

Artigo

Ultrafiltração Tangencial como Ferramenta no Estudo da Distribuição de Contaminantes em Sistemas Aquáticos

Santos Neves, J. M. C. O.;* Lacerda, L. D.; Silva-Filho, E. V.

Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (2), 68-77. Data de publicação na Web: 30 de junho de 2011

<http://www.uff.br/rvq>

Cross Flow Ultrafiltration as a Tool to Study Trace Metals Distribution in Aquatic Systems

Abstract: This work describes a technical application of cross flow ultrafiltration (UF) for trace metals quantification and distribution characterization. The aim is to discuss the application of cross flow ultrafiltration technique (UF) in environmental research on contamination, in order to evaluate the availability, transport and trace metals distribution in aquatic systems. Fractioning of environmental sample with UF enables to evaluate the role of particulate, colloidal and dissolved fractions on contaminant transfer among environmental compartments, as for example, along the continent-ocean interface. We begin with a brief description of the technique of ultrafiltration and then chose a case study to illustrate the UF technique in environmental studies.

Keywords: fractioning; contamination; trace metals.

Resumo

O trabalho descreve a aplicação da técnica de ultrafiltração tangencial (UF) no fracionamento geoquímico de metais-traço em sistemas aquáticos. O objetivo do trabalho é discutir a aplicação da técnica de ultrafiltração tangencial em estudos sobre a biogeoquímica de contaminantes ambientais, visando avaliar a disponibilidade, transporte e distribuição desses contaminantes em sistemas aquáticos. O fracionamento através da UF de amostras de interesse ambiental possibilita avaliar o papel da fração particulada, coloidal e verdadeiramente dissolvida na transferência de contaminantes entre diferentes compartimentos, como por exemplo, através da interface continente-oceano. Inicialmente é feita uma breve descrição da técnica de ultrafiltração e, em seguida, é apresentado um estudo sobre o fracionamento do cromo no sistema de transposição de águas para abastecimento da cidade do Rio de Janeiro.

Palavras-chave: fracionamento; contaminação; metais-traço.



International Year of
CHEMISTRY
2011

QUÍMICA PARA UM MUNDO MELHOR

*Joanna Maria da Cunha de Oliveira Santos Neves, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense. Outeiro de São João Batista, s/n – Centro, CEP 24020-015, Niterói, RJ, Brasil.

✉ joanna_cunha_santos@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20110012](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110012)

Ultrafiltração Tangencial como Ferramenta no Estudo da Distribuição de Contaminantes em Sistemas Aquáticos

Joanna M. C. O. Santos Neves,^{a,*} Luiz D. de Lacerda,^b Emmanoel V. Silva Filho^a

^aDepartamento de Geoquímica, Instituto de Química, UFF – Universidade Federal Fluminense; Outeiro de São João Batista, s/n, Centro, 24.020-015, Niterói, RJ, Brasil.

^bInstituto de Ciências do Mar – Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição 3207, Meireles, 60.165-081, Fortaleza, CE, Brasil.

* joanna_cunha_santos@yahoo.com.br

Recebido em 3 de maio de 2011. Aceito para publicação em 8 de junho de 2011

1. Introdução
2. Breve descrição da técnica
3. Exemplo de uso da técnica de ultrafiltração tangencial para o fracionamento de amostras de águas fluviais
4. Conclusões

1. Introdução

Após a década de 1960, além dos processos clássicos de separação (destilação, filtração, adsorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente e cristalização) surgiu uma nova classe de processos de separação que utilizam membranas como barreiras seletivas. Membranas podem ser definidas como uma barreira que separa duas fases, e restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies presentes nas fases. Uma das principais características dos processos de separação por membrana é que eles podem funcionar utilizando o fluxo tangencial (*cross flow filtration*), além do modo convencional de filtração. A diferença entre os dois modos operacionais é que no processo de filtração convencional a suspensão ou solução é pressionada contra a membrana, fazendo com que os solutos se depositem sobre a sua superfície. É um modo operacional definido como transiente, já que a polarização de concentração aumenta sempre.^{1,2}

A ultrafiltração tangencial (UF) é um tipo de processo de separação por membrana, na qual a água

e alguns solutos presentes em uma solução são removidos seletivamente por uma membrana semipermeável. As membranas utilizadas na UF, comparativamente com membranas utilizadas em osmose reversa e nanofiltração, apresentam uma porosidade maior e retêm somente macromoléculas como proteínas e colóides, que tem pressão osmótica mais baixa. Os solutos menores são transportados através da membrana, juntamente com a água. Nesse sentido, essa técnica de filtração opera utilizando pressões mais baixas.³ A técnica de UF pode ser utilizada no fracionamento de amostras fluviais, no tratamento de efluentes, em processos de separação e concentração de enzimas e proteínas, no tratamento de água para abastecimento urbano, entre outras aplicações.

