

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO COMPARADO A MODELO DE
ATENUAÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DE MOBILIDADE DE METAIS PESADOS EM
SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO**

ANDREZA PORTELLA RIBEIRO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear Aplicações**

Orientadora:

Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

São Paulo

2006

*“Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades.
Lembraí-vos que as grandes proezas da história foram
conquistas do que parecia impossível”*

Charles Chaplin

Dedico esta conquista:

*Ao anjo da minha vida, que é a minha mãe; ao meu pai; ao meu
avô e avó (in memoriam); ao meu irmão; à tia Elza; e aos
amigos Luciana e Osman.*

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo, que desde o meu mestrado tem contribuído para o meu crescimento profissional. Agradeço pela confiança, pelos conselhos que me ajudaram superar os obstáculos que encontramos no dia-a-dia da pesquisa, e pela grande ajuda na elaboração da tese.

Ao Dr. Júlio César Wasserman, da Universidade Federal Fluminense, que, apesar da distância, sempre esteve presente nas etapas deste trabalho, desde a coleta das amostras até à discussão dos resultados.

Ao amigo José Osman que, com muita paciência, compartilhou comigo todo o seu conhecimento estatístico, o qual foi indispensável para o tratamento dos resultados.

Ao Dr. Emmanoel Silva-Filho, que esteve ao meu lado durante todo o tempo em que realizei as análises experimentais, nos laboratórios de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense.

À Dra. Déborah Inês Teixeira de Fávoro, pelo auxílio na parte experimental e sugestões sempre pertinentes.

Ao Vinicius, que muito contribuiu para o andamento da parte experimental deste trabalho.

À Dra. Maria Aparecida Faustino Pires que gentilmente cedeu os laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN para realização de algumas análises e, em especial, à Dra. Marycel Cotrim e à Dra. Elisabete Dantas que analisaram as amostras.

Ao Dr. Daniel Perez e Viviane, da EMBRAPA; e à Sandrinha e Hélio, do Departamento de Radioproteção, que também cederam seus laboratórios para as minhas análises.

Aos funcionários e colegas de trabalho do Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do IPEN, em especial à Dra Marina Vasconcellos e a Dra Mitiko Saiki.

À Irene que sempre esteve disposta a me ajudar com os assuntos burocráticos do IPEN.

Aos funcionários e alunos do Colégio e Cursinho COC – Osasco, em especial ao grande amigo Roberto Saito que sempre foi compreensivo quando precisava me ausentar por motivo de viagem e outros imprevistos.

Ao Rubens que me aconselhou nos momentos difíceis, sendo o grande amigo de sempre.

Aos amigos Edson, Vera, “Tatinha”, Ricardo e Cláudio que tornaram meus dias mais felizes nestes anos de convivência.

À minha “quase irmã”, Luciana, que sempre me motivou e esteve ao meu lado ajudando a superar os obstáculos impostos pela vida.

Agradeço, de um modo especial, ao Everton, pelo carinho, compreensão e, acima de tudo, pela paciência.

Aos meus familiares, que sempre torceram por mim.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado, sem a qual a realização deste trabalho não seria possível.

A Deus, pelo dom da vida.

PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO COMPARADO A MODELO DE ATENUAÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DE MOBILIDADE DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO

Andreza Portella Ribeiro

RESUMO

A baía de Sepetiba, localizada a 60 km na direção Oeste da região metropolitana do Rio de Janeiro, vem sendo submetida, nas últimas décadas, a um considerável desenvolvimento populacional e industrial, contando hoje com aproximadamente 400 indústrias (em sua maioria metalúrgicas) instaladas nas bacias de drenagem da baía, as quais lançam seus resíduos diretamente na baía ou nos corpos d'água da região. Além disso, o Porto de Sepetiba trouxe muitos investimentos industriais para a área. Toda esta expansão industrial e urbana resultou em uma série de impactos ambientais, devido ao lançamento de efluentes domésticos e industriais, os quais são ricos em metais pesados e outras substâncias potencialmente tóxicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a contaminação e mobilidade dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, em sedimentos da baía de Sepetiba. Foram determinados os Sulfetos Voláteis em Ácido (AVS) e os Metais Extraídos Simultaneamente (SEM) em 65 amostras de sedimentos, coletadas de modo a cobrir toda a área da baía. Os resultados obtidos na extração ácida mostraram que os metais Cd, Cu, Pb e Zn apresentaram as mais altas concentrações extraíveis na região NE (principalmente na saídas dos rios Guandu e Canal de São Francisco), enquanto que as mais altas concentrações de Ni foram observadas na porção Oeste da baía. A comparação dos valores dos SEM com os valores guias de qualidade de sedimento (VGQS) canadenses (TEL e PEL) indicou que os metais Cd e Zn apresentaram teores nos quais é frequente a ocorrência de efeitos negativos à biota (valores acima do PEL); já os metais Cu e Pb e Ni apresentaram concentrações que indicam uma baixa probabilidade de ocorrência de efeitos adversos aos organismos aquáticos de Sepetiba. Por outro lado, a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, ficou abaixo de 1 na porção NE, sugerindo que, apesar das altas concentrações dos metais na região, estes estão retidos no sedimento, na forma de sulfetos. Foram também determinadas as concentrações totais dos metais nos sedimentos, e observou-se que o

padrão de distribuição das concentrações totais seguiu o mesmo padrão observado para os SEM, com as mais altas concentrações na porção NE da baía, classificando a área como nível 2, com relação ao Zn, e como nível 1, com relação aos metais Cd, Cu, Pb e Ni, de acordo com a Resolução CONAMA 344/04. Apresenta-se um modelo geoestatístico, o modelo de atenuação das concentrações, que tem como proposta estimar a mobilidade de um elemento nos sedimentos. O modelo proposto mostrou os mais altos valores de atenuação para Zn, Cd, Cu e Pb na região NE, indicando que a mobilidade destes metais na região é baixa, o que está de acordo com as conclusões obtidas com o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, indicando boas possibilidades de aplicação do modelo em estudos de contaminação de sistemas estuarinos por metais.

**EXTRACTION PROCEDURE COMPARED TO ATTENUATION MODEL TO ASSESS
HEAVY METALS MOBILITY IN SEDIMENTS FROM SEPETIBA BAY, RIO DE
JANEIRO**

Andreza Portella Ribeiro

ABSTRACT

Sepetiba bay, located about 60 km west of the metropolitan region of Rio de Janeiro city, has undergone notable development in the last decades, with the establishment of about 400 industrial plants in its basin, basically metallurgical, which release its industrial waste either straight into the bay or through local rivers. The Sepetiba harbor also brought up a lot of industrial investment in that area. This urban and industrial expansion caused several environmental impacts, mainly due to the presence of heavy metals and other potentially toxic substances present in the effluents discharged into the bay. This work aimed to assess heavy metal (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) contamination and mobility in sediments from Sepetiba bay. The acid-volatile sulfides (AVS) and the concentration of simultaneously extracted metals (Σ [SEM]) were determined in 65 sediment samples from Sepetiba bay, representing the whole area. The results obtained showed that Cd, Cu, Pb and Zn presented higher concentrations in the northeastern area (mainly in the mouth of Guandu and Canal de São Francisco rivers), while the highest concentration of Ni were observed in the western region of the bay. The comparison between SEM concentrations with the Canadian Sediment Quality Guidelines (TEL and PEL) indicated that Cd and Zn presented values which may hazard to aquatic organisms (concentration levels above PEL); the elements Cu, Pb and Ni presented concentration levels below PEL, suggesting low probability of toxicological effects to the aquatic organisms. On the other hand, the ratio Σ [SEM]/[AVS] was below 1 in the northeastern region, indicating that, in spite of the high concentration of the analyzed metals in this area, they are trapped in the sediment, as sulfides. The total metal concentrations in the sediments were also determined and the same distribution pattern obtained for the SEM were observed, with high concentrations in the northeastern region of the bay, classifying the area as level 2, for Zn, and as level 1, for Cd, Cu,

Pb and Ni, according to the CONAMA 344/04 act. A geostatistical approach is presented, the attenuation of concentrations model, which aims to estimate metal mobility in sediments. The proposed model showed the highest attenuation values for Zn, Cd, Cu and Pb in the northeastern region, indicating that the mobility of these metals is low in this region, suggesting low availability, which is in good agreement with the results obtained by the $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ model. These results indicate good possibilities of applying this model in metal contamination studies in estuarine ecosystems.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Desenvolvimento econômico nas regiões costeiras e conseqüências ao meio ambiente	1
1.2 O papel dos sedimentos em estudos ambientais	10
1.3 Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos	20
1.4 Sulfetos Voláteis Ácidos e Metais Extraídos Simultaneamente	24
1.5 Modelo de atenuação da concentração para avaliação da mobilidade de metais pesados	28
1.6 Técnicas analíticas utilizadas para a determinação das concentrações totais dos metais nos sedimentos	33
1.6.1 Análise por ativação com nêutrons	34
1.6.2 Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado	36
1.6.3. Espectrometria de Absorção Atômica – Forno de Grafite	36
1.7 Objetivos	38
2. ÁREA DE ESTUDO	40
2.1 Caracterização da baía de Sepetiba	40
2.2 Clima	42
2.3 Geomorfologia da região	43
2.4 Hidrodinâmica e processos relativos aos sedimentos	44
2.5 Panorama econômico e ambiental	46
2.5.1 Saneamento básico	47
2.5.2 Efluentes agrícolas e industriais	47
2.6 Companhia Mercantil Industrial Ingá	51
2.7 Metais no ecossistema da baía de Sepetiba	54
3. PARTE EXPERIMENTAL	61
3.1 Trabalho de campo: coleta das amostras	61
3.2 Análises de laboratório	65
3.2.1 Reagentes e equipamentos	65
3.2.2 Teor de umidade	66
3.2.3 Granulometria	66
3.2.4 Carbono orgânico	67
3.2.5 Modelo Σ [SEM]/[AVS]	67
3.2.5.1 Determinação da concentração de sulfeto por meio de extração ácida a frio (AVS)	67
3.2.5.2 Determinação das concentrações dos metais extraíveis (SEM)	69
3.2.5.3 Razão Σ [SEM]/[AVS]	69
3.2.6 Concentrações Totais dos Metais	69
3.2.6.1 GFAAS e ICP OES	69
3.2.6.2 NAA	70
3.2.7 Modelo de Atenuação	73

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 Análises de materiais certificados de referência	77
4.1.1 Elementos: Cu, Ni, Pb e Cd	77
4.1.2 Zinco (Zn) e Arsênio (As)	81
4.2. Granulometria	82
4.3 Potencial Redox	84
4.4. Matéria Orgânica	85
4.5 Sulfetos Voláteis Ácidos (AVS)	87
4.6 Metais Extraídos Simultaneamente (SEM)	89
4.7 Razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$	95
4.7.1. Conclusões sobre a aplicação do modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$	96
4.8 Concentrações Totais dos metais	97
4.9 Tratamento Estatístico dos dados	105
4.10. Modelo de atenuação	108
4.10.1. Cádmio	109
4.10.2. Cobre	110
4.10.3. Chumbo	110
4.10.4. Zinco	111
4.10.5. Níquel	112
4.10.6. Considerações finais sobre o Modelo de Atenuação	113
5. CONCLUSÕES	115
APÊNDICE 1 - FIGURAS	118
APÊNDICE 2 - TABELAS	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

LISTA DE ABREVIATURAS

AVS: Sulfetos Ácidos Voláteis

BCR: *Bureau Communautaire de Reference*

BR: Buffalo River Sediment

CCME: Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CIRM: Comissão Interministerial para os Recursos do Mar

CONAM: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CQMA: Centro de Química e Meio Ambiente

CQS: Critério de Qualidade de Sedimento

FEEMA: Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente

GERCO: Programa Nacional de Gerenciamento Costeiro

GFAAS: Espectrometria de Absorção Atômica – Forno de Grafite

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

LAN: Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons

MO: Matéria Orgânica

NAA: Análise por Ativação com Nêutrons

PEL: (*Probable Effect Level*) = limite inferior de concentração, à qual são freqüentemente ou sempre associados a efeitos negativos à biota

SEM: Metais Extraídos Simultaneamente

SEMADS: Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável

TEL: (*Threshold Effect Level*)= limite superior do intervalo de concentração do elemento ou composto químico no sedimento (do conjunto de dados), onde não foram observados efeitos significativos aos organismos aquáticos

UFF: Universidade Federal Fluminense

US-EPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

VGQS: Valores Guias de Qualidade de Sedimento

1. INTRODUÇÃO

1.1 Desenvolvimento econômico nas regiões costeiras e conseqüências ao meio ambiente

O meio ambiente, há várias décadas, vem sendo foco de vários estudos no meio científico. Contudo, somente a partir dos anos 90, houve um interesse dos meios de comunicação em chamar a atenção da população para a importância deste assunto. Nos dias atuais, a preocupação com o meio ambiente não faz parte apenas do interesse da comunidade científica, do governo e de organizações não governamentais. A população em geral, de uma certa forma, preocupa-se com o meio onde vive. Entretanto, a conscientização de quão problemáticas podem ser as conseqüências negativas, num futuro próximo, para o meio ambiente, ainda está muito aquém da necessária para que medidas concretas sejam tomadas no tocante ao abuso do homem para com o ecossistema.

O Brasil também vem sofrendo nos últimos anos um considerável processo de degradação ambiental, em virtude da falta de planejamento na utilização dos seus recursos naturais, e pela capacidade limitada do meio ambiente em absorver os impactos gerados pelo desenvolvimento industrial, crescimento populacional desordenado e uma sociedade consumista.

No tocante aos ambientes aquáticos do país, os maiores impactos observados são devidos aos despejos de efluentes industriais e domésticos, que alteram ou destroem *habitats* e causam alterações na sedimentação. Além disso, estes ambientes, muitas vezes, são vítimas da exploração desordenada de seus recursos.

Na costa brasileira, ambientes importantes do ponto de vista ecológico, como mangues, baías e estuários, praias e costões, planícies intermarés, além de outros, são encontrados ao longo de todo o litoral. No caso dos mangues, estes apresentam uma expressiva ocorrência, aproximadamente 25.000 km², que vão desde o Amapá até Laguna, em Santa Catarina. Tais ambientes desempenham importante papel na reprodução biótica marinha e no equilíbrio das interações da terra com o mar (IBAMA, 2002).

As planícies costeiras são predominantes nas regiões sul e sudeste, em cujos ambientes são encontradas as praias, cordões litorâneos e zonas de intercordões, as chamadas restingas. Estes ambientes, devido às suas características e atributos, exercem forte atração ao setor industrial, como por exemplo, para implantação de atividades petrolíferas e portuárias, entre outras. Além disso, devido à diversidade da fauna e flora, a costa brasileira também é considerada uma região favorável para o desenvolvimento de atividades como a agricultura, aqüicultura, extração vegetal, mineral e pesqueira, desempenhando, assim, importante papel no desenvolvimento econômico do país (IBAMA, 2002).

Preocupado com a utilização dos recursos marinhos e dos espaços costeiros, bem como com o meio ambiente em geral, o governo do Brasil criou, em 1973, a Secretaria Especial do Meio Ambiente da Presidência da República, e, em 1974, a Comissão Intermistrial para Recursos do Mar (CIRM), com o objetivo de gerar diretrizes e políticas para a exploração dos recursos naturais do país. Em 1987, a CIRM estabeleceu o Programa Nacional de Gerenciamento Costeiro (GERCO), que surgiu com o propósito de estruturar o planejamento e a gestão da zona costeira de forma integrada, descentralizada e participativa, com intuito de garantir a utilização sustentável dos recursos costeiros. Em 1988, a Constituição Federal (parágrafo 4º, artigo 225) definiu a zona costeira como “patrimônio nacional”, ao lado da Floresta Amazônica, do Pantanal Matogrossense, da Mata Atlântica e da Serra do Mar. Considerando-se que, tanto a Mata Atlântica como a Serra do Mar encontram-se quase que integralmente na zona costeira, pode-se concluir que o governo federal considera tal região como de especial interesse para o país, uma vez que no texto da constituição, está especificado que a utilização dos recursos costeiros deve ser feita sob condições que assegurem a preservação do meio ambiente. Contudo, apesar do interesse do governo na preservação do meio ambiente, apenas em 1998 foram elaboradas as diretrizes nacionais para a gestão e desenvolvimento da zona costeira, com a criação do Plano de Ação Federal para a Zona Costeira (PAF), que atualmente passa por uma revisão de suas metas (Asmus e Kitzman, 2004)

Com base na Constituição Federal, foram criados vários órgãos executivos e colegiados que atuam na gestão ambiental (e conseqüentemente na gestão da zona costeira), dentre os quais destaca-se o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão executivo e deliberativo, cuja competência é propor as diretrizes de políticas governamentais para o meio ambiente e recursos naturais. Na região costeira, o CONAMA atua por meio do estabelecimento de normas ambientais com repercussão direta ou indireta no ecossistema, discutidas em Câmara Técnica específica de gerenciamento costeiro. A Câmara Técnica tem como responsabilidade avaliar projetos que possam causar alto impacto na zona costeira, bem como gerar as diretrizes necessárias, dependendo das propostas do projeto avaliado (Asmus e Kitzman, 2004). Por exemplo, a CONAMA 344 (Resolução CONANA 344 de 25 de março de 2004) regulamenta a retirada e o descarte de sedimentos de ambientes aquáticos e estabelece limites artificiais, que podem ser ignorados, caso testes de toxicidade com organismos bentônicos comprovem a baixa disponibilidade dos metais nos sedimentos (CSA, 2005). Outro órgão que atua nos assuntos ambientais é o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), cuja responsabilidade é o licenciamento e a fiscalização ambiental, em regiões de domínio da união (como mar territorial e as áreas de fronteira), além de agir de forma suplente em casos de omissão dos órgãos estaduais (Asmus e Kitzman, 2004).

Apesar dos esforços do governo, no tocante à preservação dos ecossistemas, vários são os obstáculos encontrados pelos órgãos de fiscalização ambientais, como, por exemplo, a falta de compatibilidade das políticas estaduais e municipais, para implementação das políticas federais (é comum as políticas federais serem desvinculadas da realidade local); as descontinuidades administrativas que geram perda de recursos e tempo, pois a troca de governos provoca oscilações na composição das equipes e no número de pessoas com dedicação exclusiva aos programas de gerenciamento costeiro criados pelo governo; o descompasso entre os instrumentos de gestão propostos e a capacidade de implementação pelos órgãos ambientais (as atividades de planejamento ambiental não são acompanhadas por ações de fiscalização e implementação, gerando uma baixa concretização das metas estabelecidas pelos projetos propostos na esfera ambiental); os órgãos ambientais dos estados nem sempre possuem pessoal qualificado para compor os sistemas de fiscalização e

informação do meio ambiente, entre outros problemas burocráticos e técnicos (Asmus e Kitzman, 2004).

Por outro lado, devido à importância das regiões costeiras, não só pelo aspecto econômico, mas também pelo aspecto social e ambiental, vários estudos têm sido realizados sobre a contaminação destas áreas no Brasil e no mundo, com o intuito não só de diagnosticar, recuperar e monitorar locais que já se encontram degradados, mas também de proteger as regiões não contaminadas dos possíveis processos de degradação ambiental, nas regiões onde não existe o planejamento de um desenvolvimento sustentável e a fiscalização ambiental é precária.

Os ambientes costeiros abrigados, como baías, enseadas e estuários são barreiras geoquímicas para a maioria dos metais. Isto significa que, nos sedimentos anóxicos destas regiões, deve ocorrer deposição e acumulação destes metais, fazendo com que sejam compartimentos extremamente sensíveis.

Neste contexto, encontra-se o trabalho de Jesus *et al.* (2004), que estudaram a distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória – ES, com o objetivo de diagnosticar as regiões com problemas de contaminação devido às contribuições antrópicas. O estuário da Ilha de Vitória é composto pela baía de Vitória e pelo Canal da Passagem. Embora esta região venha sofrendo, há décadas, forte degradação ambiental em virtude, principalmente, das atividades antrópicas da cidade de Vitória, e dos municípios de Vila Velha, Cariacica e Serra, a importância do trabalho de Jesus *et al.*, (2004) se deve ao fato de que não existe ainda um inventário definido sobre os aportes de metais para o sistema estuarino da Ilha de Vitória. Os resultados das concentrações dos metais, nas 71 amostras de sedimentos analisadas, permitiram aos autores dividir o sistema estuarino da baía de Vitória em 4 regiões geográficas, de acordo com o teor de metal encontrado em cada uma delas. A região 1, referente ao Canal da Passagem, canal situado entre a baía de Vitória e a baía do Espírito Santo, cujo principal aporte de contaminação é devido ao despejo dos esgotos domésticos (com e sem tratamento, nas suas águas), apresentou as maiores médias de concentração para os metais Hg, Cu e Zn (0,31; 71 e 166

mg kg⁻¹, respectivamente). No Canal da Passagem, a contaminação por esgotos domésticos prevalece em relação à contaminação industrial. Dessa forma, a região 1 foi classificada como afetada por contaminação antrópica por efluentes domésticos. A região 2, referente à porção Noroeste da baía de Vitória, apresentou as menores concentrações médias dos metais. Esta região compreende uma extensa área de manguezais que ainda se mantêm preservados. Por outro lado, foi observado, em algumas amostras de sedimentos (coletadas nas proximidades de centros urbanos da Ilha de Vitória), um enriquecimento dos metais Cu, Pb, Zn, Mn e Hg. Segundo estes autores, tal fato sugere que sejam feitos estudos mais aprofundados sobre a contaminação na região baía do Espírito Santo. A região 3, referente às amostras coletadas entre baía de Vitória e o Canal do Porto, apresentou as mais altas concentrações médias dos metais, exceto Cr. Nesta região, é grande a contribuição dos aportes de metais devido aos efluentes industriais, domésticos e das atividades portuárias. A região 4 compreendeu as amostras de sedimentos coletadas na baía do Espírito Santo, nas proximidades do mar aberto. Como a influência das contribuições antrópicas é pequena, os metais apresentaram os mais baixos valores de concentração para os sedimentos coletados nesta região (Jesus *et al.*, 2004).

Outro ambiente costeiro fortemente impactado pelas atividades urbanas é o da Baixada Santista – SP. Esta região é mundialmente conhecida, pois nela situa-se um grande pólo industrial, o qual está associado, principalmente, à presença do Porto de Santos, considerado o maior porto da América Latina. Dentre os vários estudos feitos na Baixada Santista, destaca-se o trabalho de Siqueira *et al.*, (2005), que estudaram a distribuição de Hg em sedimentos de fundo do estuário de Santos. Para análise, as frações mais finas dos sedimentos (menor que 63 µm) foram submetidas a uma digestão ácida, em presença de V₂O₅. A concentração de Hg total foi determinada por meio da espectrometria de emissão de plasma com geração de vapor frio. Além da concentração, os autores estimaram a contribuição antrópica do Hg, com intuito de estabelecer regiões onde a contaminação do sedimento de fundo é mais significativa, ao longo de todo o estuário (Siqueira *et al.*, 2005). Para tanto, foi determinado o Fator de Contaminação (FC) de Hakanson (Hakanson, 1980 *apud* Siqueira *et al.*, 2005) que é a razão entre o teor de metal encontrado no sedimento analisado e o teor de metal adotado como referência. O estudo feito na baixada Santista

mostrou que as maiores concentrações de Hg foram observadas nas amostras de sedimentos coletadas nas regiões onde há predominância das atividades industriais, e na saída do emissário submarino, caracterizando, da mesma forma como observado no trabalho de Jesus *et al.* (2005), a contribuição antrópica como principal fonte de contaminantes para a região (Siqueira *et al.*, 2005).

Um outro enfoque para o estudo da contaminação na Baixada Santista foi dado por Braga *et al.* (2000), que avaliaram os sinais de eutrofização do sistema estuarino de Santos, em virtude da poluição industrial e doméstica, além de enfatizar a poluição das praias devido à ação das bactérias, presentes nos esgotos gerados nas cidades da baixada e que são lançados nas águas do estuário. No pólo industrial da cidade de Cubatão, os autores encontraram altos teores de nitrato (maior que $90 \mu\text{mol L}^{-1}$) e fosfato (maior que $24 \mu\text{mol L}^{-1}$). Os autores também observaram que a concentração dos elementos analisados vai diminuindo a partir do interior do estuário em direção à sua foz, ao longo dos canais naturais da região. De acordo com os resultados obtidos para os vários parâmetros físico-químicos determinados (pH, salinidade, oxigênio dissolvido, entre outros), os autores puderam observar que nos canais naturais (Canal de Santos e São Vicente) existem diferentes mecanismos de remoção dos nutrientes analisados, principalmente para os compostos de nitrogênio e fósforo, os quais estão associados aos respectivos ciclos biogeoquímicos, considerando tanto a fase sólida como a dissolvida, bem como a interação destas fases com o ambiente estudado. A análise das amostras coletadas nos canais artificiais mostrou que, devido à presença de matéria orgânica (MO) dissolvida e à ausência de movimentação das águas, o teor de oxigênio dissolvido é muito baixo. Nestes canais artificiais, os autores (Braga *et al.*, 2000) identificaram duas regiões distintas com relação aos parâmetros estudados. A região interna dos canais (no interior da Ilha de São Vicente, sem comunicação direta com o mar) foi considerada anóxica, com intensa atividade de decomposição da MO por ação das bactérias, onde a concentração de oxigênio dissolvido é baixa (entre $1,63$ e $4,96 \text{ mL L}^{-1}$) e o pH é próximo de $7,5$. Observaram-se, ainda nesta região, altos valores de concentração de amônia, que juntamente com os baixos teores de oxigênio dissolvido, contribuem para o aumento da concentração de nitrito e amônio nesta parte interna dos canais. Além disso, o lançamento de esgotos clandestinos contribui para o

aumento da concentração de amônio, devido à hidrólise da uréia, no canal. Os valores de concentração de fosfato também foram altos para as amostras coletadas na região interna dos canais artificiais. A região externa dos canais (comunica-se diretamente com o mar), devido à influência da ação das marés, ventos e turbulência das águas, apresentou a maior concentração de oxigênio dissolvido (entre 4,84 e 5,69 mL L⁻¹) e pH em torno de 8 (semelhante ao da água do mar, que oscila entre 8 e 8,25). A concentração de nitrato inorgânico encontrada foi relativamente baixa (concentração máxima de 0,61 µmol L⁻¹) em comparação à concentração observada na parte interna do canal (entre 24,95 e 40,89 µmol L⁻¹). De um modo geral, a diferença na concentração de nutrientes, entre as partes interna e externa dos canais, é mais significativa no inverno, ou seja, a concentração de nutrientes na parte externa do canal aumenta no verão. Tal fato certamente está associado ao período chuvoso desta época do ano, que faz com que ocorra um aumento do volume de água (rica em nutrientes) na parte interna do canal, inundando a parte externa. Além disso, o aumento considerável da população no verão, em virtude das férias, também contribui para o aumento da carga de nutrientes nos canais artificiais devido ao aumento da geração de efluentes sanitários. O trabalho feito por Braga *et al.* (2005) mostrou que, além da necessidade e importância dos estudos ambientais relacionados à contaminação (não só da Baixada Santista, como também de qualquer região exposta às atividades humanas), devido aos efluentes químicos gerados pelas indústrias, com alto teor de metal, existe também a necessidade de serem feitos estudos mais detalhados com relação aos processos de eutrofização causados pelo aumento da concentração de nutrientes nos ambientes aquáticos em virtude dos despejos domésticos e industriais.

