do As para a água e foi reportado a presença do íon sulfato (Mirlean *et al.*, 2014).

Os minerais de As mais comuns são os sulfetos, como a arsenopirita (FeAsS), ouro pigmento (As_2S_3) e realgar (As_4S_4) (O'Day 2006). Estes podem ser encontrados em rochas e em ambientes de sedimentação a baixas temperaturas e condições redutoras, como sedimentos de rios, lagos, aquíferos e em locais de decomposição de matéria orgânica (Smedley e Kinniburgh, 2002; O'Day, 2006). No presente estudo observou-se uma elevada concentração de SO_4^{2-} nos poços (**Tab. 1**) que foram positivamente correlacionados com o As ($R^2 = 0,10$ e $p = 0,01$). Além disso, observou-se uma correlação significativa entre As e COD ($R^2 = 0,22$, $p = 0,0001$) (**Fig. 7A**).

A fonte de As para a água subterrânea é diversa, porém muitos pesquisadores consideram que o As presente na água subterrânea em planícies aluviais ocorre devido aos sedimentos de mesma origem (Polizzoto et

al., 2008). Na bacia inferior do RPS o As foi encontrado no material particulado em suspensão e no sedimento, alcançando valores até $3500 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e $12350 \mu\text{g.kg}^{-1}$, respectivamente (dados não publicados). Assim é possível que a oxidação dos sulfetos ocorra no sedimento superficial e, o As solubilizado, seja transportado para água subterrânea por meio de erosão, chuvas e infiltração da água no solo (Borba e Figueiredo, 2004). O As pode alcançar águas subterrâneas naturalmente a partir de rochas e sedimentos e pode migrar em sedimentos aluviais (Fendorf *et al.*, 2010). Aliado a isso, as maiores concentrações de As (P4 e P7 – **Fig. 4**) foram reportadas em poços localizados no aquífero Quaternário Costeiro (**Fig. 2 e 3**), que é livre e aflorante, sendo suscetível a influência de contaminantes presentes no sedimento superficial. Em um estudo realizado no delta do Mekong, Camboja, a presença do As em poços foi associada à sua liberação de sedimentos superficiais proveniente do rio (Polizzotto *et al.*, 2008). Segundo Pfeifer *et al.* (2004) o As adsorvido a matéria orgânica no sedimento pode ser liberado para a água subterrânea por meio da oxidação dos sulfetos. Além disso, a correlação entre o As e a razão C/N ($R^2 = 0,21$, $p = 0,0003$) observada (**Fig. 7B**) sugere que o elemento se associa a matéria orgânica mais degradada, que pode ocorrer devido ao aumento da sua área superficial e, conseqüentemente, de sítios de adsorção.

Uma PCA foi realizada a fim de avaliar o comportamento do As em relação aos íons F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{2+} e aos parâmetros físico-químicos (pH, potencial redox, O_2 dissolvido e condutividade elétrica). A estreita relação positiva entre o As e o nitrito ($R^2 = 0,51$, $p = 0,0007$) e a relação significativa e inversa entre o As e oxigênio dissolvido ($R^2 = 0,32$, $p = 0,01$) e o As e o potencial redox ($R^2 = 0,64$, $p = 0,0001$) indicam que o AsO_3^{3-} é a espécie termodinamicamente estável (**Fig. 8**). O AsO_3^{3-} é estável sob condições moderadas de redução, a partir de Eh de cerca de +300 mV e pH 4 a -200 mV e pH 9 enquanto o AsO_4^{3-} é estável em soluções aquosas oxidadas (Inskeep *et al.*, 2002). Esse intervalo de estabilização descrito para o AsO_3^{3-} foi observado no presente estudo (**Tab. 1**). O AsO_3^{3-} é mais solúvel e 60 vezes mais tóxico que o AsO_4^{3-} (Mabuchi *et al.*, 1980; Inskeep *et al.*, 2002; Mandal e Suzuki, 2002; Yamaguchi *et al.*, 2011). Além disso, a falta de correlação entre As e PO_4^{3-} ($R^2 = 0,017$, $p = 0,479$)

também suporta que a espécie dominante seja o AsO_3^{3-} , visto que o PO_4^{3-} e o AsO_4^{3-} são análogos químicos e por isso espera-se que eles tenham um comportamento semelhante no meio (Bone *et al.*, 2006).

Este estudo confirma a importância de avaliar o estado de oxidação do As no meio. A especiação é essencial não somente para conhecer a toxicidade do As, mas também para prever as condições hidrogeoquímicas da água subterrânea. Apesar da concentração do As nos poços utilizados para abastecimento público (P1 e P2) ser menor que o limite para consumo ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) é essencial que haja o monitoramento dos poços com concentração acima desse limite (P4 e P7). O poço 7 está localizado em uma área rural onde há cultivo de hortaliças e alguns animais criados para consumo, como galinha e porco. As atividades de irrigação e dessedentação dos animais utilizam a água do poço. Diante disso, é essencial que haja estudos que determinem o teor do As nos vegetais e animais comercializados ou utilizados para consumo próprio, para que seja avaliado a possível entrada desse elemento na cadeia alimentar humana.

5. CONCLUSÃO

O As encontrado nos poços foi associado a sedimentos superficiais devido a sua interação com sulfetos, que pelo processo de oxidação liberaria o As para os poços. Apesar de ser bem relatado a importância dos oxihidróxidos de Fe em disponibilizar o As para a água em ambiente redutor, não foi observada essa relação no presente estudo, o que pode estar relacionada a baixa concentração de Fe dissolvido encontrada nos poços. É possível que o estado de oxidação predominante do As nos poços seja o reduzido (AsO_3^{3-}), visto que foi observada uma relação positiva entre As e NO_2^- , negativa entre o As, o potencial redox e O_2 dissolvido e falta de correlação entre o As e PO_4^{3-} .

A ampla variabilidade espacial nas concentrações do As em áreas próximas, principalmente nos poços superficiais, dificulta a previsão da concentração provável do As em um poço particular, a partir dos resultados dos poços vizinhos e reflete apenas o teor do As no momento da coleta. Da mesma forma, o reconhecimento dos processos hidrológicos e geoquímicos presumivelmente comuns que regulam os teores do As na água subterrânea

não pode ser previsto com confiança. É possível que essa variabilidade nas concentrações de As ocorra pela heterogeneidade dos sedimentos deltaicos, que são depósitos sedimentares fluviais que sofrem influência marinha, sendo formado por várias cristas arenosas.

A presença do As em condições naturais nos poços avaliados pode ocorrer em outros locais, principalmente nos municípios de SFI e SJB, onde foram reportadas as maiores concentrações do As. Assim é necessário ampliar a amostragem dos poços na região do delta do RPS, assim como o tempo de coleta, a fim de predizer com mais confiança o intervalo de concentração que o elemento pode ocorrer.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, M.G., 2004. Conteúdo, mobilidade e migração de Hg no canal fluvial do Rio Paraíba do Sul (Bacia Inferior). Tese. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 164p.

ANA, Agência Nacional de Águas, 2006.
<http://www2.ana.gov.br/Paginas/default.aspx>. Accessed November 2017.

Brikowski, T.H., Neku, A., Shrestha, S.D., Smith, L.S., 2014. Hydrologic control of temporal variability in groundwater arsenic on the Ganges floodplain of Nepal. *Journal of Hydrology* 518: 342–353.

Bhattacharya, P., Jacks, G., Ahmed, K.M., Routh, J., Khan, A.A., 2002. Arsenic in groundwater of the Bengal delta plain aquifers in Bangladesh. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology* 69: 538-45.

Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Matschullat, J., 2003. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology* 44: 39–52.

Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Cavalcanti, J.A., 2004. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Geociências* 57: 45-51.

Borba, R.P., Figueiredo, B.R., 2004. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais 34: 489-500.

Bone, S.E., Gonnea, M.E., Charette, M.A., 2006. Geochemical Cycling of Arsenic in a Coastal Aquifer. *Environmental Science & Technology* 40: 3273-3278.

Bosnak, C.P., Davidowski, L., 2004. Continuous Flow Hydride Generation Using the Optima ICP. PerkinElmer Life and Analytical Sciences 710 Bridgeport Avenue Shelton, CT 06484.

Caetano, L.C., 2000. Água subterrânea no município de Campos dos Goytacazes (RJ): uma opção para o abastecimento. Dissertação. UNICAMP, 179p.

Campos, V., 2002. Arsenic in groundwater affected by phosphate fertilizers at São Paulo, Brazil. *Environmental Geology* 42: 83–87.

Capucci, E., Martins, A.M., Mansur, K.L., Monsore, A.L.M., 2001. Poços tubulares e outras captações de águas subterrâneas. Departamento de Recursos Minerais DRM – RJ Projeto Planágua SEMADS/GTZ de Cooperação Técnica Brasil – Alemanha, 67p.

Carmouze, J.P., 1994. O Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos: Fundamentos Teóricos, Métodos de Estudo e Análises Químicas. Ed. Edgard Blucher Ltda, 254p.

Chowdhury, U.K., Biswas, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta, G., Mandal, B.K., Basu, G.C., Chanda, C.R., Lodh, D., Saha, K.C., Mukherjee, S.K., Roy, S., Kabir, S., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D., 2000. Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Bengal, India. *Environmental Health Perspectives* 108: 393-397.

Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente – Nº 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação DOU nº 053, 58-63.

Costa, A.N., Alves, M.G., Polivanov, H., Silva, G.C., Costa, M.C.O., 2011. Qualidade das águas subterrâneas da Bacia Sedimentar de Campos dos

Goytacazes-RJ, Brasil. Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente 26: 37 - 52.

Dhar, R., Zheng, Y., Stute, M., van Geen, A., Cheng, Z., Shanewaz, M., Shamsudduha, M., Hoque, M., Rahman, M., Ahmed, K., 2008. Temporal variability of groundwater chemistry in shallow and deep aquifers of Araihaazar, Bangladesh. Journal of Contaminant Hydrology 99: 97–111.

DNAEE - Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica, 1983. Boletim Fluviométrico F-5.02, bacia do rio Paraíba do Sul, 786p.

Fendorf S., Michael H.A., Geen A., 2010. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in south and southeast Asia. Science 32: 1123–1127.

Ferreira, M.I.P., Silva, J.A.F., Pinheiro, M.R.C., 2008. Recursos hídricos: água no mundo, no Brasil e no estado do Rio de Janeiro. Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, v. 2 n. 2, jul./dez.

Ferrari, A.L., Melo, E.F., Vaz, M.A.A., Dalcomo, M.T., Brenner, T.L., Silva, V.P., Nassar, W.M., 1981. Projeto Carta Geológica do Rio de Janeiro – Bloco Campos - Relatórios Técnicos, volume I 1981 – DRM – Geomitec, Geologia e Mineração Trabalhos Técnicos Ltda. 172p.

Fonseca, M.J.G., Derze, G.R., Barreto, A.M., Williams, G.H., 1998. Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. 141p.

Gagnon, F., Lampron-Goulet, E., Langlois, M.F., 2015. Measurements of Arsenic in the Urine and Nails of Individuals Exposed to Low Concentrations of Arsenic in Drinking Water From Private Wells in a Rural Region of Québec, Canada. National Environmental Health Association. 78, number 6.

Golterman, H.L., Climo, R.S., Ohnstad, M.A.M., 1978. Methods for Physical and Chemical Analysis of Freshwaters. Editora Blackwell, Oxford. 315 p.

Harvey, C.F., et al., 2002. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. Science 298: 1602–1606.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. Censo Demográfico de 2010. <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/>. Acessado em Dezembro de 2017.

Inskeep W.P., McDermott T.R., Fendorf S., 2002. Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: Chemical and microbiological processes. Environmental Chemistry of Arsenic. University of California. Riverside, California. 181p.

Katsoyiannis, I.A., Hug, S.J., Ammann, A., Zikoudi, A., Hatziliontos, C., 2007. Arsenic speciation and uranium concentrations in drinking water supply wells in Northern Greece: Correlations with redox indicative parameters and implications for groundwater treatment. Science of the Total Environment 383: 128–140.

Leal, A.S., 1999. As águas subterrâneas no Brasil. Ocorrências, disponibilidades e usos. O Estado das Águas no Brasil. Brasília: ANEEL. CD-ROM. (Série Estudos e Informações Hidrológicas e Energéticas).

Leist, M., Casey R.J., Caridi, D., 2000. The management of arsenic wastes: problems and prospects, Journal of Hazardous Materials 76: 125–138.

Mabuchi K, Lilienfeld A.M., Snell L.M., 1980. Cancer and occupational exposure to arsenic: a study of pesticide workers. Preventive Medicine 9: 51-77.

Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. Talanta 58: 201–235.

Mirlean, N., Baisch, P., Diniz, D., 2014. Arsenic in groundwater of the Paraiba do Sul delta, Brazil: An atmospheric source? *Science of the Total Environment* 482/483: 148–156.

Mladenov, N., Wolski, P., Hettiarachchi, G.M., Murray-Hudson, M., Enriquez, H., Damaraju, S., Galkaduwa, M.B., McKnight, D.M., Masamba, W., 2014. Abiotic and biotic factors influencing the mobility of arsenic in groundwater of a through-flow island in the Okavango Delta, Botswana. *Journal of Hydrology* 518: 326-341.

Mukherjee, A., Bhattacharya, P., Shi, F., Fryar, A.E., Mukherjee, A.B., Xie, Z.M., Sracek, O., Jacks, G., Bundschuh, J., 2009. Chemical evolution in the high arsenic groundwater of the Huhhot basin (Inner Mongolia, PR China) and its difference from the western Bengal basin (India). *Applied Geochemistry* 24: 1835–1851

O'Day, P.A., 2006. Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements* 2: 77-83.

Pfeifer, H.R., Gueye-Girardet, A., Reymond, D., Schlegel, C., Temgoua, E., Hesterberg, D.L., Chou, J.W., 2004. Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, Southern Switzerland: field evidence for repeated sorption– desorption and oxidation–reduction processes. *Geoderma* 122: 205–234.

Phan, K., Sthiannopkao, S., Heng, S., Phan, S., Huoy, L., Wong, M.H., Kim, K.W., 2013. Arsenic contamination in the food chain and its risk assessment of populations residing in the Mekong River basin of Cambodia *Journal of hazardous materials* 262: 1064-1071.

Postma, D., Larsen, F., Hue, N.T.M., Duc, M.T., Viet, P.H., Nhan, P.Q., Jessen, S., 2007. Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: controlling geochemical processes and reactive transport modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 5054-5071.

Postma D., Larsen F., Nguyen T.T., Pham T.K.T., Jakobsen R., Pham Q.N., Tran V.L., Pham H.V. and Murray A.S., 2012. Groundwater arsenic concentration in Vietnam controlled by sediment age. *Nature Geoscience* 5: 656–661.

Polizzotto M.L., Kocar B.D., Benner S.G., Sampson M., Fendorf S., 2008. Near-surface wetland sediments as a source of arsenic release to groundwater in Asia. *Nature* 454: 505–509.

Radambrasil, 1983. Levantamento de recursos naturais, folha SF 23/24 Rio de Janeiro/Vitória, geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Ministério de Minas e Energia. Vol. 32.

Reyes, F.A.P., Crosta, G.B., Frattini, P., Basiricò, S., Pergola, R.D., 2015. Hydrogeochemical overview and natural arsenic occurrence in groundwater from alpine springs (upper Valtellina, Northern Italy). *Journal of Hydrology* 529: 1530–1549.

Ribeiro, M.L., Lourencetti, C., Pereira, S.Y., Marchi, M.R.R., 2007. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. *Quimica Nova* 30: 688-694.

Schreiber, M.E., Simo, J.A., Freiberg, P.G., 2000. Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal* 8: 161-176.

Silva, C.G., 1987. Estudo da evolução geológica e geomorfológica da região da lagoa Feia, RJ. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.

Simpson, S., Sherriff, B. L., Van Gulck, J., Khozhina, E., Londry, K., Sidenko, N., 2011. Source, attenuation and potential mobility of arsenic at New Britannia Mine, Snow Lake, manitoba. *Applied Geochemistry* 26: 1843-1854.

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural Waters. *Applied Geochemistry* 17: 517–568.

Sracek, O., Armienta, M.A., Rodríguez, R., Villaseñor, G., 2010. Discrimination between diffuse and point sources of arsenic at Zimapán, Hidalgo state, Mexico. *Journal of Environmental Monitoring* 12: 329-337.

Sullivan K.A., Aller R.C., 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 1465–77.

Sum, G., 2004. Arsenic contamination and arsenicosis in China. *Toxicology and Applied Pharmacology* 198: 268-271.