O objetivo desse trabalho é fornecer informações sobre a técnica de ultrafiltração tangencial, e exemplificar sua utilização no fracionamento do cromo no sistema de transposição de águas do Rio Paraíba do Sul para abastecimento da Cidade do Rio de Janeiro.

2. Breve descrição da técnica

Técnicas como a ultrafiltração podem ser empregadas na caracterização da distribuição de partículas, além de fornecerem informações sobre contaminantes que possam estar associados a esse material.⁴ A técnica de ultrafiltração pode funcionar de duas maneiras distintas, e essa diferença está ilustrada na Figura 1. Na filtração com fluxo normal o

fluido é conduzido diretamente em direção à superfície da membrana, sob uma pressão aplicada. As partículas de maior diâmetro não atravessam a membrana, e se acumulam na superfície, sendo uma desvantagem operacional do método. No caso da filtração com fluxo tangencial, o fluido é bombeado tangencialmente ao longo da superfície da membrana, fazendo com que os componentes que serão retidos, não se acumulem na sua superfície.

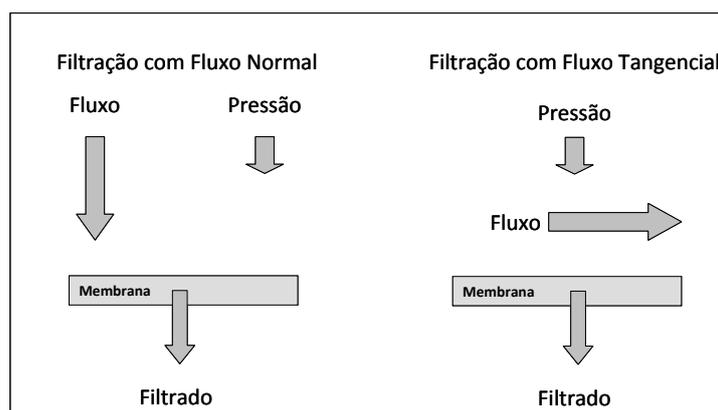


Figura 1. Esquema comparativo do procedimento de filtração com fluxo normal (esquerda) e com fluxo tangencial (direita)⁵

A UF possibilita o fracionamento de amostras nas frações particuladas, coloidal e verdadeiramente dissolvidas.^{6,7} A partir deste fracionamento é possível se obter informações sobre a distribuição preferencial de espécies químicas (contaminantes ou não) nos diferentes ecossistemas aquáticos. A técnica resulta da combinação entre pressão e membranas semipermeáveis (Figura 2) que são responsáveis pela separação de partículas que leva em consideração a relação carga/raio. É considerada uma técnica não destrutiva e capaz de processar grandes volumes de amostra. Nessa técnica, a retenção ou rejeição dos compostos ocorre em função de fatores como o tamanho molecular, forma, força iônica, pH e concentração dos componentes.⁸

Durante o funcionamento do sistema, as pressões máximas as quais as membranas podem ser submetidas não devem ultrapassar 2-3 bar (ou 29-43 psi). No entanto, a pressão ideal de filtração depende da porosidade da membrana utilizada, pois quanto menor o poro de fracionamento, maior a velocidade da bomba e, nesse caso, pressões maiores são ideais. Esse controle é feito através da velocidade da bomba peristáltica. O armazenamento das membranas é feito em frascos contendo solução de preservação recomendada no manual das membranas.⁵ Essas

deveriam ser mantidas na geladeira e deve-se ter atenção ao prazo de validade das soluções.

Após a completa montagem do sistema de UF Pellicon 2 (Figura 3) é feito um procedimento de limpeza e preparação da membrana para a filtragem das amostras. Esse procedimento de limpeza é feito utilizando-se 1 litro de solução de NaOH 0,1 N que entra no sistema como se fosse uma amostra, e fica circulando por 10 minutos. Após essa solução de limpeza, uma grande quantidade de água destilada é usada para lavagem do sistema até que o pH alcance valores próximos aos encontrados em águas naturais (6,0-7,0). Em geral, cada litro de solução NaOH 0,1N, demanda o uso de 30 litros de água destilada para que haja uma limpeza satisfatória do sistema. Durante o procedimento de limpeza das membranas, alíquotas de água destilada que saem do sistema devem ser reservadas para posterior determinação das concentrações de COD – Carbono Orgânico Dissolvido. Os valores ideais de concentração de COD devem ser de 0,1 mg/L, indicando que a membrana não é uma fonte de contaminação para as amostras. Em seguida, antes de receber a amostra, aproximadamente 1 litro de amostra é utilizado para o condicionamento prévio do sistema.