No tocante à baía de Sepetiba, há vários anos esta região tem despertado o interesse dos pesquisadores para estudos de contaminação. Na década de 80, por exemplo, Lima *et al.* (1986) estudaram a variação espacial e temporal da concentração de metais pesados em tecidos moles da ostra *Crassostrea brasiliana*, em diferentes períodos (janeiro/fevereiro, julho, novembro/dezembro de 1983). De acordo com os resultados, os autores puderam verificar que as concentrações de Cd e Zn foram significativamente diferentes em relação à variação espacial das amostras de moluscos estudadas. No entanto, não se observou diferença nas concentrações destes metais devido à variação temporal. Os resultados

obtidos para Fe (naquela época) indicaram que, embora na região exista o transporte intenso de minério de Fe no porto de Sepetiba, esta atividade não contribuiu de forma significativa para o aumento da concentração do metal no ecossistema.

Lacerda *et al.* (1987) estudaram o fluxo total e o destino dos metais pesados na baía de Sepetiba. Para tanto, foram coletadas 19 amostras de água dos rios Guandu e Canal de São Francisco, em julho de 1981 e maio de 1982. Além das amostras de água, também foram estudados o material particulado em suspensão, de amostras retiradas do sistema fluvial da baía, e amostras de sedimento de fundo, também coletadas na baía de Sepetiba. Com os resultados da pesquisa, os autores puderam verificar que os rios são as principais fontes de metais pesados para a região. Além disso, devido às características da baía (sistema semi-fechado, com uma única fonte localizada de liberação de metais, os rios Guandu e Canal de São Francisco) foi possível estudar a distribuição e o destino dos metais neste tipo de ambiente costeiro. Os resultados obtidos para o material particulado mostraram que este tipo de material desempenha importante papel no transporte e na transferência dos metais para a biota. O fluxo estimado de metais (em toneladas/ano) no trabalho feito por Lacerda *et al.* (1987) foi de 0,9 para o Cd; 10,9 para o Cr; 2,7 para o Cu; 20,4 para o Mn; 4,5 para o Pb e, finalmente, 11,5 para o Zn. A análise das amostras de sedimento, coletadas nos anos 80, permitiu aos autores sugerir duas origens principais para os metais. Os metais Mn e Cu, que apresentaram os mais altos valores de concentração ao Sul da baía, possivelmente tinham como fonte principal, a litologia da região, enquanto que a origem principal dos metais Cd, Cr, Pb e Zn estava associada, principalmente, às atividades industriais e a outras atividades urbanas (Lacerda *et al.*, 1987).

Com o intuito de analisar a evolução da contaminação por metais na baía de Sepetiba, na década de 80, Rezende *et al.* (1991) determinaram as concentrações de Cr, Mn, Pb e Zn em amostras de areia de praia coletada no ano de 1980 e, posteriormente, em 1989. De acordo com os resultados, os autores observaram que o padrão de distribuição das concentrações dos metais Cr, Mn e Pb foram semelhantes, apesar do intervalo de coleta. Entretanto, no caso do Zn, os autores observaram um enriquecimento deste metal da ordem de 4 vezes, para o intervalo de coleta considerado.

Em meados dos anos 90, Barcellos e Lacerda (1994) avaliaram as possíveis fontes naturais e antrópicas dos metais Cd e Zn na baía de Sepetiba. Por meio deste estudo, os autores puderam observar que os teores encontrados para estes metais na região de Sepetiba, devido aos aportes dos rios, ao lançamento dos efluentes industriais diretamente nas águas da baía, e devido à deposição atmosférica, são significativamente maiores do que os teores observados nas regiões costeiras não impactadas pelo homem. Dessa forma, foi possível concluir que o enriquecimento de Cd e Zn, em Sepetiba, triplicou em relação ao período pré-industrial, na região. Segundo os autores, as atividades industriais, principalmente metalúrgica e química (já naquela época) eram responsáveis por 94% e 84% da origem total de Cd e Zn, respectivamente, na baía de Sepetiba (Barcellos e Lacerda, 1994).

Além destes, outros trabalhos sobre a contaminação em Sepetiba foram realizados nos últimos anos, principalmente com relação ao estudo de sedimentos, uma vez que este tipo de amostra ambiental fornece importantes informações a respeito de áreas impactadas pelo homem (Barcellos *et al.*, 1991; Barcellos e Lacerda, 1994; Leitão-Filho, 1995; FEEMA 1998; Veek, 1999; Pellegati, 2000; Pellegati *et al.* 2001; Molisani *et al.*, 2004). Este tema será retomado com mais detalhes no Capítulo 2 (seção 2.6), onde se enfocará a área de estudo deste trabalho.

De acordo com as informações obtidas nos estudos sobre a contaminação na costa brasileira, pôde-se observar que, embora existam leis que garantam a utilização dos recursos naturais de forma consciente, devido aos obstáculos enfrentados pelo governo, no tocante ao cumprimento destas leis, é cada vez mais preocupante a situação, não só da região costeira, mas de qualquer outro sistema natural, uma vez que, a degradação dos ambientes, especialmente em regiões próximas aos grandes centros, cresce num ritmo muito mais acelerado do que as providências tomadas pelos órgãos ambientais responsáveis pela fiscalização.

1.2 O papel dos sedimentos em estudos ambientais

O termo sedimento vem do latim e significa, de acordo com uma tradução etimológica literal, deposição ou aquilo que é passível de se depositar. A origem do sedimento tem início, de certa forma, no ciclo de transformação das rochas que começa pelo intemperismo, o qual é o conjunto de modificações de ordem física e química que as rochas sofrem ao aflorar na superfície da Terra.

Os produtos do intemperismo, rocha alterada e solo, estão sujeitos aos outros processos do ciclo supérgeno, ou seja, erosão, transporte e sedimentação. Entretanto, é importante ressaltar que os processos intempéricos não envolvem transporte mecânico significativo; dessa maneira, o resultado de uma rocha intemperizada não é ainda um sedimento, mas um manto de alteração *in situ*, no qual se inclui uma camada superior de solo, constituído por o que se pode chamar de “partículas” da rocha-mãe e do próprio solo. A partir do momento em que esta partícula começa a sofrer transporte mecânico em superfície, ela passa a constituir uma partícula sedimentar (que em geologia é sinônimo de grão) (GIANNINI e RICCOMINI, 2000).

A partir da formação dos sedimentos, estes poderão permanecer no local e dar origem aos sedimentos autóctones ou poderão ser transportados, por diferentes agentes da natureza, com modificação na forma e nas dimensões iniciais, originando os sedimentos alóctones.

Dessa forma, o sedimento é caracterizado como partículas de materiais pouco espessos, oriundas do intemperismo de rocha e solos ou da decomposição de animais, que cobrem fundo de rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Eles normalmente são constituídos de uma mistura de materiais orgânicos, tais como degradação de tecidos orgânicos, bactérias, algas, e materiais inorgânicos, como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos. A proporção de minerais para matéria orgânica varia consideravelmente em um local para outro (Manahan, 1994).

Próximo à nascente, quando os rios ainda são jovens, nas partes mais declivosas do relevo, os leitos são constituídos por matacões, seixos e cascalhos, resultado da alta energia potencial hídrica que carrega qualquer partícula de granulometria reduzida. À medida que o rio amadurece, atingindo relevos mais planos e de menor energia potencial, por seleção, a granulometria do material depositado no fundo toma características cada vez mais finas, proporcional à competência do curso d'água.

Ao atingir a região costeira a ocorrência de baixa energia hidrodinâmica determina a presença de planícies sedimentares de material muito fino. Existe assim uma tendência de acumulação de material fino no ambiente costeiro. Evidentemente, nas costas onde a energia das ondas é muito intensa, os sedimentos tendem a se dispersar mar adentro, se perdendo em grandes profundidades (Wasserman e Wasserman, 2005, *no prelo*).

De acordo com suas dimensões granulométricas, os sedimentos são classificados como finos (partículas menores que 63 μm , incluindo argilas e siltes) e grosseiros (partículas maiores que 63 μm , incluindo areias e cascalhos; Salomons e Stigliani, 1995).

Os sedimentos são considerados substratos para uma grande variedade de organismos que vivem na água, os quais processam matéria orgânica, e servem de alimento para níveis tróficos superiores. Além disso, são excelentes reservatórios ou fontes de metais, pesticidas e outras substâncias químicas (Chapman, 1990). Dessa forma, o conhecimento da composição química dos sedimentos é de grande relevância quando há interesse em se conhecer os fenômenos de transporte do sistema, traçando um histórico da poluição no ambiente. A determinação de concentrações metálicas neste tipo de matriz geológica pode fornecer importantes informações a respeito do ambiente estudado (Salomons e Stigliani, 1995).

A dinâmica de um metal pode ser definida como a sua propriedade de se transferir de um sistema químico para o outro. O termo sistema químico aqui pode ser definido (teoricamente) como o infinitesimal de compartimento (sedimento, por exemplo) de características homogêneas. Assim, quando um elemento passa de sistema redutor para um

sistema oxidante (Figura 1.1), ocorre transferência e a sua forma química é modificada, fazendo também modificar sua dinâmica. Na nova condição oxidante, o metal pode deixar de ficar indisponível e passar para uma forma disponível para os organismos, constituindo-se em risco de exposição para o ecossistema e eventualmente para o homem. Na literatura existem vários trabalhos que detalham a geoquímica dos metais nos ambientes aquáticos, como por exemplo: Batley, (1978); Förstner e Wittmann, (1983); Förstner, (1989); Thornton, (1996); Wasserman e Wasserman, (2005), *no prelo*.

O problema da mobilidade é particularmente importante quando é necessário prever os efeitos de modificações físico-químicas causadas por intervenções antrópicas. O caso do Programa de Despoluição da Baía de Guanabara (PDBG) é um exemplo onde, segundo alguns autores, a redução na carga de matéria orgânica resultante de programas de saneamento pode fazer aumentar a mobilidade dos metais (Barrocas, 1995; Barrocas e Wasserman, 1998; Wasserman *et al.*, 2000). Outro exemplo clássico é o caso das dragagens em áreas de portos (Ottmann, 1985; Caplat *et al.*, 2005) onde, em condições físico-químicas muito redutoras, os metais vão ficar imobilizados na forma de sulfetos e meta-sulfetos (Bertolin *et al.*, 1997; Paquette e Helz, 1997; Kim *et al.*, 2000). Contudo, os procedimentos de aeração intensa causados pelos procedimentos de dragagem podem remobilizar os metais, mesmo aqueles que contaminaram o local há muitos anos (Schults *et al.*, 1995; Vale *et al.*, 1998).

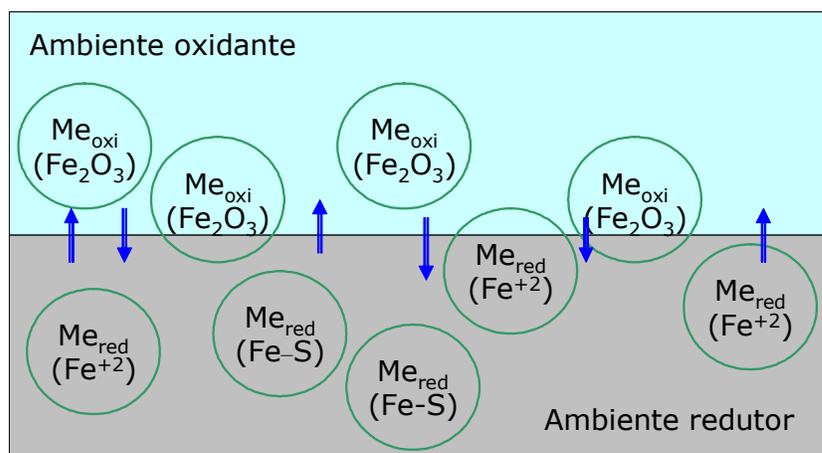


Figura 1.1: Processos de oxi-redução de metais em diferentes ambientes
(Wasserman e Wasserman, 2005, *no prelo*)

Cardoso e Chasin (2001) estudaram os ciclos naturais de alguns metais, como é o caso do Cd e do Zn. Estes elementos são considerados de grande importância em pesquisas ambientais, uma vez que, na maioria dos estudos voltados para a identificação de fontes de contaminação por metais (por exemplo, em estudos de sedimentos), as concentrações de Cd e Zn, juntamente com Cu, Hg, Ni e Pb representam os principais indicadores de contaminação. De acordo com o levantamento de informações feito pelos pesquisadores, o Cd é extensamente distribuído pela crosta terrestre e apresenta concentração média em torno de 0,1 mg kg. As principais fontes naturais deste elemento são as rochas sedimentares e fosfáticas de origem marítima. O intemperismo destas rochas pode acarretar o transporte, via água dos rios, de uma grande quantidade de Cd para o oceano, num valor estimado de até 15 mil de toneladas/ano. A principal fonte natural de lançamento de Cd na atmosfera é a atividade vulcânica, tanto em episódios de erupção como durante períodos de baixa atividade vulcânica. Esta fonte, embora muito difícil de ser quantificada, foi estimada ser responsável pela emissão de 100 a 500 toneladas do fluxo natural do metal. No caso do Zn, a principal fonte natural são as rochas sedimentares. A concentração deste elemento neste tipo de rocha é aproximadamente 95 mg kg⁻¹. A esfarelita é o principal minério para extração do Zn, que (devido às semelhanças químicas) está essencialmente associado ao Cd. Neste minério também estão presentes vários elementos traços como Se, Mn, Co, Cu, Ni, Sb, Bi, entre outros (Reiman e Caritat, 1998) que, da mesma forma que no ciclo do Cd, são intemperizados e transportados pelos corpos d'água, propiciando um incremento destes elementos nos vários compartimentos dos sistemas aquáticos, inclusive a matriz de sedimento (Cardoso e Chasin 2001). Dessa forma, pode-se concluir que, além da contribuição antrópica, a natureza também é uma importante fonte de elementos químicos para o meio ambiente.

Assim, existem várias dúvidas, o que têm gerado inúmeras discussões, acerca de quais valores de concentração de metais e outros elementos podem ser considerados naturais, ou normais, para que uma dada amostra de sedimento possa ser considerada não contaminada.

De acordo com a literatura, tem-se observado que os valores de referência adotados para metais variam globalmente. Por exemplo, alguns pesquisadores costumam adotar como referência os valores de concentrações médias para rochas sedimentares *shale*, ou folhelho médio (Turekian e Wedepohl, 1961). Outro critério adotado são os valores de referência do local, por meio de testemunhos longos (sedimentos antigos que antecedem o período industrial), com base na geocronologia empregando datação com ^{210}Pb . Além disso, costuma-se usar como valores de referência as concentrações obtidas para testemunhos coletados próximo às nascentes dos ambientes aquáticos, desde que não tenham sido atingidas pela ação do homem e se encontrem próximas aos locais de estudo (Mozeto, 2001).

Estudos ambientais têm indicado que não existe uma correlação entre a concentração total do metal e a sua toxicidade (Kraepiel *et al.*, 1997; Duursma, 1998; Markert, 1998), e que a forma química e, conseqüentemente, a mobilidade dos metais, mais do que a sua concentração total, são fatores determinantes da toxicidade desses metais.

Há alguns anos, os pesquisadores vêm se preocupando em entender o comportamento dos metais nos sedimentos. Nos ambientes aquáticos, os metais sofrem uma partição entre a água e os particulados suspensos, sendo que parte desta carga é metabolizada pela biota (animal e vegetal) e parte terá como destino final os sedimentos de fundo desses ambientes. O processo de partição é também ativo no compartimento sedimento, entre a fase sólida (partículas orgânicas e inorgânicas) e a fase solúvel (água intersticial), onde se encontram os íons metálicos, nutrientes e outras substâncias dissolvidas. Por esta razão, a água intersticial, é caracterizada como a fase que contém os metais e outras substâncias verdadeiramente biodisponíveis e, portanto, potencialmente tóxicas, sendo considerada como uma das principais rotas de exposição para a biota. No entanto, mesmo sendo baixa a concentração de metais na água intersticial, os organismos bentônicos ingerem (filtram) essa fase solúvel onde se encontram os metais dissolvidos, e, conseqüentemente, um novo equilíbrio é estabelecido, com mais metais passando do sedimento para a água intersticial para repor a “quantidade” (concentração) de metal que foi consumida pelo organismo aquático, portanto estes “contaminantes” vão sendo

depurados do sedimento; assim, pode-se afirmar que a água intersticial é um compartimento de acumulação de elementos químicos para a biota. Outro fator importante que deve ser considerado é que, dependendo do hábito alimentar e trato digestivo dos organismos bentônicos (que têm características ácidas e reduzidas), a bioacumulação de metais pode ser viabilizada mesmo a partir da fase sólida, uma vez que muitos organismos ingerem os particulados e promovem verdadeira extração de elementos ligados (por processos de adsorção ou complexação) às partículas do sedimento (Silvério, 2003).

Neste aspecto, vários métodos foram desenvolvidos na tentativa de avaliar a forma química destes contaminantes em sedimentos. Estes métodos ficaram conhecidos como “métodos seletivos de extração”, e são capazes de determinar a forma, a mobilidade e a 5 dos elementos estudados (Jenne e Luoma, 1977). A partir dos métodos seletivos, os pesquisadores desenvolveram procedimentos que são capazes de, não somente determinar uma das formas do metal, mas detalhar sua distribuição (ou partição) entre as várias fases químicas do sedimento. Nestes procedimentos, uma única amostra é lixiviada sucessivamente, com extratores de força crescente. A análise da concentração de cada um destes extratos resulta na medida da partição geoquímica dos metais entre as diversas fases (Tessier *et al.*, 1979; Meguellati *et al.*, 1983). Segundo os princípios desta extração, as três primeiras fases (troçável, oxidável e carbonatos, das cinco extraídas) correspondem à fração relativamente móvel dos metais no sedimento (Fizman *et al.*, 1984). Para exemplificar, a extração com ácido clorídrico 0,1 N vem sendo muito utilizada para determinar as concentrações de metais considerados biodisponíveis para os organismos (Fizman *et al.*, 1984). Esta extração parcial foi largamente utilizada pela Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA) nos monitoramentos das concentrações de metais em sedimentos do estado do Rio de Janeiro (FEEMA, 1998).

Neste contexto, encontra-se o trabalho de Morillo *et al.* (2004) que, além das concentrações totais, também determinaram as concentrações parciais de metais pesados, em amostras de sedimentos marinhos, coletadas na região costeira da Espanha. Os resultados mostraram que as mais altas concentrações parciais dos metais Zn (649 mg kg^{-1}), Cu ($33,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb (197 mg kg^{-1}) e Cd ($2,5 \text{ mg kg}^{-1}$) foram observadas nas

desembocaduras dos rios Tinto e Odiel, os quais dão origem ao estuário Huelva. Na região do estuário Huelva, as principais fontes de contaminação são devidas aos esgotos domésticos e atividades industriais. Neste estudo, foi observado que o Zn apresentou maior mobilidade, uma vez que a porcentagem deste metal associada à fração ácida solúvel ficou acima de 50%, principalmente nas regiões onde a contaminação devido aos esgotos domésticos prevalece em relação aos contaminantes industriais. De acordo com as porcentagens obtidas (para todos os elementos estudados) na fração ácida solúvel, os autores classificaram os metais na seguinte ordem decrescente de mobilidade e disponibilidade: Zn > Mn > Cd > Cu > Ni > Pb > Fe > Cr. Os metais Cr, Ni e Mn apresentaram valores de concentração da mesma ordem que as concentrações observadas em regiões não impactadas da costa espanhola (58; 20 e 392 mg kg⁻¹, respectivamente). Estes metais também apresentaram as mais altas porcentagens na fração residual da extração seqüencial, sugerindo que eles estão fortemente ligados ao sedimento. Além das considerações feitas para os elementos estudados, os autores também puderam concluir que os aportes dos rios, Tinto e Odiel, são as principais fontes de contaminação dos metais Cd, Cu, Pb e Zn, na região do estuário Huelva, na Espanha (Morillo *et al.* 2004).

Yuan *et al.* (2004) também utilizaram a extração seqüencial para analisar 24 amostras de sedimentos coletadas no mar Leste da China (que faz parte do oceano Pacífico), com intuito de obter informações a respeito da distribuição vertical e espacial de metais pesados na região. O mar Leste da China comunica-se com a baía de Hangzhou, na qual encontra-se o estuário de Yangtze, cujos principais rios são o Yangtze e Qiantang. Ao longo do estuário de Yangtze, são encontrados vários estaleiros que contribuem, consideravelmente, para a introdução de contaminantes na região, devido ao contínuo fluxo de navios, que lançam vários rejeitos nas águas da baía. Além disso, nesta região, situam-se algumas cidades desenvolvidas, como é o caso de Ningbo e Shanghai, onde são geradas grandes quantidades de resíduos domésticos e industriais, os quais são lançados nos rios Yangtze e Qiantang, ou diretamente no mar. Como conseqüências desta contaminação, foram observados, nos anos 90, vários episódios de morte das espécies aquáticas da região, resultando em grandes prejuízos para economia, neste período. Neste estudo, os autores (Yuan *et al.* 2004) puderam observar que, dentre os 12 elementos analisados (V, Cr, Mn,

Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Cd e Pb), apenas o Cd apresentou altas concentrações associadas à fração ácida solúvel (entre 70 e 99% da concentração total). O Pb, embora não tenha apresentado altos teores na fração solúvel, apresentou apenas 30% da concentração total associada à fração residual, sugerindo, por exemplo, que este metal pode ser liberado para o meio ambiente, em condições mais oxidantes. A análise dos testemunhos mostrou que as mais altas concentrações de metais foram observadas na fração superficial, principalmente nas regiões próximas aos grandes centros urbanos. Além disso, a análise da distribuição espacial das concentrações dos metais indicou que as amostras coletadas na confluência dos rios Yangtze e Qiantang, na baía de Hangzhou, e nas proximidades da cidade Ningbo, apresentaram as mais altas concentrações dos elementos analisados.

Na baía de Sepetiba, Pestana (1989) apresenta uma comparação entre a área Norte da baía de Sepetiba (Rio da Guarda e Canal de São Francisco) e algumas localidades na baía da Ribeira. Neste estudo, a autora avalia a partição geoquímica de metais, aplicando a extração seqüencial. A análise dos resultados de Zn e Cd, nos sedimentos dos rios que deságuam na baía de Sepetiba, indicou que a fração móvel dos metais é maior nas amostras coletadas nas proximidades das desembocaduras dos rio Guarda e do Canal de São Francisco. Em uma das amostras, a montante do Canal de São Francisco, a fração móvel de Zn representava em torno de 10 % da concentração total. Contudo na foz do canal, já no interior da baía, a fração móvel chegou a representar quase 50 % do Zn total presente na amostra. De acordo com os autores, o mesmo comportamento foi observado para o Cd.

Contudo, ainda que as extrações seqüenciais tenham contribuído com importantes informações a respeito do comportamento dos metais em vários tipos de ambientes, estas são foco de muitas críticas sob o argumento de que este tipo de metodologia de análise apenas mimetiza, de uma maneira muito precária, os processos que ocorrem no meio ambiente (Davidson *et al.*, 1994). Também os custos com reagentes são relativamente altos e há dificuldades de se validar a metodologia por comparação a resultados obtidos com materiais de referência certificados. Embora, atualmente a União Européia, por meio do *Bureau Communautaire de Reference* (BCR) já tenha desenvolvido uma metodologia de

extração seqüencial (com apenas 3 fases), utilizando o material de referência BCR 701 (Wasserman e Wasserman, 2005, *no prelo*).