Tong, J., Guo, H., Wei, C., 2014. Arsenic contamination of the soil–wheat system irrigated with high arsenic groundwater in the Hetao Basin, Inner Mongolia, China. *Science of the Total Environment* 496: 479 - 487.

van Geen A., Zheng Y., Versteeg R., Stute M., Horneman A., Dhar R., Steckler M., Gelman A., Small C., Ahsan H., Graziano J.H., Hussain I., Ahmed K.M., 2003. Spatial variability of arsenic in 6000 tube wells in a 25 km² area of Bangladesh. *Water Resources Research* 39: 1140–56.

Verma, S., Mukherjee, A., Mahanta, C., Choudhury, R., Mitra, K., 2016. Influence of geology on groundwater–sediment interactions in arsenic enriched tectono-morphic aquifers of the Himalayan Brahmaputra river basin. *Journal of Hydrology* 540: 176–195.

WHO, 2006. *Guidelines for Drinking-water Quality - First addendum to third edition - Recommendations* 1: 595p.

Yamaguchi, N., Nakamura, T., Dong, D., Takahashi, Y., Amachi, S., Makino, T., 2011. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution. *Chemosphere* 7: 925-932.

Zheng, Y., M. Stute, A. van Geen, I. Gavrieli, R. Dhar, H. J. Simpson, P. Schlosser, and K. M. Ahmed, 2003. Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater *Applied Geochemistry* 19: 201-214.

Zoby, J.L.G., 2008. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.

Capítulo 4 – Abundância e distribuição do arsênio em sedimentos e material particulado em suspensão na bacia de drenagem inferior do rio Paraíba do Sul, Brasil

RESUMO

A distribuição de metais traço no sedimento e entre as frações particulada e dissolvida da coluna d'água é relevante do ponto de vista ambiental, pois determina o seu comportamento e biodisponibilidade. Os principais suportes geoquímicos responsáveis pelo carreamento do As são a matéria orgânica e metais formadores de óxidos, como Fe, Al e Mn. Assim, a distribuição e abundância do As foi avaliada na fração dissolvida, material particulado em suspensão (MPS) e sedimento na porção inferior do rio Paraíba do Sul (RPS), seus tributários principais (rios Muriaé, Pomba e Dois Rios), áreas inundáveis e estuarinas. Os fatores que controlam a adsorção do metaloide nesses compartimentos também foram estudados. No MPS, a vazão do rio influenciou a concentração do As que foi maior na estação seca ($2,6 \pm 0,69 \text{ mg.kg}^{-1}$) em relação à estação chuvosa ($1,98 \pm 0,29 \text{ mg.kg}^{-1}$). Por meio da assinatura elementar e isotópica foi observado que o aporte de matéria orgânica para o MPS não diferiu significativamente entre as estações e foi resultado da sobreposição de fontes autóctones e alóctones. A baixa variação na concentração do As no MPS entre as estações de amostragem demonstra a pequena influência dos tributários no aporte do As para o RPS. A área superficial, óxido de Fe e o carbono orgânico foram correlacionados positivamente com a concentração do As no sedimento. Além disso, as maiores concentrações do As ocorreram no estuário secundário ($5,16 \pm 4,78 \text{ mg.kg}^{-1}$) e áreas inundáveis ($1,23 \pm 0,44 \text{ mg.kg}^{-1}$) cujas as frações mais finas (silte e argila), com maior área superficial, predominaram sendo de 64% e 71%, respectivamente. Na fração dissolvida o As não foi detectado, o que pode estar relacionado à natureza oxidante das águas superficiais, que favorece a adsorção do arsenato a óxidos de Fe. As baixas concentrações do As encontradas do MPS e sedimento sendo, em geral, menor que o valor permissível pela legislação sugerem que as fontes do As para a bacia inferior do RPS são difusas e naturais.

Palavras chave: arsênio; sedimento; material particulado em suspensão; óxido de ferro; rio Paraíba do Sul.

ABSTRACT

The distribution of trace metals in the sediment and between the particulate and dissolved fractions of the water column is relevant from the environmental point of view, because it determines their behavior and bioavailability. The main geochemical supports responsible for the transport of As are organic matter and oxides forming metals, such as Fe, Al and Mn. Thus, the distribution and abundance of As was evaluated in the dissolved fraction, suspended particulate matter (SPM) and sediment in the lower portion of the Paraíba do Sul river (PSR), its main tributaries (Muriaé, Pomba and Dois Rios rivers), flooded areas and estuaries. The factors that control the adsorption of the metalloid in these compartments were also determined. In the SPM the river flow influenced the concentration of As that was higher in the dry season ($2,6 \pm 0,69 \text{ mg.kg}^{-1}$) in relation to the rainy season ($1,98 \pm 0,29 \text{ mg.kg}^{-1}$). Through of the elemental and isotopic signature it was observed that the contribution of organic matter to the SPM did not differ significantly between the seasons and was a result of the overlapping of autochthonous and allochthonous sources. The low variation in As concentration in the SPM between the sampling stations demonstrates the small influence of the tributaries in the contribution of As to the PSR. The surface area, Fe oxide and organic carbon were positively correlated with the concentration of As in the sediment. In addition, the highest concentrations of As occurred in the secondary estuary ($5,16 \pm 4,78 \text{ mg.kg}^{-1}$) and flooded areas ($1,23 \pm 0,44 \text{ mg.kg}^{-1}$) whose finer fractions (silt and clay), with greater surface area, predominated being 64% and 71%, respectively. In the dissolved fraction the As was not detected, which may be related to the oxidizing nature of the surface waters, which favors the adsorption of the arsenate to Fe oxides. The low concentrations of As found in SPM and sediment being generally less than the allowable value by legislation suggest that the sources of As for the lower basin of the RPS are diffuse and natural.

Keywords: arsenic; sediment; suspended particulate matter; iron oxide; Paraíba do Sul river.

1. INTRODUÇÃO

A Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR) dos EUA classifica bianualmente as substâncias mais perigosas para a saúde humana. O arsênio (As) está no topo da lista desde 1997 (ATSDR 2011; Organização Mundial da Saúde (WHO, 2010). O ranking das substâncias nesta lista baseia-se na frequência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana (CERCLA 2007).

O As é onipresente no meio, podendo ser encontrado no ar, solo, sedimento, água e organismos, sendo proveniente de fontes naturais e antrópicas (Smedley e Kinniburgh, 2005; Ren *et al.*, 2010). Este elemento existe em uma variedade de formas químicas orgânicas e inorgânicas, com diferentes propriedades em relação à mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade (Gibbon-Walsh *et al.*, 2010). O arsenato (AsO_4^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}) são as espécies mais comuns encontradas no ambiente (Stoeppler, 1992).

Cerca de 99% do As no meio está associado aos minerais e sua concentração média na crosta aumenta de duas a três vezes das rochas para os sedimentos devido ao intemperismo (Mandal e Suzuki, 2002; Assis, 2006; Reimann *et al.*, 2009). O sedimento é um compartimento ambiental útil para monitorar impactos e contaminação de longo prazo (Tsakovskietal, 2012). Estes são suscetíveis à liberação de metais traço na rede de drenagem superficial e são importantes na sua redistribuição em eventos de inundação, assim como a remobilização em solução que, por sua vez, depende da força de adsorção à sua superfície e das condições geoquímicas (Klimek, 1999; Bird *et al.*, 2003).

No ambiente fluvial, os metais traço estão associados preferencialmente aos sedimentos de grão fino, que podem ser transportados como material particulado em suspensão (MPS), cuja eficiência depende da periodicidade da ressuspensão do sedimento, que por sua vez, varia com as condições de seca e cheia (Miller, 1997). O sedimento e o MPS são formados por material inorgânico (argilo-minerais, óxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn) e matéria orgânica (Foster e Charlesworth, 1996; Owens *et al.*, 1997).

A matéria orgânica presente no ambiente fluvial alcança esse sistema por uma variedade de fontes. Entre estas, destacam-se as fontes autóctones,

derivadas da produção primária planctônica, organismos bentônicos e macrófitas aquáticas; já a fonte alóctone está relacionada a vegetação no entorno do canal fluvial e a contribuição do solo da bacia de drenagem, caracterizando os detritos orgânicos por uma mistura complexa de material biogênico com variável reatividade biológica (Thornton e McManus, 1994).

A utilização dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e da razão atômica (C:N) permite determinar a fonte de matéria orgânica para o canal fluvial (Lucotte *et al.*, 1989; 1991; Tan *et al.*, 1991). O uso desses traçadores baseia-se na existência de diferenças significativas entre os tipos de matéria orgânica, que podem ser detectadas mesmo em ambientes com complexidade espacial. Além disso, permitem a visualização de processos que não podem ser observados diretamente no ambiente aquático (Finlay e Kendall, 2007), como a produção primária.

Os sistemas fluviais possuem gradientes físico-químicos e hidrodinâmicos característicos, sendo responsáveis pela distribuição de metais traço entre a fase particulada e dissolvida da coluna d'água (Paucot e Wollast, 1997). Dentre os processos que influenciam a partição desses metais, a floculação do material coloidal e a vazão do rio são relevantes nos processos de mistura dos sedimentos contaminados e não contaminados e a deposição e estocagem nas planícies de inundação (Foster e Charlesworth, 1996; Miller, 1997; Biaty e Karbassi, 2012).

O fracionamento dos metais traço entre as fases particulada, coloidal e dissolvida é imprescindível na compreensão da sua dinâmica ambiental, incluindo a mobilidade, acúmulo e toxicidade das diferentes espécies químicas assumidas pelo elemento (Santos - Neves *et al.*, 2011). A mobilidade do As é determinada principalmente por processos superficiais, como precipitação, dissolução, adsorção e dessorção. Os parâmetros físico-químicos, como pH e potencial redox controlam esses processos, além da composição iônica do meio e o tipo de mineral (Dixit e Hering, 2003; Bhattacharya *et al.*, 2006).

Na região sudeste do Brasil, a bacia do rio Paraíba do Sul (RPS) é um sistema hídrico de importância socioeconômica para os estados do Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais, sendo receptor de resíduos industriais e residenciais ao longo do seu curso (Nicolite *et al.*, 2009). A bacia inferior do

RPS está relacionada à planície do Norte do estado do Rio de Janeiro, estendendo-se da cidade de Itaocara à foz, em Atafona, distrito do município de São João da Barra (Pinelli *et al.*, 2011). Estudos que abordam a presença do As nessa região são escassos, porém, em um estudo visando o aporte de metais traço para o oceano, Viana (2013) detectou o As no material particulado em suspensão próximo a foz do RPS com valores médios alcançando até 6 mg.kg⁻¹.

O objetivo do presente estudo foi caracterizar a bacia inferior do rio Paraíba do Sul em relação a presença do As, bem como a mobilidade do elemento e as principais fontes de matéria orgânica para a bacia de drenagem, levando em consideração a sazonalidade desse sistema. Para tal, o As foi determinado na fração dissolvida, MPS (grosseiro e fino) e no sedimento. Além disso, o óxido de Fe e carbono orgânico, importantes suportes geoquímicos para associação e transporte do As e os isótopos estáveis de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) foram determinados.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de Estudo

O rio Paraíba do Sul (RPS) possui uma área de drenagem de 62.074 km² e 1145 km de extensão (IBGE, 2010). Sua bacia se insere ao longo do eixo São Paulo e Rio de Janeiro, estados de maior produção industrial e demanda hídrica. Na região norte do estado do Rio de Janeiro o RPS percorre 120 km entre as cidades de Itaocara (relevo ondulado) e São João da Barra (relevo plano), onde situa-se a foz do rio (Molisani *et al.*, 1999) (**Fig. 1**). As atividades no entorno da bacia envolvem plantação de cana-de-açúcar, agropecuária e urbanização. A descarga máxima do RPS ocorre no verão (dezembro a fevereiro) e alcança 4.384 m³s⁻¹ e a descarga mínima ocorre no inverno (junho a agosto) e atinge 181 m³s⁻¹ (ANA, 2006). Os principais afluentes desta região são os rios Pomba, Muriaé e Dois Rios.

O rio Pomba nasce em Minas Gerais e deságua na margem esquerda do RPS. Possui 232 km de extensão e bacia de drenagem de 9.180 km². O rio Muriaé também está à margem esquerda do RPS e possui extensão de 245 km e uma bacia de drenagem de 7.962 km². Este rio está sujeito ao refluxo do

RPS em caso de cheia, visto que possui baixa declividade e está próximo a sua desembocadura. Já o rio Dois Rios está à margem direita do RPS, com uma extensão de 90 km e bacia de drenagem de 3.529 Km² (Carvalho,1997).

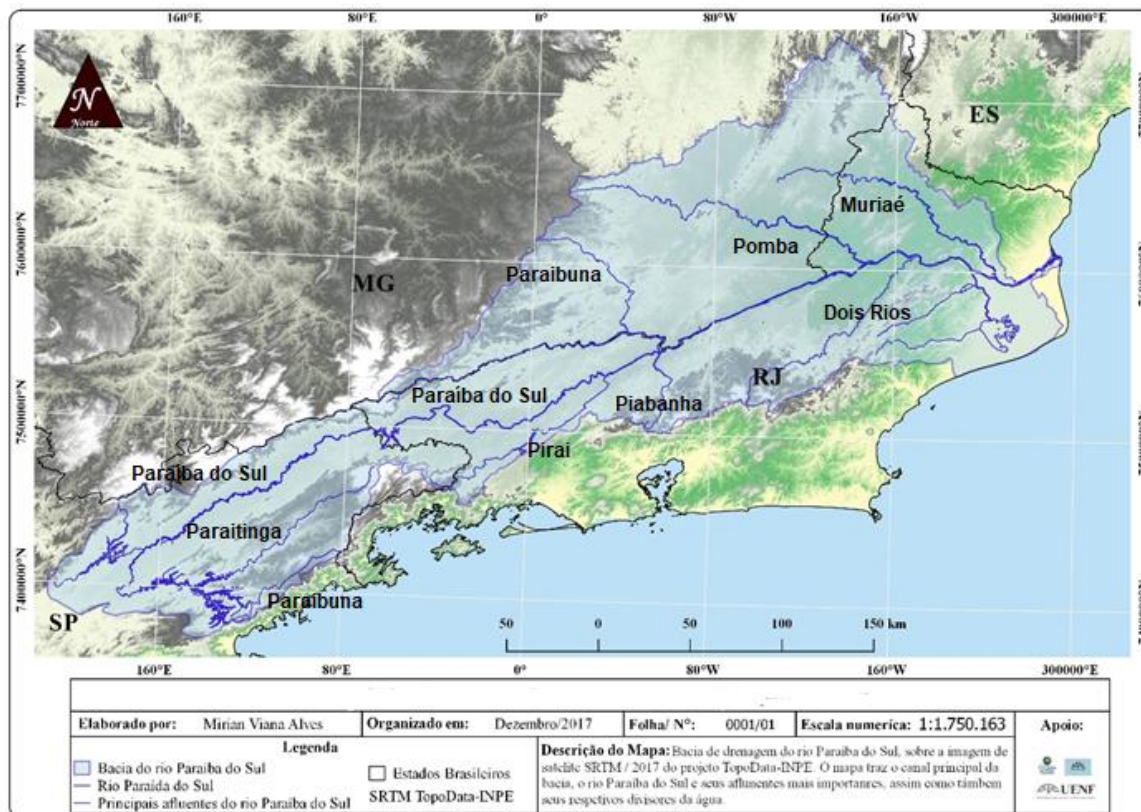


Figura 1. Bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, seus formadores e principais afluentes.

2.2 Campanhas de coleta

A coleta da água fluvial, para obtenção da fração dissolvida e do MPS, foi realizada no rio Paraíba do Sul e nos seus três tributários principais, rio Pomba, rio Muriaé e rio Dois Rios (**Tab.1** e **Fig. 2**) com frequência bimensal, incluindo três meses de seca (junho, agosto e outubro de 2016) e três meses de cheia (dezembro/16 e fevereiro e abril de 2017).

Tabela 1. Estações de amostragem no canal fluvial (n=5).