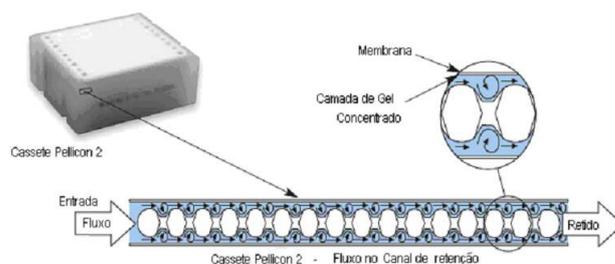


Figura 2. Esquema ilustrativo da membrana de ultrafiltração tangencial, com destaque para sua estrutura interna⁵

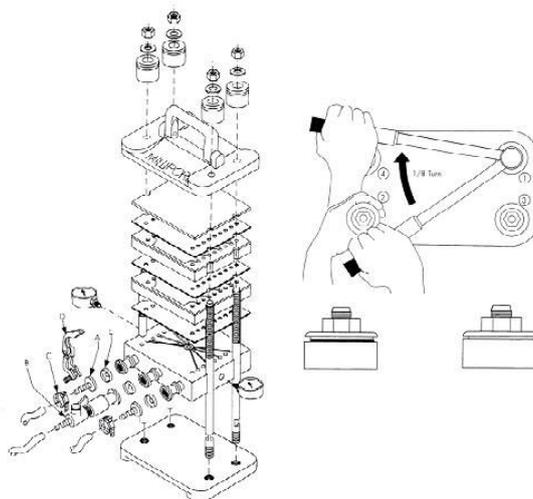


Figura 3. Desenho esquemático do procedimento de montagem do sistema de ultrafiltração tangencial, destacando-se a ordem de encaixe das peças e fechamento do sistema⁵

É importante ressaltar que o processamento de amostras por UF apresenta algumas limitações, as quais devem ser superadas quando se pretende utilizar a técnica. A UF demanda volumes maiores de amostras, e esse é o primeiro desafio quando se pretende trabalhar com a técnica. São necessários recipientes apropriados para estocagem e espaço disponível para o acondicionamento da amostra até o seu total processamento. Outra limitação está relacionada com a demanda de água deionizada necessária para a descontaminação das membranas.

Outra questão importante é a maneira de se avaliar o desempenho e eficiência do funcionamento do sistema de UF. Essa avaliação pode ser feita

através de coletas de sub-amostras que são utilizadas como controle. Em geral, muitos trabalhos adotam como controle as concentrações de COD – carbono orgânico dissolvido. Esse mecanismo para avaliar o desempenho do sistema visa avaliar as possíveis perdas por sorção na estrutura interna da membrana/sistema de filtração e de contaminação pelo uso prévio do equipamento. Para fazer essa avaliação é necessário calcular a concentração inicial e a concentração final para cada solução filtrada (no meio e ao final do procedimento), e relacionar esses valores com os volumes filtrados em cada uma das frações, segundo as equações descritas abaixo:

$$\text{Equação 1: } x = [\text{COD } F_1] * \text{Vol. } F_1$$

$$\text{Equação 2: } x = [\text{COD } F_2] * \text{Vol. } F_2 + [\text{COD } C_2] * \text{Vol. } C_2$$

$$\text{Equação 3: } y = [\text{COD } F_2] * \text{Vol. } F_2$$

$$\text{Equação 4: } y = [\text{COD } F_{VD}] * \text{Vol. } F_{VD} + [\text{COD } C_3] * \text{Vol. } C_3$$

Onde COD = carbono orgânico dissolvido; F = filtrado; C = concentrado

3. Exemplo de uso da técnica de ultrafiltração tangencial para o fracionamento de amostras de águas fluviais

A modelagem do transporte de solutos orgânicos e inorgânicos em bacias hidrográficas requer dois tipos de informações além do conhecimento sobre a hidrodinâmica local (precipitação pluviométrica, descargas fluviais). O primeiro tipo relaciona-se com análises químicas do material particulado e dissolvido que permitem uma estimativa quantitativa da rede de fluxos químicos. O segundo tipo provê informações termodinâmicas e cinéticas sobre os fatores que controlam os principais processos geoquímicos, tais como a dissolução de minerais, mecanismos de complexação e adsorção que levam à liberação e ao transporte de elementos em solução.