Além da importância de se conhecer a mobilidade, existe a preocupação com a disponibilidade do metal, e conseqüentemente a sua toxicidade em amostras de sedimento. Assim, de certa forma, os estudos de ecotoxicologia com organismos vivos já se tornaram comuns na avaliação da contaminação de amostras de água e sedimentos. Por exemplo, Monteiro (2004) realizou vários testes de toxicidade com diferentes organismos aquáticos em amostras de água e sedimento coletados na bacia do Rio Corumbataí –SP. Fazem parte desta bacia os municípios de Analândia, Santa Gertrudes, Rio Claro, Corumbataí, Itirapina, Charqueada e Piracicaba. De acordo com os resultados obtidos, as espécies *D. magna* e *D. similus* se mostraram sensíveis aos testes de toxicidade crônica e aguda tanto nas amostras de água, como sedimentos. Dessa forma, foi possível identificar como locais contaminados a região de Analândia, Corumbataí, Rio Claro e Piracicaba. Silvério (2003) também apresentou em seu trabalho resultados obtidos para testes de toxicidade para sedimentos coletados em cinco represas do Rio Tietê. O estudo permitiu identificar em quais represas os contaminantes dos sedimentos estão afetando os organismos bentônicos.

Além dos testes com os organismos vivos (bioensaios), desde os anos 90, alguns autores, preocupados com a questão da toxicidade dos metais em sedimentos, começaram a relacionar a disponibilidade biológica destes poluentes à concentração de sulfetos (Carlson *et al.*, 1991; Brumbaugh *et al.*, 1994; Casas e Crecelius, 1994). Os sulfetos têm um papel importante na disponibilização biológica e mobilização, na medida em que complexos sulfeto-metálicos são precipitados muito estáveis e pouco reativos quimicamente (Craig e Bartlett, 1978; Morse e Cornwell, 1987; Huerta-Diaz e Morse, 1992; Morse, 1994; Bertolin *et al.*, 1997; Regnell *et al.*, 2001). Assim, alguns autores começaram a observar que quanto maior era a disponibilidade de sítios de sulfeto para o armadilhamento dos metais, menor era sua toxicidade (Di Toro *et al.*, 1990). Em outras palavras, sedimentos costeiros por exemplo, que apresentam potencial redox muito negativo (reduzidor) e grande suprimento de enxofre (sulfato da água do mar) poderiam receber e imobilizar grande quantidade de metais.

Neste contexto, encontra-se o trabalho de Carvalho *et al.* (2005) que utilizou a extração ácida dos sulfetos voláteis (AVS), juntamente com os metais extraídos simultaneamente (SEM), modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, para analisar amostras de sedimentos superficiais, coletados na baía de Guanabara, considerada a baía mais impactada no Rio de Janeiro, em virtude do lançamento de elevada quantidade de esgotos domésticos e industriais nas suas águas. Neste estudo, os SEM representaram a fração de metais extraída por HCl 6M, a frio. Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que os sedimentos superficiais da baía de Guanabara foram capazes de acumular níveis detectáveis de AVS, com exceção de dois pontos de amostragem, situados no canal central da baía, onde as condições hidrodinâmicas favorecem a deposição de sedimentos arenosos. Os autores obtiveram concentrações de Cu variando entre 0,007 e 3,01 $\mu\text{mol g}^{-1}$, enquanto que as concentrações obtidas para o Zn variaram entre 0,020 e 13,8 $\mu\text{mol g}^{-1}$. A relação $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ indicou que (de acordo com este critério), aparentemente, não existe risco de toxicidade na baía de Guanabara devido à presença dos metais Fe, Mn, Ni, Cu, e Zn nas amostras de sedimento. Além do trabalho de Carvalho *et al.*, (2005), encontram-se na literatura outros estudos com amostras de sedimento que utilizam o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, dentre os quais, citam-se os trabalhos de Mackey e Mackay, (1996); Silvério, (2003); Passos, (2005); Burton *et al.*, (2005), entre outros.

Como se pôde observar, devido às suas características, os sedimentos desempenham importante papel na avaliação, diagnóstico e monitoramento de áreas impactadas. Conseqüentemente, nota-se um incentivo para a comunidade científica, por parte dos principais órgãos de controle ambiental, para o desenvolvimento de novas metodologias e otimização dos procedimentos analíticos já existentes, com o propósito de se estabelecer uma avaliação eficaz dos teores de metais encontrados nos sedimentos e o efetivo dano que tais concentrações causam aos sistemas aquáticos.

1.3 Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos

A discussão da disponibilidade, e conseqüentemente a toxicidade dos metais em sedimentos, tem levado os principais órgãos de controle ambiental em todo o mundo a tomar grande cuidado no estabelecimento de padrões de referências para as concentrações destes poluentes. Para tanto, com o intuito de “gerenciar” a qualidade dos sedimentos, foram estabelecidos, na América do Norte, os valores-guias de qualidade de sedimentos (VGQS) para água doce e ecossistemas costeiros e marinhos. Esses VGQS fornecem informações a respeito das relações entre concentrações de poluentes no sedimento e qualquer efeito adverso resultante da exposição a estes contaminantes. No Brasil, o gerenciamento da qualidade dos sedimentos teve início com o Projeto QualiSed, desenvolvido pela Universidade Federal de São Carlos(UFSCar), Universidade de Campinas (UNICAMP) e Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental/SP (CETESB), que tinha por objetivo fazer um levantamento das bases técnico-científicas para a derivação de Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para metais e compostos orgânicos de represas do sistema Rio Tietê (Silvério, 2003). Entretanto, os próprios pesquisadores do Projeto QualiSed preferem substituir, assim como outros autores (Chapman *et al.*, 1999), o termo “critérios” por “valores-guias”, uma vez que “critérios” têm implicações de regulamentação ou de lei (Silvério, 2003).

Na literatura, os VGQS são derivados a partir de diferentes abordagens. Por exemplo, para a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA), os princípios gerais para estabelecimento de VGQS para metais são baseados na Teoria do Equilíbrio de Partição, na qual o equilíbrio é estabelecido entre a partição de metais entre o sedimento e os sulfetos ácidos voláteis (AVS), ou qualquer outra fase controladora da disponibilidade, e as águas intersticiais, considerando-se que a sensibilidade dos organismos bentônicos para compostos orgânicos e metais é similar. A partição de metais divalentes (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) entre a fase sólida e a água intersticial pode ser prevista baseando-se nas concentrações dos AVS e dos metais extraídos simultaneamente (SEM) (Mozeto, 2001).

Embora US-EPA tenha publicado, em 1999, um relatório inicial com respeito aos valores guias de qualidade de sedimentos, que abordava vários procedimentos, dentre os quais o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Ankley *et al.*, 1996), o documento foi abandonado e a agência concluiu que mais estudos são necessários para o estabelecimento de critérios de qualidade de sedimentos. Mais recentemente, a US-EPA tem focalizado grande esforço na realização de estudos, utilizando parâmetros múltiplos e em várias localidades, para o estabelecimento seguro dos valores de qualidade dos sedimentos (Ringwood, 2001). É importante ressaltar que, a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ para prever a mobilidade, disponibilidade e toxicidade de Cd, Cu, Pb, Ni e Zn é aplicável somente aos sedimentos anaeróbicos que contêm AVS, uma vez que outros fatores de ligação controlam a disponibilidade em sedimentos aeróbicos (Berry *et al.*, 1996).

No Canadá, os VGQS foram gerados a partir de um banco de dados denominado Banco de Dados de Efeitos Biológicos para Sedimentos, com base em informações (químicas e toxicológicas) disponíveis na América do Norte, sob responsabilidade do Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME). Dois valores limites foram derivados para definir três faixas de concentração química; aquelas que são raramente, ocasionalmente e freqüentemente associadas a efeitos biológicos adversos. Os dois valores-guias canadenses (federais) são TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*) (CCME, 1999), para cada elemento ou composto químico.

Os VGQS canadenses foram estabelecidos com base na distribuição da freqüência da toxicidade observada, em função de valores de concentração do conjunto de dados analisado. Assim, os valores do TEL (para determinado composto ou elemento químico) são referentes à média geométrica das mais baixas concentrações onde se observa algum efeito adverso (correspondentes a 15% do conjunto de valores de concentração nos quais foram observados efeitos negativos à biota) e 50% dos valores de concentração que não apresentaram efeitos negativos à biota. Os valores do PEL são referentes à média geométrica entre 50% dos valores de concentração onde foram observados efeitos na biota, e 85% dos valores de concentração que não apresentaram efeito adverso à biota. O valor do TEL representa o limite superior do intervalo de concentração do elemento ou composto

químico no sedimento (do conjunto de dados), onde não foram observados efeitos significativos aos organismos aquáticos. Os valores de concentração (de determinado composto, ou elemento químico) abaixo do respectivo valor do TEL não são considerados como nocivos para os organismos aquáticos. O valor do PEL representa o limite inferior de concentração, à qual são freqüentemente ou sempre associados efeitos negativos à biota, ou seja, o valor do PEL indica a menor concentração associada a efeitos adversos à biota. Dessa forma, para os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram estabelecidos os respectivos valores de TEL (em mg kg^{-1}): 0,6; 35,7; 18; 35 e 123; e os respectivos valores de PEL (em mg kg^{-1}): 3,5; 197; 36; 91,3 e 315 (CCME, 1999).

Os VGQS são baseados nos valores de concentrações totais (expressos em mg kg^{-1}) das substâncias, em amostras de sedimentos de superfície (com base no seu peso seco). Contudo, a matriz de sedimento é considerada complexa e dinâmica, com componentes bióticos e abióticos, que podem influenciar na disponibilidade do metal ou composto, associado ao sedimento (CCME, 1999).

No Brasil, não existem, ainda, valores de referência para a concentração de contaminantes em sedimentos coletados nos ambientes aquáticos do país. Dessa forma o CONAMA, por meio da Resolução 344/2004 (que prevê as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material dragado em águas jurisdicionais brasileiras) estabelece valores de referência de concentração baseados nos VGQS canadenses, com a diferença de que a CONAMA 344/2004 classifica o sedimento em dois níveis (nível 1: limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos na biota; nível 2: limiar acima do qual se prevê um provável efeito na biota) e faz distinção entre os sedimentos coletados em água doce e os sedimentos de água salina-salobra, conforme pode ser visto Tabela 1.1, que apresenta os valores de concentração (em mg kg^{-1}) para os metais analisados neste estudo (Resolução CONANA 344 de 25 de março de 2004).

Tabela 1.1 Valores de referência de concentração recomendados pela CONAMA 344.

<i>Metais</i>	<i>Níveis de classificação do sedimento (CONAMA 344/2004)</i>			
	<i>Água Doce (mg kg⁻¹)</i>		<i>Água salina-salobra (mg kg⁻¹)</i>	
	<i>Nível 1</i>	<i>Nível 2</i>	<i>Nível 1</i>	<i>Nível 2</i>
<i>Cd</i>	0,6*	3,5**	1,2	9,6
<i>Cu</i>	35,7*	197**	34	270
<i>Ni</i>	18*	36**	20,9	51,6
<i>Pb</i>	35*	91,3**	46,7	218
<i>Zn</i>	123*	315**	150	410

* valores do TEL **valores do PEL

Conforme observado na Tabela 1.1, a Resolução CONAMA 344/2004 adotou os valores de TEL e PEL como valores de referência de concentração para sedimentos de água doce. Para os sedimentos de água salgada e salobra foram adotados os valores recomendados por Long *et al.* (1995) para sedimentos marinhos do Canadá.

Ainda, de acordo com a Resolução CONAMA 344/2004, caso um sedimento apresente concentração de metais acima do limiar superior (classificando a área com nível 2), mas bioensaios de toxicidade permitam classificar o sedimento como não tóxico, o sedimento será considerado não contaminado.

Considerando que os valores de referência adotados pela a CONAMA 344 (Resolução CONANA 344 de 25 de março de 2004) seguem os VGQS canadenses, e visando facilitar a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com outros estudos que também utilizam os valores canadenses como referência, (Silvério, 2003; Mariani; 2004; Passos, 2005), também serão adotados como referência os valores de TEL e PEL para avaliar a qualidade dos sedimentos analisados com relação aos metais (Cd, Cu, NI, Pb e Zn) determinados neste estudo.

Todas essas considerações permitem observar o quanto os sedimentos desempenham importante papel para a avaliação de impactos ambientais nos sistemas aquáticos. Apesar de a definição de um critério de qualidade para sedimentos (universal)

ser um assunto complexo, uma vez que cada ambiente apresenta características próprias, que devem ser consideradas nos estudos de contaminação, os principais órgãos ambientais do mundo têm-se empenhado para estabelecer valores de referência que sejam confiáveis e aplicáveis a qualquer tipo de sedimento e, além disso, sirvam de orientação para diretrizes de políticas governamentais.

1.4 Sulfetos Voláteis Ácidos e Metais Extraídos Simultaneamente

Di Toro *et al.* (1992) mudaram a visão de partição de metais em sedimentos ao notarem que o agente controlador de metais nos sedimentos eram os chamados Sulfetos Voláteis em Ácido (AVS). Os AVS correspondem à fase sólida dos sulfetos que são solúveis por ácido clorídrico a frio e consistem primariamente de monossulfetos de ferro (FeS) e manganês, que são encontrados em sedimentos marinhos e de água doce (Mozeto, 2001; Di Toro *et al.*, 1990). Este parâmetro, junto com os chamados Metais Extraídos Simultaneamente (SEM), permite uma melhor avaliação da toxicidade dos metais. Assim, a questão da partição de metais pesados, sua disponibilidade e toxicidade em sedimentos lacustres e marinhos, pode ser mais bem discutida se, ao invés de se considerar as concentrações nos sedimentos de diferentes ambientes expressas com base no peso seco dos sedimentos, essas concentrações forem baseadas na diferença entre o somatório da concentração dos diferentes metais tóxicos (Cu, Cd, Zn, Pb e Ni), extraídos simultaneamente e os AVS, ou seja, a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$. Uma vez que se considera que os AVS são os agentes controladores de complexação de metais em sedimentos, a toxicidade de metais pesados em sedimentos só pode ser prevista analisando-se conjuntamente o próprio AVS e a concentração de metais nas águas intersticiais (Mozeto, 2001).

Assim, alguns autores começaram a observar que quanto maior era a disponibilidade de sítios de sulfeto para o armadilhamento dos metais, menor era sua toxicidade (Di Toro *et al.*, 1990). Em outras palavras, quanto maior for a presença de complexos sulfeto-

metálicos, menos disponíveis estarão os metais e por consequência, menos tóxicos serão os sedimentos.

Nos sedimentos, a maior parte dos sulfetos não deve estar livre, mas provavelmente complexado com ferro. Contudo, o sulfeto férrico tem um produto de solubilidade (K_{ps}) mais baixo do que outros sulfetos metálicos (Tabela 1.2), levando os outros metais que têm pK_{ps} mais elevado a substituir o ferro nos complexos de sulfeto. No caso do modelo $\Sigma[SEM]/[AVS]$, os metais que são considerados para substituir o ferro são o Zn, o Cd, o Cu, o Pb e o Ni. Em ambientes altamente contaminados com Hg, este também pode ser incluído no grupo. O manganês só vai se associar ao enxofre caso não haja disponibilidade de nenhum dos outros metais.

Tabela 1.2: Constantes de solubilidade dos sulfetos metálicos (Mozeto, 2001)

<i>Sulfetos metálicos</i>	<i>pK_{ps}</i>
<i>MnS(s)</i>	<i>13,5</i>
<i>FeS(s)</i>	<i>18,1</i>
<i>ZnS(s)</i>	<i>24,7</i>
<i>CdS(s)</i>	<i>27,0</i>
<i>CuS(s)</i>	<i>36,1</i>
<i>Cu₂S(s)</i>	<i>48,5</i>
<i>PbS(s)</i>	<i>27,5</i>
<i>NiS(s)</i>	<i>19,0</i>

Os sulfetos de ferro nos sedimentos são formados pela reação entre o H_2S e o Fe^0 . O H_2S é produzido primeiramente pela oxidação da matéria orgânica e pela redução do sulfato por meio da ação de bactérias, tipicamente dos gêneros: *Desulfovibrio*, *Desulfomaculum* e *Desulfomonas*. O Fe^0 é gerado pela redução de óxidos ferrosos (Casas e Crecelius, 1994).

Se a quantidade adicionada de um metal $[Me^{2+}]_A$ é menor que o AVS daquele sedimento, então a razão da $\{Me^{2+}\}$ pela $[Me^{2+}]_A$ no sistema sedimento-água intersticial é menor que a razão dos K_{ps} do MS e do FeS, ou seja (Mozeto, 2001):

$$\{Me^{2+}\} / [Me^{2+}]_A < K_{ps} / K_{FeS} \quad (1.1)$$

A concentração (atividade) do metal nas águas intersticiais ($\{M^{2+}\}$) será muito baixa na presença de AVS e seguirá uma ordem determinada pela relação do K_{ps} do metal pelo K_{ps} do FeS. Em outras palavras, a atividade do metal em solução (água intersticial), e consequentemente sua disponibilidade e toxicidade, é controlada pelo sistema FeS-MS(s).

Di Toro *et al.* (1992) examinaram as interações entre Cd, Ni e os AVS para descrever o mecanismo de formação dos sulfetos insolúveis. Estas investigações indicaram que, com o aumento das concentrações dos metais no sedimento, sulfetos metálicos, que eram mais insolúveis que FeS, começam a se formar, conforme a reação geral expressa a seguir:



No equilíbrio, o metal bivalente (Me^{2+}) substitui o Fe no FeS para formar o sulfeto metálico insolúvel ($MeS_{(s)}$) e o ferro solúvel Fe^{2+} . A reação ocorre muito rapidamente e produz precipitado sulfeto de metal. Diz-se que este tipo de formação sólida ocorrerá para qualquer metal-traço que forme um sulfeto mais insolúvel que o FeS. Entretanto, um metal pode substituir outro metal, na reação, se seu sulfeto for mais insolúvel que o sulfeto do metal já presente:



A extensão da precipitação depende da disponibilidade dos AVS. Di Toro *et al.* (1992) definem a extração simultânea de metais (SEM) como os metais liberados durante a análise dos AVS. Baseando-se na concentração molar, se a concentração dos SEM ($[SEM]$) é menor que a concentração dos AVS ($[AVS]$), todo o conteúdo do metal em questão deve ser precipitado na forma de um sulfeto e, dessa forma, nenhum metal deve ficar retido na água intersticial. A formação de uma espécie de metal insolúvel reduz radicalmente a disponibilidade daquele metal.

Assim, quando a concentração molar de SEM ([SEM]) excede a concentração molar do AVS ([AVS]), a capacidade de ligação dos AVS ficará saturada e os metais estarão disponíveis na água intersticial. A concentração de metal na água corresponderá, então, à quantidade excedente de metal, e, dessa forma, a toxicidade pode ocorrer.

De acordo com Di Toro *et al.* (1992), a toxicidade dos metais capazes de formar sulfetos de metais insolúveis é prevista se as [SEM] e [AVS] forem conhecidas. A razão metal/[AVS] é calculada com os moles de metais simultaneamente extraídos (SEM) e a razão é chamada de razão molar $\Sigma[SEM]/[AVS]$. Se a razão metal/[AVS] for maior do que 1,0, o metal em excesso poderá ser liberado para a água intersticial, onde poderá ser potencialmente tóxico, ou se ligar a outros compostos no sistema; assim, quando:

$$\frac{\Sigma[SEM]}{[AVS]} < 1, \text{ indica baixa toxicidade} \quad (1.4)$$

$$\frac{\Sigma[SEM]}{[AVS]} > 1, \text{ indica possibilidade de toxicidade} \quad (1.5)$$

Expressar a concentração de sedimentos com base na razão $\Sigma[SEM]/[AVS]$ fornece informações sobre a capacidade de ligação adicional disponível dos sedimentos, de quanto a ligação do sulfeto foi excedida, e possivelmente sobre qual metal específico pode estar causando toxicidade, se os metais forem subtraídos na ordem dos produtos de solubilidade dos sulfetos. Deve-se notar que a aproximação $\Sigma[SEM]/[AVS]$ para prever a disponibilidade e toxicidade de Cd, Cu, Pb, Ni e Zn é aplicável somente a sedimentos anaeróbicos que contêm AVS, uma vez que outros fatores de ligação controlam a disponibilidade em sedimentos aeróbicos (Berry *et al.*, 1996).

Por meio da aplicação do modelo $\Sigma[SEM]/[AVS]$, Di Toro *et al.* (1992) observaram que, quanto menor era o valor da relação, menor era a toxicidade para espécies de anfípodas (*Ampelisca abdita* e *Rhepoxynius hudsoni*), oligoquetas (*Lumbriculus variegatus*) e caracóis (*Helisoma sp.*). Em trabalho semelhante, Carlson *et al.* (1991) observaram que a presença dos sulfetos fazia com que os metais ficassem indisponíveis,

tornando o meio pouco tóxico para os oligoquetas (*Lumbricuslus variegatus*) e moluscos (*Helisoma sp.*). A possibilidade de comparação entre experimentos de ecotoxicidade e a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ é o que tornou este modelo tão atraente para as agências de meio ambiente em todo o mundo.

Não obstante o interesse pelo modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, suas limitações aparecem quando consideramos que o modelo assume uma relação estequiométrica perfeita entre metais e sulfetos. Nas misturas complexas que constituem o sedimento, tal comportamento ideal raramente reproduz a realidade. A presença de matéria orgânica, por exemplo, é um fator que pode “mascarar” as informações obtidas com o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, pois os complexos organo-metálicos não têm produtos de solubilidade tão simples, como os dos complexos inorgânicos (Ankley *et al.*, 1996). Outros fatores como a concentração dos metais na água intersticial, metais adsorvidos a superfícies, atividade biológica, variabilidade nas condições redox, são fatores que podem influenciar o resultado da razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$. Neste sentido, a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ pode ser categórica para afirmar que, quando a razão é inferior a 1, não existe toxicidade; contudo, quando é superior a 1, não se pode afirmar, com segurança, que o sedimento é tóxico.

1.5 Modelo de atenuação da concentração para avaliação da mobilidade de metais pesados

A atenuação natural de um contaminante em um ecossistema é definida como um processo que ocorre no meio ambiente onde a intervenção do homem não está presente em momento algum. A massa, toxicidade, mobilidade, volume ou concentração dos contaminantes vai diminuindo naturalmente, até atingir valores naturais (Wasserman e Queiroz, 2004).

O princípio do modelo de “atenuação das concentrações” apresentado neste trabalho é distinto da “atenuação natural”. Este modelo teve início com um estudo feito na Bahia (Queiroz, 2000) para descrever a atenuação das concentrações de Hg em amostras de

sedimentos coletadas na Enseada de Tainheiro (Baía de Todos os Santos), a partir de uma possível fonte de maior concentração do metal (neste caso, uma indústria de cloro-soda), considerada um ponto quente (ou *hot spot*), até locais mais afastados, onde as concentrações pudessem ser consideradas naturais. O objetivo desta pesquisa era determinar a taxa de decaimento das concentrações, a partir de uma fonte conhecida e, assumindo este decaimento como linear, representado pela a equação da reta ($y = ax+b$), onde o valor de **a** corresponde à atenuação do metal descrever o decaimento da concentração em função da distância da fonte pontual de mercúrio, em apenas uma direção. O modelo proposto no trabalho de Queiroz (2000) baseava-se na difusão descrita pela Lei de Fick (difusão molecular ou turbulenta), que assume o meio aquoso como homogêneo. No entanto, isto não acontece quando se trata de sedimento. Portanto, a construção do modelo, em grandes radiais, a partir da coleta das amostras em apenas uma direção, partindo da fonte principal do elemento analisado, não é representativa do decaimento da concentração em todas as direções. Assim, novas amostras de sedimento foram coletadas na Enseada de Tainheiro, em várias direções, a partir da principal fonte emissora do Hg. Com os dados de concentração foram construídos mapas de isolinhas de concentração. Nos mapas de isolinhas foram traçadas, a partir dos *hot spot*, várias radiais. As coordenadas dos pontos de interseção (da radial com a isolinha) e os respectivos valores de concentração foram, então, representados, graficamente, em um plano cartesiano. O cálculo da equação da reta de cada gráfico gerado fornecia um valor de atenuação para cada radial. Como foram traçadas várias radiais, foram gerados vários gráficos, que forneceram os valores de atenuação. A partir destes valores foi construído o mapa de atenuação da concentração do metal estudado. Dessa forma, o autor pôde observar duas áreas onde o Hg apresentou baixa mobilidade, uma na região central, e a outra ao Norte, nas proximidades da fonte emissora, indicando que provavelmente existem barreiras geoquímicas à movimentação do Hg, na Enseada de Tainheiro, que se espalhavam em direção ao canal de saída da enseada, onde foram observados os mais baixos valores de atenuação. A hidrodinâmica, as associações químicas do Hg com sulfetos ou outros compostos, são exemplos dos fatores que poderiam influenciar a mobilidade do metal na região estudada (Queiroz, 2000).

Partindo da mesma metodologia, Moutella, (2001) aplicou o modelo de atenuação à baía de Guanabara, utilizando dados de concentração dos metais cádmio, chumbo e mercúrio em sedimentos oriundos de um monitoramento da Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente do Rio de Janeiro (FEEMA, 1985; FEEMA, 1986). Este estudo tinha a particularidade de apresentar dados anuais de concentração dos metais em sedimentos durante os anos de 1981 a 1986. Os autores interpretaram os resultados da atenuação das concentrações estabelecendo direções preferenciais de difusão. Por exemplo, o Cd apresentou os maiores valores de atenuação na porção ocidental da baía de Guanabara, o que indica a tendência de o metal de ficar retido nesta região. Por outro lado, para os metais Pb e Hg, a porção ocidental apresentou os menores valores de atenuação, indicando uma via preferencial de dispersão destes elementos. A comparação entre os valores de atenuação para diferentes metais indicou a diferença no comportamento dos mesmos com respeito à mobilidade, no ambiente estudado, uma vez que, de acordo com os gráficos de atenuação obtidos, o autor pode observar que a mobilidade do Pb foi bem menor em relação à do Hg e Cd. Além disso, a comparação das informações obtidas neste trabalho com o trabalho de Queiroz (2000) mostrou como as características (físicas, químicas, biológicas, geológicas) do ambiente estudado podem influenciar a atenuação do metal, uma vez que foi observada uma maior mobilidade do Hg, na Enseada de Tainheiro (Queiroz, 2000) em relação à baía de Guanabara (Moutella, 2001).