Ponto de Coleta	Município	Latitude	Longitude
rio Paraíba do Sul	Campos dos Goytacazes	21°45'06 "S	41°19'32 "W
rio Muriaé	Sapucaia	21°35'15 "S	41°26'17 "W
rio Dois Rios	Cambiasca	21°42'55 "S	41°55'36 "W
rio Pomba	Aperibé	21°37'47 "S	41°05'17 "W
rio Paraíba do Sul	Itaocara	21°38'45 "S	41°05'06 "W

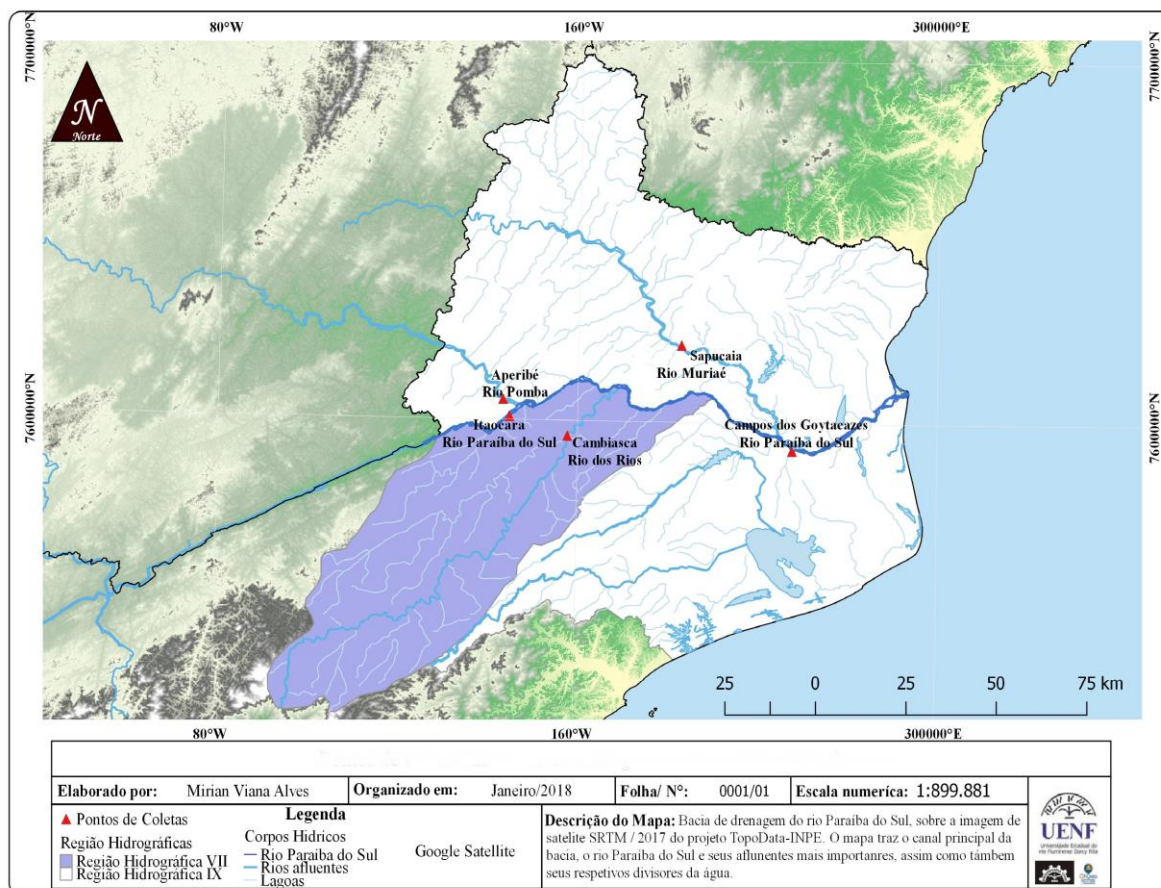


Figura 2. Bacia de drenagem inferior do RPS e pontos selecionados para amostragem.

Na amostragem do sedimento superficial foram mantidos os mesmos pontos de coleta do MPS e da fração dissolvida e adicionados 35 pontos distribuídos entre as áreas fluvial, estuarina, inundável e tributários (N=40) (**Fig. 3 e material suplementar 1**). Essas coletas foram realizadas na estação seca, em setembro de 1997 (pontos RPS14, RPS16, RPS19, RPS21, RPS24, RM4, AI1, AI2, AI3, AI4, AI5, EP1, EP4, EP5, ES3) e do ano 2000 (pontos RPS1, RPS10, RPS11, RP1, RP3, RPS4, RPS5, RPS6, RPS7, RPS8, RPS9, RD1 e RD2, RPS15, RPS18, RM1, RM2, RM3, RPS22, RPS27, EP2, EP3, ES1, ES5,

ES8). Nas coletas priorizou-se os locais de deposição de sedimentos finos, como áreas de remansos e/ou locais próximos a ilhas fluviais.

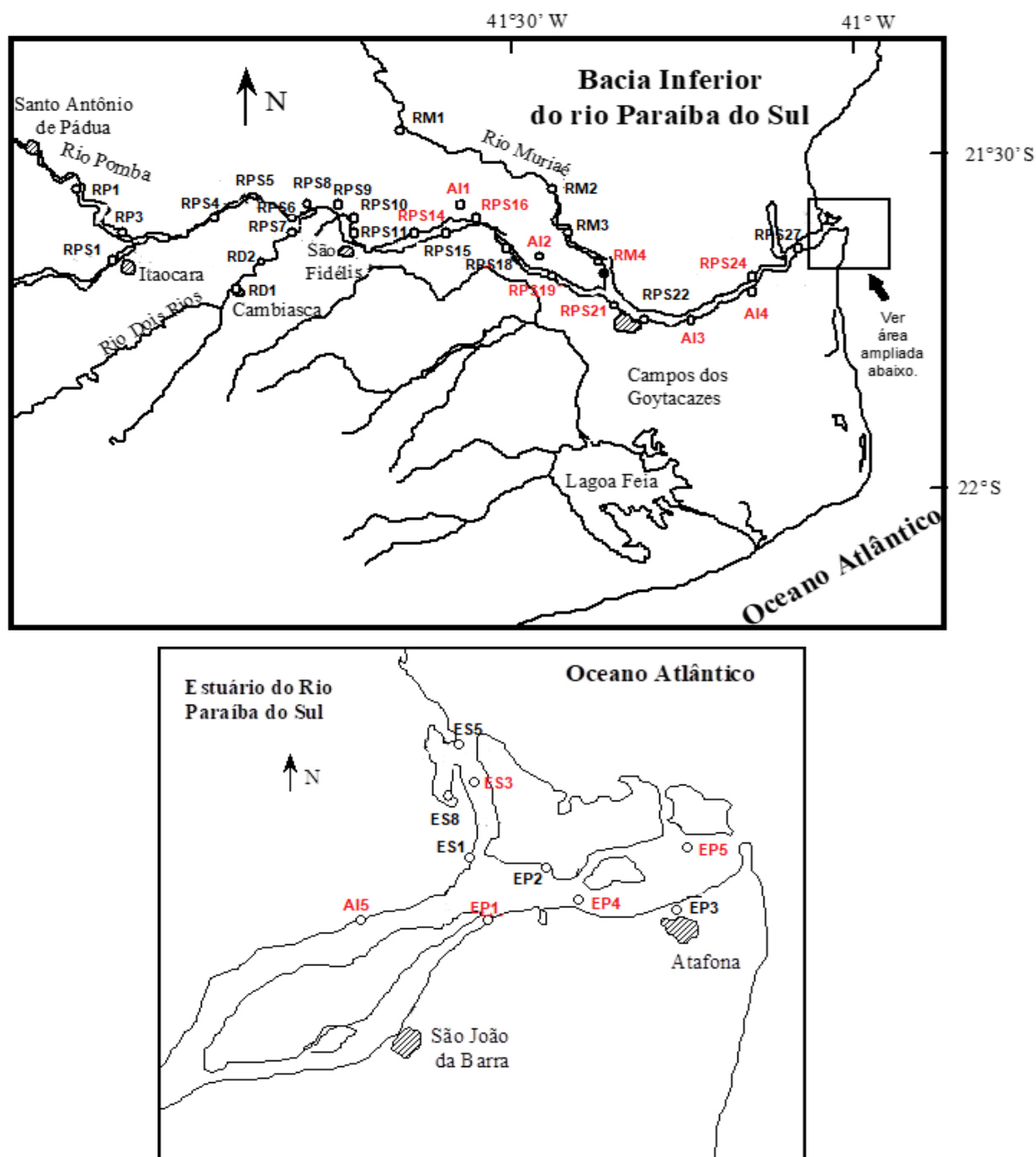


Figura 3. Locais de amostragem do sedimento. Cor vermelha: coletas realizadas em setembro de 1997. Cor preta: coletas realizadas em setembro de 2000. Estuário secundário (ES) (n = 4), áreas inundáveis (AI) (n = 5), estuário principal (EP) (n = 5), rio Paraíba do Sul (RPS) (n = 18), rio Muriaé (RM) (n = 4), rio Dois Rios (RD) (n = 2) e rio Pomba (RP) (n = 2). Adaptado de Almeida e Souza (2008).

2.3 Amostragem

2.3.1. Coleta da água superficial: fração dissolvida e material particulado em suspensão

A coleta da água superficial utilizada para obtenção da fração dissolvida foi realizada em frascos escuros de polietileno de alta densidade, sendo coletado 1L por ponto de amostragem. Para obtenção do MPS foi coletado 100L da água superficial por ponto amostral, em galões transparentes com capacidade para 20L. Em ambos os casos a água superficial passou por uma peneira de 63 µm. No momento da coleta foram monitorados pH, condutividade elétrica e potencial redox (3110, DIGIMED). O oxigênio dissolvido foi determinado pelo método de Winkler e a titulação foi realizada com o tiossulfato de sódio através do titulador automático Hydro-bios 715 Dosimat (Golterman et al., 1978).

2.3.2 Obtenção da fração dissolvida e material particulado

Em laboratório a água superficial foi filtrada em filtros de acetato de celulose 0,45 µm, armazenados em frascos de polietileno, preenchidos até sua capacidade total e mantidos em refrigeração até o momento da análise. Para obtenção da massa do MPS realizou-se em laboratório a decantação dos 100L de água correspondente a cada ponto de amostragem por um período de 24h em local refrigerado. Posteriormente realizou-se a sifonação de 2/3 do sobrenadante, sendo o volume restante submetido à centrifugação a 8500 rpm por 30 minutos a temperatura de 10°C. Em seguida o MPS foi liofilizado.

2.3.3 Coleta do sedimento

A coleta do sedimento superficial foi realizada a 10 cm de profundidade com o auxílio de pá de plástico e busca-fundo. Ao final foi obtida uma amostra composta armazenada em sacos plásticos e posteriormente resfriada em isopor com gelo. Em laboratório os sedimentos foram peneirados com a água do rio em peneira de aço inox e utilizada a fração menor que 2mm na separação granulométrica, a fim de uniformizar os resultados e em seguida, liofilizados (Förstner e Wittmann, 1981; Mudroch e Azcue, 1995). Posteriormente as amostras foram homogeneizadas em um quarterizador e pulverizadas em moinho de bolas (Mudroch et al., 1997).

2.4 Fracionamento do material particulado em suspensão

A partir da fração mais grosseira do MPS obtida em campo com peneira de 63µm e denominada material particulado grosseiro, a água remanescente (100L) foi separada em mais uma fração, que é o material particulado fino ($63 < d < 0,1\mu\text{m}$) (Hedges *et al.* 1994). Para tal, as amostras foram submetidas a ultrafiltração no aparelho Millipore Sistema Pellicon 2 (Tangential Flow Filtration System), com Cassete de microfiltração com membrana de 0,1µm. A ultrafiltração foi realizada nas amostras coletadas em agosto/16 (seca) e fevereiro/17 (cheia) somente na estação localizada em Campos dos Goytacazes.

2.5 Determinação das variáveis físicas

2.5.1 Medidas em campo da velocidade de corrente, profundidade e cálculo da área da seção.

A velocidade da corrente foi medida com o fluxômetro digital (General Oceanic modelo 2031H – Series Real Time) em uma seção na região central do canal fluvial dos afluentes (rio Pomba, Muriaé e Dois Rios) e em 3 e 4 seções no RPS em Campos e Itaocara, respectivamente. O fluxômetro foi posicionado a três profundidades da coluna d'água para medidas da velocidade de corrente, por um tempo médio de 10 minutos em cada uma das medições.

A medição da profundidade do canal foi realizada por meio de um peso graduado a fim de determinar a área da seção, considerando o somatório das áreas das subseções. Os valores de profundidade da seção foram medidos em pontos previamente estabelecidos, com intervalos de 2m entre cada subseção.

2.5.2 Cálculo da vazão

Para estimar a vazão foram utilizadas as medidas da velocidade de corrente e profundidade de acordo com as seções utilizadas nas medidas com o fluxômetro. O cálculo da vazão compreende o produto entre a área da seção e a velocidade da corrente, como segue abaixo:

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

2.5.3 Granulometria dos sedimentos

As frações granulométricas obedecem a escala do MIT (Massachusetts Institute of Technology) e a metodologia ABNT-NBR 7181 para designação das dimensões de suas partículas que são, pedregulho $d > 2\text{mm}$, areia grossa $0,6 < d < 2\text{mm}$, areia média $0,2 < d < 0,6\text{mm}$, areia fina $0,06 < d < 0,2\text{mm}$, silte $0,002 < d < 0,06\text{mm}$ e argila $d < 0,002\text{mm}$.

Além da determinação das dimensões das partículas do sedimento, a análise granulométrica também determina a proporção relativa que cada uma ocorre. A representação gráfica dessa análise é a curva granulométrica, traçada por pontos em um diagrama semi-logarítmico. A determinação da curva granulométrica é feita através do peneiramento da fração mais grosseira (pedregulho e areia) e da sedimentação das partículas mais finas (silte e argila) (Mudroch *et al.*, 1997).

É estabelecido uma relação entre o diâmetro da partícula e a sua velocidade de sedimentação em meio líquido, de acordo com a Lei de Stokes, considerando que a viscosidade e o peso específico são conhecidos. É assumido que as partículas tenham formato esférico, sedimentem isoladamente à uma temperatura constante e que não haja floculação. A fim de obter uma curva granulométrica as seguintes etapas foram cumpridas: secagem, destorroamento, peneiramento grosseiro, peneiramento fino e ensaio de sedimentação (Mudroch *et al.*, 1997).

2.5.4 Determinação da área superficial do sedimento ($d < 2\text{mm}$)

A área superficial da fração mineral ($d < 2\text{mm}$) foi determinada pelo analisador de área superficial (Nova Quantacrome 1200A) através de isotermas de adsorção de gás pelo método baseado no Multipoint Bet Method, utilizando-se o nitrogênio (N_2) como gás adsorbato (Brunauer *et al.*, 1938). O método se baseia no conhecimento da área superficial efetivamente ocupada por uma molécula de N_2 e sua capacidade de formar uma monocamada adsorvida à superfície da amostra. Com a extrapolação dessa análise é determinada a área superficial específica da amostra (Kaiser e Guggenberger, 2000; Serwicka, 2000).

A preparação das amostras envolveu a sua liofilização e remoção da matéria orgânica com aquecimento a 480°C por 16h, utilizando a mufla.

Posteriormente, as amostras foram armazenadas em dessecadores até a determinação. Para tal, aproximadamente 1,5g de sedimento foi degaseificado a 200°C por uma hora, a fim de remover a água e gases que poderiam estar adsorvidos à superfície do material (Kaiser e Guggenberger, 2000; Serwieka, 2000). Posteriormente, a determinação da área superficial foi realizada. A área superficial específica é definida como a área superficial (m^2) por unidade de massa do material (g) e é expressa em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

2.6 Análise química

2.6.1 Determinação do carbono orgânico no sedimento

A determinação do carbono orgânico no sedimento ($d < 2\text{mm}$) foi realizada utilizando-se o equipamento Séries II CHNS/O Analyser 2.400 (Perking Elmer). O carbono orgânico foi obtido a partir da exposição de uma fina película da amostra em atmosfera ácida, gerada por HCl concentrado em dessecador através da decomposição e volatilização dos carbonatos (Hedges e Stern, 1984).

2.6.2 Extração de oxihidróxido de ferro no sedimento

Na extração do oxihidróxido de ferro (Fe) foi utilizado 0,125g da amostra, sendo adicionados 12,5mL da solução de citrato-bicarbonato. Posteriormente, a amostra foi aquecida em banho maria a 90°C por 15 minutos, acrescentando-se 0,25g do ditionito de sódio e a solução agitada por 30 minutos, mantendo o aquecimento. Posteriormente a solução foi centrifugada por 10 minutos a 4000 rpm e o material centrifugado foi inserido em um balão volumétrico de 25mL. Um volume de 7,5mL de cloreto de sódio (NaCl) foi acrescentado ao resíduo sólido, sendo agitado por 15 minutos e centrifugado. A solução obtida foi inserida no mesmo balão volumétrico de 25mL, que foi aferido com água Milli-Q (Lucotte e D'Anglejan, 1985; Roulet *et al.*, 1998).