O fracionamento geoquímico dos elementos é essencial para entender sua dinâmica ambiental incluindo sua interação com os organismos, sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade das diferentes espécies químicas no meio aquático. A associação de elementos-traço com carreadores de diferentes classes de tamanho determina, em última análise, seu transporte (difusão, advecção, coagulação, sedimentação) e sua biodisponibilidade. Considerando a importância das frações coloidais para as águas naturais,⁹ o método de filtração convencional é insuficiente para prever a mobilidade e disponibilidade de elementos-traço no ambiente. A UF é uma técnica utilizada para o fracionamento da amostra,⁸ que permite a separação da fração particulada, coloidal e dissolvida que a constitui. Essa técnica foi utilizada para estudar o fracionamento de amostras provenientes do sistema de transposição de águas do Rio Paraíba do Sul, RJ. Acredita-se que a transposição de águas possa alterar a dinâmica do transporte, exportação e acumulação de materiais advindos da porção continental, e, conseqüentemente, o aporte de elementos-traço associados ao longo desta hidrovía até a Baía de Sepetiba, corpo receptor final do sistema hídrico.

Para o uso da técnica de fracionamento por ultrafiltração tangencial, foram necessárias amostras de 50 litros de água fluvial coletados em quatro diferentes pontos de amostragem estabelecidos ao longo do sistema de transposição de águas do Rio Paraíba do Sul, RJ (Tabela 1 - Figura 4). A área de estudo escolhida é objeto de intensa atividade

antrópica.¹⁰ A região integra importantes eixos rodoviários, abriga polos industriais de grande porte e é densamente povoado. A Baía de Sepetiba, por sua vez, é um estuário semi-confinado que recebe toda a vazão resultante do sistema de transposição de águas, sendo o Canal de São Francisco, a porção final da transposição, responsável por cerca de 80% do aporte fluvial para a baía.¹¹

As amostras foram filtradas no equipamento de ultrafiltração tangencial Pellicon 2 – Millipore (Figura 5). A Figura 6 ilustra o esquema geral de funcionamento do sistema de UF. Para o fracionamento, foram utilizadas membranas de polietersulfona e celulose regenerada, com três porosidades distintas: **0,1 µm**, **10 kDa** e **1 kDa**. Com as membranas utilizadas, as amostras de águas fluviais foram fracionadas em: **C1** – que corresponde à fração do material particulado fino ($> 0,1 \mu\text{m}$); **C2** – que corresponde à fração do material coloidal de alto peso molecular ($> 10 \text{kDa}$); **C3** – que corresponde a fração do material coloidal de baixo peso molecular; e da fração **F_{VD}** – que corresponde à fração verdadeiramente dissolvida ($< 1 \text{kDa}$). A Figura 7 ilustra as diferentes etapas de filtração pelas quais as amostras coletadas foram submetidas durante o procedimento. Durante o fracionamento, alíquotas de água foram coletadas para posterior análise das concentrações de COD e avaliação do sistema de UF, utilizando os cálculos descritos anteriormente (Equações 1 a 4). As concentrações de COD foram determinadas no Analisador de Carbono (HiPerToc TOC Analyzer – *Thermo Fischer Scientific*) utilizando o método de oxidação com persulfato e detecção por Ultravioleta - 5310C.¹²

Uma das possibilidades de trabalho é avaliar a concentração de contaminantes em amostras de águas fluviais fracionadas. Nesse sentido, conhecer em que fração o contaminante (metal-traço, por exemplo) está preferencialmente associado é fundamental na avaliação de sua mobilidade, transporte, acúmulo e exportação nos ambientes naturais. Considerando a abordagem de contaminação ambiental, nas amostras fracionadas por UF foram analisadas concentrações do metal cromo em espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado XSERIES 2 ICP-MS (*Thermo Fischer Scientific*). Antes de serem analisadas no ICP-MS, após terem sido fracionadas, cada alíquota foi previamente acidificada com HNO₃ suprapuro. A Figura 8 apresenta o registro fotográfico das frações obtidas por UF.

Tabela 1. Descrição e localização dos pontos de amostragem estabelecidos ao longo do sistema de transposição de águas do Rio Paraíba do Sul-Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro

	Coordenadas	Localização
P-01: Rio Paraíba do Sul (Barra do Pirai)	22°28'13.70"S 43°49'41.43"O	Ponto situado à montante da transposição do RPS
P-02: Reservatório do Vigário	22°40'53.60"S 43°52'25.75"O	Situado no meio do sistema de transposição de águas
P-03: Canal de São Francisco	22°53'03,1"S 43° 43'03,6"O	Último ponto antes da Baía de Sepetiba
P-04: Rio Mazomba (Reservatório da CEDAE)	22°54'7.29"S 43°53'33.90"O	Ponto representativo da bacia hidrográfica de Sepetiba