O modelo de atenuação inicial proposto por Queiroz (2000) apresentava algumas limitações como:

- representatividade do mapa de isolinhas: a distribuição das concentrações em mapas de isolinhas só pode ser utilizada para avaliação da contaminação em determinada região, quando há uma malha amostral representativa de toda a área de estudo, permitindo a construção de mapas de distribuição mais precisos. A construção de mapas de distribuição com poucos pontos não permite a obtenção de interpolações confiáveis, diminuindo assim a qualidade da resposta do modelo;

- na construção dos mapas de distribuição da atenuação existiam dúvidas a respeito de quando parar as medidas dos valores de atenuação para cada direção radial estudada.
- os mapas do trabalho de Queiroz (2000) eram construídos manualmente e, conseqüentemente, a aplicação do modelo era mais demorada e imprecisa, além de trabalhosa.
- o modelo de Queiroz (2000) considerava apenas as regiões que apresentavam as maiores concentrações do metal estudado, ou seja os *hot spot*.

O modelo de atenuação de concentração proposto baseia-se no trabalho de Wasserman e Queiroz (2004), e consiste na distribuição espacial dos metais nos sedimentos de superfície gerando valores que descrevem a atenuação dos teores do metal a partir de um "ponto quente" ou "hot spot" (ponto de elevada concentração do metal) em diferentes direções, ou seja, o modelo simula a mobilidade do metal na área de estudo.

O modelo apresentado introduziu as seguintes modificações ao proposto por Queiroz (2000):

- a elaboração de uma malha amostral mais densa da região estudada (no caso a baía de Sepetiba);
- obtenção dos valores de atenuação (A) não mais por meio da equação da reta
- não se consideram apenas os hot spots para traçar as radiais
- todas as etapas do modelo de atenuação são executadas por meios computacionais.

O princípio do modelo de atenuação de concentração é baseado na distância entre duas isolinhas consecutivas de concentração (Figura. 1.2). Quanto menor a distância entre as isolinhas, mais rapidamente a concentração diminui (distribuição menos homogênea) e, em tais condições, a mobilidade do metal é baixa. Por outro lado, para maiores distâncias entre as isolinhas de concentração, a distribuição do metal é homogênea, devido à maior mobilidade.

A atenuação da concentração (chamada de A), para cada intervalo de isolinhas, é dada pela seguinte equação:

$$A = \Delta[Me] D^{-1} \quad (1.6)$$

Onde $\Delta[Me]$ é a diferença entre a concentração da primeira isolinha e a segunda isolinha e D é a distância euclidiana entre duas isolinhas consecutivas.

Os valores de A , com as respectivas coordenadas, são representados em um novo mapa de isolinhas, agora da atenuação da concentração do elemento, na área de estudo (Figura 1.3).

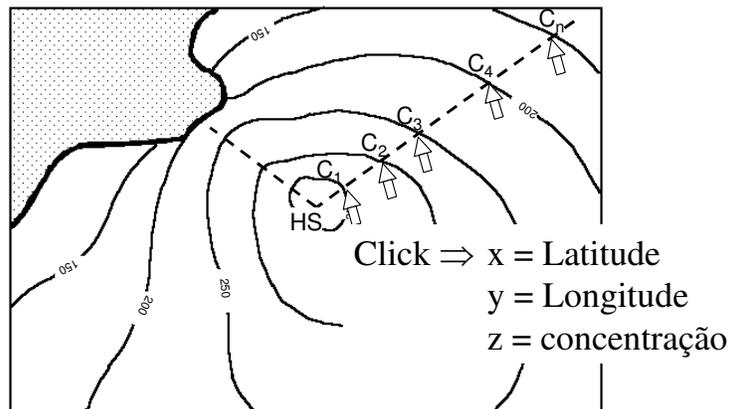


Figura 1.2: Registro dos pontos de interseção das radiais com as isolinhas de concentração.

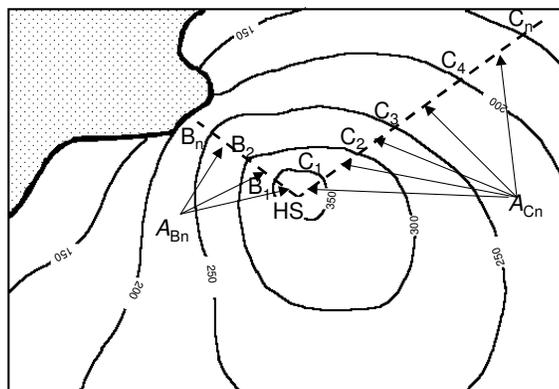


Figura 1.3: Valores de atenuação para cada um dos intervalos entre isolinhas de concentração.

Este modelo tem como objetivo avaliar, a partir de dados de concentração de um poluente, seu comportamento em um determinado ecossistema e a extensão de seu alcance, com o intuito de poder estimar sua mobilidade.

1.6 Técnicas analíticas utilizadas para a determinação das concentrações totais dos metais nos sedimentos

Para a determinação das concentrações totais dos metais analisados nos sedimentos da baía de Sepetiba, foram utilizadas técnicas analíticas comumente utilizadas para a análise de metais em sedimentos, como é o caso da Análise por Ativação com Nêutrons; a Espectrometria de Absorção Atômica – Forno de Grafite e a Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (Favaro *et al.*, 1995; Larizzatti *et al.*, 2001; Cotrim, 2006).

Apresenta-se, a seguir, uma breve descrição do princípio dessas técnicas analíticas.

1.6.1 Análise por ativação com nêutrons

A análise por ativação com nêutrons (NAA) é um método analítico que se diferencia da maior parte dos métodos analíticos usuais, em virtude de basear-se em reações que ocorrem com núcleos atômicos e não com elétrons orbitais (Bode, 1996).

Quando uma amostra é irradiada em um fluxo de nêutrons, a atividade induzida pode ser expressa pela equação geral da análise por ativação:

$$A = \frac{z \phi \sigma N_{av} m f (1 - e^{-0,693 t_i / T})}{M} \quad (1.7)$$

A - atividade medida, em contagens por segundo (cps)

z - eficiência do detector

σ - secção de choque de ativação isotópica

ϕ - fluxo de nêutrons, em $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

N_{Av} - número de Avogadro

m - massa do elemento alvo

f - abundância do nuclídeo alvo

M - massa atômica do elemento irradiado

t_i - tempo de irradiação

T - meia-vida do radionuclídeo formado

O método de NAA pode ser absoluto, comparativo ou paramétrico (por exemplo, método do k_0). Neste trabalho, utilizou-se o método comparativo. Dessa forma, a equação 1.8 é aplicada tanto para a amostra quanto para o padrão, e a relação entre elas, em termos de concentração, resulta na equação 1.8.

$$C_a^i = \frac{(A_a^i \cdot m_p \cdot C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i \cdot m_a} \quad , \text{ onde} \quad (1.8)$$

C_a^i : Concentração do elemento i na amostra

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão

A_p^i : Atividade do elemento i na amostra

A_p^i : Atividade do elemento i no padrão

m_a e m_p : massas da amostra e padrão

λ : constante de decaimento do radioisótopo

t_a : tempo de resfriamento da amostra

t_p : tempo de resfriamento do padrão

A determinação qualitativa e quantitativa dos núclídeos formados é feita por detectores de alta resolução, constituídos por cristais de germânio-lítio ou germânio hiperpuro, acoplados a analisadores multicanais e eletrônica associada.

Os impulsos gerados na interação da radiação incidente com o cristal do detector de Ge são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulso, na forma de espectros de energia. O espectro é interpretado por programas de computação, que localizam os picos de raios gama, determinam sua energia e calculam suas áreas (atividade).

A relação entre a intensidade da radiação emitida e aquela realmente detectada dependerá de algumas características dos instrumentos disponíveis para a realização das medidas. Essas características se referem à eficiência do detector, arranjo geométrico para contagem, efeitos de espalhamento e auto-absorção da radiação.

1.6.2 Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (Skoog et al., 1998).

A Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é uma das técnicas disponíveis para a determinação da concentração de metais-traço em amostras líquidas. Nesta técnica, o líquido é arrastado até um plasma de argônio, onde os metais são excitados e emitem suas radiações características. O comprimento de onda da radiação é usado para identificar o elemento e a intensidade do pico é usada para determinar a concentração dos mesmos. A faixa de concentração medida por ICP-OES vai geralmente de mg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$.

1.6.3. Espectrometria de Absorção Atômica – Forno de Grafite (Skoog et al., 1998)

O princípio fundamental da absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de luz por átomos gasosos no estado fundamental. A espectrometria de absorção atômica (AAS) utiliza esse fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais e alguns não metais) em uma ampla variedade de amostras (águas, materiais biológicos, geológicos, alimentos, entre outros). Os dois tipos de atomizadores mais usados em AAS são: chama (FAAS) e forno de grafite (GFAAS).

A FAAS é mais utilizada para análises elementares em níveis de partes por milhão (mg L^{-1}), enquanto a GFAAS é utilizada quando o volume da amostra é pequeno e/ou as concentrações dos elementos de interesse estiverem em níveis de partes por bilhão ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Considerando, por exemplo, um átomo de um elemento qualquer no estado fundamental, ou seja, com todos os seus elétrons no estado de menor energia. Sendo E_0 a representação do menor nível de energia deste átomo e E_1 um nível de energia mais elevado ou excitado, quando este átomo absorve um quantum de energia radiante, passando do

estado E_0 para E_1 , essa quantidade de energia pode ser determinada utilizando-se a equação 1.9:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc / \lambda \quad (1.9)$$

onde:

ΔE : variação de energia do estado menos energético E_0 para um estado mais energético E_1

c : velocidade da luz no vácuo

h : constante de Planck

ν : frequência

λ : comprimento de onda

Em termos de concentração, a AAS baseia-se na combinação de *leis de Beer e Lambert* que permitem relacionar a concentração de átomos no estado fundamental com a absorção da radiação incidente. Assim, de uma forma resumida, têm-se a equação 1.10:

$$A = \log(I_0 / I_t) = a.l.c \quad (1.10)$$

onde:

A : absorvância

I_0 : intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz

I_t : intensidade da radiação transmitida (não absorvida)

a : coeficiente de absortividade molar do meio

l : espessura da célula de absorção

c : concentração de átomos no estado fundamental

1.7 Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo aplicar os procedimentos de fracionamento $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ para avaliar a mobilidade e disponibilidade dos metais pesados (Cd, Zn, Cu, Pb e Ni) em sedimentos da baía de Sepetiba. Conforme foi visto, Sepetiba é uma área amplamente estudada no tocante à contaminação da região. Contudo, a relevância do presente estudo se deve ao fato de, apesar das inúmeras pesquisas, ainda não existirem, na literatura, trabalhos científicos que utilizem o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ para a análise de amostras representativas dos sedimentos de toda a área da baía de Sepetiba. Além disso, este trabalho também propõe um novo modelo geoestatístico para avaliar a mobilidade dos metais na região, baseado no trabalho de Wasserman e Queiroz (2004), a partir dos dados de concentração total dos elementos nos sedimentos analisados (determinados por meio das técnicas de NAA, ICP OES e GFAAS).

Após a construção dos mapas de atenuação, foram feitas comparações entre a mobilidade determinada pelo modelo de atenuação e o modelo químico de mobilidade de metais ($\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$). Relações com as concentrações de matéria orgânica e a granulometria foram utilizadas para auxiliar na interpretação dos resultados e comparação das metodologias, objetivando validar o modelo de atenuação das concentrações.

Considerando-se que o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ fornece informações a respeito da disponibilidade do metal no ambiente estudado, pretendeu-se mostrar, com a comparação dos dois modelos (modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ e modelo de atenuação), que o modelo geoestatístico proposto apontou as regiões que apresentaram maior disponibilidade do metal, na baía de Sepetiba, como as regiões que apresentaram menor valor de atenuação. Do mesmo modo, as regiões que apresentaram maior retenção do metal (maior valor de atenuação) foram as mesmas regiões que mostraram menor disponibilidade.

A "validação" deste modelo pode sugerir o seu uso para avaliar a mobilidade e possível disponibilidade de metais pesados em ambientes costeiros semelhantes à baía de

Sepetiba, a partir de dados de concentrações totais dos metais nos sedimentos, visando facilitar o diagnóstico de contaminação de ambientes costeiros.

2. ÁREA DE ESTUDO

2.1 Caracterização da baía de Sepetiba

A baía de Sepetiba localiza-se a aproximadamente 60 km na direção Oeste da região metropolitana do Rio de Janeiro, com área de aproximadamente 450 km². Apresenta forma alongada, limitando-se ao Norte e ao Leste pelo continente, ao Sul pela Restinga de Marambaia e a Oeste, pela baía de Ilha Grande. Seu maior comprimento é de 43 Km no sentido Leste-Oeste e sua maior largura é de 17 km no sentido Norte-Sul, com perímetro de aproximadamente 123 km. A bacia hidrográfica apresenta área aproximada de 1800 km². É uma baía semifechada com um espelho de água de 520 km², cercada por extensas áreas de manguezais que se desenvolvem, sobretudo, na parte Nordeste, como resultado da própria configuração do relevo.

O volume médio de água é de 2,56 10⁹ m³, variando entre um máximo de 3,06 10⁹ m³ e um mínimo de 2,38 10⁹ m³. A profundidade média é de cerca de 6 m. O tempo de *turnover* da massa de água é estimado em cerca de seis dias, com velocidades máximas de corrente em picos de maré variando entre 50 e 75 cm s⁻¹ (Molisani *et al.*, 2004)..

As bacias de drenagem que afluem à baía de Sepetiba possuem uma superfície de 2617 km² e contam com uma população que abrange integralmente os municípios de Itaguaí, Mangaratiba, Queimados, Japerí e Miguel Pereira, perfazendo, segundo o censo de 2000 (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 2003), uma população de 441.812 habitantes. Inclui-se ainda, nas bacias de drenagem, as populações de parte dos municípios do Rio de Janeiro, Nova Iguaçu, Rio Claro, Pirai, Engenheiro Paulo de Frontim e Vassouras, que, segundo o censo 2000, perfazem uma população de 6.842.464 (IBGE, 2003). Segundo Costa (1998), pelo censo de 1990, a população das bacias de drenagem da baía de Sepetiba era de aproximadamente 1.400.000, tendo provavelmente aumentado significativamente nos dias de hoje, pois a região é uma área de franca expansão da cidade do Rio de Janeiro (Figura 2.1). As áreas urbanas cobrem aproximadamente 9% da

superfície total das bacias, e 19,7 % da superfície é constituída por áreas protegidas, incluindo manguezais.

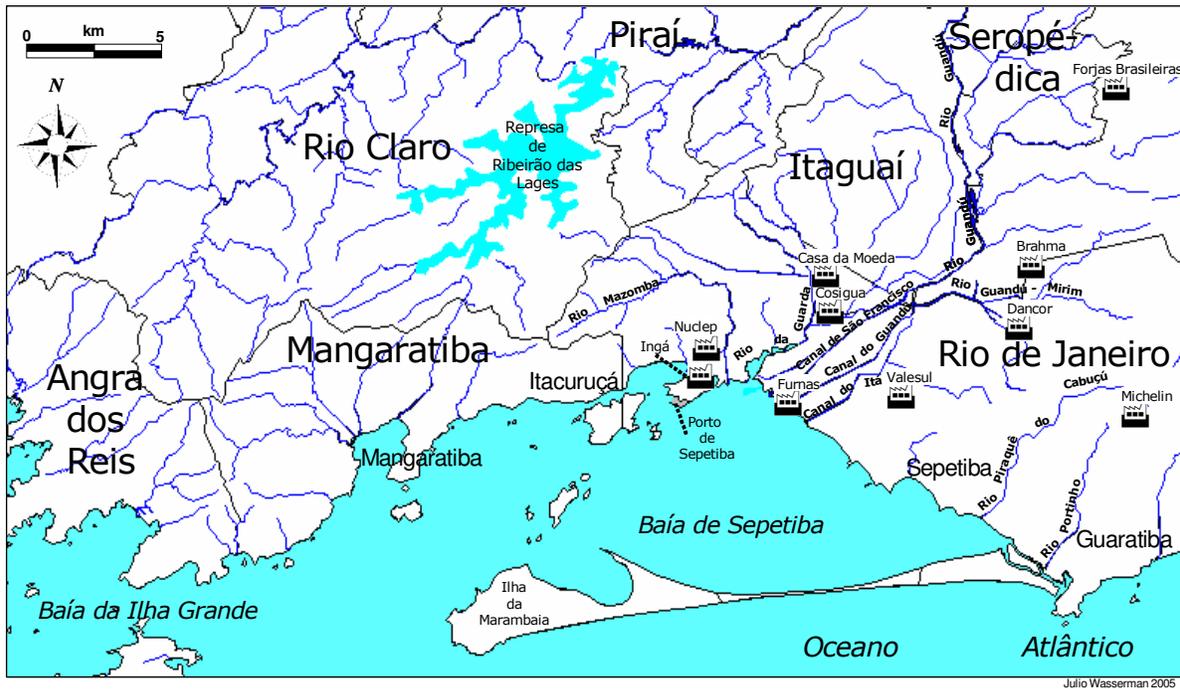
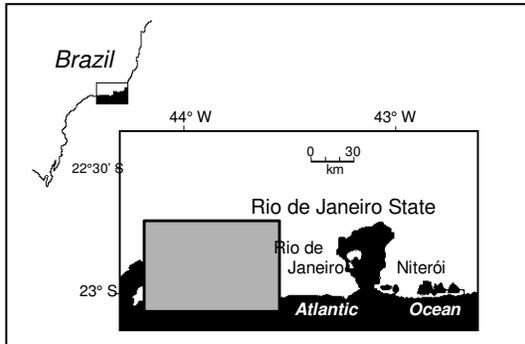


Figura 2.1: Mapa da região onde a baía de Sepetiba está inserida indicando os principais rios e principais fontes de poluição por metais (CSA, 2005).

Nove rios drenam o planalto Quaternário na costa Nordeste da baía, e são responsáveis por praticamente toda a entrada de água doce, alcançando um fluxo anual de $7,6 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. A água doce entra na baía principalmente pelos rios da Guarda e Guandú (Canal do Guandú e Canal de São Francisco), e diluem as águas marinhas que entram na baía, gerando uma salinidade no interior do sistema que varia entre 20 e 34. O Canal de São Francisco, com fluxo anual de $6,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, é responsável por 86% dos aportes de águas fluviais na baía (Molisani *et al.*, 2004). A cunha salina penetra no Canal de São Francisco até aproximadamente 4 km rio acima. A salinidade é um parâmetro importante para a floculação dos sedimentos, que inicia seu processo de floculação em salinidades de 1 a 5 (Eckert e Sholkovitz, 1976; Droppo e Ongley, 1994).

2.2 *Clima*

Devido à variação da pluviosidade e da temperatura média mensal na região metropolitana do Rio de Janeiro, o clima é caracterizado como quente e úmido, com estação chuvosa no verão e seca no inverno. Na região da baía de Sepetiba, o clima também sofre grande influência de processos orográficos e de direção de massas de ar, que produzem micro-climas e, sobretudo, variações de regime pluvial a curtas distâncias. A precipitação média anual na bacia fica em torno de 1.400 mm, mas pode variar espacialmente entre 1.000 mm e mais de 2.230 mm, conforme pode ser visto na Figura 2.2. As serras apresentam precipitações superiores às zonas de baixada. O período de precipitação pluviométrica máxima vai de dezembro a março (verão), e o de precipitação mínima, de junho a agosto (inverno). O mês mais seco é julho, com uma precipitação média mensal de 50 mm, e o mais chuvoso é janeiro, com média mensal de 300 mm (SEMADS, 2001). De acordo com a classificação de Köppen, o clima da bacia é caracterizado como tropical úmido, com inverno seco e verão quente (Af-Am-Aw).

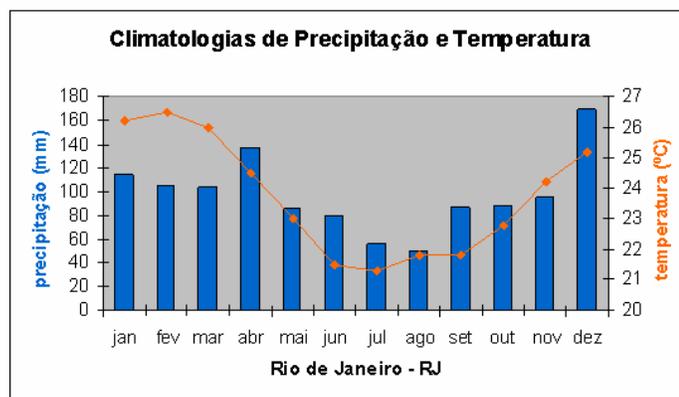


Figura 2.2: Variações na precipitação e na temperatura da cidade do Rio de Janeiro (CSA, 2005).

2.3 Geomorfologia da região (SEMADS, 2001)

A morfologia da paisagem na região é compartimentada, com uma porção a Oeste do Rio da Guarda que apresenta um relevo abrupto, com altitudes que chegam a 250 metros, a apenas alguns quilômetros da costa e, por consequência, as bacias de drenagem são muito pequenas. Nesta área, o relevo determina um padrão pluviométrico de chuvas orográficas mais intensas. No outro compartimento, a Norte e a Oeste da baía, o Domínio Serrano está mais afastado da baía e é representado por montanhas e escarpas da vertente oceânica da Serra do Mar, constituída pelas Serras da Mazomba e do Couto e pelos maciços do Tinguá, Mendanha, e Pedra Branca, já mais a Oeste. Nas partes intermediárias (200-400 e 400-600 m), estão localizados os vales do alto Rio Guandu (Serra das Araras) e Rio Santana, onde a Serra do Mar apresenta um relevo mais dissecado. O Domínio da Baixada é representado por uma extensa planície flúvio-marinha, atravessada por rios que desembocam na Baía de Sepetiba. Ocorrem ainda colinas residuais de transição entre os domínios serrano e baixada.

2.4 Hidrodinâmica e processos relativos aos sedimentos

A entrada da água do mar se dá através de passagens e canais existentes entre o continente e as Ilhas de Itacuruçá, Jaguanum e Pombeba. O canal mais importante fica na região da Ilha da Marambaia. A Oeste da baía, um grande canal natural, entre as ilhas de Jaguanum e Itacuruçá, com profundidade de 30m, mantém uma troca de água regular com o oceano (Molisani *et al.*, 2004). A circulação de água na baía é regida pelo fluxo e refluxo da maré. Como na maioria das baías e estuários, a onda de maré na baía de Sepetiba é do tipo estacionária, que não depende tanto da profundidade, mas sim da amplitude de outros fatores físicos, como ventos, morfologia de fundo e configuração de canais (SEMADS, 2001). De acordo com Signorini (1980), que realizou um estudo de modelagem hidrodinâmica da baía, as correntes de circulação da água obedecem um sentido horário, conforme pode ser visto na Figura 2.3, o que promove uma troca permanente de água com o oceano.

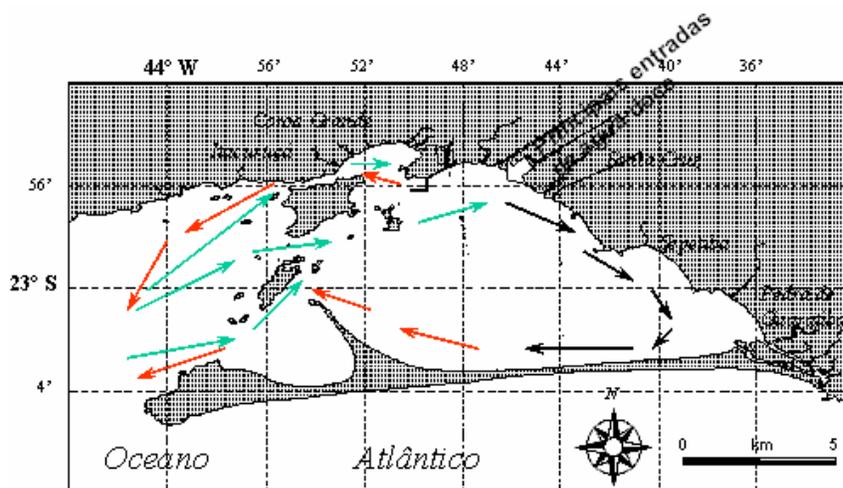


Figura 2.3: Hidrodinâmica estabelecida em modelo numérico por Signorini (1980).

Segundo estudos da Secretaria do Meio Ambiente (SEMADS, 2001), os aportes de sedimento para a baía de Sepetiba estão associados principalmente à lixiviação dos solos desnudos pela derrubada da mata, à transposição das águas do Rio Paraíba do Sul, à extração de areia no leito dos rios e à disposição de resíduos sólidos. Em termos

quantitativos, dentre os 35 rios afluentes à baía de Sepetiba, os rios da Guarda, Guandu e Guandu-Mirim são responsáveis por 84% dos aportes líquidos e em suspensão. O aporte global de sedimentos à baía de Sepetiba pode ser estimado em $1,15 \times 10^6 \text{ t ano}^{-1}$, dos quais 75% são oriundos do Guandu, aí incluídos os sedimentos transpostos da Bacia do Paraíba do Sul.