2.6.3. Determinação do arsênio no material particulado em suspensão, fração dissolvida e sedimento.

Após a secagem do MPS por liofilização foi adicionado 8 mL de água régia ($3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$) utilizando-se 0,2g de massa ($n=2$) (Larner *et al.*, 2008 e Rezende *et al.*, 2011). As amostras foram armazenadas em recipientes de

teflon para a digestão ácida. O procedimento foi realizado sob pressão em micro-ondas modelo Mars Xpress (CEM) por 25 minutos (10min -Ramp e 15min -Hold) a temperatura de 95 °C e potência de 1600 watts, adaptado de Bastos *et al.* (1998). Após a digestão, as amostras foram filtradas utilizando-se papéis de filtro quantitativo (Framex) e aferido Milli-Q até atingir o volume final de 30 mL.

As amostras da fração dissolvida (n=2) foram acidificadas com ácido nítrico (HNO₃, 65%) após a coleta, com estabilização dessa solução em pH 2.

Imediatamente antes da determinação do As no MPS e fração dissolvida foram adicionados HCl (37%) e uma mistura de 1:1 de ácido ascórbico (C₆H₈O₆, 99%) e iodeto de potássio (KI, 99,5%), seguindo a metodologia de Bosnak e Davidowski (2004). A determinação do As foi realizada no espectrômetro de emissão ótica (ICP-OES), Optima 7360DV (Perkim Elmer). O material certificado utilizado foi EnviroMAT Drinking Water, Low (EP-L-3), com taxa de recuperação de 102%. O limite de detecção foi de 0,1 µg.L⁻¹. Os valores de As na fração dissolvida e MPS foram expressos em µg.L⁻¹ e mg.L⁻¹ (peso seco), respectivamente.

A metodologia de digestão empregada no sedimento (d<2mm) foi a mesma descrita para o MPS (Bastos *et al.*, 1998; Larner *et al.*, 2008; Rezende *et al.*, 2011), assim como a digestão em micro-ondas, porém foi utilizado 0,5g de massa (n=2). O As foi determinado utilizando-se um espectrômetro de emissão ótica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES Liberty Series II). Os valores foram expressos em mg.kg⁻¹ (peso seco).

2.6.4 Composição elementar e isotópica

As composições elementares de carbono e nitrogênio foram determinadas no MPS a partir de uma massa de aproximadamente 1,0 mg em cápsula de Sn. O equipamento utilizado para a determinação de carbono e nitrogênio foi um analisador Elemental Flash 2000 (analisador elementar orgânico - ThermoScientific) com limites de detecção para C e N de 0,05% e 0,02%, respectivamente.

Para a determinação isotópica do carbono (razão isotópica ¹³C/¹²C) foi utilizado um espectrômetro de massa isotópica (Thermo Finnigan Delta V Advantage) com precisão de 0,1 ‰. Os resultados foram expressos em relação

à formação de carbonato Pee Dee (Belemnite). O nível de reprodutibilidade analítica para as mesmas amostras foi de pelo menos 95% (Meyers 1994; Cloern *et al.*, 2002; Kennedy *et al.*, 2005).

2.7 Análise estatística

As concentrações do As no MPS e no sedimento foram avaliadas por análise de variância one-way (ANOVA) e as médias comparadas usando teste de Tukey ($p < 0.05$). Quando necessário, os dados foram ajustados para atender as premissas da ANOVA, através de uma função de verossimilhança máxima (*boxcox*, MASS Package) no R (R Core Team, 2016). Regressões lineares foram realizadas também no ambiente R (R Core Team, 2016) e os valores de p e R^2 foram reportados.

3. RESULTADOS

3.1 Parâmetros físico-químicos

O pH, potencial redox, condutividade elétrica e O_2 dissolvido foram determinados na água superficial nos mesmos locais de amostragem do MPS (**Tab. 2**). Os valores de pH, em geral, foram neutros com alguns valores levemente alcalinos, variando entre 6,61 (agosto) e 8,0 (abril). Os valores de potencial redox e O_2 dissolvido foram característicos de ambientes oxidados e variaram entre 131 mV (junho) e 204 mV (abril) e entre 8,31 (agosto) e 12,7 mg.L⁻¹ (fevereiro e abril), respectivamente. A condutividade elétrica variou entre 66,7 (fevereiro) e 104 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (outubro).

Tabela 2. Variação dos parâmetros físico-químicos (pH, potencial redox, condutividade elétrica e O₂ dissolvido) no RPS (Campos e Itaocara), rios Muriaé, Pomba e Dois Rios. (n = 30).

Data	Local de coleta	pH	Potencial redox (mV)	Condutividade elétrica (µS/cm)	O ₂ dissolvido (mg.L ⁻¹)
jun/16	RPS/Campos	6,44	172	92,3	7,84
	Rio Muriaé	6,93	122	94,9	8,87
	Rio Pomba	6,13	114	53,5	9,22
	RPS/Itaocara	6,56	122	72,9	8,27
	rio Dois Rios	7,74	126	78,0	8,77
	Média	6,76	131	78,3	8,60
	Desvio	0,62	22,97	16,7	0,54
ago/16	RPS/Campos	5,74	143	117	7,56
	Rio Muriaé	6,44	156	84,5	8,20
	Rio Pomba	6,53	145	66,0	8,38
	RPS/Itaocara	6,49	133	89,6	8,56
	rio Dois Rios	7,84	131	102	8,84
	Média	6,61	141	91,7	8,31
	Desvio	0,76	10,2	19,0	0,48
out/16	RPS/Campos	6,75	137	86,6	10,1
	Rio Muriaé	7,01	168	121	8,80
	Rio Pomba	7,87	121	80,6	8,09
	RPS/Itaocara	7,41	136	136	8,04
	rio Dois Rios	7,83	160	96,5	8,38
	Média	7,37	144	104	8,69
	Desvio	0,49	19,2	23,3	0,87
dez/16	RPS/Campos	7,61	146	112	6,70
	Rio Muriaé	7,77	190	108	7,62
	Rio Pomba	8,21	158	79,9	10,9
	RPS/Itaocara	8,22	153	69,9	9,68
	rio Dois Rios	7,58	166	90,7	9,43
	Média	7,88	162	92,1	8,86
	Desvio	0,32	17,0	18,0	1,67
fev/17	RPS/Campos	7,91	150	44,0	13,0
	Rio Muriaé	8,23	165	99,3	13,1
	Rio Pomba	7,67	185	53,5	12,4
	RPS/Itaocara	7,64	172	68,4	12,6
	rio Dois Rios	7,72	211	68,4	12,6
	Média	7,83	177	66,7	12,7
	Desvio	0,25	23,0	21,0	0,29
abr/17	RPS/Campos	7,82	226	64,4	13,0
	Rio Muriaé	7,09	205	82,8	13,1
	Rio Pomba	8,27	229	105	12,4
	RPS/Itaocara	8,38	180	59,2	12,6
	rio Dois Rios	8,42	179	82,6	12,6
	Média	8,00	204	78,8	12,7
	Desvio	0,56	24,0	18,1	0,29

3.2 Fração dissolvida e material particulado em suspensão

3.2.1 Concentração do arsênio

O As não foi detectado na fração dissolvida, considerando todos os pontos amostrados e os meses de coleta.

No MPS a concentração do As variou entre $1,84 \pm 0,11 \text{ mg.kg}^{-1}$ (dezembro) e $2,7 \pm 0,92 \text{ mg.kg}^{-1}$ (outubro) e não foi observada uma diferença significativa no período amostrado (**Fig. 4**). Apesar disso, é possível observar que os meses com menor precipitação pluviométrica (junho, agosto e outubro) tiveram uma concentração média maior de As que os meses com maior precipitação pluviométrica (dezembro, fevereiro e abril) sendo de $2,6 \pm 0,69 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $1,98 \pm 0,29 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente. Porém, a correlação entre a concentração do As no MPS e a vazão dos rios não foi significativa ($R^2 = 0,04$ e $p = 0,2$, **material suplementar 2**).

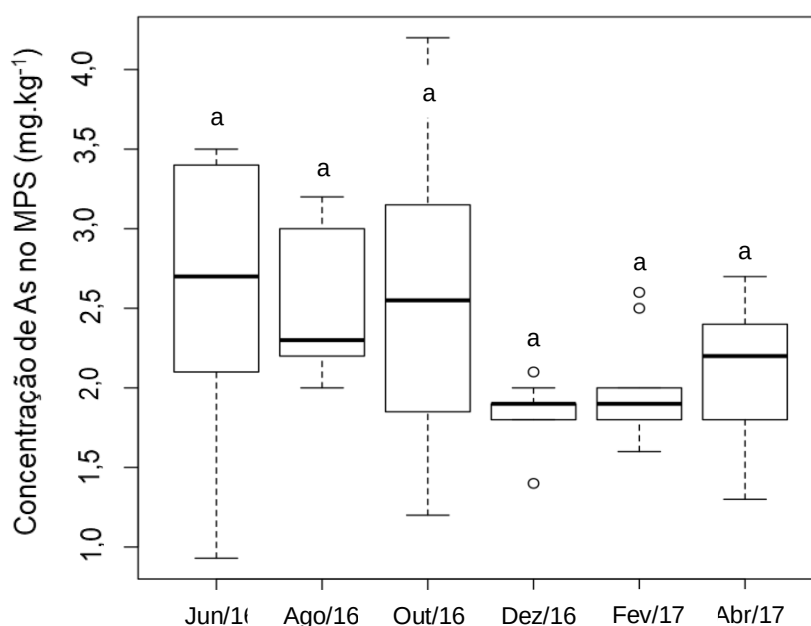


Figura 4. Variação mensal na concentração do As (mg.kg^{-1}) no MPS considerando todos os pontos amostrados: RPS (Campos dos Goytacazes e Itaocara), rio Muriaé (Sapucaia), rio Pomba (Aperibé) e rio Dois Rios (Cambiasca) ($n=30$). Os meses de junho, agosto e outubro de 2016 integram o período de seca e os meses de dezembro (2016) e fevereiro e abril de 2017 os meses de cheia. As barras seguidas pelas mesmas letras não diferem significativamente ($p < 0,05$).

Em relação aos locais amostrados observa-se que as maiores concentrações do As no MPS foram observadas no rio Paraíba do Sul (**Fig. 5**). Em Campos, os valores oscilaram entre 1,8 mg.kg⁻¹ (dezembro) e 3,5 mg.kg⁻¹ (junho) e em Itaocara o menor valor foi 1,9 mg.kg⁻¹, em dezembro e fevereiro, e o maior valor foi registrado em outubro, sendo de 4,2 mg.kg⁻¹.

Nos meses de agosto e fevereiro a ultrafiltração foi realizada na estação de Campos. Apesar disso, a concentração do As no material particulado fino (63<d<0,1µm) µm) não foi a mais elevada, sendo de 3,0 mg.kg⁻¹ (agosto) e 2,55 mg.kg⁻¹ (fevereiro). Apesar disso, em fevereiro, a concentração do As no RPS/Campos foi a maior, diferindo significativamente das outras estações. Entre os tributários do RPS as menores concentrações de As foram registradas no rio Muriaé e variaram entre 1,3 e 2,7 mg.kg⁻¹ em junho e outubro, respectivamente.

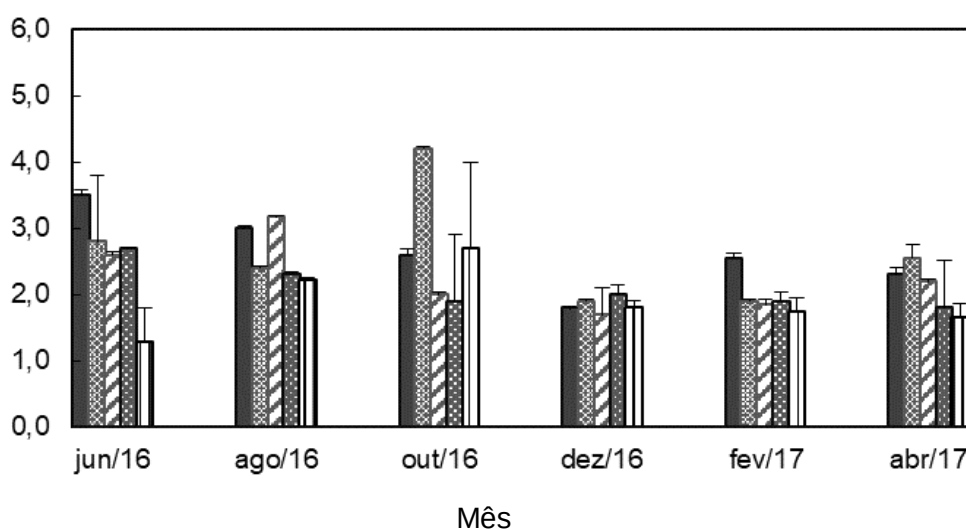


Figura 5. Variação na concentração do As (mg.kg⁻¹) no MPS em cada local de amostragem: RPS (Campos dos Goytacazes e Itaocara), rio Muriaé (Sapucaia), rio Pomba (Aperibé) e rio Dois Rios (Cambiasca) (n=30). RPS/Campos (■), RPS/Itaocara (▨), rio Pomba (▤), rio Dois Rios (▥) e rio Muriaé (□).

3.2.2 Composição elementar e isotópica

Considerando a variação mensal, a razão (C:N)_a e o δ¹³C oscilaram entre 6,43 e 11,63 e -26,7 ‰ e -21,9‰, respectivamente (**Fig. 6**). Os menores valores da razão (C:N)_a e do δ¹³C ocorreram em junho e abril,

respectivamente, e os maiores valores ocorreram em fevereiro, período de alta vazão média ($162,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) considerando os 5 pontos amostrados. Observou-se uma ampla sobreposição nos meses de coleta, principalmente entre agosto e outubro. Nestes meses observou-se uma vazão média muito próxima, de 93 e $97 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Já em fevereiro (●) e abril (▲) não há sobreposição das variáveis, o que ocorre devido a razão $(\text{C:N})_a$, que oscilou entre 9,58 e 11,63 e 7,65 e 9,18, respectivamente.

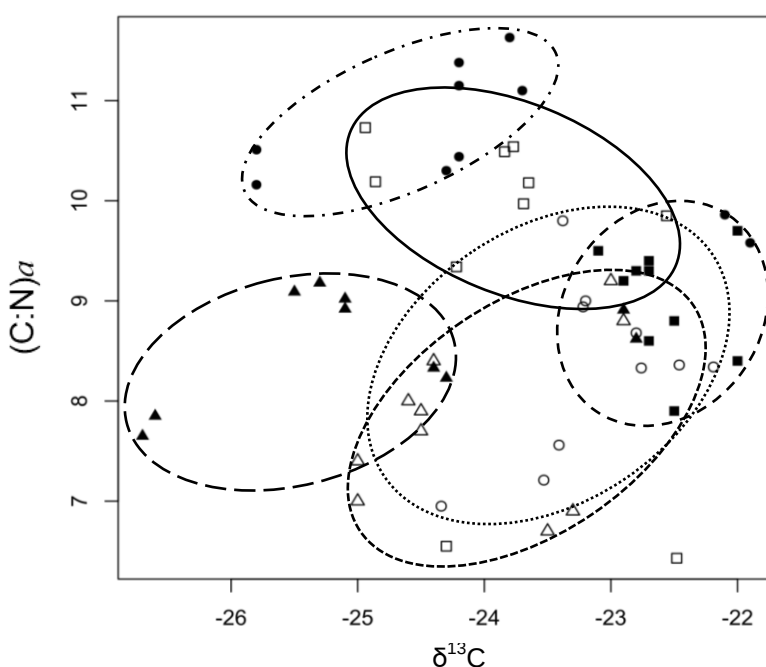


Figura 6. Variação mensal na composição elementar $(\text{C:N})_a$ e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) no material particulado em suspensão ($n=60$). Junho/16 (□), agosto/16 (○), outubro/16 (△), dezembro/16 (■), fevereiro/17 (●) e abril/16 (▲).

Em relação aos pontos de amostragem é possível observar, em geral, uma sobreposição entre as variáveis, exceto entre o rio Pomba (△) e rio Muriaé (○) (**Fig. 7**). Essa diferença ocorreu devido ao $\delta^{13}\text{C}$ que variou entre $-25,8 \text{ ‰}$ e $-22,9 \text{ ‰}$ e entre $-24,5 \text{ ‰}$ e $-21,9$ respectivamente. Já os pontos no RPS (Campos e Itaocara) foram os mais sobrepostos.