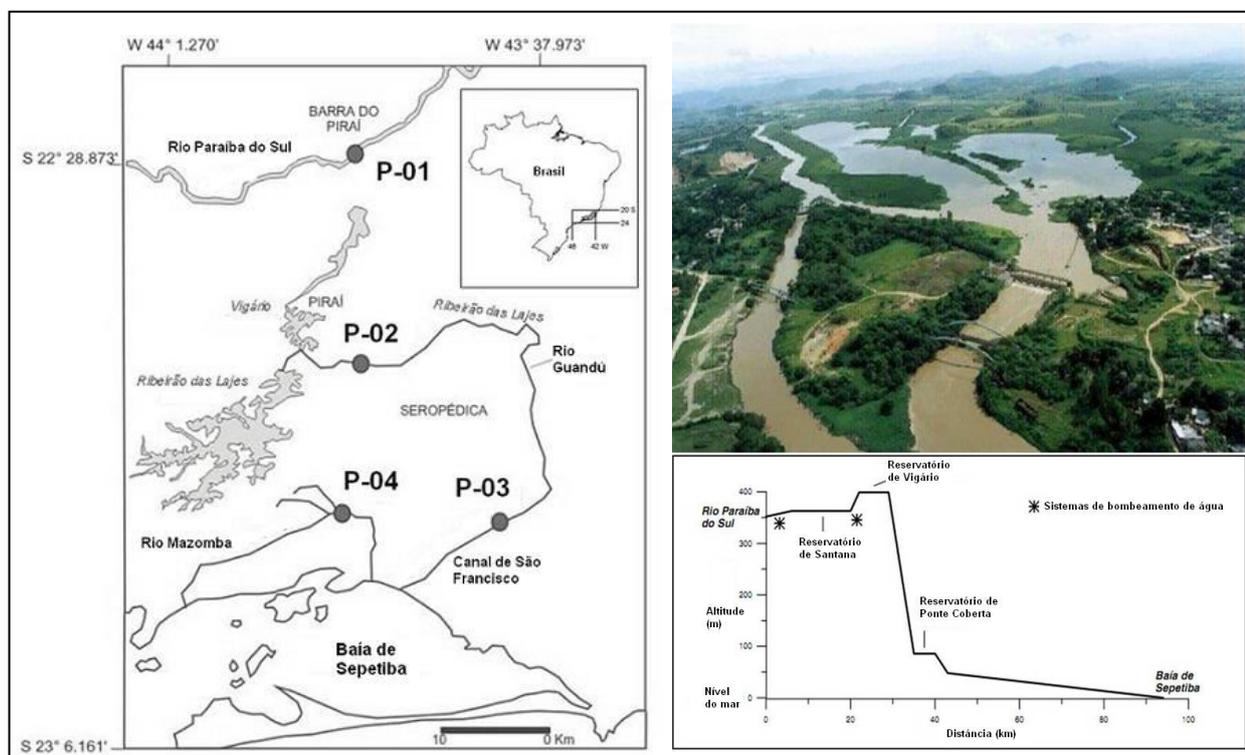


Figura 4. Localização dos pontos de amostragem da região de transposição do Rio Paraíba do Sul onde foram coletadas as amostras para o fracionamento por UF

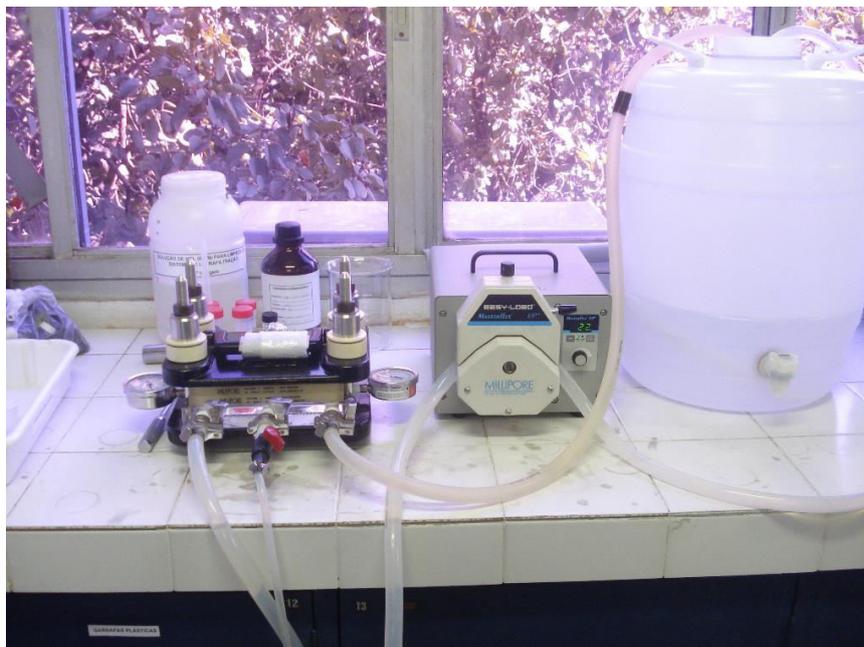


Figura 5. Registro fotográfico do sistema de ultrafiltração tangencial Pellicon 2 – Millipore em funcionamento