A granulometria do sedimento predominante na baía de Sepetiba é caracterizada como fina. Cerca de 70% da área de distribuição dos sedimentos é composta de silte e argila, característica apresentada também em áreas circunvizinhas à Ilha da Madeira e Marambaia. Segundo Barcellos *et al.* (1997), que estudaram a origem e o transporte de sedimentos em Sepetiba utilizando a distribuição de elementos maiores em sedimentos de fundo e em suspensão, as faixas de concentração dos elementos maiores observadas indicaram uma predominância de matriz argilosa alumino-silicática. Em alguns trechos, os sedimentos são arenosos e mais grosseiros, principalmente ao longo da restinga da Marambaia, próximo às áreas onde se faz ligação com o mar.

Sedimentos de origem continental são predominantes na parte central da baía, onde os sedimentos fluviais são depositados. O transporte dos sedimentos dos rios ao longo da costa nordeste foi observado por meio de sensoriamento remoto (Argento e Vieira, 1989 *apud* Barcellos, 1997). A existência de uma célula hidrodinâmica quase independente na parte leste da baía foi apontada por Broniniman *et al.* (1981) *apud* Barcellos, (1997), o que aumenta o tempo de residência e promove a sedimentação das partículas transportadas dos rios. A influência marinha na composição dos sedimentos de fundo é maior na área oeste. Ainda segundo Barcellos *et al.* (1997), a taxa de sedimentação variou de 5 (na parte Oeste mais aberta da baía) a $50 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (na costa Norte), enquanto outros estudos mostraram uma faixa de $0,8-1,3 \text{ cm}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

Considerando-se as dimensões da baía e as correntes adveccionais, as partículas podem viajar muito antes de se depositarem. Portanto, os episódios de ressuspensão desempenham papel importante na redistribuição interna dos sedimentos. Por outro lado, a

ressuspensão pode ser responsável pela liberação de partículas ligadas a metais pesados, que são uma grande preocupação na baía (Barcellos e Lacerda, 1994).

2.5 Panorama econômico e ambiental

Devido à presença do Porto de Sepetiba (Figura 2.4), inaugurado em 07 de maio de 1982, o qual possui uma imensa retroárea portuária, apresentando cerca de dez milhões de metros quadrados de extensão e acessos aquaviários efetivamente capazes de atender a navios de grande porte, o Porto de Sepetiba demonstra, cada vez mais, a sua vocação de autêntico Complexo Portuário e Industrial, uma vez que se localiza no mais importante entorno geo-econômico do Brasil (região Sudeste), onde num raio de pouco mais de 500 km, estão situadas empresas industriais e comerciais responsáveis pela formação de aproximadamente 70% do PIB brasileiro. Em razão desta privilegiada localização, o Porto de Sepetiba oferece aos investidores potenciais do Brasil e do exterior, diversas oportunidades de negócio com excelentes possibilidades de retorno (BRASIL, 1999 *apud* Pellegatti, 2000).

Pode-se afirmar que a presença do Porto de Sepetiba, por um lado, trouxe à região um grande desenvolvimento econômico, mas, por outro, trouxe as conseqüências negativas dos impactos ambientais gerados pelas indústrias da região e pela população que começou a se instalar, indevidamente, próxima a este pólo industrial. A seguir, serão apresentadas as características das principais atividades poluidoras da região de Sepetiba.



Figura 2.4: Porto de Sepetiba localizado na costa leste da baía, no município de Itaguaí (fonte Ministério dos Transportes).

2.5.1 Saneamento básico (SEMADS, 2001)

De acordo com o relatório da SEMADS, a produção diária de esgotos sanitários nos municípios pertencentes à bacia de Sepetiba, em 2001, era de 286.900 m³, e a carga orgânica (em termos de demanda bioquímica de oxigênio) produzida e lançada na bacia, era de aproximadamente 70.ton dia⁻¹. Com isso, observa-se a degradação dos ecossistemas aquáticos de toda a bacia hidrográfica.

A situação sanitária da região é muito grave, principalmente nas áreas de baixada, sujeitas a inundações periódicas. De certa forma, praticamente toda a população que vive na região necessita de um atendimento satisfatório no tocante ao esgoto sanitário, uma vez que a maior parte da bacia de Sepetiba é desprovida de tratamento de esgoto. Como consequência desta falta de estrutura, a maior parte dos efluentes domésticos ou são conduzidos a fossas sépticas individuais, geralmente sem sumidouro, ou são direcionados para as galerias pluviais, onde, posteriormente são lançados diretamente em valas, fundos de vale e cursos d'água.

2.5.2 Efluentes agrícolas e industriais (SEMADS, 2001)

As principais atividades agrícolas estão concentradas no município de Itaguaí e Santa Cruz, além de a região do canal de São Francisco também apresentar algumas áreas com atividades agropecuárias. A maior parte dos rejeitos gerados por este setor, e que são lançados diretamente nas águas da baía e nos rios de Sepetiba, se deve ao uso de defensivos agrícolas e carrapaticidas.

Além dos esgotos domésticos e das atividades agropecuárias, que contribuem com concentrações significativas de elementos tóxicos para a degradação do meio ambiente, existe um total de 400 indústrias instaladas nas bacias de drenagem da baía de Sepetiba, as quais lançam seus resíduos nos corpos d'água da região, continuamente. Dentre estas indústrias, encontra-se a segunda maior planta metalúrgica do Estado do Rio de Janeiro, a Companhia Siderúrgica Guanabara (COSIGUA), uma grande planta petroquímica e duas

outras indústrias pirometalúrgicas (com produção maior que 10.000 ton ano⁻¹), químicas, de plásticos, borrachas, têxteis, de bebidas, de beneficiamento de minerais não metálicos e indústria gráfica. Estão presentes, ainda, o porto de Sepetiba, que carrega e descarrega minério de ferro, e o Porto de Mangaratiba. Pequenos estaleiros e muitas outras atividades industriais de pequeno porte contaminam a baía de Sepetiba com quantidade bastante significativa de elementos e substâncias tóxicas.

Além das numerosas fontes difusas e pontuais de substâncias químicas, a contaminação por Zn e Cd aponta para uma grande fonte pontual, a Companhia Mercantil Industrial Ingá, atualmente desativada, que mantém em suas instalações o maior passivo ambiental do Estado do Rio de Janeiro, concentrado em um reservatório de resíduos gerados a partir do processamento do minério calamina (nome usual utilizado na mineração para a mistura dos minérios *smithsonita*, a *hemimorfita*, *hidrozincite*, (Peroni, 2003)) para obtenção de Zn. O processo industrial utilizado pela empresa era constituído de três tratamentos diferentes, que geravam resíduos com altos teores de metais pesados e outras substâncias tóxicas. Embora a empresa tenha falido, desde o seu fechamento (em 1998) vários episódios de contaminação têm ocorrido, na baía de Sepetiba, em virtude do vazamento dos diques com grande quantidade de rejeitos que se encontram nos terrenos da empresa, que foi abandonada pelos seus responsáveis, conforme será visto a seguir, na seção 2.5.

Além das emissões diretas de contaminantes, as emissões atmosféricas também constituem uma fonte significativa de contaminação para a baía. Os estudos de Pedlowsky *et al.* (1991) e Silva-Filho *et al.* (1999) identificaram taxas de deposição atmosférica significativas, mas muito variáveis de Zn. A Tabela 2.1 apresenta dados de deposição atmosférica comparativos entre diversas localidades no Estado do Rio de Janeiro.

Tabela 2.1: Aporte atmosférico de metais para a Baía de Sepetiba, comparado com outros ambientes no Estado, representados em $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$ (Pedlowsky *et al.*, 1991*; Silva-Filho *et al.*, 1999).

<i>Metais</i>	<i>Sepetiba*</i>	<i>Iguaba</i>	<i>Maricá</i>	<i>Fundão</i>	<i>Sepetiba</i>	<i>I. Grande</i>
<i>Fe</i>	20.0	38.6	32.7	64.6	127.5	5.5
<i>Al</i>		68.7	69.4	90.9	197.9	4.4
<i>Mn</i>	2.00	1.39	2.70	3.24	4.32	1.02
<i>Zn</i>	30.0	4.9	138.9	13.6	1.7	25.9
<i>Ti</i>		6.7	5.2	8.2	20.8	0.8

Os aportes de metais via atmosfera podem ser comparados com os aportes de metais obtidos nos rios (Tabela 2.2). Na Tabela 2.2, pode-se observar que a contribuição da contaminação atmosférica para os sedimentos é insignificante quando comparada com os aportes pelos rios. A maior parte dos estudos conclui que a dinâmica das massas de ar na atmosfera é o principal responsável por valores muito variados de concentração, o que impõe campanhas amostrais muito mais intensas e prolongadas do que as que têm sido realizadas. Contudo, os trabalhos feitos em testemunhos (Figura 2.5) de ambientes remotos indicam que as emissões de metais já vêm afetando áreas naturais como a Reserva Biológica da Praia do Sul (Ilha Grande; (Silva-Filho *et al.*, 1998; Silva, 2001).

Tabela 2.2: Aportes de metais para a baía de Sepetiba (dados em t. ano^{-1}) (CSA, 2005).

<i>Via de transporte</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
<i>Fluxo atmosférico (Silva-Filho, Pedlowski et al., 1999)</i>	8	33	953
<i>Rios (Lacerda, 1983; Rodrigues, 1990)</i>	330	760	24,000

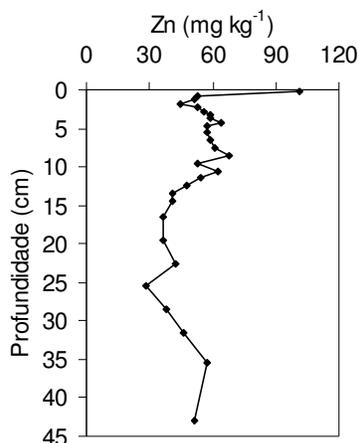


Figura 9: Perfil sedimentar em ambiente remoto da Ilha Grande, onde a amostra superficial indica aporte de zinco atmosférico (Silva, 2001).

Molisani *et al.* (2004) apresentam dados interessante sobre as emissões e principais fontes de Cd, Pb e Zn para a baía e bacia de Sepetiba, em ton ano⁻¹ (Tabela 2.3).

Tabela 2.3: Principais fontes de aportes de Cd and Zn para a Baía de Sepetiba em ton ano⁻¹ (Molisani *et al.*, 2004).

Atividades	Para os solos		Para a atmosfera		Para a água		Total	
	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
Fundição de Metal								
Fe	1.0	168	0.33	30	0.1	17	1.43	215
Al	0.03	1.6	0.01	1.1	0.01	0.03	0.05	2.73
Zn	28	6.000	?	1.200	2	120	30	7.320
Estação de Força	0.05	3	0.02	0.5	0.01	0.6	0.08	4.10
Esgoto Orgânico					0.07	20	0.05	20
Rejeito Sólido	0.4	42			0.04	4.2	0.42	46.2
Agricultura	0.01	0.15	0.01	0.1	0.01	0.01	0.03	0.26
Emissões urbanas	0.3	6			0.03	0.6	0.33	6.60
Porto e Navegação	0.5	95			0.05	10	0.55	105
Manufaturados								
Papel	0.3	58	0.01	0.03	0.01	2.4	0.32	60.43
Químicos	0.4	35	0.01	0.2	0.04	0.02	0.42	35.22
Plástico e borracha	0.04	3.9	0.9	8.3	0.01	0.26	0.95	12.46
Metalúrgico		10		1.0		1.1		12.1
*Total	31.1	6,432	1.3	241	2.4	176	34.8	6,750

*Valores aproximados até 1997.

2.6 Companhia Mercantil Industrial Ingá (Pinto, 2005)

A Companhia Mercantil Industrial Ingá (Cia Ingá) instalou-se, em 1962, na Ilha da Madeira (região de manguezais), na baía de Sepetiba – RJ, próximo ao Porto de Sepetiba, junto ao Saco do Engenho, a 800 m do mar. A principal atividade da Cia Ingá era o processamento do minério calamina para a produção de Zn com alta pureza.

Desde o início do funcionamento da Cia Ingá, os resíduos gerados na produção do Zn eram acumulados no pátio da empresa, formando montanhas de material tóxico, a céu aberto. Em 1965, surgem as primeiras reclamações e denúncias da população vizinha às instalações da Cia Ingá. Estas pessoas, ao inalarem o ar da região sentiam uma certa “ardência” e “queimação” nas vias respiratórias. Além disso, elas afirmavam que a empresa lançava um líquido quente num córrego que atingia o manguezal, provocando a mortandade de espécies nativas da região.

Os procedimentos adotados pela empresa, para o processamento do minério e a purificação do Zn obtido, geravam, além do Cd (metal fortemente associado ao Zn), grandes quantidades de outros elementos e substâncias tóxicas, como As, H₂SO₄, NH₄Cl, CuSO₄, MgSO₄, PbSO₄, além de alguns compostos orgânicos, derivados do benzeno.

Somente em 1984, a empresa construiu um dique de contenção de resíduos, no perímetro da área onde se encontravam as pilhas de rejeitos gerados desde a inauguração da Cia Ingá. A partir deste ano, os resíduos gerados foram, então, estocados neste dique de rejeitos. Entretanto, no ano seguinte, técnicos da FEEMA constataram que o dique foi construído de maneira irregular, sobre uma camada superficial (de aproximadamente 3m de espessura) de resíduos antigos. Como consequência, o dique de contenção de rejeitos foi desativado em 1986.

Em 1987, a Cia Ingá e a FEEMA assinaram um documento, onde a empresa se comprometeu a adequar a disposição dos resíduos sólidos e o tratamento dos resíduos líquidos, gerados na produção do Zn. Embora a Cia Ingá tenha assinado um Termo de

Compromisso para regularizar a disposição e o tratamento dos seus rejeitos, as metas estabelecidas no documento nunca foram cumpridas e, em fevereiro de 1996, devido às fortes chuvas da estação, o dique de contenção de rejeitos rompeu, lançando para toda a região da baía de Sepetiba altos teores de elementos e substâncias tóxicas, como Zn, Cd e As. De acordo com os estudos feitos na época, foi estimado que cerca de 10 milhões de toneladas de Zn e Cd haviam sido despejados nas águas da baía de Sepetiba, desde o início das atividades da Cia Ingá, em 1962. De acordo com Molisani *et al.* (2004), a Cia Ingá contribuiu com aportes de 24 ton ano⁻¹ de Cd e 3.660 ton ano⁻¹ de Zn até 1998, ano de fechamento da empresa.

Em 1998, foi decretada a falência da empresa, que em seguida foi abandonada pelos proprietários. A interrupção da operação da Cia Ingá, e as freqüentes chuvas que ocorrem na região, aumentam o risco de contaminação da baía, devido à possibilidade de rompimento dos diques, que segundo a FEEMA, acumulam cerca de 2 milhões de toneladas de resíduos, altamente perigosos.

No período de verão, por exemplo, devido ao aumento do índice pluviométrico, a água entra em contato com os resíduos sólidos e lixivia uma grande quantidade de elementos potencialmente tóxicos (Zn, As, Cd, Pb), contaminando os mangues e os canais de águas naturais da região de Sepetiba, atingindo, inclusive, o espelho d'água da baía. Além disso, no verão de 2003, devido ao transbordamento, a estrutura física do dique de contenção de rejeitos começou a ceder, e os responsáveis pela área drenaram os efluentes diretamente para o manguezal (Medeiros e Pinto, 2006).

Por conta do acidente em 2003, e com base nos laudos técnicos do Laboratório de Análise Ambiental e Mineral (LAM), pertencente ao Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), o Ministério Público do Rio de Janeiro moveu Ação Civil Pública contra a União Federal, o Estado do Rio de Janeiro e o município da Itaguaí, por omissão na questão ambiental. A Justiça Federal os condenou a financiarem e a executarem um projeto emergencial na área, para evitar uma catástrofe. Assim, de acordo com as recomendações do Projeto Ingá Rejeito Zero (elaborado por pesquisadores da

UFRJ, sob a coordenação do Dr. João Alfredo Medeiros), a estrutura física do dique foi reforçada (com a verba liberada pelo Governo do Estado), entre novembro de 2003 e fevereiro de 2004. As antigas instalações industriais da Cia Ingá foram, então, recuperadas pela UFRJ que, além disso, implantou procedimentos para o tratamento dos efluentes armazenados na empresa. Em setembro deste ano foi estimado que, até aquele momento, mais de $350 \times 10^3 \text{ m}^3$ de efluentes haviam sido tratados, dos quais foram retirados mais de 800 ton de Zn; 3,5 ton de Cd; 350 kg de Pb e 20 kg de As. Estes efluentes (tratados de acordo com a legislação ambiental brasileira) foram, posteriormente, lançados na baía de Sepetiba (Medeiros e Pinto, 2006).

O Projeto Ingá Rejeito Zero pretende, ainda, desenvolver um novo processo auto-sustentável para tratamento dos efluentes líquidos e sólidos da massa falida, que também poderá ser estendido às demais indústrias da região. A partir do tratamento químico dos efluentes industriais, serão obtidos rejeitos, cujos compostos (como ZnCO_3 , sílica, silicatos e outros) poderão ser usados em aterros ou materiais de construção. Com relação à região de manguezal, de acordo com os pesquisadores da UFRJ, a própria natureza tem se encarregado de remediar a situação (por meio do processo biogeoquímico), reduzindo os sulfatos metálicos em sulfetos insolúveis, criando, assim, barreiras geoquímicas à mobilização dos metais (conforme será visto, posteriormente, na seção 2.6) na região de Sepetiba (Medeiros e Pinto, 2006).

No tocante à população, em 2004 uma liminar concedida pelo Ministério Público previu a indenização de um salário mínimo por semana a cada pescador da região, considerando a data do primeiro grande acidente de responsabilidade da Cia Ingá (em 1996), até o dia em que a baía de Sepetiba seja recuperada.

Embora providências tenham sido tomadas com respeito à contaminação da baía, devido aos vazamentos do dique de rejeitos da Cia Ingá, de acordo com o próprio coordenador do Projeto Ingá Rejeito Zero, a situação de risco de um acidente (ainda pior do que o ocorrido em 1996) permanece, e pode se agravar ainda mais, caso a Justiça Federal, a

massa falida e os governantes não entrarem em um acordo para decidir o que fazer com o passivo ambiental abandonado pela Cia Ingá (Elia, 2006).

2.7 Metais no ecossistema da baía de Sepetiba

Embora existam inúmeras fontes antrópicas de metais na baía de Sepetiba, nenhuma outra provocou uma contaminação das dimensões da Cia Ingá. No entanto, conforme mencionado anteriormente, desde o início do seu funcionamento, a Cia Ingá, já contribuía significativamente para a contaminação na região. Por outro lado, vale ressaltar, também, que na região de Sepetiba existem mais de 400 indústrias, dos mais diversos ramos de atividade área (metalúrgica, química, petroquímica, gráfica) que contribuem para o aumento da quantidade de poluentes na baía, e o Porto de Sepetiba, cuja contribuição para o impacto ambiental não somente está associada aos aportes de metais e outras substâncias (que são movidas nos containeres e transportadas pelos navios), mas também pelas freqüentes atividades de dragagens para reforma e ampliação das suas instalações.

Ainda com respeito aos trabalhos científicos sobre a contaminação da baía de Sepetiba, além dos relatados anteriormente, encontra-se o de Barcellos (1995) que fez um estudo sobre a distribuição da concentração de Cd e Zn nos sedimentos da baía e, a partir dos resultados, pôde observar as mais altas concentrações na região do Saco do Engenho, nas proximidades da área onde se situam os rejeitos da Cia Ingá. Naquela época (anterior ao acidente), o autor já identificou concentrações máximas de Zn e Cd de até $37.300 \text{ mg kg}^{-1}$ e 396 mg kg^{-1} , respectivamente. Neste estudo, pôde-se perceber que a mobilidade preferencial dos metais era do Oeste do Canal de São Francisco em direção ao fundo da baía.

Veeck (1999) estudou a distribuição de Hg, na baía de Sepetiba. Os resultados de concentração obtidos pela autora mostraram que a contaminação por este metal, nos

sedimentos, ainda é relativamente pequena, com o teor de Hg oscilando entre 18,3 e 109,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Por outro lado, Salgado Lopes (2004), estudando amostras de sedimentos e testemunhos, coletados na planície de maré do manguezal de Enseada das Garças, obteve concentrações de Hg de até 602 $\mu\text{g kg}^{-1}$, concluindo que as áreas sujeitas à inundação são mais afetadas pela contaminação por este metal.

Pellegatti *et al.* (2001) analisaram 28 amostras de sedimentos coletadas na baía de Sepetiba, logo em seguida ao acidente de responsabilidade da Cia Ingá. Por meio da técnica de AAN, foram determinadas as concentrações de 22 elementos, entre eles o Zn, As, Co, Fe e Cr. De acordo com os resultados obtidos por Pellegatti *et al.* (2001), nas amostras de sedimentos, foi possível observar que os elementos Zn, Cr, Co e Fe apresentaram um comportamento semelhante, com os mais altos valores de concentração na costa Norte da baía, principalmente nas desembocaduras dos rios Guarda, Guandu e Canal de São Francisco, que são os principais emissores de efluentes industriais para as águas de Sepetiba. Para o As, as mais altas concentrações foram observadas na porção central da baía, indicando que, aparentemente, a mobilidade deste elemento é determinada por parâmetros diferentes dos demais elementos. Apesar do enriquecimento de metais observado nas amostras de sedimento, o Zn (conforme era esperado para este contaminante) foi o único elemento cujas concentrações (variando entre 200 e 2400 mg kg^{-1} , conforme mostra a Figura 2.6) ficaram muito acima do teor de referência adotado no trabalho, que era 95 mg kg^{-1} de Zn para o testemunho coletado na porção Oeste da baía, em região de manguezal. (Pellegatti *et al.*, 2001).

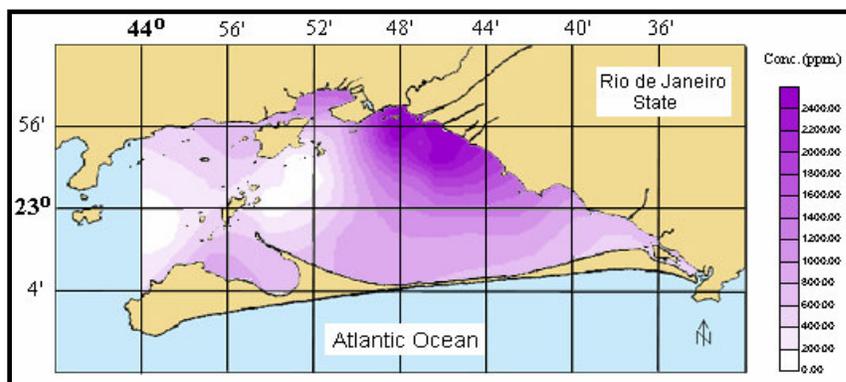


Figura 2.6: Distribuição da concentração de Zn na baía de Sepetiba (Pellegatti *et al.*, 2001).

Coimbra (2003) estudou a distribuição de vários metais, inclusive Cu, Ni e Zn, em amostras de sedimentos e em duas espécies de moluscos bivalves, coletados em duas áreas de manguezais (Coroa Grande e Enseada das Garças) na baía de Sepetiba, com o intuito de verificar a possibilidade de esses organismos serem utilizados como monitores biológicos na contaminação ambiental de áreas costeiras. O manguezal de Coroa Grande está localizado na porção Norte da baía, na região de Itacuruçá. Nesta região, deságuam alguns rios secundários como o Tingussu, cujas águas abastecem a população de Coroa Grande. O mangue da Enseada das Garças está localizado nas proximidades da restinga de Marambaia (porção Leste), ou seja, na área mais afastada do distrito industrial da região de Sepetiba. Dentre as metodologias adotadas no trabalho, a extração com HCl 1M (1g de sedimento para 10 mL de solução ácida) foi utilizada para extrair os metais fracamente ligados ao sedimento, ou seja, os metais considerados mais biodisponíveis. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que as amostras de sedimento coletadas em Coroa Grande apresentaram as concentrações mais altas (exceto para o Ni), quando comparadas aos sedimentos coletados na Enseada das Garças. Por exemplo, a concentração média de Zn, Cu e Ni, observada em Coroa Grande, foi de 373; 17,9 e 4,3 mg kg⁻¹, respectivamente, enquanto que, na Enseada das Graças, a concentração destes mesmos metais foi, respectivamente, 123; 7,4 e 4,5 mg kg⁻¹. Este fato, de certa forma, pode ser explicado pela localização das áreas estudadas. Coroa Grande fica próxima do centro industrial de Sepetiba, enquanto que a Enseada das Garças está mais afastada do pólo industrial. Os resultados obtidos para as espécies de moluscos analisadas mostraram que, as mais altas concentrações de metais (da mesma forma como visto para os sedimentos) foram observadas nas amostras de Coroa Grande. Na espécie *A. brasiliiana*, a concentração do metal não teve correlação com o tamanho, exceto para a concentração de Hg, que apresentou correlação positiva com o tamanho da espécie, para os indivíduos coletados em Coroa Grande. Para a espécie *M. guyanensis*, de um modo geral, as concentrações dos metais apresentaram correlação negativa com o tamanho da espécie, independente do local onde as amostras foram coletadas. Este estudo mostrou que a utilização das espécies de moluscos como biomonitores é adequada, pois, segundo o autor, os resultados obtidos puderam reproduzir a contaminação ambiental da região de Sepetiba. Entretanto, fatores como o tamanho do indivíduo de cada espécie devem ser levados em consideração no planejamento de

programas de monitoração com a utilização deste tipo de organismo. Por outro lado, vale ressaltar que o trabalho de Coimbra (2003) não é coerente com os resultados obtidos no trabalho de Pellegatti (2000).