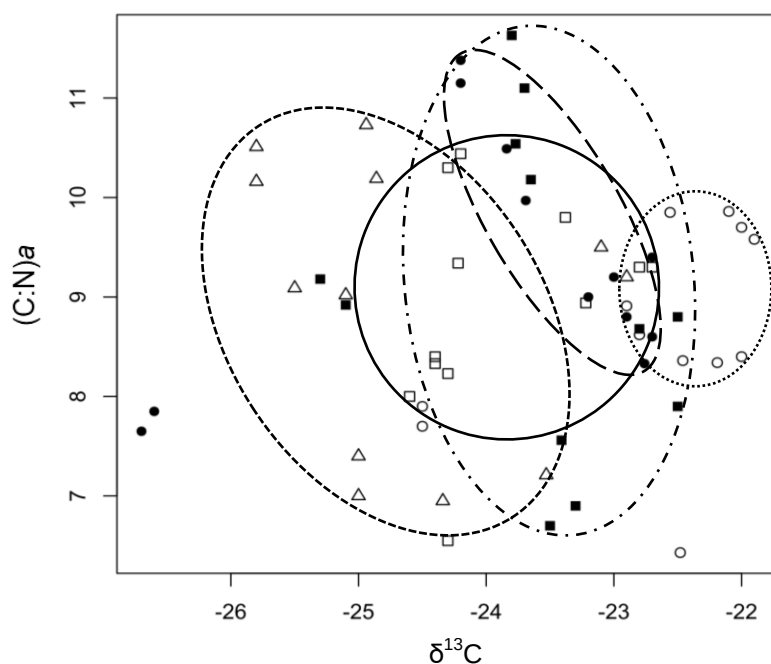


Figura 7. Variação na composição elementar (C:N)_a e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) no material particulado em suspensão entre os locais amostrados (n=60). RPS/Campos (■), RPS/Itaocara (●), rio Pomba (△), rio Dois Rios (□) e rio Muriaé (○).

3.3 Sedimento

3.3.1 Concentração do arsênio

A maior concentração do As no sedimento foi observada no estuário secundário (ES) variando entre 1,3 e 13,8 mg.kg⁻¹ e diferiu significativamente dos outros locais ($p < 0,05$) (**Fig. 8**). Os rios Muriaé (RM), Dois Rios (RD) e Pomba (RP) tiveram as menores concentração do As, variando entre 0,12 e 1,0 mg.kg⁻¹, 0,29 e 0,35 mg.kg⁻¹ e 0,12 e 0,13 mg.kg⁻¹, respectivamente e não diferiram significativamente.

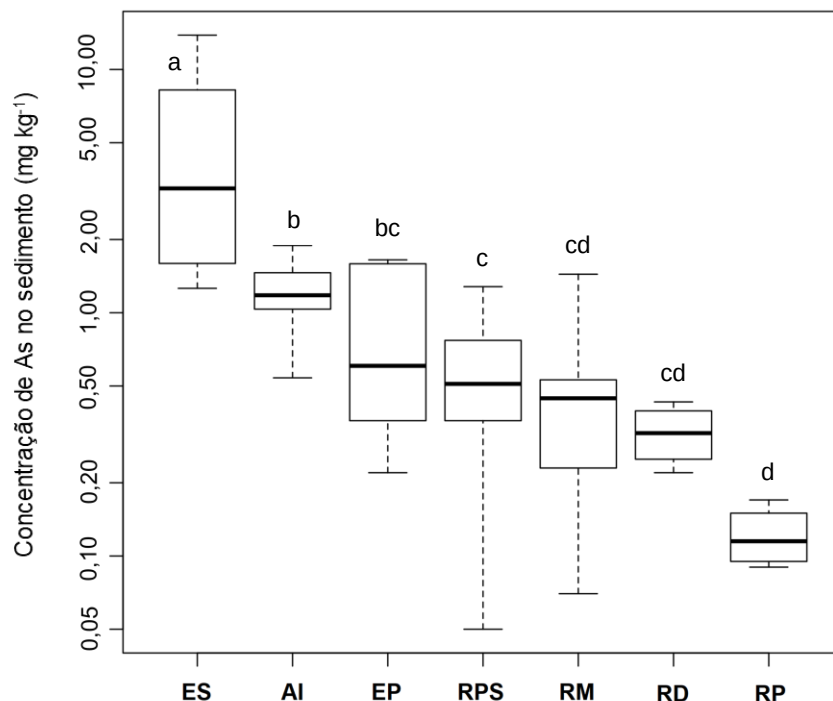


Figura 8. Concentração do As (mg.kg^{-1}) no sedimento. Estuário secundário (ES) ($n = 4$), áreas inundáveis (AI) ($n = 5$), estuário principal (EP) ($n = 5$), rio Paraíba do Sul (RPS) ($n = 18$), rio Muriaé (RM) ($n = 4$), rio Dois Rios (RD) ($n = 2$) e rio Pomba (RP) ($n = 2$). Barras seguidas por diferentes letras diferem significativamente ($p < 0,05$).

3.3.2 Concentração do arsênio, óxido de ferro, área superficial e carbono orgânico

A concentração do As foi correlacionada positivamente com a concentração do óxido de Fe, carbono orgânico e à área superficial (**Fig. 9A, B e C**, respectivamente). A concentração do As aumentou continuamente a medida que o óxido de Fe, carbono orgânico e a área superficial do sedimento aumentavam, sem apresentar tendência de estabilização.

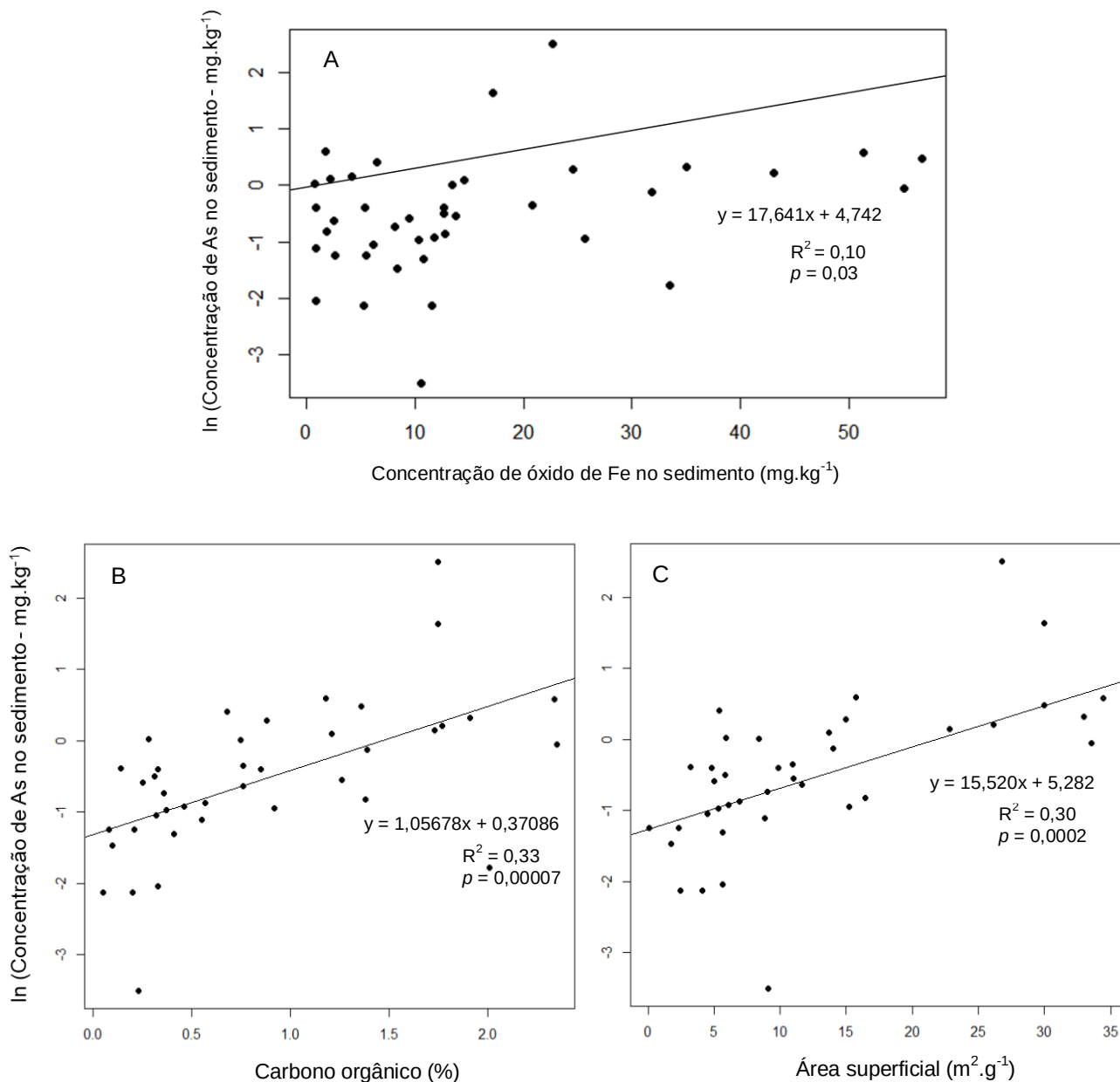


Figura 9. Relação entre a concentração do As (mg.kg^{-1}) e óxido de ferro (mg.kg^{-1}) (A), carbono orgânico (%) (B) e área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) (C) no sedimento ($n=40$). Os dados foram correlacionados ($p < 0,05$).

3.3.3 Granulometria

Em relação à distribuição granulométrica do sedimento observa-se que no estuário secundário (ES) e nas áreas alagáveis (AI) foi encontrado a maior proporção das frações finas (silte e argila) sendo de 64% e 71%, respectivamente (**Fig. 10**). Já nos demais locais de amostragem a fração mais representativa do sedimento foi a grosseira (areia fina, média e grossa). No

RPS e seus afluentes a fração grosseira correspondeu a 71,6 % (RPS), 70,5% (RM), 93% (RD) e 90% (RP).

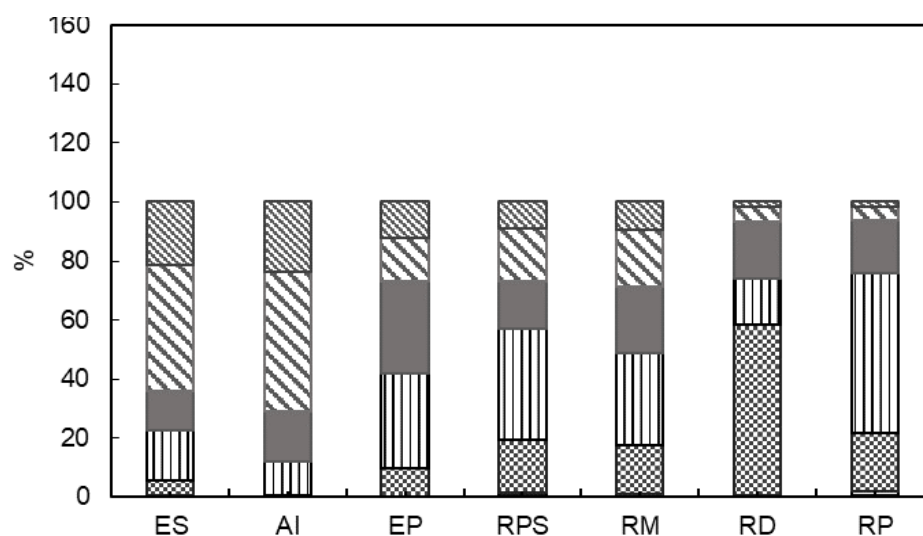


Figura 10. Distribuição granulométrica (%) no sedimento. Argila (▨), silte (▩), areia fina (▬), areia média (▮), areia grossa (▣) e pedregulho (▧). Estuário secundário (ES) (n = 4), áreas inundáveis (AI) (n = 5), estuário principal (EP) (n = 5), rio Paraíba do Sul (RPS) (n = 18), rio Muriaé (RM) (n = 4), rio Dois Rios (RD) (n = 2) e rio Pomba (RP) (n = 2).

4. DISCUSSÃO

No presente estudo foi observado que a concentração média do As no MPS não diferiu significativamente entre as estações seca e chuvosa (**Fig. 4**). É possível que isso tenha ocorrido devido à baixa precipitação pluviométrica observada nos meses que integram a estação chuvosa, como fevereiro (40,7 mm) e abril (54,7 mm), sendo semelhantes aos meses de seca, como junho (45,6 mm) e outubro (40,7 mm) (**material suplementar 3**). Apesar disso, a concentração média do As foi maior na estação seca (jun/16, ago/16 e out/16) em relação à estação chuvosa (dez/16, fev/17 e abr/17) (**Fig. 4**). Resultado semelhante foi observado em um estudo realizado na área estuarina do RPS (Viana, 2013), em que o teor do As variou entre $1,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ (cheia) e $6,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ (seca) mas essa diferença não foi significativa. As concentrações relativamente inferiores do As na estação chuvosa podem ocorrer devido a diluição durante a entrada pluvial no sistema hídrico (Zahra *et al.*, 2014). Além disso, no período de maior vazão é esperado que a capacidade de transporte do canal fluvial

seja maior, levando ao carreamento de partículas mais grosseiras e com baixa área superficial na coluna d'água (Almeida *et al.*, 2007).

Levando em consideração os diferentes pontos de amostragem, as concentrações do As foram semelhantes entre o RPS e seus afluentes principais (**Fig. 5**), o que reflete a pequena influência do aporte do As proveniente dos tributários. As fontes do As para o MPS podem ser de origem natural, ocorrendo pelo transporte de materiais provenientes do intemperismo das rochas, e antrópica, por escoamento superficial, em função das atividades de uso do solo (Ma *et al.*, 2015). Os efluentes de esgotos industriais e municipais são importantes fontes antrópicas do As para o MPS. Em áreas agrícolas, a aplicação de inseticidas, herbicidas, fungicidas e fertilizantes, além da erosão dos solos, afetam o teor do As na água (Smedley e Kinniburgh, 2002). Apesar da monocultura da cana de açúcar ocorrer desde o século XVIII no município de Campos (Oscar, 1985) na área de estudo não há relatos da presença de fontes pontuais de As. Assim, é possível que a associação geoquímica do As com o ouro (Borba *et al.*, 2003) seja responsável pela ocorrência difusa e natural do metaloide, visto que a extração desse metal precioso era realizada na década de 80 nos rios Pomba e Muriaé.

A composição da matéria orgânica associada ao MPS é resultante da produção autóctone e de fontes relativas a processos erosivos do solo e da matéria orgânica lixiviada (Pestana *et al.*, 2016). Assim, a composição elementar e isotópica pode ser utilizada para discriminar as fontes da matéria orgânica para o MPS, que podem variar com a sazonalidade. No presente estudo o valor médio do $\delta^{13}\text{C}$ foi $-23,68 \pm 0,84 \text{ ‰}$ (seca) e $-24,03 \pm 1,35 \text{ ‰}$ (cheia) e para a razão (C:N) foi $8,52 \pm 1,31$ (seca) e $9,42 \pm 1,10$ (cheia) (**Fig. 6**). Esses valores sugerem contribuições relativamente importantes da matéria orgânica autóctone durante a estação chuvosa e seca, visto que a variação da assinatura isotópica se insere no intervalo entre -32 ‰ à -23 ‰ (fitoplâncton) e -27 ‰ à -20 ‰ (macrófitas). Já a assinatura elementar foi característica da contribuição fitoplanctônica, que varia entre 5 e 12 (Finlay e Kendall, 2007).

O intervalo da assinatura isotópica em plantas com metabolismo C3 varia entre -30 ‰ e -23 ‰ e o intervalo da assinatura elementar em solos que estão presentes plantas com metabolismo C3 e C4 varia entre 8 e >25

(Hedges, 1990; Finlay e Kendall, 2007). Dessa forma é possível observar que o solo e a vegetação também podem ter contribuído como fonte de matéria orgânica para o sistema hídrico. Aliado a isso, no estudo realizado por Ribas (2012) em solos com diferentes coberturas vegetais na região Norte Fluminense foi observado que a razão (C:N)_a no solo de mata (plantas C3) foi 9,90. Esse valor foi próximo ao observado na estação chuvosa do presente estudo (9,42) o que pode indicar maior contribuição da matéria orgânica alóctone nesse período, que pode ocorrer devido ao aumento dos processos de lixiviação e erosão do solo. Assim é possível que haja uma combinação de fontes autóctones e alóctones de matéria orgânica para a composição do MPS. Em relação aos locais amostrados (**Fig. 7**) a grande sobreposição entre a assinatura elementar e isotópica sugere uma equivalência nos processos de aporte da matéria orgânica para a bacia inferior do RPS.