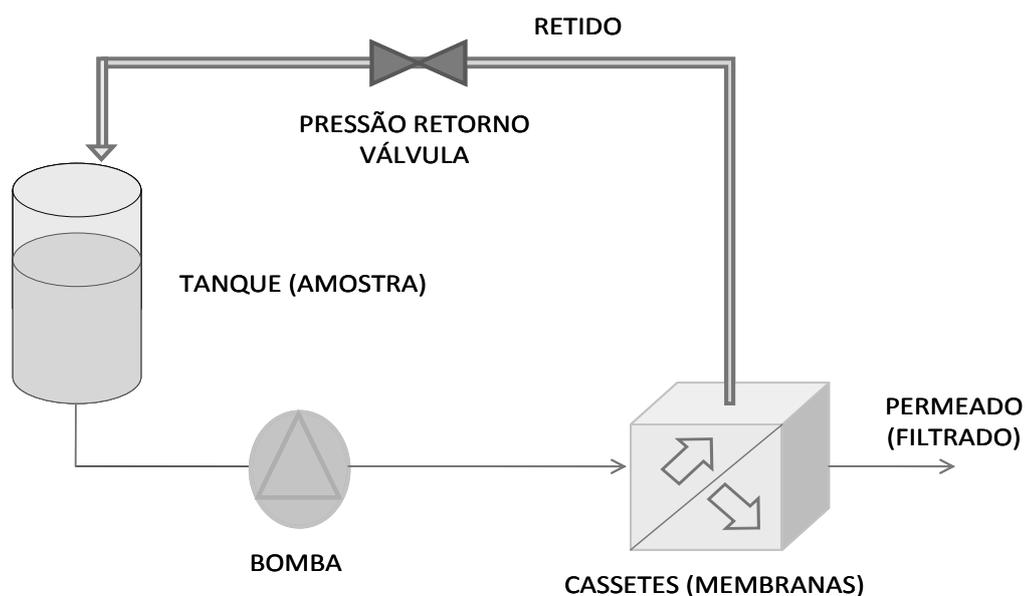


Figura 6. Esquema geral de funcionamento do sistema de ultrafiltração tangencial

Os resultados indicam que o percentual de recuperação (indicado pelas concentrações de COD e apresentado na Tabela 2) foi acima de 80% para a maioria dos pontos de amostragem. Cálculos de recuperação são eficazes para avaliar a preservação e qualidade em relação às condições naturais que a amostra se encontrava. Nesse sentido, valores de

recuperação acima de 70% são recomendados pelos fabricantes do equipamento. Alguns autores relatam que valores de recuperação satisfatórios refletem cuidados durante o processo de limpeza, descontaminação, fixação da amostra até o momento da determinação química do analito de interesse.