Maddock *et al.* (2003) analisaram amostras de água e sedimentos de fundo coletadas em 43 pontos, distribuídos ao longo da baía de Sepetiba, com intuito de verificar a capacidade de retenção de metais (Cd e Zn) na baía que, devido às suas características, é considerada um sistema estuarino. Nas amostras de água, os autores encontraram os mais altos teores de Zn nas porções Norte (próximo ao Saco do Engenho) e Leste da baía; regiões bastante influenciadas por atividades antrópicas. Para o Cd, as amostras de água apresentaram concentrações pouco acima do limite de detecção (LD) da técnica analítica adotada na análise da água (voltametria, $LD_{Cd} = 0,02 \text{ mg L}^{-1}$), indicando que, a despeito da introdução de Cd na baía, a sua remoção por absorção e deposição, aparentemente, é muito rápida, não sendo detectadas altas concentrações deste metal na coluna d'água. Para os sedimentos, as mais altas concentrações de Zn e Cd (9600 e 48 mg kg^{-1} , respectivamente) também foram observadas nas amostras coletadas ao Norte da baía; para as amostras coletadas na região Oeste os teores de Zn ficaram abaixo de 15 mg kg^{-1} , enquanto que o Cd não foi detectado nestas amostras. A partir dos resultados obtidos no trabalho, Maddock *et al.* (2003) puderam concluir que a baía de Sepetiba funciona como um “trap” muito eficiente, que retém quase todo o Zn e Cd oriundo da poluição.

Molisani *et al.* (2004) fizeram uma interessante pesquisa, compilando trabalhos científicos sobre a contaminação na baía de Sepetiba nos últimos anos. O objetivo desta pesquisa era avaliar as mudanças ambientais da região, como consequência das atividades industriais na região. Para tanto, os autores se utilizaram dos estudos na baía com respeito às alterações no fluxo da taxa de sedimentação; às principais fontes de alguns metais (como Cd, Pb, Hg e Zn) para a região; e às interações destes metais com organismos aquáticos. De acordo com o levantamento bibliográfico feito neste trabalho, os autores constataram, que em virtude das atividades antrópicas, a taxa de sedimentação, que no início do século passado era de $32 \text{ mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, atualmente é superior a $250 \text{ mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, e devido à presença do Porto (com freqüentes atividades de dragagens) pode aumentar ainda mais o

acúmulo de sedimento na região. Como consequência desta elevada taxa de sedimentação, além da modificação da paisagem, houve um aumento (por um fator de 10) na quantidade de peixes de água doce, que pode causar, de certa forma, um desequilíbrio na cadeia alimentar dos organismos aquáticos, não levando em consideração, neste caso, a possível contaminação destes peixes, devido à grande quantidade de metais nas águas de Sepetiba (Molisani *et al.*, 2004).

Com relação aos aportes de metais para a região, estima-se que até o ano de 1997, a taxa de emissão de Zn e Cd, para a baía, provenientes dos efluentes industriais (principalmente da Cia Ingá), era de 24 e 3.660 ton ano⁻¹, respectivamente. Embora, a taxa de emissão destes metais tenha, provavelmente, diminuído, em virtude do fechamento da Cia Ingá, conforme mencionado anteriormente, ainda existe lançamento de resíduos (ricos em Cd e Zn) nas águas da baía, devido ao constante vazamento do dique de rejeitos da empresa. Além disso, outras indústrias da região contribuem para o aumento do aporte de metais na região, como é o caso da COSIGUA (indústria metalúrgica de ferro e outras ligas metálicas), que além do Zn, também contribui com 17% do aporte total de Pb (aporte total estimado em 386 ton ano⁻¹) na baía de Sepetiba. Com relação ao Hg, embora Molisani *et al.* (2004) tenham constatado que os aportes antrópicos deste metal são recentes, a quantidade acumulada do elemento, na região, chega a 364 kg ano⁻¹.

Uma estimativa mais recente dos aportes de metais à baía de Sepetiba baseada em dados de estudos realizados durante os anos 90, foi realizada por Molisani *et al.* (2004) e Silva-Filho *et al.* (1999) que determinaram aportes fluviais e atmosféricos de metais para a baía de Sepetiba (Tabela 2.4).

Tabela 2.4: Aportes de metais pesados para a baía de Sepetiba em ton ano⁻¹

<i>Via</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Hg</i>
Atmosfera	56 (153)	0.2 (0,5)	3.0 (8,2)	0.03 (0,1)
Rios	144 (395)	1.8 (4,9)	4.7 (12,9)	0.72 (2,0)
Total	200 (548)	2.0 (5,4)	7.7 (21,1)	0.75 (2,1)

Os valores entre parênteses correspondem aos aportes em kg dia⁻¹

Dados de Molisani *et al.*, 2004 e Silva-Filho *et al.*, 1999

As informações obtidas com respeito aos vários estudos feitos com organismos aquáticos (moluscos, crustáceos, ostras e peixes), da baía de Sepetiba, permitiram a Molisani *et al.* (2004) verificarem que estes organismos (que são largamente consumidos pela população local) apresentaram altas concentrações de Zn e Cd; em alguns casos, estas concentrações estavam bem acima da permitida para consumo humano (segundo a legislação brasileira). Por outro lado, vários outros estudos científicos descartaram a possibilidade de contaminação humana por metais pesados, devido à exposição ocupacional e ambiental, em Sepetiba (Molisani *et al.*, 2004).

É evidente que as concentrações de metais na baía de Sepetiba vêm apresentando um quadro evolutivo. Em relação ao início dos anos 90, as concentrações de Zn aumentaram, e provavelmente as concentrações de Cd acompanharam esta tendência. Este processo parece estar associado aos rompimentos contínuos dos diques de retenção da Cia Ingá.

A análise evolutiva das concentrações parece indicar uma persistência da contaminação e mesmo algum incremento, resultando em uma disseminação dos poluentes. Observa-se ainda uma tendência de deriva da contaminação no sentido Leste, fazendo com que os metais venham a se acumular na porção NE da baía (Molisani *et al.*, 2004).

Assim, com base nos vários trabalhos científicos de contaminação feitos em Sepetiba, pode-se inferir que a região necessita de um monitoramento ambiental constante, uma vez que as altas concentrações de metais pesados, de certa forma, fazem parte do cenário da baía. Além disso, existe a possibilidade de um aumento considerável destes teores, frente à grande quantidade de efluentes industriais produzidos na região e, principalmente, ao iminente risco do rompimento do dique da Cia Ingá que, apesar do excelente trabalho de recuperação e tratamento dos resíduos, que o Projeto Ingá Rejeito Zero vem fazendo nas instalações da empresa (Medeiros e Pinto, 2006), ainda pode causar um acidente ambiental, no mínimo, da mesma magnitude do que o ocorrido em 1996 (Pinto, 2005). Além disso, é importante salientar que, embora a região esteja comprovadamente contaminada, até hoje não foram feitos estudos com respeito a

concentração de metais em amostras biológicas, como sangue, cabelo e urina, da população exposta a esta contaminação.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Trabalho de campo: coleta das amostras

A etapa de campo aconteceu na primeira semana de agosto de 2003. Portanto, deve-se considerar que os resultados que serão apresentados no Capítulo 4 são referentes apenas ao período mais seco do ano.

As estações de coleta foram determinadas previamente, dividindo-se a baía em quadrantes, de modo a se ter amostras representativas de toda a área. A posição de cada ponto foi precisamente determinada durante o trabalho de campo, com ajuda de um GPS (*Geographic Positioning System*), com uma exatidão de 10 m. As coordenadas geodésicas, latitude e longitude, determinadas com o GPS, foram transformadas em coordenadas UTM (*Universal Transverse Mercator*), para posterior aplicação do programa SURFER. A Tabela 3.1 apresenta as latitudes e longitudes para cada estação de amostragem (obtidas com o GPS) e as respectivas coordenadas em UTM.

Para a coleta das amostras de sedimentos foi utilizado um barco tipo traineira. A Figura 3.1 mostra os 65 pontos onde as amostras de sedimentos foram coletadas na baía de Sepetiba. A Figura 3.1 também mostra a localização das principais regiões industriais (Itaguaí, Santa Cruz, e Sepetiba), algumas ilhas importantes (Itacuruçá, Madeira, Marambaia, Jaguanum), a restinga de Marambaia, o Saco do Engenho, a Ponta da Pombeba e os principais rios contribuintes (Guarda, Guandu e Canal de São Francisco) à baía de Sepetiba.

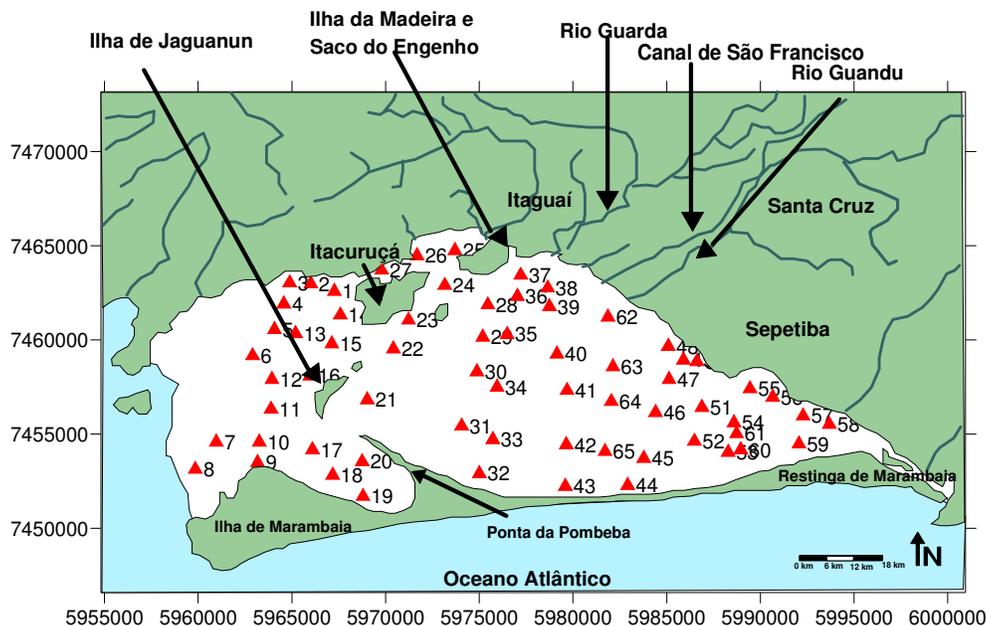


Figura 3.1: Estações de amostragem dos sedimentos coletados na baía, bem como as principais regiões industriais, rios e ilhas de Sepetiba .

Os sedimentos foram coletados utilizando-se um amostrador busca-fundo (Figura 3.2) de aço inoxidável tipo Van Veen (Rubio e Ure, 1993). As amostras foram coletadas em duplicata, pois parte das análises foram executadas nos laboratórios do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF). Depois de emersas, rapidamente, as amostras tiveram seu potencial redox medido (Eh), ainda no interior do busca-fundo, com um potenciômetro da marca WTW e um eletrodo da marca Ingold. Logo em seguida, foram colocadas em saquinhos de polietileno, descartando as partes em contacto com o metal, para evitar contaminação. As amostras foram, então, transferidas para um recipiente com gelo, guardadas a 4° C e transportadas para os Laboratórios de Análise por Ativação com Nêutrons (LAN) do IPEN e para os laboratórios do Departamento de Geoquímica da UFF, onde foram congeladas a -20° C, para posteriores análises químicas.

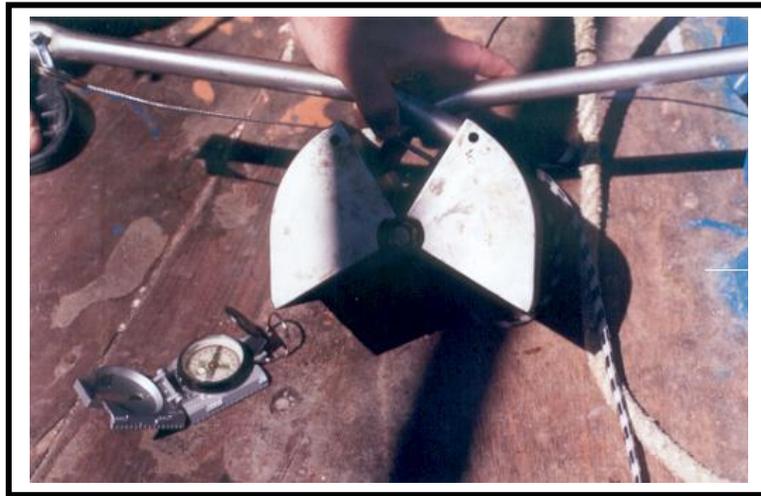


Figura 3.2: Amostrador tipo Van Veen (Rubio e Ure, 1993).

Tabela 3.1: Georreferenciamento dos pontos de coleta das amostras de sedimento.

<i>Estação</i>	<i>Longitude (grau)</i>	<i>Latitude</i>	<i>UTM (metro)</i>		<i>Estação</i>	<i>Longitude (grau)</i>	<i>Latitude</i>	<i>UTM (em metro)</i>	
			<i>Eixo x</i>	<i>Eixo y</i>				<i>Eixo x</i>	<i>Eixo y</i>
1	-43,9245	-22,935	5967266	7462585	31	-43,8481	-23,0186	5974060	7455431
2	-43,9367	-22,9355	5966006	7462990	32	-43,8349	-23,041	5975005	7452911
3	-43,9475	-22,9311	5964881	7463035	33	-43,8298	-23,0237	5975725	7454711
4	-43,952	-22,9423	5964566	7461910	34	-43,8284	-22,9957	5975950	7457501
5	-43,9586	-22,9578	5964072	7460560	35	-43,824	-22,9641	5976490	7460291
6	-43,9682	-22,978	5962902	7459166	36	-43,8189	-22,9413	5977030	7462315
7	-43,9904	-23,0238	5960967	7454576	37	-43,8151	-22,928	5977210	7463440
8	-44,0009	-23,0433	5959842	7453136	38	-43,7973	-22,9346	5978650	7462765
9	-43,9663	-23,0403	5963172	7453496	39	-43,7958	-22,9461	5978740	7461775
10	-43,9662	-23,0258	5963262	7454576	40	-43,7923	-22,971	5979145	7459256
11	-43,961	-23,0032	5963892	7456331	41	-43,7885	-22,9952	5979685	7457321
12	-43,9563	-22,9889	5963937	7457906	42	-43,7862	-23,0262	5979640	7454441
13	-43,9462	-22,9646	5965196	7460336	43	-43,7866	-23,0516	5979595	7452236
14	-43,923	-22,9519	5967581	7461325	44	-43,7503	-23,0515	5982924	7452281
15	-43,9238	-22,968	5967131	7459796	45	-43,7428	-23,0309	5983779	7453721
16	-43,9355	-22,9881	5965961	7458086	46	-43,7346	-23,0063	5984409	7456151
17	-43,9365	-23,0308	5966096	7454171	47	-43,7296	-22,9888	5985129	7457906
18	-43,9254	-23,0455	5967176	7452821	48	-43,7282	-22,9683	5985084	7459661
19	-43,9071	-23,0556	5968796	7451696	49	-43,7221	-22,9759	5985894	7458941
20	-43,9064	-23,0356	5968751	7453541	50	-43,7132	-22,9773	5986614	7458851
21	-43,9043	-23,002	5969021	7456826	51	-43,7089	-23,0072	5986884	7456421
22	-43,8895	-22,973	5970416	7459526	52	-43,7116	-23,0261	5986479	7454621
23	-43,8803	-22,9584	5971226	7461055	53	-43,6944	-23,0297	5988279	7454036
24	-43,8584	-22,9374	5973161	7462900	54	-43,6889	-23,0161	5988594	7455611
25	-43,8548	-22,9119	5973700	7464745	55	-43,6813	-22,9944	5989449	7457411
26	-43,8762	-22,9168	5971676	7464475	56	-43,6682	-22,9977	5990664	7456961
27	-43,8926	-22,9264	5969786	7463710	57	-43,6483	-23,0093	5992283	7455971
28	-43,8337	-22,9453	5975455	7461865	58	-43,6315	-23,0146	5993678	7455521
29	-43,8359	-22,9623	5975185	7460156	59	-43,6534	-23,0252	5992058	7454486
30	-43,8407	-22,9847	5974870	7458311	60	-43,683	-23,0277	5988954	7454171
					61	-43,6909	-23,0166	5988729	7455026
					62	-43,762	-22,9572	5981867	7461213
					63	-43,761	-22,9799	5982137	7458581
					64	-43,7616	-23,0007	5982047	7456736
					65	-43,7645	-23,0286	5981710	7454081

3.2 Análises de laboratório

A seguir, serão detalhados os procedimentos adotados para a determinação do teor de umidade das amostras de sedimento, análises granulométricas, teor de carbono orgânico, bem como a metodologia utilizada no modelo Σ SEM/AVS para a determinação das concentrações de sulfeto e metais extraíveis. Apresentam-se também os procedimentos utilizados para a digestão total das amostras de sedimentos, para a determinação das concentrações totais de Cu e Ni (por ICP-OES), Cd e Pb (por GFAAS) e o procedimento utilizado na determinação da concentração total de Zn e As, por NAA.

3.2.1 Reagentes e equipamentos

Todos os reagentes utilizados na extração ácida e na digestão total das amostras de sedimentos foram de grau PA. A seguir, apresenta-se a lista de reagentes e equipamentos utilizados nas análises para determinação das concentrações parciais e totais dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn e As:

Extração Ácida (Σ [SEM]/[AVS])

- Nitrogênio gasoso (N₂);
- Solução de HCl 1M;
- Solução de HCl 5M;
- Solução de NaOH 0,3M;
- Solução de N,N-dimetil-p-fenileno-diamina de $3,6 \times 10^{-3}$ M;
- Solução de FeCl₃ $1,9 \times 10^{-3}$ M (em HCl 1M);
- Placa de agitação magnética marca HOTLAB II, pertencente ao laboratório de Geoquímica da UFF;
- Espectrofotômetro UV-Visível, marca Micronal, modelo B 572; pertencente ao laboratório de Geoquímica da UFF;
- Espectrofotômetro de absorção atômica com chama, marca Varian, modelo FS 220, pertencente ao laboratório de Geoquímica da UFF.

Análises da Concentração Total

- HNO₃ concentrado;
- HF concentrado;
- H₂O₂ 30% (m/m);
- Chapa Aquecedora, Marconi-MA239, pertencente ao Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons (LAN) do Centro do Reator de Pesquisa do IPEN;
- Forno de microondas (sistema fechado) MARS5-CEM pertencente ao LAN do Centro do Reator de Pesquisa do IPEN;
- Espectrômetro Spectro Flame M120E-Spectro, pertencente ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN;
- Espectrômetro Analyst/800-Perkin Elmer, pertencente ao CQMA do IPEN.

3.2.2 Teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade, cerca de 10 g de sedimento úmido, de cada ponto coletado, foram pesados em recipientes de polietileno em forma de cubo, com cerca de 1 cm³ (previamente pesados). Estes recipientes foram colocados em um liofilizador para secagem da amostra. O teor de umidade foi determinado pela diferença entre o peso úmido e o peso seco do sedimento. Deste modo, os resultados das concentrações de sulfeto e dos metais extraíveis foram expressos em função do peso seco da amostra de sedimento.

3.2.3 Granulometria

A análise granulométrica foi efetuada peneirando-se as amostras úmidas em peneiras de *nylon*, com capacidade para reter partículas maiores que 63 µm. Após estarem secas, a fração retida e a que passou pela peneira foram pesadas e, desta forma, foi calculada a porcentagem de finos (de granulometria inferior a 63 µm) em relação à fração total.

3.2.4 Carbono orgânico

A determinação do carbono orgânico foi realizada no laboratório de Geoquímica da UFF. Para tanto, as amostras de sedimento (previamente secas, trituradas e homogeneizadas) foram tratadas com HCl 1M para a eliminação do carbono inorgânico e, posteriormente, levadas ao analisador de CHN, da marca Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN, para a determinação do carbono orgânico. Os resultados foram expressos em porcentagem de peso seco.

3.2.5 Modelo $\Sigma[SEM]/[AVS]$

A extração ácida dos sedimentos e as análises para determinação das concentrações de sulfeto (AVS) e dos metais extraíveis (SEM) foram realizadas no laboratório de Geoquímica da UFF. A metodologia utilizada nesta extração foi otimizada por Machado *et al.* (2004), que se basearam no modelo de extração ácida adotada pela US-EPA (Allen *et al.*, 1991). Todas extrações ácidas foram feitas em duplicatas e apresentaram desvios (entre as réplicas) menor que 10%.

3.2.5.1 Determinação da concentração de sulfeto por meio de extração ácida a frio (AVS) (Machado *et al.*, 2004)

O aparato de vidraria utilizado consistiu em um frasco de vidro com fundo redondo (250 mL), com três orifícios laterais, sendo um deles ligado por meio de uma mangueira de polietileno a um cilindro de nitrogênio, que introduziu o gás N₂ para o interior do balão, um outro orifício, ligado também por meio de uma mangueira de borracha a um frasco lavador de gás, e um terceiro orifício, onde foi introduzida uma seringa de 20 mL, contendo solução ácida de HCl 5M. A Figura 3.3 ilustra o sistema de extração seqüencial, em duplicata, utilizado nos laboratórios do Departamento de Geoquímica da UFF.



Figura 3.3: Sistema utilizado, nos laboratório da UFF, para o modelo de fracionamento Σ SEM/AVS.

Antes de se iniciar a extração ácida, todo o sistema foi purgado com gás N_2 , durante 5 minutos. Para a determinação da concentração de sulfeto, foram transferidos 1,0 g de sedimento úmido, à temperatura ambiente, ao balão com fundo redondo e novamente o sistema foi purgado com N_2 por aproximadamente 3 minutos, para que todo o ar fosse retirado antes da adição de HCl. Em seguida, foram adicionados ao balão 20 mL da solução de HCl 5M, por meio da seringa acoplada ao sistema. O balão foi conectado ao frasco lavador de gás, que continha 100 mL de solução 0,3 M de NaOH. Ligou-se a placa de agitação magnética e o fluxo de gás N_2 (saída de uma bolha por segundo no frasco lavador) foi mantido para que todo o ácido sulfídrico gerado no sedimento, pela adição do HCl, fosse carregado e fixado na solução de hidróxido de sódio sob a forma de sulfeto (aquoso). O gás permaneceu carregando o ácido sulfídrico por 60 minutos.

O sulfeto obtido na extração ácida foi quantificado por reação com N,N-dimetil-p-fenileno-diamina na presença de $FeCl_3$, resultando em azul de metileno, e analisado colorimetricamente, no espectrofotômetro UV-Visível.

3.2.5.2 Determinação das concentrações dos metais extraíveis (SEM) (Machado et al., 2004)

Depois de procedida a volatilização do sulfeto, a solução contida no balão foi filtrada em papel de filtro Whatman nº 40 (filragem rápida), e o filtrado foi analisado por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), para a determinação das concentrações dos elementos Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, conforme o procedimento descrito por Machado *et al.*, 2004.

3.2.5.3 Razão $\Sigma[SEM]/[AVS]$

A partir das concentrações molares obtidas para o sulfeto e os metais foi feito o cálculo da razão $\Sigma[SEM]/[AVS]$, sendo o $\Sigma[SEM]$ o somatório molar das concentrações de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn.

3.2.6 Concentrações Totais dos Metais

3.2.6.1 GFAAS e ICP OES

Para a digestão completa das amostras de sedimento foi utilizado o procedimento 3052, recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA 3052). Este procedimento é adotado quando se deseja fazer uma digestão total da amostra de sedimento, em forno de microondas, para a determinação de metais, neste caso, Cd, Cu, Ni e Pb. Todas as amostras foram digeridas em duplicata.

Pesou-se cerca de 0,25 g de amostra em tubo de digestão de Teflon HP500, ao qual foram adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado. A mistura foi levada ao forno de microondas (sistema fechado) e a digestão foi feita usando-se um programa modificado do equipamento, que consistiu de cinco estágios (Tabela 3.2), durante 40 minutos. Ao término dos cinco estágios, os tubos de digestão foram abertos e adicionaram-se mais 1 mL de

HNO₃ concentrado e 1 mL de HF 40%, para o ataque dos silicatos. Repetiu-se o programa de digestão fechada, com cinco estágios. Na última etapa, adicionou-se ao tubo de digestão 1 mL de H₂O₂ 30%, para o ataque da matéria orgânica, e repetiu-se mais uma vez o programa de dissolução ácida fechada. A solução obtida foi, então, filtrada em papel de filtro Whatman nº 40, para a retenção de eventuais partículas que estivessem em suspensão. O filtrado foi transferido para um béquer de teflon, que foi levado a uma chapa de aquecimento. A solução foi evaporada à secura e retomada com 20 mL de solução diluída de HNO₃ 0,1M, por cinco vezes. O resíduo remanescente foi transferido para um balão de 50 mL com água destilada.

Tabela 3.2: Programa de microondas (MARS5/CEM - sistema fechado) utilizado para a digestão das amostras de sedimentos.