Considerando o teor do As encontrado no sedimento (RPS, RM, RP e RD) em pontos de coleta equivalentes aos da amostragem do MPS (RPS, rio Muriaé, rio Pomba e rio Dois Rios) observou-se que no MPS a concentração do As foi até uma ordem de grandeza maior que no sedimento (**Fig. 5** e **Fig. 8**, respectivamente). É reportado que as concentrações de metais traço no MPS são dezenas de vezes superiores às do sedimento, sendo o MPS considerado o carreador mais importante de metais na coluna d'água (Dumas *et al.*, 2014). No estudo realizado por Ma e colaboradores (2015) no rio Daliao, China, a concentração do As no MPS foi até duas ordens de grandeza superior a concentração no sedimento e variou entre 52,15 e 132,29 e 5,66 e 9,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Na mesma região do presente estudo a concentração média do As no MPS foi superior à do sedimento nas estações seca e chuvosa, sendo de 4,5 mg.kg^{-1} (seca) e 3,4 mg.kg^{-1} (cheia) e 2,4 mg.kg^{-1} (seca) e 2,3 mg.kg^{-1} (cheia), respectivamente (Viana, 2013). Apesar da baixa capacidade de transporte do sedimento favorecer a deposição do As, a ressuspensão desse compartimento leva a mobilização do metalóide associado ao MPS para a coluna d'água.

Segundo Smedley e Kinniburgh (2002) a concentração do As em sedimentos não contaminados varia entre 3 e 10 mg.kg^{-1} , mas pode ser alterada com a textura e a composição dos minerais. A presença do óxido de

Fe, pirita e atividades antropogênicas podem resultar em concentrações elevadas de As. Na baía de Todos os Santos (BA) a presença de indústrias petroquímicas, químicas, metalúrgicas e atividades portuárias são responsáveis por concentrações elevadas do As no sedimento, com valores até 30 mg.kg^{-1} (Hatje *et al.*, 2010). Em um estudo realizado por Mirlean e colaboradores (2014) no delta do RPS amostras de sedimentos de lagos/pântanos interdunares costeiros foram analisados a fim de determinar a fonte do As. A concentração do As no sedimento alcançou valores até 270 mg.kg^{-1} . Devido à ausência de conexão dos lagos/pântanos interdunares com o canal fluvial, a entrada atmosférica do As foi considerada como a principal fonte para os sedimentos. Já no presente estudo, em geral, as concentrações do As estão inseridas no intervalo reportado para sedimentos não contaminados (3 a 10 mg.kg^{-1}), refletindo a provável presença do As a partir de fontes naturais e/ou difusas.

As concentrações do As reportadas no MPS e no sedimento foram comparadas ao valor abaixo do qual é previsto pequena probabilidade de efeitos adversos à biota (nível 1) e o valor acima do qual é previsto um provável efeito adverso a biota (nível 2) (Conama, 2012). O nível 1 e 2 previstos na resolução Conama (nº 454/2012) possuem valores permissíveis equivalentes ao TEL e PEL, respectivamente, previstos no Conselho Canadense de Ministérios de Meio Ambiente (CCME, 1999). O valor permissível para o nível 1 e 2 é $5,9$ e 17 mg.kg^{-1} , respectivamente. No MPS a concentração do As foi sempre inferior ao limite 1, sugerindo que não há efeito adverso para a biota. Já no sedimento a concentração do As em uma amostra coletada no estuário secundário (ES3) foi maior que o valor permitido pelo nível 1 e abaixo do nível 2, sendo de $12,35 \text{ mg.kg}^{-1}$, indicando que um efeito tóxico para a biota pode ocasionalmente ocorrer por meio da bioacumulação, por exemplo.

No presente estudo foi observada uma correlação positiva entre o As e o óxido de Fe no sedimento (**Fig. 9A**). É bem difundido na literatura a importância desse óxido em controlar a mobilidade do As no meio (Matschullat e Deschamps, 2007). Visto que as condições neutras/alcalinas e oxidadas predominaram em todos os locais de amostragem (**Tab. 2**), é possível sugerir que o arsenato (AsO_4^{3-}) prevaleça no ambiente. Esta espécie química possui

menor mobilidade e elevada afinidade com os óxidos de Fe (Azcue e Nriagu, 1995), o que pode justificar a não detecção do As na fração dissolvida da coluna d'água no presente estudo. Aliado a isso, é reportado que o pH pode influenciar na capacidade de adsorção do As, aumentando a mobilidade e disponibilidade do metaloide com pH decrescente (Baig *et al.*, 2009). Apesar do arsenito (AsO_3^{3-}) também se ligar a óxidos de Fe em condições redutoras, a forma reduzida do As é a mais móvel, tóxica e solúvel. A maior mobilidade do AsO_3^{3-} ocorre devido à natureza da sua interação com a superfície dos sedimentos, que é superficial, enquanto o AsO_4^{3-} interage por troca de ligantes (O'Day, 2006; Rodrigues, 2008).

Outros estudos realizados em bacias hidrográficas brasileiras avaliaram a relação entre o As e o Fe no sedimento. Na bacia do rio São Francisco e a do rio das Velhas foi demonstrado por extração sequencial que mesmo em altas concentrações o As permanece praticamente imóvel no sedimento, devido a sua adsorção aos óxidos de Fe (Pereira *et al.*, 2007; Rezende, 2009). Da mesma forma no delta do RPS (Mirlean *et al.*, 2014) e no rio Paracatu (MG) (Rezende *et al.*, 2015) uma relação positiva e significativa entre o As e o óxido de Fe foi observada no sedimento superficial. No rio Paracatu foi observado uma redução do As na fração dissolvida da coluna d'água de 110 para 31 $\mu\text{g.L}^{-1}$, por exemplo, à medida que o Fe aumentava no sedimento (3% para 9%) sugerindo, assim, maior retenção do As por óxidos de Fe no sedimento.

A matéria orgânica também influencia a mobilidade e distribuição dos metais traço, visto que é um importante agente complexante e onipresente no meio aquático (Gontijo *et al.*, 2016). Uma relação positiva e significativa foi observada entre a concentração do As e o carbono orgânico nas amostras de sedimento do presente estudo (**Fig. 9B**). É reportado que a solubilidade do As é reduzida devido a sua adsorção a matéria orgânica (Cordeiro *et al.*, 2017). No estudo realizado em áreas contaminadas pela mineração de ouro em Minas Gerais, o conteúdo de matéria orgânica foi fundamental no controle da mobilidade do As em solos e sedimentos (Mello *et al.*, 2006). Já na baía de Sepetiba (RJ) foi observado que a matéria orgânica controla a distribuição do As na fração lábil e residual do sedimento, cuja concentração média foi $0,288 \pm 0,256 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $0,607 \pm 0,529 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente (Cordeiro *et al.*, 2017).

A distribuição do tamanho do grão é outro parâmetro essencial na avaliação do potencial de contaminação dos sedimentos, visto que os metais traço acumulam-se preferencialmente na fração argilosa devido à elevada área superficial dessa fração mais fina favorecendo, assim, o processo de adsorção (Evans, 1989; Koopmann e Prange, 1991). No presente estudo foi observada uma relação positiva e significativa entre a concentração do As e a área superficial do sedimento (**Fig. 9C**). A concentração do As no sedimento foi maior no estuário secundário (ES) seguido pelas áreas inundáveis (AI) e diferiram significativamente entre si (**Fig. 8**). Nestes locais foi observada a maior fração de silte e argila (**Fig. 10**), ricos em argilo-minerais, oxihidróxidos e matéria orgânica (Almeida e Souza, 2008). Em um estudo realizado na baía de Jade, na Alemanha, a correlação positiva encontrada entre o As e o AI foi utilizada para inferir que o acúmulo do metaloide ocorre na fração mais fina do sedimento, que é composta majoritariamente por minerais de argila, que tem o AI como constituinte principal (Beck *et al.*, 2013).

A predominância da fração fina no estuário secundário e áreas inundáveis são característicos de ambientes de sedimentação e pode ocorrer devido à redução da capacidade de transporte do rio e/ou efeito de barreira física causado pelas raízes da vegetação do mangue (Almeida e Souza, 2008). Além disso, há um predomínio de condições redutoras em sedimentos de áreas alagáveis, o que pode levar a uma precipitação do As com sulfetos (Simpson *et al.*, 2000). Nos demais pontos de amostragem é possível que o predomínio da fração grosseira (areia fina, média e grossa) nos sedimentos ocorra devido ao fluxo do canal fluvial, que remobiliza a fração mais fina do sedimento, que vai integrar a coluna d'água como MPS. Já no estuário principal é provável que a maré também contribua para que a fração mais grosseira predomine no sedimento.

5. CONCLUSÃO

No RPS e seus tributários principais (rios Muriaé, Pomba e Dois Rios) a concentração do As foi maior no MPS em relação ao sedimento e variou entre 0,93 e 4,2 mg.kg⁻¹ e entre 0,05 e 1,44 mg.kg⁻¹, respectivamente. Apesar disso, no sedimento do estuário secundário foram encontradas as maiores concentrações de As, variando entre 1,26 e 13,8 mg.kg⁻¹.

A concentração do As no MPS foi maior na estação seca em relação à estação chuvosa, mesmo que essa diferença não tenha sido significativa. Assim, é possível que mesmo que o regime hidrológico tenha sido alterado nas últimas décadas, a precipitação pluviométrica na região ainda influencie o carregamento do material particulado e, conseqüentemente dos metais traço associados a ele na coluna d'água. A concentração do As no MPS foi semelhante em todos os locais amostrados, o que demonstra a pequena influência dos rios Muriaé, Pomba e Dois Rios no aporte do As para o RPS. A não detecção do As na fração dissolvida da coluna d'água pode estar relacionada à natureza oxidante do ambiente, o que favorece a adsorção do arsenato aos óxidos de Fe, presentes no MPS e sedimento.

O acúmulo do As no sedimento seguiu uma distribuição espacial de acordo com as regiões com maior área superficial e teores de silte e argila, óxidos de Fe e carbono orgânico, demonstrando a importância desses suportes geoquímicos na retenção e mobilidade do As. A distribuição do As nos compartimentos ambientais analisados, bem como suas concentrações que estão abaixo do limite permissível pela legislação nacional e internacional, sugerem que as fontes difusas e naturais do As sejam responsáveis pela presença do metalóide nesse sistema.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2011. Priority list of hazardous substances.

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 do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis* 21: 111 – 128.

Almeida, M.G., Souza, C.M.M., 2008. Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas 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

ANA, Agência Nacional de Águas, 2006. <http://www2.ana.gov.br/Paginas/default.aspx>. Acessado em Dezembro de 2017.

Assis R.A., 2006. Aperfeiçoamento e Aplicações de uma metodologia para análise de especiação de arsênio por eletroforese capilar om detector de ICPMS. Tese, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Azcue, J.M., Nriagu, J.O., 1995. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration* 52: 81–89.

Baig J.A., Kazi T.G., Arain M.B., Shah A.Q., Sarfraz R.A., Afridi H.I., Kandhro G.A., Jamali M.K., Khan S., 2009. Arsenic fractionation in sediments of different origins using BCR sequential and single extraction methods. *Journal Hazardous Materials* 167: 745–751

Bastos, W.R., Malm, O., Pfeiffer, W.R., Cleary, D., 1998. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil, *Ciência e Cultura* 4: 255-260.

Beck, M., Böning, P., Schückel, U., Stiehl, T., Schnetger, B., Rullkötter, J., Brumsack, H.J., 2013. Consistent assessment of trace metal contamination in surface sediments and suspended particulate matter: A case study from the Jade Bay in NW Germany. *Marine Pollution Bulletin* 70: 100-111.

Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R.A., Storniolo, A.D.L., Thir, J.M., 2006. Distribution and mobility of arsenic in the Rio Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Science of the Total Environment* 358: 97– 120.

Biati, A., Karbassi, A.R., 2012. Flocculation of metals during mixing of Siyahrud River water with Caspian Sea water. *Environmental Monitoring Assessment* 184: 6903–6911.

Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M., Zaharia, S., 2003. The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry* 18: 1583–1595.

Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Matschullat, J., 2003. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology* 44: 39–52.

Bosnak, C.P., Davidowski, L., 2004. Continuous Flow Hydride Generation Using the Optima ICP. PerkinElmer Life and Analytical Sciences 710 Bridgeport Avenue Shelton, CT 06484.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60: 309–319.

Carvalho, C.E.V., 1987. Distribuição espacial, temporal e fluxo de metais pesados na porção inferior da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, RJ. Tese. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense (UFF), 164p.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment, 2007. Canadian soil quality guidelines for uranium: environmental and human health. Scientific supporting document. CCME, Winnipeg. 122p.

CERCLA (2007). Priority list of hazardous substances ATSDR. <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla>. Acessado em janeiro de 2018.

Cloern J.E., Canuel E.A., Harris D., 2002. Stable carbon and nitrogen isotopes composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography* 47: 713–729.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente – N° 454/2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Publicação DOU 08/11/2012, 66-69.

Cordeiro, R.C., Santelli, R.E., Machado, W., Moreira, L.S., Freire, A.S., Braz, B.F., Rizzini-Ansari, N., Bidone, E.D., Meniconi, M.F.G., 2017. Biogeochemical factors controlling arsenic distribution in a densely populated tropical estuary (Guanabara Bay, RJ, Brazil). *Environmental Earth Sciences* 76: 561.

Dixit, S., Hering, J.G., 2003. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology* 37: 4182–4189.

Dumas, C., Aubert, D., Durrieu de Madron, X., Ludwig, W., Heussner, S., Delsaut, N., Menniti, C., Sotin, C., Buscail, R., 2014. Storm-induced transfer of particulate trace metals to the deep-sea in the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). *Environmental geochemistry and health* 36: 995-1014.

Evans, L.J., 1989. Chemistry of metal retention by soils – several processes are explained. *Environmental Science & Technology* 23: 1046–1056.

Finlay J.C., Kendall C., 2007. Stable isotope tracing of temporal and spatial variability in organic matter sources to freshwater ecosystems. Em: Michener RH, Lajtha K. *Stable isotopes in ecology and environmental science*, 2nd edn. Blackwell Publishing p. 283–333.

Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1981. Heavy metals in the aquatic environment.

Foster, I.D.L., Charlesworth, S.M., 1996. Heavy metals in the hydrological cycle trends and explanation hydrological processes 10: 227-26.

Gibbon-Walsh K, Salaün P, van den Berg CMG., 2010. Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry. *Anal Chim Acta* 662: 1–8.

Golterman, H.L., Climo, R.S., Ohnstad, M.A.M., 1978. *Methods for Physical and Chemical Analysis of Freshwaters*. Editora Blackwell, Oxford. 315 p.

Gontijo, E.S.J., Watanabe, C.H., Monteiro, A.S.C., Tonello, P.S., da Silva, G.A., Friese, K., Roeser, H.M.P., Rosa, A.H., 2016. Distribution and bioavailability of arsenic in natural waters of a mining area studied by ultrafiltration and diffusive gradients in thin films. *Chemosphere* 164: 290-298.

Hatje, V., Macedo, S.M., De Jesus, R.M., Cotrim, G., Garcia, K.S., De Queiroz, A.F., Ferreira, S.L.C., 2010. Inorganic As speciation and bioavailability in

estuarine sediments of Todos os Santos Bay, BA, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 60: 2225-2232.

Hedges, J.I.; Cowie, G.L., Richey, J.E., 1994. Origins and processing of organic matter in the Amazon river as indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnology and oceanography* 39: 743-761.

Hedges, J.I., Stern, J.H., 1984. Carbon and nitrogen determinations carbonate-containing solids. *Limnology and Oceanography* 29: 657-663.

Hedges, J.I., 1990. Compositional indicators of organic acid sources and reactions in natural environments. In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*. Perdue, E.M. Gjessing, E.T. (Eds.). Dahlem Konferenzen, pp. 43-63.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. Censo Demográfico de 2010. <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/>. Acessado em novembro de 2017.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. Boletim agroclimatológico mensal. 2016 e 2017.

Kaiser, K., 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., Papadimitriou, 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.

Klimek, K., 1999. A 1000 year alluvial sequence as an indicator of catchment/floodplain interaction: the Ruda valley, Sub- Carpathians, Poland. In: Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M., Zaharia, S., 2003. The solid state partitioning of contaminant metals and As in

river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry* 18: 1583–1595.

Koopmann, C., Prange, A., 1991. Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea – investigations on sample preparation techniques. *Spectrochimica Acta Part B. Atomic Spectroscopy* 46: 1395–1402.