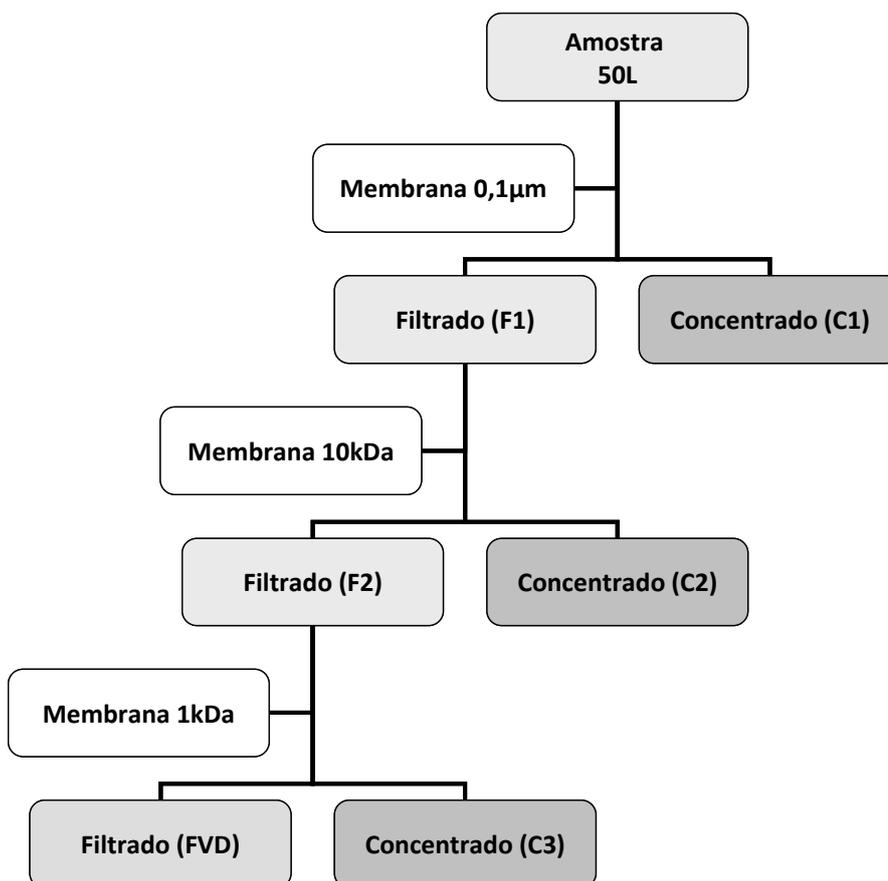


Figura 7. Esquema simplificado do procedimento de ultrafiltração tangencial das amostras fluviais. Descrição das frações: F_1 ($< 0,1\mu\text{m}$ – parte da amostra que passará para a próxima etapa de filtração com a membrana de 10 kDa); C_1 ($> 0,1\mu\text{m}$ – Fração do Material Particulado Fino); F_2 ($< 10\text{ kDa}$ – parte da amostra que passará para a próxima etapa de filtração com a membrana de 1 kDa); C_2 ($> 10\text{ kDa}$ – Fração do Material Coloidal de Alto Peso Molecular); F_{VD} ($< 1\text{ kDa}$ – Fração Verdadeiramente Dissolvida); e C_3 ($> 1\text{ kDa}$ – Fração do Material Coloidal de Baixo Peso Molecular)

Tabela 2. Concentrações de COD determinadas por Analisador de Carbono (mg L^{-1}), volumes das frações processadas durante a ultrafiltração e cálculo de recuperação realizado de acordo com as fórmulas descritas acima

	Concentrações COD (mg L^{-1})						Volumes de Amostra (L)						Recuperação (%)	
	F1	F2	FVD	C1	C2	C3	F1	F2	FVD	C1	C2	C3	Mb0,1μm-Mb10kDa	Mb10kDa-Mb1kDa
P-01	7,16	6,3	3,97	18,3	14,54	15,4	48	46	41	0,4	2	5	93	83
P-02	5,43	7,36	6,23	19,45	37,2	6,5	48,6	26,8	21,2	1,4	1,2	4,8	92	83
P-03	1,61	0,76	0,05	6,23	12,4	3,3	42,6	40,2	33,2	2,5	2,4	7	88	81
P-04	3,26	3,37	1,72	13,78	14,8	18,3	48	40	33	1	1,3	7	120	82



Figura 8. Registro fotográfico das frações obtidas pelo UF. Da esquerda para a direita temos as seguintes frações: C_1 (Fração do Material Particulado Fino), C_2 (Fração do Material Coloidal de Alto Peso Molecular), C_3 (Fração do Material Coloidal de Baixo Peso Molecular) e F_{VD} (Fração Verdadeiramente Dissolvida)

Na Tabela 3 estão apresentadas as concentrações de Cromo (Cr) nos diferentes pontos de amostragem da área de estudo. Os valores obtidos estão abaixo dos valores de referência estabelecidos pela legislação em vigor. No entanto, as maiores concentrações nos pontos P-02 e P-04 sugerem uma influência antrópica nesses locais. A presença de Cr na coluna d'água está associada à ocorrência natural do elemento na litologia, além da contaminação de origem antrópica, especialmente relacionada com as atividades metalúrgicas, beneficiamento de madeira, beneficiamento de couro, indústrias de pigmentos, filmes fotográficos e inibidores de corrosão.

As concentrações mais elevadas de Cr encontradas nos dois pontos (P-02 e P-04) estão provavelmente relacionadas com as intensas atividades industriais ao longo da bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Este rio nasce no Estado de Minas Gerais, e percorre parte do Estado de São Paulo, incluindo toda região industrializada do Vale do Paraíba, antes da transposição para a Bacia de Sepetiba. Finalmente, após percorrer quase todo o Estado do Rio de Janeiro, o rio deságua no Oceano Atlântico em Campos do Goytacazes, no litoral norte do estado.

Tabela 3. Concentrações de cromo nos diferentes pontos de amostragem nas frações obtidas pela ultrafiltração tangencial

Pontos de amostragem	FMPF	FC	FVD
P-01	22,25	2,06	0,14
P-02	21,32	1,58	<0,06
P-03	0,40	0,83	<0,06
P-04	1,05	0,52	<0,06

*Concentrações de Cr expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$. FMPF – Fração Material Particulado Fino ($>0,1 \mu\text{m}$); FC – Fração Coloidal ($>10 \text{ kDa}$ e $> 1 \text{ kDa}$); FVD – Fração Verdadeiramente Dissolvida ($< 1 \text{ kDa}$).