Estágio	1	2	3	4	5
Potência (%)	50	50	50	50	50
Pressão (psi)	40	60	70	80	0
Tempo (min)	5	5	10	15	5
Quantidade de tubos			14		
Volume por tubo (mL)			10		

A determinação das concentrações totais dos elementos Cu e Ni foi feita por ICP-OES, e a determinação das concentrações de Cd e Pb foi feita por GFAAS. Todas as medidas foram realizadas no laboratório do Centro de Química e Meio Ambientes (CQMA) do IPEN. A metodologia utilizada para otimização dos parâmetros dos equipamentos e construção das curvas de calibração, utilizadas nas análises, está descrita em Cotrim (2006).

3.2.6.2 NAA

A NAA apresenta a vantagem de ser uma técnica multielementar, assim, foram determinados, também os teores de outros elementos de interesse. Entretanto, neste trabalho, serão apresentados apenas os resultados das concentrações obtidas para o Zn e As. Em virtude de o As ser considerado, também, como um dos principais subprodutos gerados

na extração do minério calamina da Cia Ingá, os resultados de concentração total deste elemento, juntamente com os Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram considerados para o tratamento estatístico. Dessa forma, além do procedimento de preparação do padrão de Zn, será descrita a preparação do padrão de As.

Antes das análises das amostras de sedimento, foi efetuado um estudo com o material de referência Buffalo River Sediment (NIST-SRM 2704), para controle de qualidade dos padrões preparados a partir da solução estoque (Marca SPEX CERTIPREP) de Zn e As, de concentrações 1000 mg L^{-1} e 1005 mg L^{-1} , respectivamente, uma vez que foi utilizado o método comparativo da AAN. Para preparação do padrão de Zn, pipetaram-se $50 \mu\text{L}$ da solução estoque em pedaços de 1 cm^2 de papel de filtro Whatman nº 40, que foram mantidos sob lâmpadas infra-vermelho até a secura. Para o padrão de As, pipetaram-se 1 mL de uma solução estoque de concentração 1005 mg L^{-1} , em um balão volumétrico (25 mL) e o volume do balão foi completado com água destilada. Desta solução, pipetaram-se $50 \mu\text{L}$ em pedaços de 1 cm^2 de papel de filtro Whatman nº 40 que, da mesma forma que o padrões de Zn, foram mantidos sob lâmpadas infra-vermelho até a secura. Os papéis de filtro, assim preparados, foram acondicionados em envelopes de polietileno e selados a quente para posterior análise.

Por se tratar de um método analítico comparativo, conhecendo-se o valor da concentração do elemento analisado (neste caso o Zn e o As) na solução preparada, foi possível calcular o valor de concentração do Zn e do As, no material de referência Buffalo River Sediment (BR) (NIST-SRM 2704). Comparando-se o resultado obtido com o valor certificado do metal, foi possível verificar a qualidade das soluções preparadas (conforme será visto no Capítulo 4, seção 4.1), utilizadas como padrão na determinação da concentração total de Zn e As.

3.2.6.2.1 Preparo das Amostras

As amostras, que estavam sob refrigeração, foram secas a 50°C , em estufa, durante 72 horas, homogeneizadas em almofariz de ágata e estocadas em sacos de polietileno.

Cerca de 100 mg das amostras foram pesadas em envelopes de polietileno, previamente limpos com solução de ácido nítrico diluído e selados a quente. Em seguida, estas amostras, juntamente com os padrões de Zn, As e o material de referência, foram submetidas à AAN, para determinação das concentrações totais de Zn e de As.

3.2.6.2.2 Irradiação e Medida da Atividade

Amostras e padrões foram inseridos em recipiente de alumínio e irradiados no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, operando a uma potência de 4MW e sob um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, durante 16 horas.

Após a irradiação, o material de referência, amostras e os padrões passaram por um período de decaimento de aproximadamente 5 dias e, após a abertura dos recipientes de alumínio, foram acondicionados em pequenos discos de aço inoxidável com 1 mm de espessura, 3 cm de diâmetro e 2 mm de rebordo, para que fosse realizada a espectrometria gama.

As medidas de radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama, consistindo de um detector de germânio hiperpuro modelo GX2020 - Canberra, ligado a uma placa de 8192 canais (Canberra, modelo S-100), em um microcomputador. A resolução do sistema foi de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co . Foram realizadas duas séries de medidas, sendo a primeira cerca de 5 dias, para a determinação de As, e a segunda cerca de 15 dias após a irradiação, para a determinação de Zn. Os espectros foram processados por meio do programa VERSÃO 2, que localiza os picos e calcula suas áreas e energias.

Foi utilizado o radionuclídeo ^{65}Zn (energia da radiação gama igual a 1115,4 keV) com meia vida igual a 245 dias, para a medida do Zn. Foi utilizado o radioisótopo ^{76}As (energia da radiação gama igual a 559,2 keV) com meia vida de 26,3 horas, para a medida do As.

3.2.6.2.3 Cálculo das concentrações

O cálculo da concentração dos elementos analisados foi efetuado utilizando-se o programa ESPECTRO, desenvolvido no LAN do IPEN. Uma vez que amostras e padrões e/ou materiais de referência são irradiados juntos, fornecendo-se as concentrações dos elementos de interesse (conhecidas nos padrões e materiais de referência), a atividade das amostras, padrões e materiais de referência e suas respectivas massas, pode-se calcular a concentração do elemento de interesse na amostra. Fornece-se ao programa o tempo exato do início da contagem, de modo que este corrige automaticamente o decaimento que ocorre entre as medidas da amostra, padrão e material de referência.

3.2.7 Modelo de Atenuação

Os gráficos de atenuação foram construídos a partir dos dados de concentrações totais dos metais. Para tanto, foram utilizados o aplicativo Excel (Microsoft Office 2000) e o programa de modelagem geoestatística SURFER 8 (Golden Software Surfer).

A seguir são resumidas as principais etapas que devem ser seguidas para a construção dos mapas de atenuação.

1. Inicialmente, gera-se, no programa Excel, um arquivo com os dados de longitude, latitude e concentração total do metal, em cada ponto de coleta;
2. No programa Surfer gera-se o mapa de isolinhas de concentração (a partir do arquivo criado no Excel);
3. No mapa de isolinhas traçam-se várias radiais, em todas as direções, de modo a se obter o maior número de pontos representativos da área estudada. A Figura 3.4 exemplifica (com um número bem menor de radiais, para uma melhor visualização) os passos que devem ser seguidos nesta etapa do modelo;
4. Ao clicar com o mouse no ponto de interseção da radial com a isolinha, o programa SURFER abre uma janela, onde constam as coordenadas (longitude e latitude) do

referido ponto; ao lado destas coordenadas, deve-se digitar o valor da concentração da isolinha. Salvam-se estes dados como um arquivo de extensão de bloco de notas (bln); por exemplo: “dados_radial1.blm”. O número de arquivos gerados dependerá do número de radiais traçadas nos mapas de isolinhas de concentração. A Figura 3.5 exemplifica os passos que devem ser seguidos nesta etapa do modelo;

5. Os vários arquivos de extensão “blm” (com os novos dados de coordenadas e concentração do elemento analisado) são abertos no programa Excel. Nesta etapa, pode-se observar que, a partir do primeiro conjunto de dados (longitude, latitude e concentração), o modelo simula um número significativamente maior de dados de coordenadas, com as respectivas concentrações. Por exemplo, os dados obtidos para o Zn (neste trabalho) são referentes aos 65 pontos de coleta das amostras de sedimento na baía de Sepetiba. O novo conjunto de dados possuía mais mil pontos com as respectivas coordenadas e valores de concentração (simulados para a baía de Sepetiba);
6. Ainda no Excel, com o novo conjunto de dados, calcula-se a atenuação (A) do elemento, de acordo com a Equação 1.6 (página 31);
7. Gera-se uma nova planilha, com as longitudes e latitudes médias (entre dois pontos consecutivos) e os valores de A ;
8. Por último, novamente no programa SURFER, gera-se o mapa de atenuação do elemento estudado.

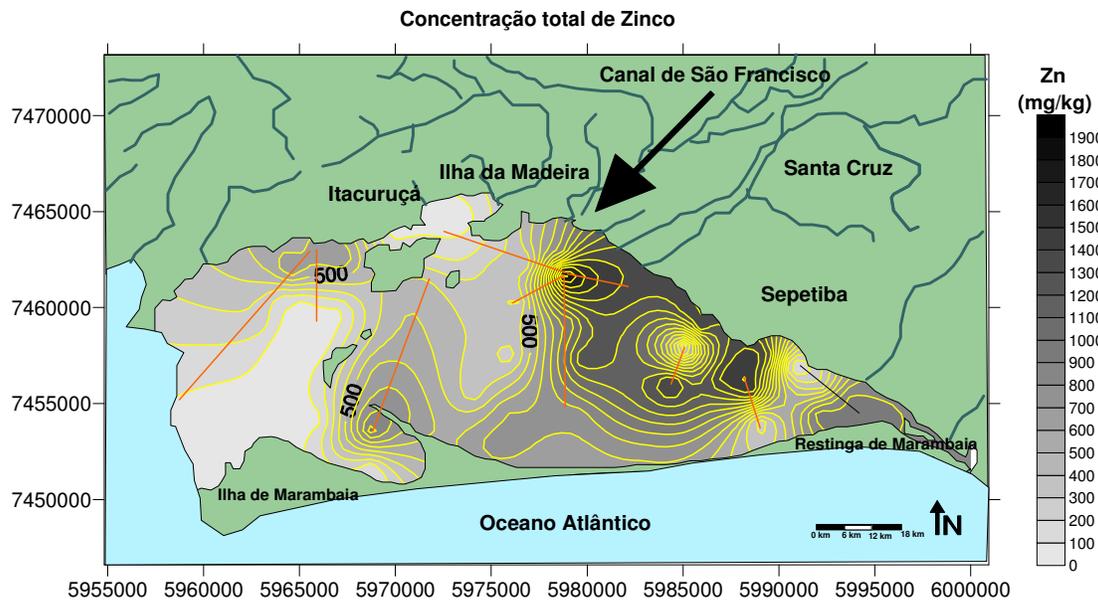


Figura 3.4: Mapa da distribuição da concentração total de Zn (gerado a partir dos 65 dados ponto de coleta), para exemplificação dos passos descritos no item 3. O número de radiais nesta Figura não é representativo da área de estudo.

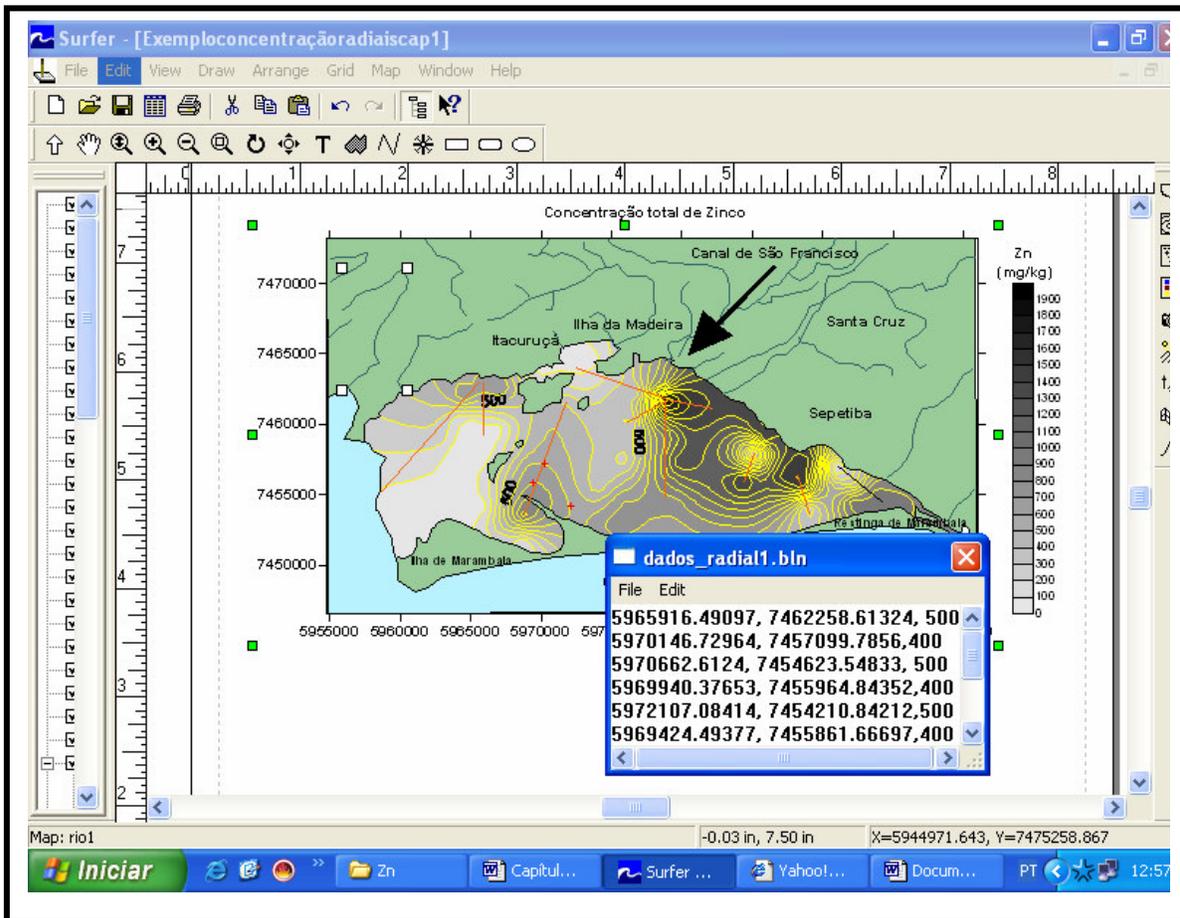


Figura 3.5: Representação da etapa descrita no item 4. Cada arquivo “blm” (gerado para cada radial) possui um grande número de pontos com os dados das coordenadas e as respectivas concentrações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o controle de qualidade dos dados analíticos, apresentam-se os resultados obtidos na determinação dos elementos: Cd (por GFAAS) no material de referência Buffalo River Sediment (NIST-SRM 2704), Pb (por GFAAS), Cu e Ni (por ICP-OES), no material de referência MESS2 (National Research Council Canada, 1993), e os resultados obtidos na determinação de Zn e As (NAA), no material de referência Buffalo River Sediment (NIST-SRM 2704). Apresentam-se, também, os resultados obtidos nas análises granulométricas das amostras de sedimento, valores de potencial redox, porcentagem de matéria orgânica, razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ e concentração total de cada metal analisado. Com os resultados obtidos é feito um tratamento estatístico dos dados e, finalmente, apresenta-se o modelo de atenuação proposto.

4.1 Análises de materiais certificados de referência

4.1.1 Elementos: Cu, Ni, Pb e Cd

Os parâmetros analíticos de mérito com relação à precisão e exatidão dos resultados foram avaliados pela análise de materiais certificados de referência. Determinaram-se os elementos Cd, no material de referência Buffalo River Sediment (NIST-SRM 2704) (BR), e Cu, Ni e Pb no material de referência MESS2 (National Research Council Canada, 1993), utilizando-se a metodologia de digestão adotada, método 3052 (US-EPA, 2003). Foram feitas seis determinações de Cd, e 14, 15 e 6 determinações dos elementos Cu, Ni e Pb, respectivamente.

Com os resultados obtidos, foram construídas Cartas Controle (CC). A CC é uma simples, porém poderosa, ferramenta para verificar a reprodutibilidade de um procedimento analítico (Mullins, 1994). A CC é construída usando-se a média dos dados, que é designada pela linha central no gráfico (CL). Dois limites de controle são adotados: um superior (UCL) e um inferior (LCL), que correspondem a um afastamento de 3 desvios padrões (3σ) em relação à média. A escolha destes limites é baseada na suposição de que a distribuição

de frequência dos erros segue uma curva de distribuição normal. O intervalo entre o UCL e o LCL corresponde a 99,7% da gaussiana (Mullins, 1994). Dessa forma, valores que estão fora deste intervalo têm uma baixa probabilidade de pertencer àquele conjunto de dados analisados, indicando uma falta de controle do processo.

As Figuras 4.1. a 4.4 apresentam as CC obtidas para os elementos Cd, Cu, Ni e Pb, respectivamente. Pode-se observar uma flutuação aleatória em torno da média para todas as determinações. Contudo, nenhuma delas ficou fora do intervalo correspondente a 99,7% da distribuição normal, o que indica um controle do processo analítico adotado. Esta afirmação é corroborada por meio dos desvios padrões relativos (DPR), que ficaram abaixo de 10% para todos os elementos analisados (Cd = 6,8%; Cu = 7,6%; Ni = 4,6% e Pb = 9,6%).

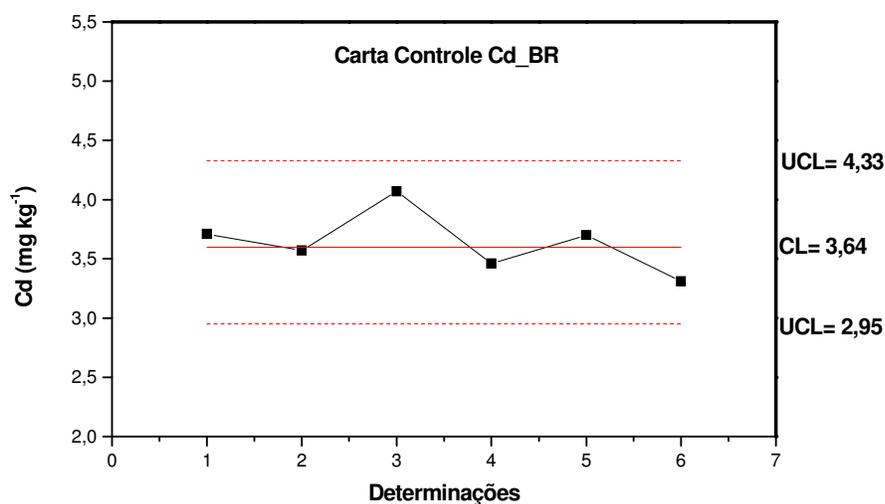


Figura 4.1: Carta Controle obtida para a análise de Cd no material de referência BR.

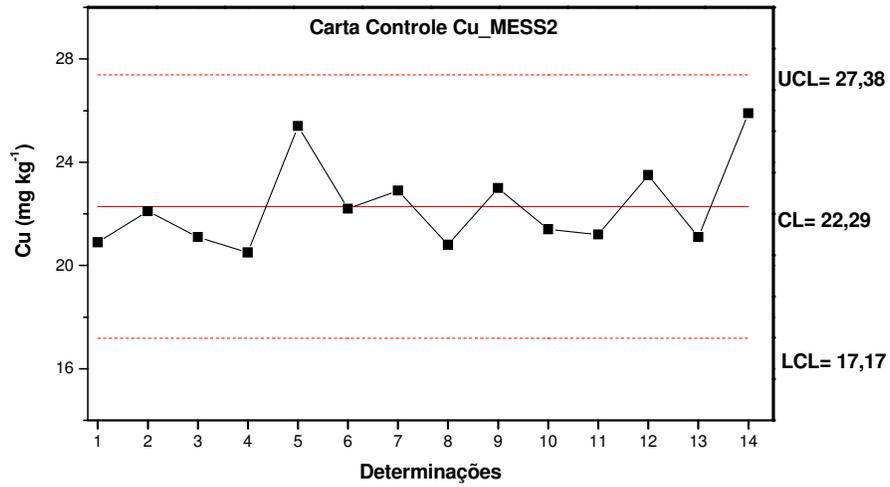


Figura 4.2: Carta Controle obtida para a análise do Cu no material de referência MESS2.

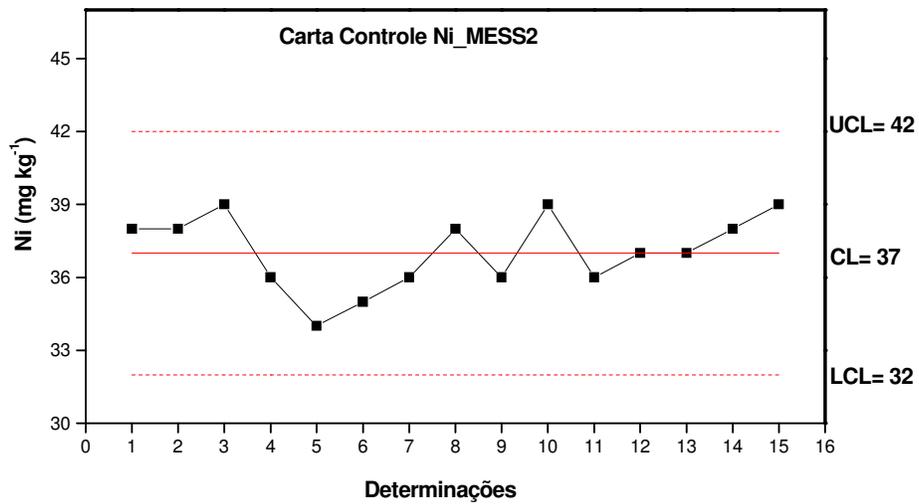


Figura 4.3: Carta Controle obtida para a análise de Ni no material de referência MESS2.

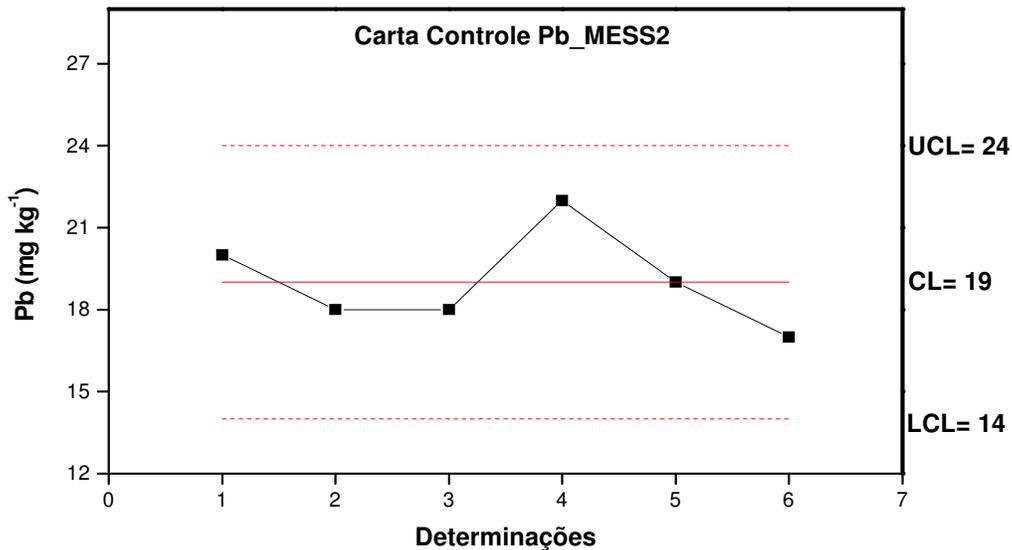


Figura 4.4: Carta Controle obtida para a análise de Pb no material de referência MESS2.

Apesar de a precisão e o controle do processo terem se apresentado satisfatórios, a recuperação do Cu ficou em torno de 60%, e a recuperação do Ni e Pb em torno de 85%, com relação aos seus respectivos valores certificados no material de referência MESS, em mg kg⁻¹ (Cu = 39,3 ± 2,0; Ni = 49,3 ± 1,8 e Pb = 21,9 ± 1,2). Iwashita *et al.* (2006), utilizando procedimento semelhante, também obtiveram porcentagens de recuperação da mesma ordem de grandeza para Cu e Pb. Dessa forma, todos os valores de concentrações obtidos para os dois elementos, nas amostras de sedimento de Sepetiba, foram corrigidos por um fator, calculado pelos seus respectivos rendimentos de recuperação. A recuperação de Cd ficou acima de 95%, de acordo com o seu respectivo valor certificado no material de referência BR, em mg kg⁻¹ (Cd = 3,45 ± 0,22 e); neste caso, as concentrações totais obtidas não foram corrigidas.

4.1.2 Zinco (Zn) e Arsênio (As)

Apesar de o Zn também ter sido determinado por ICP-OES, a precisão dos resultados obtidos na análise do material de referência BR por NAA se mostrou melhor. Assim, neste trabalho, optou-se pela utilização dos resultados de Zn obtidos por NAA. Os valores obtidos para estas análises são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados obtidos, por NAA, para o material de referência BR.

<i>Elemento</i>	<i>Valor Obtido (mg kg⁻¹)</i>	<i>Valor Certificado (mg kg⁻¹)</i>	<i>DPR (%)</i>	<i>Erro Relativo (%)</i>
Zn	476 ± 5	438 ± 12	1	8
As	23,2 ± 0,8	23,4 ± 0,8	3,4	0,8

Os valores obtidos correspondem à média de 6 replicatas e os erros associados representam um desvio padrão. De acordo com a Tabela 4.1, os resultados obtidos concordam com os valores certificados do Zn e As (no material de referência BR) com erro relativo menor que 10% (boa exatidão) e desvio padrão relativo abaixo de 4%, mostrando boa precisão do método.

4.2. Granulometria

O ensaio granulométrico mostrou haver predominância de material fino ($< 63 \mu\text{m}$) nas amostras de sedimento de Sepetiba. A Tabela 4.2 apresenta as frações granulométricas para cada ponto amostrado.

Tabela 4.2: Dados da análise granulométrica para as amostras de sedimento, em porcentagem (%).