Larner, B.L., Palmer, A.S., Seen, A.J., Townsend, A.T., 2008. *Analytica Chimica Acta* 608: 147.

Lucotte, M., d'Anglejan, B., 1985. A comparison of several methods for the determination of iron hydroxides and associated orthophosphates in estuarine particulate matter. *Chemical Geology* 48: 257-264.

Luccote, M., 1989. Organic carbon isotope ratios and implications for the maximum turbidity zone of the St Lawrence Upper Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 29: 293-304.

Luccote, M., Hillaire-Marcel, C., Louchouart, P., 1991. First-order organic carbon budget in the St Lawrence Lower Estuary from ^{13}C data. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 32: 297-312.

Ma, Y., Qin, Y., Zheng, B., Zhang, L., Zhao, Y., 2015. Seasonal variation of enrichment, accumulation and sources of heavy metals in suspended particulate matter and surface sediments in the Daliao river and Daliao river estuary, Northeast China. *Environmental Earth Sciences* 73: 5107–5117.

Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58: 201–235.

Matschullat, J., Deschamps E., 2007. Arsênio antropogênico e natural: um estudo em regiões do Quadrilátero Ferrífero. Belo Horizonte: Fundação Estadual do Meio Ambiente.

Mello, J.W.V., Roy, W.R., Talbott, J.L., Stucki, J.W., 2006. Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian. *Journal of soils and sediments* 6: 9-19.

Meyers, P., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114: 289-302.

Miller, J.R., 1997. The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration* 58: 101–118.

Ministério da Saúde, Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Mirlean, N., Baisch, P., Diniz, D., 2014. Arsenic in groundwater of the Paraíba do Sul delta, Brazil: An atmospheric source? *Science of the Total Environment* 482/483: 148–156.

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.

Mudroch, A., Azcue, J.M., 1995. *Manual of aquatic sediment sampling*. CRC Press. Inc. Boca Ranton, 219pp.

Mudroch, A., Azcue, J. M., Mudroch, P., 1997. *Manual of physico – chemical analysis of aquatic sediments*. Lewis / CRC Press, Inc. Boca Ranton, 286pp.

Nicolite, M., Truccolo, E.C., Schettini, C.A.F., Carvalo, C.E.V., 2009. Oscilação do nível de água e a co-oscilação da maré astronômica no baixo estuário do rio paraíba do sul, RJ. *Revista Brasileira de Geofísica* 27: 225-239.

O'Day, P.A., 2006. Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements* 2: 77-83.

Oscar, João. *Escravidão e engenhos*. Rio de Janeiro: Achiamé, 1985.

Owens, R.E., Balls, P.W., Price, N.B., 1997. Physicochemical processes and their Effects on the Composition of Suspended Particulate Material in Estuaries: Implications for Monitoring and Modelling. *Marine Pollution Bulletin* 34: 51 -60.

Paucot, H., Wollast, R., 1997. Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. *Marine Chemistry* 58: 229-244.

Pereira, J.C., Silva, A.K., Nalini, H.A. Jr., Silva, E.P., Lena, J.C., 2007. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova* 30: 1249–1255.

Pestana, I.A., Bastos, W.R., Almeida, M.G., de Carvalho, D.P., Rezende, C.E., Souza, C.M.M., 2016. Spatial-temporal dynamics and sources of total Hg in a hydroelectric reservoir in the Western Amazon, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research* 23: 9640-9648.

Pinelli, J.A., Silva, A.G., Reis, B.J., Catelani, C.S., Souza, W.C., Nunes, T.C.O., 2011. Relatório técnico - bacia do rio Paraíba do Sul - subsídios às ações de melhoria da gestão. 255p.

RADAMBRASIL, 1983. Levantamento de recursos naturais, folha SF 23/24 Rio de Janeiro/Vitória, geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Ministério de Minas e Energia. Vol. 32.

Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R., 2009. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Applied Geochemistry* 24: 1147–1167.

Ren, J.L., Zhang, J., Li, D.D., Cheng, Y., Liu, S.M., 2010. Behavior of dissolved inorganic arsenic in the Yellow Sea and East China Sea. *Deep Sea Res Part II* 57: 1035–1046.

Rezende P.S., 2009. Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. Dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

Rezende, P.S., Moura, P.A.S, Durão, W.A.J., Nascentes, C.C., Windmöller, C.C., Costa, L.M, 2011. Arsenic and Mercury Mobility in Brazilian Sediments from the São Francisco River Basin. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22: 910-918.

Rezende, P.S., Costa, L.M., Windmöller, C.C., 2015. Arsenic Mobility in Sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil. *Archives of environmental contamination and toxicology* 68: 588-602.

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. Tese 131p.

Rodrigues L.C.V., 2008. Estudo da disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimentos no Vale do Ribeira–SP. In: Rezende, P.S., Costa, L.M., Windmöller, C.C., 2015. Arsenic Mobility in Sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil. *Archives of environmental contamination and toxicology* 68: 588-602.

Roulet, M., Lucotte, M., Saint-Aubin, A., Tran, S., Rheault, I., Farella, N., Silva, E.J., Dezencourt, J., Passos, C.J.S., Soares, G.S., Guimarães, J.R.D., Mergler, D., Amorin, M., 1998. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils

developed on the Alter-do-chão formation of the lower Tapajos river Valley, Pará state, Brazil. *Science Total Environment* 223: 1-24.

Santos-Neves, J.M.C.O., Lacerda, L.D., Silva-Filho, E.V., 2011. Ultrafiltração tangencial como Ferramenta no Estudo da Distribuição de Contaminantes em Sistemas Aquáticos. *Rev. Virtual Química* 3: 68-77.

Serwicka, E.M., 2000. Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses. *Catalysis today* 56: 335-346.

Simpson, S.L., Rosner, J., Ellis, J., 2000. Competitive displacement reactions of cadmium, copper, and zinc added to a polluted, sulfidic estuarine sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19: 1992–1999.

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural Waters. *Applied Geochemistry* 17: 517–568.

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G, 2005. Sources and behavior of arsenic in natural water, Chapter 1 in United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water.

Stoeppler M., 1992. Arsenic. Hazardous metals in the environment. Elsevier, New York.

Tan, F.C., Cai, D.L., Edmond, J.M., 1991. Carbon isotope geochemistry of the Changjiang Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 32: 395-404.

Thornton, S.F., McManus, J., 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 38: 219-233.

Tsakovski, S., Kudłak, B., Simeonov, V., Wolska, L., Garcia, G., Namieśnik, J., 2012. Relationship between heavy metal distribution in sediment samples and their ecotoxicity by the use of the Hasse diagram technique. *Analytica Chimica Acta* 719: 16–23.

Viana, P.P., 2013. Aporte continental de mercúrio e arsênio em três estuários da costa norte do estado do Rio de Janeiro, sob diferentes impactos antrópicos. Dissertação. UENF, 80p.

World Health Organization (2010) Exposure to arsenic: a major public health concern. WHO, Geneva, Switzerland.
<http://www.who.int/ipcs/features/arsenic.pdf?ua=1>.

Zahra, A., Hashmi, M.Z., Malik, R.N., Ahmed, Z., 2014. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah—feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. *Science of the Total Environment* 470–471: 925–933

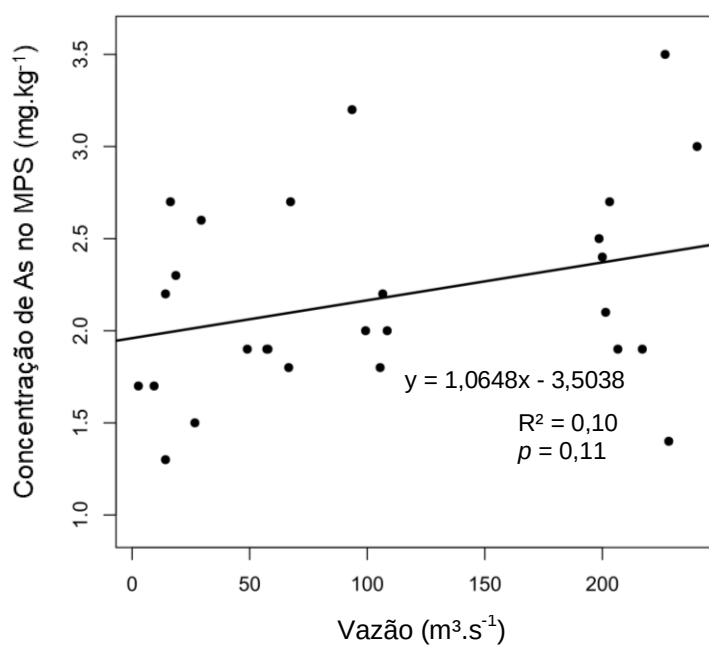
Material suplementar 1. Localização e caracterização dos pontos de amostragem do sedimento, sendo RPS: rio Paraíba do Sul; RP: rio Pomba; RD: rio Dois Rios; RM: rio Muriaé; AI: áreas inundáveis; EP: estuário principal; ES: estuário secundário.

Ponto de Coleta	Descrição	Localização	Distância a jusante da primeira estação de amostragem (Itaocara) (km)
RPS1	Área de remanso na margem direita do RPS, próximo a Ponte de Itaocara (sedimento de fundo)	21°39'59"S 42°04'55"W	0
RP3	Rio Pomba, área de deposição da margem direita próxima a desembocadura no RPS.	21°38'12" S 42°04'27" W	8,8
RP1	Rio Pomba, área de deposição na margem esquerda, antes de Aperibé.	21°36'55" S 42°06'29" W	13
RPS4	Área de deposição na margem da ilha situada em frente a fazenda São Luís (sedimento de fundo).	21°37'42"S 41°57'19" W	15,1
RPS5	Área de deposição na margem direita do RPS, próximo a ponte de Cambuci (sedimento de fundo).	21°35'24"S 41°55'50"W	18,4
RPS6	Ilha situada a jusante de Cambuci, próxima a Serra da Machadinha (sedimento de fundo).	21°34'11"S 41°53'32" W	22,2
RPS7	Pequena ilha situada após a ilha do Romão, próximo de Pureza (sedimento de fundo).	21°34'29"S 41°51'49" W	26
RPS8	Área de remanso na margem direita, após Pureza (sedimento de fundo).	21°36' 4"S 41°50'11" W	29,5
RPS9	Área de deposição em Ilha situada próxima a localidade de Cachorro d'água (sedimento de fundo).	21°36'00"S 41°48'49" W	30,7
RPS10	Pequena ilha situada próxima a ilha grande, após a desembocadura do rio Dois Irmãos (sedimento de fundo).	21°35'41" S 41°45'47" W	37
RPS11	Área de deposição na margem esquerda próximo a ilha do Rosário (sedimento de fundo).	21°35'41" S 41°45'24" W	40,2
RD1	Rio Dois Rios, área deposição próxima a ponte em Cambiasca (sedimento de fundo).	21°42'50" S 41°55'40" W	43,5
RPS14	Ilha do Cunha, próximo a São Fidélis (Zona de deposição)	21°39'04" S 41°43'49" W	46,1
RD2	Rio Dois Rios, margem direita próximo a capela de São Sebastião (sedimento de fundo).	21°39'50" S 41°51'40" W	49,3
RPS15	Pequena Ilha situada na desembocadura do Rio do Colégio (sedimento de fundo)	21°38'50"S 41°40'50" W	51,6
RPS16	Margem direita/ próximo a Capelinha N. S. Penha (Zona deposição/ vale estreio/ próximo estrada	21°38'20" S 41°39'59" W	59,9
RPS18	Zona de deposição, próxima a pequena ilha, com presença de muscovita	21°37'19" S 41°32'16" W	76,1
AI1	Pequena ilha inundável entre São Fidelis e Itererê. Ocupada por pastagem e argila sobre a superfície.	21°38'36" S 41°30'58" W	78,2

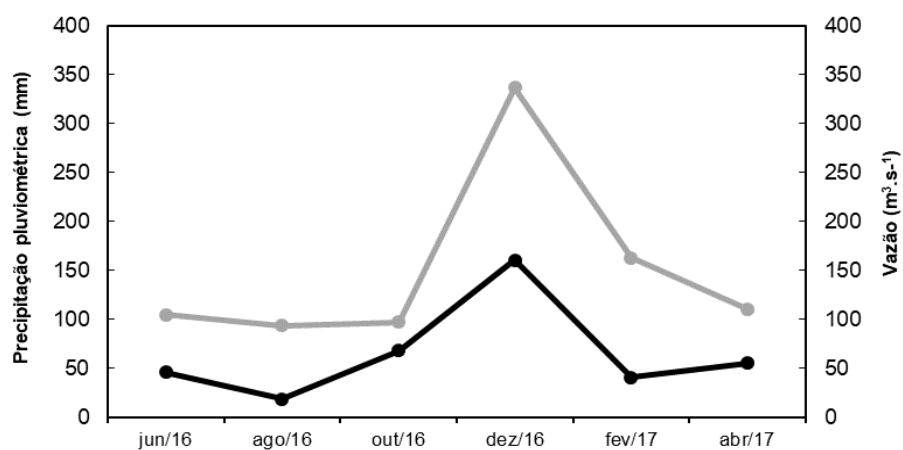
RPS19	Zona de deposição entre as ilhas de S ^{ta} Luzia e Grande.	21°41'11" S 41°28'15" W	83,3
AI2	Área alagável na Faz. Sta Rita, margem direita, com presença de pastagem e argila secas evidenciando alagamento pelo rio.	21°42'14" S 41°25'36" W	88,1
RM4	Margem esquerda do Rio Muriaé próximo ao encontro com RPS (zona de deposição)	21°42'44" S 41°21'48" W	94,7
RPS21	Zona de deposição na extremidade leste da Ilha do Cunha em Campos após o aporte do Rio Muriaé (Zona de deposição)	21°43'32" S 41°21'05" W	96,2
RM3	Margem esquerda do Rio Muriaé, próximo a Usina Sapucaia (sedimento de fundo).	21°37'47" S 41°23'49" W	99,2
RPS22	Zona de deposição na margem esquerda, próximo a Ponte Barcelos Martins em Campos (Sedimento de fundo).	21°45'06" S 41°19'32" W	101,2
AI3	Área alagável na margem oposta a Usina Martins Lage (desativada), zona rural de Campos (macrófitas aquáticas e pasto).	21°45'16" S 41°15'14" W	106,7
RM2	Rio Muriaé, área de deposição próximo a ponte da estrada Campos-Italva.	21°35'10" S 41°26'20" W	107,5
AI4	Ilha Alagável após a Usina Martins Lage (desativada), zona rural de Campos (amostra de argila seca depositada em área alagável).	21°44'51" S 41°14'12" W	108,3
RPS24	Zona de deposição na margem direita entre o saldanha e a Usina Barcelos	21°43'31" S 41°15'32" W	110,3
RM1	Margem Direita do Rio Muriaé, área de deposição.	41°29'46" S 21°32'38" W	115,6
RPS27	Na desembocadura do valão das Cacimbas, remanso formando ilha próximo a São João da Barra.	21°39'21" S 41°05'51" W	121,6
AI5	Margem esquerda do RPS, em frente da ilha do Graça, presença de pastagem, próximo do estuário.	21°38'32" S 41°05'00" W	123
ES1	Entrada do estuário secundário, área de deposição da margem esquerda.	21°34'12" S 41°01'22" W	124
EP1	Saída principal do estuário, ponto mais interior na margem oposta a cidade de São João da Barra na Ilha do Graça (sedimento de Fundo)	21°37'55" S 41°03'06" W	125,8
EP2	Área de deposição na margem do Canal de ligação entre o estuário principal e secundário.	21°37'15" S 41°04'16" W	125,9
ES3	Canal de Gargaú (no estuário secundário), ponto intermediário, sedimento de fundo.	21°35'54" S 41°02'55" W 41°02'39" W	126,8
ES8	Interior do Canal de Maré – manguezal de gargaú (sedimento de fundo).	21°36'15" S 41°03'10" W	128
ES5	Área de deposição próximo da desembocadura do estuário secundário (sedimento de fundo)	21°35'40" S 41°03'04" W	129,3
EP4	Saída principal do estuário, extremidade oeste da ilha das Cobras (sedimento de fundo)	21°36'57" S 41°01'44" W	129,9

EP5	Remanso formando ilha entre Ilhas das Cobras e da Convivência no Estuário principal.	21°36'54" S 41°01'07" W	129,9
EP3	Área de deposição na margem direita do estuário principal, ao sul da Ilha da Convivência (sedimento de fundo)	21°36'54" S 41°01'10" W	130,1

Material suplementar 2. Regressão entre vazão e a concentração de As no MPS no RPS (Campos e Itaocara), rio Muriaé, Pomba e Dois Rios em junho, agosto, outubro, dezembro (2016) e fevereiro e abril (2017) (n = 30).