As concentrações de Cr encontradas no Rio Paraíba do Sul são 20 vezes maiores que as concentrações determinadas no Rio Mazomba (P-04), afluente da Baía de Sepetiba não impactado por atividades antrópicas e no Canal de São Francisco (P-03). O Canal de São Francisco, apesar de receber águas provenientes do Rio Paraíba do Sul, através do sistema de transposição, apresentou concentrações mais baixas de Cr (P-03). Os reservatórios presentes ao longo do sistema de transposição influenciam a mobilização do cromo fazendo com que sua concentração no Canal de São Francisco seja menor que nos demais pontos (P-02 situado no Reservatório do Vigário e P-01, no Rio Paraíba do Sul, que é um ponto localizado a montante do Reservatório do Vigário, situado em uma área urbanizada e com sítios industriais no entorno). Este padrão de distribuição tem sido observado para outros metais, como o mercúrio e, igualmente, para sedimentos.^{11,13}

Com relação às concentrações de cromo nas frações obtidas pela ultrafiltração tangencial, para a maioria dos pontos de amostragem as maiores concentrações foram encontradas na fração particulada, com exceção para o ponto P-03 onde o cromo associou-se preferencialmente à fração coloidal.

Os resultados corroboram outros estudos realizados, onde as maiores concentrações de cromo foram encontradas associadas ao material particulado fino e na fração coloidal. A associação preferencial do Cr pode estar relacionada com uma rápida cinética de sorção em salinidades baixas e devido ao processo de formação de complexos que ocorre em águas doces.¹⁴

4. Conclusões

A ultrafiltração tangencial é comprovadamente uma ferramenta eficiente na separação das frações particulada, coloidal e verdadeiramente dissolvida. Ressaltamos que a etapa de limpeza e condicionamento das membranas é fundamental para garantir a eficiência do processo, evitando a perda de amostra e prováveis fontes de contaminação. Os balanços de massa feitos com as concentrações de COD indicaram o bom funcionamento do sistema, e boa recuperação das amostras (superior a 80%). O Cr, metal-traço analisado no estudo de caso, associou-se preferencialmente na maioria das amostras à fração particulada e a coloidal.

Referências Bibliográficas

- ¹ Paulson, D.; Wilson, R.; Spatz, D. *Food Technol.* **1984**, *38*, 77.
- ² Ghosh, R.; *Protein bioseparation using ultrafiltration: theory; applications and new developments*, Imperial College Press: Londres, 2003.
- ³ Fellows, P. J.; *Tecnologia do processamento de alimentos: Princípios e Práticas*, 2a ed., Artmed: Porto Alegre, 2006.
- ⁴ Guo, L.; Santschi, P. H. *Mar. Chem.* **1996**, *55*, 113. [CrossRef]
- ⁵ Millipore Corporation. *Protein concentration and diafiltration by tangential flow filtration*, Technical Brief, 2007.
- ⁶ Buessler, K.; Bauer, J.; Chen, R.; Eglinton, T.; Gustafsson, O.; Landing, W.; Mopper, K.; Moran, S. B.; Santchi, P.; Wells, M. *Mar. Chem.* **1996**, *51*, 1. [CrossRef]
- ⁷ Guo, L.; Hunt, B. J.; Santschi, P. H. *Wat. Res.* **2001**, *35*, 1500. [CrossRef]
- ⁸ Zhao, Y. J.; Wu, K. F.; Wang, Z. J.; Zhao, L.; Li, S. S. *Environ. Sci.* **2000**, *12*, 241.
- ⁹ Honeyman, B. D.; Santshi, P. H. Em *Environmental Particles*; Buffle, J.; Van Leeuwen, H. P., eds.; Lewis: London, 1992.
- ¹⁰ SEMADS, Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. *Bacias hidrográficas e rios fluminenses – Síntese informativa por macro região ambiental*. SEMADS, Rio de Janeiro, 2001.
- ¹¹ Molisani, M. M.; Kjerfve, B.; Lacerda, L. D. *J. Hydrol.* **2006**, *331*, 425. [CrossRef]
- ¹² Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19a ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation: Washington, 1995.
- ¹³ Molisani, M. M.; Kjerfve, B.; Barreto, R.; Lacerda, L. D. *Wat. Res.* **2007**, *41*, 1929. [CrossRef]
- ¹⁴ Hatje, V.; Apte, S. C.; Hales, L. T.; Birch, G. F. *Mar. Pollut. Bull.* **2003**, *46*, 719. [CrossRef]