Material suplementar 3. Precipitação pluviométrica (mm) no município de Campos dos Goytacazes em junho, agosto, outubro e dezembro de 2016 e fevereiro e abril de 2017 e vazão média do RPS, rios Muriaé, Pomba e Dois Rios no mesmo período. Precipitação pluviométrica (—●—) e vazão (—●—) Fonte: INMET (2016 e 2017).



Material suplementar 4. Concentração do As no MPS no RPS (Campos, Itaocara), rio Muriaé, rio Dois Rios e rio Pomba em junho, agosto, outubro, dezembro (2016) e fevereiro e abril (2017) (n = 30).

Seca			Cheia		
Data	Local	As (mg.kg⁻¹)	Data	Local	As (mg.kg⁻¹)
jun/16	RPS/Campos	3,5	dez/16	RPS/Campos	1,8
	RPS/Campos	3,4		RPS/Campos	1,8
	Rio Muriaé	1,7		Rio Muriaé	1,9
	Rio Muriaé	0,93		Rio Muriaé	1,8
	Rio Pomba	2,7		Rio Pomba	1,4
	Rio Pomba	2,6		Rio Pomba	2,0
	RPS/Itaocara	2,1		RPS/Itaocara	1,9
	RPS/Itaocara	3,4		RPS/Itaocara	1,9
	Rio Dois Rios	2,7		Rio Dois Rios	1,9
	Rio Dois Rios	NA		Rio Dois Rios	2,1
Média		2,6	Média		1,8
Desvio		0,9	Desvio		0,2
ago/16	RPS/Campos	3,0	fev/17	RPS/Campos	2,5
	RPS/Campos	NA		RPS/Campos	2,6
	Rio Muriaé	2,2		Rio Muriaé	1,9
	Rio Muriaé	NA		Rio Muriaé	1,6
	Rio Pomba	3,2		Rio Pomba	1,8
	Rio Pomba	NA		Rio Pomba	1,9
	RPS/Itaocara	2,0		Dois Rios	1,8
	RPS/Itaocara	NA		Dois Rios	2,0
	Rio Dois Rios	2,3		RPS/Itaocara	1,9
	Rio Dois Rios	NA		RPS/Itaocara	NA
Média		2,5	Média		2,0
Desvio		0,50	Desvio		0,33
out/16	RPS/Campos	2,5	abr/17	RPS/Campos	2,4
	RPS/Campos	2,7		RPS/Campos	2,2
	Rio Muriaé	1,7		Rio Muriaé	1,5
	Rio Muriaé	3,6		Rio Muriaé	1,8
	Rio Pomba	2,0		Rio Pomba	2,2
	Rio Pomba	NA		Rio Pomba	NA
	RPS/Itaocara	4,2		Dois Rios	1,3
	RPS/Itaocara	NA		Dois Rios	2,3
	Rio Dois Rios	2,6		RPS/Itaocara	2,7
	Rio Dois Rios	1,2		RPS/Itaocara	2,4
Média		2,6	Média		2,09
Desvio		1,0	Desvio		0,46

Material suplementar 5. Concentração do As no sedimento em coletas realizadas na estação seca em setembro de 1997 e 2000. Estuário secundário (n = 4), áreas inundáveis (n = 5), estuário principal (n = 5), rio Paraíba do Sul (n = 18), rio Muriaé (n = 4), rio Dois Rios (n = 2) e rio Pomba (n = 2).

Local	Sigla	As (mg.kg ⁻¹)	Local	Sigla	As (mg.kg ⁻¹)
Estuário secundário	ES1	1,79	Rio Paraíba do Sul	RPS1	0,70
	ES1	1,82		RPS1	0,67
	ES8	4,67		RPS4	0,77
	ES8	5,62		RPS4	1,13
	ES5	1,26		RPS5	0,00
	ES5	1,40		RPS5	0,05
	ES3	10,86		RPS6	0,41
	ES3	13,84		RPS6	0,93
	Média	5,16		RPS7	0,18
	Desvio	4,78		RPS7	0,28
Áreas inundáveis	AI1	0,54		RPS8	0,23
	AI1	0,61		RPS8	0,12
	AI2	1,89		RPS9	0,47
	AI2	1,71		RPS9	0,32
	AI3	1,20		RPS10	1,28
	AI3	1,29		RPS10	0,48
	AI4	1,13		RPS11	0,33
	AI4	1,63		RPS11	0,21
	AI5	1,03		RPS14	0,56
	AI5	1,29		RPS14	0,51
	Média	1,23		RPS15	1,13
	Desvio	0,44		RPS15	0,93
Estuário principal	EP1	0,36		RPS16	0,64
	EP1	0,22		RPS16	0,77
	EP2	1,65		RPS18	0,46
	EP2	1,59		RPS18	0,39
	EP3	0,42		RPS19	0,56
	EP3	0,24		RPS19	0,40
	EP4	0,67		RPS21	0,43
	EP4	0,54		RPS21	0,33
	EP5	1,35		RPS22	0,69
	EP5	1,65		RPS22	0,43
	Média	0,87		RPS24	0,80
	Desvio	0,62		RPS24	0,55
Rio Muriaé	RM1	1,44		RPS27	1,07
	RM1	0,58		RPS27	1,14
	RM2	0,17		Média	0,56
	RM2	0,07		Desvio	0,33
	RM3	0,29	Rio Pomba	RP1	0,13
	RM3	0,48		RP1	0,10
	RM4	0,43		RP3	0,17
	RM4	0,46		RP3	0,09
	Média	0,49		Média	0,12
	Desvio	0,42		Desvio	0,04
Rio Dois Rios	RD1	0,36			
	RD1	0,22			
	RD2	0,43			
	RD2	0,28			
	Média	0,32			
	Desvio	0,09			

7. DISCUSSÃO GERAL

A predominância do As na fração dissolvida ocorre, em geral, em ambientes redutores (Fendorf *et al.*, 2010), o que justifica a presença do As na água subterrânea, cujas condições redutoras prevaleceram; o contrário foi observado na água superficial, com ausência do As, em condições oxidantes. Os recursos hídricos superficiais, como lagos e rios, são menos contaminados por As em relação à água subterrânea, cujos elevados valores ($>50 \mu\text{g.L}^{-1}$) ocorrem como resultado da entrada de fontes geotérmicas e a presença de minerais de As, como a arsenopirita (Nimick *et al.*, 1998; Borba *et al.*, 2004). É reportado que a concentração do As dissolvido é baixa em águas fluviais que drenam rochas sedimentares, vistos que estas geralmente contêm baixos teores de As (Barats *et al.*, 2014). Assim é possível que o aquífero no local de estudo, que é sedimentar, tenha naturalmente baixos teores de As.

O As pode ser liberado a partir do sedimento para a água subterrânea por três mecanismos principais, a redução de óxidos de Fe, a liberação do As após a oxidação de sulfetos e a troca aniônica entre arsenato e fosfato, principalmente quando ocorre a adição de fertilizantes no solo (Ghaedi *et al.*, 2006; Singh e Ma, 2006). Apesar de ser observada uma correlação positiva entre As e Fe nos sedimentos no presente estudo ($R^2 = 0,10$ $p = 0,03$) o mesmo não ocorreu para a água subterrânea. Porém essa correlação positiva demonstra que o óxido de Fe explica somente 10% da variação do As no sedimento. É possível que outros metais formadores de óxidos, como o Mn, sejam mais importantes em controlar a mobilidade do As na bacia inferior do RPS.

Segundo Edwards (1994) o As inorgânico reage com muitos compostos, mas os óxidos de Fe e Mn são os mais importantes, sendo responsáveis pela precipitação e deposição do metaloide no sedimento. Rezende e colaboradores (2015) avaliaram a mobilidade do As nos sedimentos do rio Paracatu (MG) e observaram que o arsenito se correlacionou positivamente com óxidos de Mn, sugerindo que a dissolução do As pode ser associada à dissolução dos óxidos de Mn. Na baía de Guanabara (RJ) a extração sequencial realizada no sedimento determinou que a deposição do As foi relacionada principalmente aos óxidos de Mn (57,2%) (Cordeiro *et al.*, 2017).

Apesar das concentrações do As no MPS serem superiores àsquelas do sedimento no presente estudo, somente no estuário secundário o teor do As foi maior no sedimento. É possível que isso tenha ocorrido devido a prevalência de grão finos, e com maior área superficial, nesse local. Os sedimentos de grão fino contêm significativamente maiores concentrações de As que os sedimentos grosseiros, desempenhando um papel fundamental como fonte de As em áreas próximas (Gurung *et al.*, 2005; Nakaya *et al.*, 2011). Assim, as rochas sedimentares de grão fino depositadas em sedimentos deltaicos podem ser consideradas como uma “litologia de risco” por elevar as concentrações naturais do As no sedimento e água subterrânea (Reimann *et al.*, 2009).

Além da presença do grão mais fino, os sedimentos típicos de áreas alagáveis podem reter mais As por meio da sua precipitação com os sulfetos devido a prevalência de condições redutoras (Simpson *et al.*, 2000). Esse processo pode aumentar as concentrações do As na água subterrânea na região deltaica do RPS, que é próximo ao estuário secundário. Em um estudo realizado na região deltaica do RPS a concentração do As nos poços foi maior que $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Mirlean *et al.*, 2014), valor superior as concentrações registradas no presente estudo, que variaram entre 0,13 e $38,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ e tiveram valor médio de $5,3 \pm 7,95 \mu\text{g.L}^{-1}$.dEGI

Os suportes geoquímicos responsáveis pela distribuição do As nesse estudo foram o sulfeto, óxidos de Fe e carbono orgânico, que foram dependentes das condições físico-químicas (pH, potencial redox e O_2 dissolvido), que regularam a adsorção e dessorção do As a partir da superfície de minerais. Em condições oxidadas o sulfeto libera o As para o meio, que pode se ligar a minerais secundários, como os óxidos de Fe e Mn, que são posteriormente depositados em sedimentos derivados do rio. Sob condições redutoras, como em áreas alagáveis típicas de planícies, a redução dos óxidos torna o As biodisponível nos poços. Estes, por sua vez, também possuem condições redutoras, favorecendo a prevalência do arsenito.

A desestabilização do As a partir dos óxidos de Fe e Mn é reconhecido como um passo fundamental na contaminação generalizada em águas subterrâneas e é o que ocorre nas planícies asiáticas, cujas elevadas concentrações do As na água subterrânea são reconhecidas em escala

mundial (Chowdhury *et al.*, 2000). O carbono orgânico tem um papel essencial nesse processo, impulsionando a dissolução microbiana dos óxidos (Fendorf *et al.*, 2010).

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A concentração e distribuição do As encontradas no presente estudo reforçam a ausência de uma fonte pontual e de origem antropogênica na bacia inferior do rio Paraíba do Sul. Assim é sugerido que há formações geológicas que contêm minerais com As no sistema aquífero do Norte Fluminense e que o mesmo processo de enriquecimento de As na planície de inundação dos países asiáticos ocorre na planície do rio Paraíba do Sul, principalmente próximo a sua foz. Além disso, a dinâmica do As no meio, bem como sua influência e possível contaminação ambiental é dependente dos carreadores geoquímicos e da condição de oxidação e redução do meio.

Em relação as hipóteses do presente estudo e as concentrações de As encontradas nos compartimentos ambientais avaliados observa-se que:

- A correlação negativa e significativa entre o As, potencial redox e O_2 dissolvido, a falta de correlação com o fosfato e a correlação positiva e significativa entre o As e o nitrito sugerem que a espécie química que predomina nos poços é o arsenito em relação ao arsenato, mais tóxica e móvel. Assim a hipótese 1 foi aceita.
- A concentração do As no MPS variou com a sazonalidade, sendo maior na seca (junho, agosto e outubro) em relação a cheia (dezembro, fevereiro e abril), apesar dessa diferença não ser significativa. Assim a hipótese 2 foi inconclusiva.
- A concentração do As encontrada no material particulado fino obtido nos meses de agosto e fevereiro na estação do RPS/Campos diferiu das outras estações de amostragem apenas em fevereiro. Assim a hipótese 3 foi parcialmente aceita.
- A avaliação espacial indicou as maiores concentrações do As no sedimento do estuário secundário e áreas inundáveis, locais amostrados com maiores proporções de frações finas (silte e argila). Logo, a hipótese 4 foi aceita.

- As concentrações do As nos poços 4 (São João da Barra) e 7 (São Francisco de Itabapoana) foram maiores que os valores permitidos para o consumo humano, que é de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, nos meses de junho (2016) e fevereiro (2017) para o P4 e em todos os meses para o P7. Apesar desses poços serem residenciais e utilizados para fins domésticos, o seu uso para fins como preparo de alimentos deve ser feito com cautela.
- Os poços 1 e 2 correspondem a unidades da empresa responsável pelo abastecimento público no município de Campos dos Goytacazes, a Águas do Paraíba. Nestes poços as concentrações do As foram abaixo do limite permitido para água de consumo, variando entre 0,13 e 1,84 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 1,63 e 2,75 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.
- Para estudos futuros na água subterrânea sugere-se que o tempo de amostragem nos poços seja maior, a fim de verificar se a água superficial pode influenciar na concentração do As nos poços de acordo com a sazonalidade. Além disso, é necessário que se avalie os poços próximos ao delta do RPS, onde foi reportado os maiores valores do As no sedimento, que foram de até $13,8 \text{ mg.kg}^{-1}$.
- Em relação ao sedimento é sugerido que seja realizada a extração sequencial, principalmente nos pontos com as maiores concentrações, a fim de avaliar a fração preferencial em que o As se associa nesse compartimento e o seu potencial de mobilidade.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barats, A., Féraud, G., Potot, C., Philippini, V., Travi, Y., Durrieu, G., Dubar, M., Simler, R., 2014. Naturally dissolved arsenic concentrations in the Alpine/Mediterranean Var River watershed (France). *Science of the Total Environment* 473–474: 422–436.

Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Cavalcanti, J.A., 2004. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Geociências* 57: 45-51.

Chowdhury, U.K., Biswas, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta, G., Mandal, B.K., Basu, G.C., Chanda, C.R., Lodh, D., Saha, K.C., Mukherjee, S.K., Roy, S., Kabir, S., Quamruzzaman, Q., Chakraborti, D., 2000. Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh and West Bengal, India. *Environmental Health Perspectives* 108: 393-397.

Cordeiro, R.C., Santelli, R.E., Machado, W., Moreira, L.S., Freire, A.S., Braz, B.F., Rizzini-Ansari, N., Bidone, E.D., Meniconi, M.F.G., 2017. Biogeochemical factors controlling arsenic distribution in a densely populated tropical estuary (Guanabara Bay, RJ, Brazil). *Environmental Earth Sciences* 76: 561.

Edwards, M., 1994. Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *Journal of the American Water Works Association* 86: 64-78.

Fendorf, S., Michael, H.A., Geen, A., 2010. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in south and southeast Asia. *Science* 32: 1123–1127.

Ghaedi, M., Asadpour, E., Vafaie, A., 2006. Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt, lead, and iron content using a surfactant-coated alumina, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 79: 432–436.

Gurung, J.K., Ishiga, H., Khadka, M.S., 2005. Geological and geochemical examination of arsenic contamination in groundwater in the Holocene Terai Basin, Nepal. *Environmental Geology* 49: 98–113.

Mirlean, N., Baisch, P., Diniz, D., 2014. Arsenic in groundwater of the Paraíba do Sul delta, Brazil: An atmospheric source? *Science of the Total Environment* 482/483: 148–156.

Nakaya, S., Natsume, H., Masuda, H., Mitamura, M., Biswas, D.K., Seddique, A.A., 2011. Effect of groundwater flow on forming arsenic contaminated groundwater in Sonargaon, Bangladesh. *Journal of Hydrology* 409: 724–736.

Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W., 1998. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming, *Water Resources Research* 34: 3051–3067.

Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R., 2009. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Applied Geochemistry* 24: 1147–1167.

Rezende, P.S., Costa, L.M., Windmüller, C.C., 2015. Arsenic Mobility in Sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil. *Archives of environmental contamination and toxicology* 68: 588-602.

Simpson, S.L., Rosner, J., Ellis, J., 2000. Competitive displacement reactions of cadmium, copper, and zinc added to a polluted, sulfidic estuarine sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19: 1992–1999.

Singh, N., Ma, L.Q., 2006. Arsenic speciation and arsenic and phosphate distribution in arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* and non-hyperaccumulator *Pteris ensiformis*, *Environmental Pollution* 141: 238–246.