Amostra	% de finos ($< 63 \mu\text{m}$)	Amostra	% de finos ($< 63 \mu\text{m}$)
1	88,12	31	98,23
2	95,7	32	98,13
3	91,5	33	97,64
4	95,26	34	85,76
5	43,2	35	85
6	96,89	36	94,36
7	0	37	3,19
8	0,9	38	90,38
9	11,9	39	90,95
10	46,37	40	29,24
11	37,29	41	92,04
12	25,25	42	99,73
13	49,48	43	76,99
14	95,65	44	3,64
15	26,78	45	98,93
16	53,88	46	99,18
17	26,73	47	97,65
18	98,63	48	98,14
19	95,91	49	98,14
20	54,24	50	98,99
21	78,71	51	99,24
22	16,82	52	98,85
23	31,64	53	97,96
24	98,43	54	95,35
25	99,63	55	96,81
26	3,59	56	97,51
27	0,16	57	93,38
28	91,12	58	95,64
29	93,64	59	97,29
30	95,09	60	51,02
		61	98,14

De acordo com a literatura (Förstner e Salomons, 1980), os metais associam-se preferencialmente às frações finas do sedimento. Assim, os dados de concentrações totais obtidos para os elementos Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (Tabela 4.5, Apêndice 2) foram corrigidos pelas porcentagens das frações finas em cada ponto de coleta, conforme mostram as Figuras 4.2.1(a) a 4.2.4(b), Apêndice 1. A correção granulométrica mostrou que não houve alteração significativa nas concentrações dos elementos, com exceção dos pontos 7, 8, 26, 27, 37 e 44. Entretanto, de acordo com alguns autores (Wasserman *et al.*, 2001), a correção granulométrica deve ser aplicada de maneira criteriosa, uma vez que, ao se fazer esta correção, assume-se que todos os metais estão ligados à fração mais fina do sedimento, o que nem sempre é correto, principalmente quando a fração fina é muito pequena. Assim, para sedimentos com baixa porcentagem de fração fina, a correção implicaria em altíssimas e improváveis concentrações para alguns elementos, como é o caso do Zn, cuja concentração de 720 mg kg⁻¹ (no ponto 44), com a correção granulométrica, chegou a 20.000 mg kg⁻¹ (Figura 4.2.4(b), Apêndice 1). Deste modo, as informações obtidas na correção granulométrica, com respeito aos teores dos metais, em alguns casos, não correspondem à realidade (Wasserman *et al.*, 2001). Assim, para a construção dos mapas do modelo de atenuação (que serão apresentados na seção 4.10), foram utilizados os dados de concentrações totais (sem a correção granulométrica) dos metais analisados. A Figura 4.2 mostra as regiões na baía de Sepetiba onde o sedimento de granulometria fina é predominante.

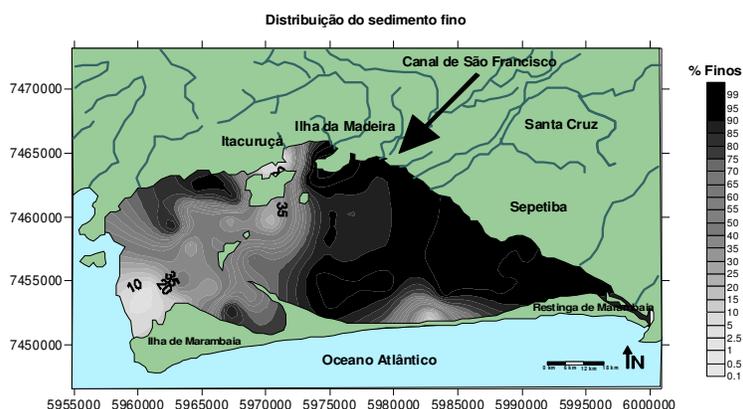


Figura 4.2: Distribuição granulométrica < 63 µm para as amostras de sedimento de Sepetiba.

Os resultados estão de acordo com estudos de Barcellos *et al.* (1997), que observaram ser a sedimentação na baía de Sepetiba controlada por uma mistura de sedimentos fluviais, marinhos e autóctones, sendo predominantes os sedimentos fluviais, que são depositados principalmente na região leste da baía. A contribuição de sedimentos marinhos é observada somente nos depósitos às margens a oeste da baía.

4.3 Potencial Redox

O potencial redox (Eh) de um sedimento mostra a tendência de um ambiente ser mais oxidante ou redutor, e está relacionado à capacidade de a solução intersticial fornecer ou sequestrar elétrons para reações iônicas. Em ambientes submersos, o sedimento fica isolado do oxigênio atmosférico, o que deve fazer reduzir seu potencial oxidante, gerando um Eh mais negativo. Quando, além de submerso, este ambiente apresenta uma baixa hidrodinâmica e de elevada produtividade primária, como é o caso da baía de Sepetiba, a matéria orgânica que se acumula consome praticamente todo o oxigênio dissolvido na água e faz cair ainda mais o Eh. As bactérias anaeróbicas decompositoras, largamente difundidas neste tipo de ambiente, vão provocar a quebra de complexos orgânicos de elevado peso molecular em compostos menores e mais facilmente oxidáveis (metano, por exemplo), depauperando ainda mais o ambiente de oxigênio livre (Wasserman e Wasserman, 2005 *no prelo*)

Os valores do potencial de oxi-redução obtidos para cada estação de amostragem encontram-se na Tabela 4.6 (Apêndice 2). Pode-se observar que, na baía de Sepetiba, são favorecidas as reações que ocorrem em condições anaeróbicas, uma vez que este ambiente aquático é, predominantemente, redutor, conforme mostra a Figura 4.3.

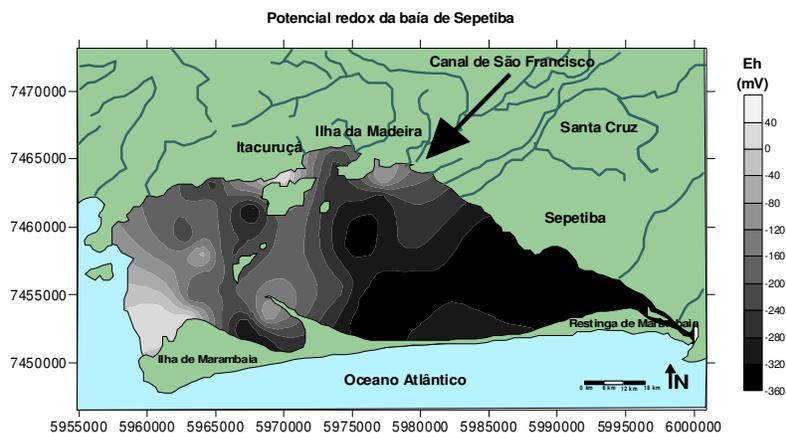


Figura 4.3: Valores de Eh na baía de Sepetiba.

4.4. Matéria Orgânica

As porcentagens de carbono orgânico encontradas nas amostras de sedimentos estão apresentadas na Tabela 4.7 (Apêndice 2) e a Figura 4.4 apresenta a distribuição das porcentagens de carbono orgânico ao longo da baía. A maior parte dos sedimentos apresentou entre 2 e 3% de carbono orgânico, sendo os maiores valores encontrados nos pontos 55 e 59 ($\cong 4\%$) e o menor valor no ponto 44 ($\cong 0,25\%$). Estes valores são esperados, uma vez que, na região Leste da baía de Sepetiba, encontra-se a Reserva Biológica e Arqueológica de Guaratiba, uma extensa área de manguezal, com 2800 ha, constituindo a principal área da baía em produtividade biológica (Neves *et al.*, 2006). Os manguezais são ambientes de inundação, com baixos valores de Eh, onde a decomposição da matéria orgânica ocorre por meio de organismos anaeróbicos, que por sua vez não utilizam oxigênio como receptor de elétrons, e sim um sal inorgânico (nitrato, sulfato, nitrito) (Wasserman e Wasserman, 2005 *no prelo*). No caso de Sepetiba, as bactérias decompõem a matéria orgânica utilizando o SO_4^{2-} (proveniente da água do mar) como receptor de elétrons, reduzindo-o a sulfeto, o que também explicaria as altas concentrações de sulfeto nesta região, conforme será apresentado na seção 4.5.

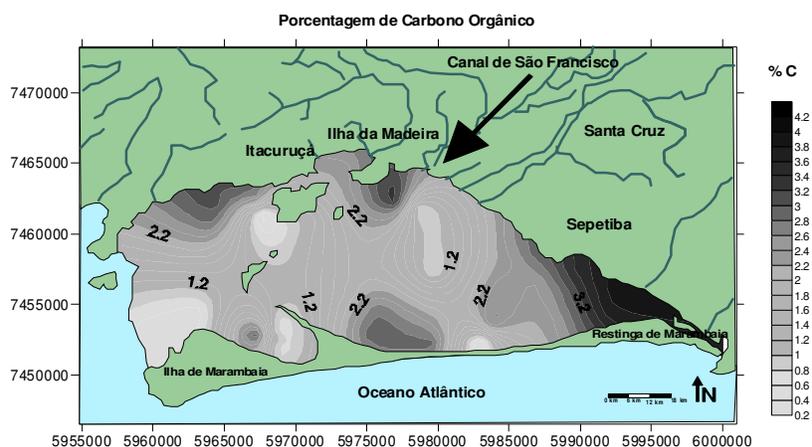


Figura 4.4: Porcentagem de carbono orgânico nas amostras coletadas em Sepetiba.

Segundo Lombardi *et al*, (2005), a matéria orgânica (MO) possui sítios coordenadores que podem complexar metais-traço, principalmente os cátions divalentes, como por exemplo, Cd^{2+} e Zn^{2+} . As associações entre metais e matéria orgânica podem ser classificadas, de maneira muito simplificada, em dois tipos: as interações de superfície, relacionadas aos processos de quelação, e as associações à rede molecular não superficial. O primeiro tipo de associação é importante em função de sua dinâmica; da mesma forma que a matéria orgânica pode estar incorporando metais através de reações de superfície, também é possível a liberação destes metais, em função da modificação das condições físico-químicas do meio (Wasserman e Wasserman, 2005 *no prelo*). Estudos demonstram que o Cu^{2+} é o cátion que possui maior afinidade pela MO (Reiman e Caritat, 1998). Soares *et al*, (1999) mostraram que a tendência de alguns metais se ligarem à MO segue a seguinte ordem decrescente: Cu, Zn, Pb, Cr, Ni e Cd. Os microorganismos que produzem MO dissolvida também podem afetar a disponibilidade destes metais (Lombardi *et al*, 2005). Além disso, em ambientes redutores, como é o caso da baía de Sepetiba, a MO tende a ser preservada, evoluindo em substâncias húmicas e outros compostos orgânicos secundários. Dessa forma, a ligação dos metais acima citados com a MO é bastante favorecida na região estudada.

4.5 Sulfetos Voláteis Ácidos (AVS)

Em sistemas aquáticos, onde não existe uma circulação intensa da água, como é o caso de baías, a presença de oxigênio dissolvido é muito baixa e, conseqüentemente, o ambiente se torna redutor devido à ação das bactérias anaeróbicas. Assim, as reações que ocorrem na ausência de oxigênio são favorecidas. Conforme mencionado, a geração de sulfeto é um processo controlado pela ação de bactérias, principalmente as dos gêneros *Desulfovibrio*, *Desulfomaculum* e *Desulfomonas* (Casas e Crecelius, 1994).

Na baía de Sepetiba, de um modo geral, as concentrações de AVS variaram bastante, apresentando valores mínimos nos pontos 8 e 9 (0,63 e 0,35 mg kg⁻¹, respectivamente) e concentração máxima no ponto 55 (1822 mg kg⁻¹). A Tabela 4.8 (Apêndice 2) apresenta os valores de concentração de sulfeto para as amostras de sedimentos submetidos à extração ácida. A Figura 4.5 mostra que as maiores concentrações de sulfeto encontram-se na região NE e SE. Tal fato deve estar associado à entrada da água do mar pelo canal da Restinga de Marambaia, o que acarreta a inundação das áreas de manguezais e redução do sulfato (presente na água do mar), devido à ação das bactérias. As baixas concentrações de S²⁻ na porção SW eram esperadas, uma vez que, devido à hidrodinâmica mais intensa nessa região, o ambiente é menos redutor (Figura 4.3), há predominância de sedimento arenoso (Figura 4.2) e, conseqüentemente, a presença de sulfeto não é favorecida.

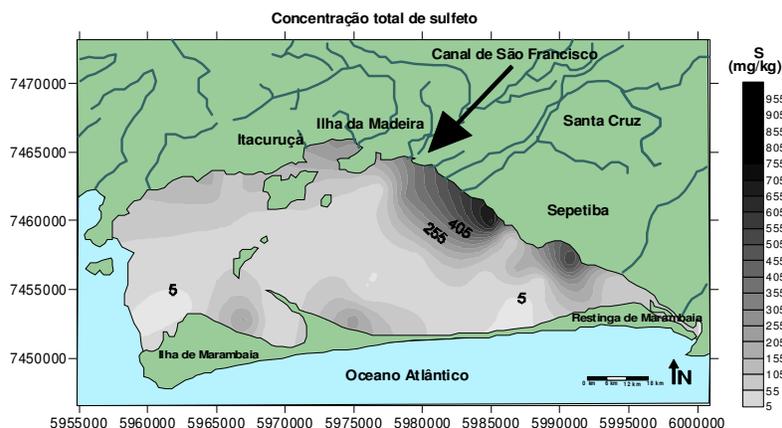


Figura 4.5: Concentração de AVS obtida na extração ácida

Existem poucas informações na literatura com respeito à aplicação do modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ na região de Sepetiba. Maddock *et al.*, (2005) analisaram o comportamento de metais contaminantes de sedimentos sulfídicos durante re-suspensão. Os sedimentos foram coletados em ambientes contrastantes: o rio Iguaçu, que deságua na baía de Guanabara, e tem como maior potencial poluidor os esgotos domésticos, e a baía de Sepetiba, próximo ao Saco do Engenho, cujos principais poluentes são os metais provenientes das atividades industriais. No rio Iguaçu, foram coletados dois testemunhos, numa faixa de profundidade de 0 a 10 cm. Em Sepetiba, foi coletado apenas um testemunho, na mesma faixa de profundidade. Todas as subamostras foram transferidas para recipientes contendo 1L de água estuarina aerada. Os sedimentos foram mantidos em suspensão por meio de agitação mecânica, durante uma semana e a água foi coletada em diferentes intervalos de tempo. Foram determinados o pH, oxigênio dissolvido e as concentrações de AVS antes e depois da re-suspensão. Ao final do estudo, os pesquisadores observaram que os sedimentos provenientes do rio Iguaçu foram praticamente oxidados na sua totalidade (99% do S^{2-} foi transformado em SO_4^{2-}) enquanto que apenas 60% do sulfeto no sedimento de Sepetiba foi oxidado. Entretanto, a remobilização dos metais Cd e Zn para a água, nas amostras de Sepetiba, foi muito baixa, 0,02 e 0,6%, respectivamente. Este estudo, embora não sendo representativo, devido a quantidade de amostras analisadas, mostra uma tendência da estabilidade dos sulfetos metálicos no sedimento de Sepetiba, mesmo quando este é submetido a algum fator externo que perturbe seu estado de equilíbrio.

4.6 Metais Extraídos Simultaneamente (SEM)

Em geral, as maiores concentrações dos metais extraíveis foram observadas nas regiões NE e SE, com exceção do Ni, que apresentou as maiores concentrações na região NW da baía. As Figuras 4.6 a 4.10 apresentam o padrão de distribuição das concentrações extraíveis dos metais, enquanto que a Tabela 4.2 apresenta as médias das concentrações obtidas para cada metal (a Tabela 4.8, Apêndice 2, apresenta os valores obtidos em cada ponto analisado), bem como os valores de concentração mínima e máxima e os respectivos pontos de ocorrência, além dos valores de concentração TEL e PEL (CCME, 1999) para cada elemento. Nas Figuras 4.6 a 4.10, as regiões que apresentaram as concentrações dos metais iguais aos valores do TEL foram destacadas com uma linha amarela. Para destacar as regiões com valores de concentração iguais aos valores do PEL, foi utilizada uma linha vermelha.

Tabela 4.2. Concentrações médias dos metais obtidos na extração ácida, em mg kg^{-1} e valores de TEL e PEL (CCME, 1999).

<i>Metal</i>	<i>Média</i> (mg kg^{-1})	<i>Faixa</i> (mg kg^{-1})	<i>Ponto</i> <i>concentração</i> <i>mínima</i>	<i>Ponto</i> <i>concentração</i> <i>máxima</i>	<i>TEL</i> (mg kg^{-1})	<i>PEL</i> (mg kg^{-1})
Cd	3,30	0,85 – 7,62	22	39	0,6	3,5
Cu	7,56	0,92 – 18,17	10	58	35,7	197
Ni	20,67	1,35 – 49,93	61	25	18	36
Pb	24,62	0,26 – 48,83	8	49	35	91,3
Zn	317,93	13,17 – 612,43	22	39	123	315

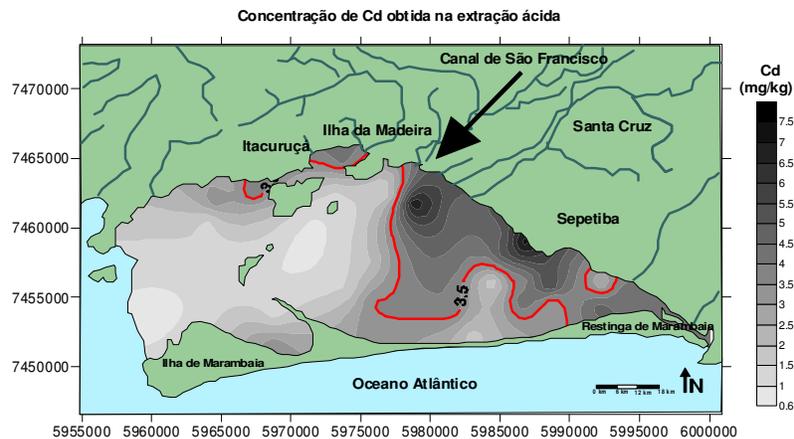


Figura 4.6: Cádmiio obtido na extração ácida; comparação com os valores de TEL (linha amarela não observada) e PEL (linha vermelha).

Conforme mencionado na seção 1.2 (Capítulo 1), o Cd, devido à semelhança química com o Zn, geralmente é obtido como sub-produto da metalurgia do minério calamina. Assim, as altas concentrações obtidas para este elemento (Tabela 4.8, Apêndice 5) devem estar associadas aos aportes provenientes dos diques da Metalúrgica Ingá, responsável pelos principais acidentes de contaminação com Zn, na baía de Sepetiba. Vários estudos realizados na baía de Sepetiba mostraram forte contaminação de Zn e Cd em áreas influenciadas pelos aportes fluviais, com concentrações nos sedimentos variando de 0,1 a 396 mg kg⁻¹ para Cd e de 10 a 37300 mg kg⁻¹ para Zn (Molisani *et al.*, 2004). Em alguns locais, as concentrações alcançaram os mesmos níveis reportados para solos irrigados no Japão, onde a contaminação por Cd causou o aparecimento da doença de Itai-itai (Kasuya *et al.* 1992). De acordo com a Figura 4.6, pode-se notar um enriquecimento do Cd na porção NE e SE, que deve estar associado aos aportes oriundos do Canal de São Francisco e Guandú, acompanhado de uma deriva atribuída a correntes no sentido horário que predominam na região (Signorini, 1980). Segundo Molisani *et al.* (2004), a circulação na baía é governada pelos ventos e marés. Os ventos dominantes são SW (250°), trazendo água do mar do oceano Atlântico através do canal a oeste. Esta água fica mais quente na porção interior da baía, próximo à boca dos rios, criando um padrão de corrente no sentido horário, que leva água doce e sedimentos fluviais para o sul.

Todos os valores de concentração obtidos para o Cd ficaram acima do TEL, uma vez que a linha amarela, que corresponde à concentração de cádmio no índice TEL ($0,6 \text{ mg kg}^{-1}$), não pôde ser observada na Figura 4.6. Além disso, a maior parte dos valores obtidos para Cd ficou à direita da linha vermelha, indicando que as concentrações deste elemento superaram o valor recomendado pelo índice PEL (igual a $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Portanto, de acordo com este critério, efeitos adversos na biota provocados pelo Cd são prováveis de ocorrer na baía. De fato, vários estudos realizados na baía de Sepetiba sobre a contaminação de organismos bênticos (algas, moluscos, crustáceos, ostras), com metais (Molisani et al., 2004), mostraram teores mais altos de Zn e Cd nesses organismos em relação a outras áreas costeiras do Rio de Janeiro. Pfeiffer *et al.* (1985) também mostraram valores de Cr em moluscos e peixes acima da concentração máxima permissível estabelecida pela legislação brasileira. Karez *et al.* (1994) observaram, na baía de Sepetiba, a presença de altos teores de Zn e Cd em *Padina gymnospora*, bem mais altos que os observados na baía do Ribeira, considerado local controle (cerca de 25 vezes mais altos para Zn e 4 vezes mais altos para Cd). Estes autores encontraram uma correlação significativa entre as concentrações de Zn e Cd nas algas, indicando que ambos os metais provavelmente entram na baía pela mesma fonte e seguem um padrão de distribuição similar. Os maiores teores de Zn e Cd foram encontrados próximo à boca dos rios; entretanto, locais distantes das principais fontes de metais também apresentaram altas concentrações de Zn e Cd, mostrando que estes metais são transportados das fontes para o sistema e permanecem disponíveis na água do mar.

O Cu (Figura 4.7) também apresentou maiores concentrações nas porções NE e SE da baía. A comparação com os VGQS canadenses indicou que é muito improvável a ocorrência de efeitos negativos à biota de Sepetiba provocados por este metal, uma vez que todas as concentrações de Cu ficaram abaixo do valor de concentração recomendado pelo índice TEL ($35,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Por esse motivo, não foi possível observar as linhas amarela e vermelha na Figura 4.7. Karez *et al.* (1994) também encontraram na baía de Sepetiba concentrações de Cu em *Padina gymnospora* da mesma ordem de grandeza das concentrações encontradas em algas da baía do Ribeira, local considerado controle, mostrando não haver disponibilidade deste metal.

O Pb apresentou comportamento semelhante ao Cu e mostrou, em praticamente todos os pontos, concentrações abaixo do índice TEL (à esquerda da linha amarela), conforme pode ser visto na Figura 4.8. Estes resultados estão de acordo com estudos realizados por vários pesquisadores sobre o teor de Pb em organismos da baía de Sepetiba (Molisani *et al.*, 2004), onde os valores encontrados apresentam-se sempre bem abaixo da concentração máxima permissível para consumo humano ($8,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para Pb).

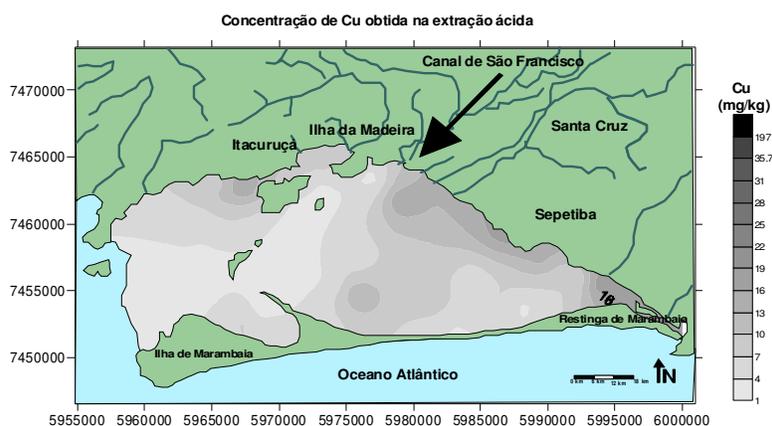


Figura 4.7: Cobre obtido na extração ácida; comparação com os valores de TEL e PEL (linhas amarela e vermelha não observadas).

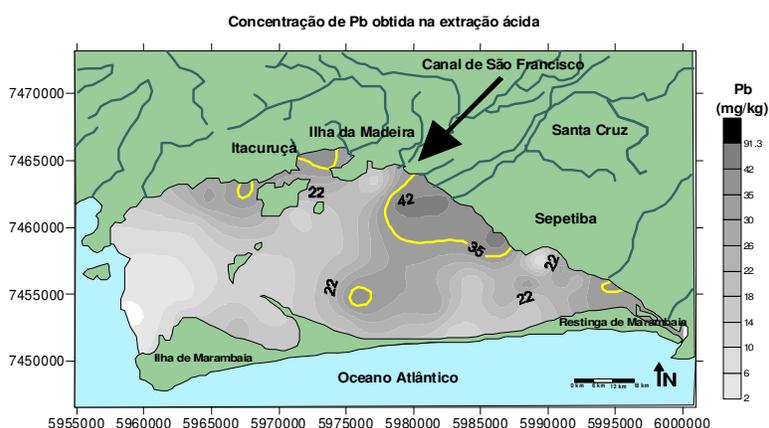


Figura 4.8: Chumbo obtido na extração ácida; comparação com os valores de TEL (linha amarela) e PEL (linha vermelha não observada).

As concentrações obtidas para o Zn (Figura 4.9) seguiram o mesmo padrão de distribuição do Cd (Figura 4.6), com valores acima do índice TEL (à direita da linha amarela) em praticamente todas amostras analisadas. Nas porções NE e SE da baía, as concentrações ultrapassaram também o índice PEL (à direita da linha vermelha). Estimativas de taxas de emissão sugerem que a principal fonte de Zn e Cd para a baía de Sepetiba são os efluentes da planta de processamento do mineral de Zn-Cd, Cia Ingá, que contribuiu com 24 ton ano⁻¹ de Cd e 3660 ton ano⁻¹ de Zn para a baía até 1998, quando a planta fechou (Molisani *et al.*, 2004). As altas concentrações obtidas para os dois elementos (Cd e Zn) certamente são consequência da contaminação da baía de Sepetiba causada pelo vazamento de diques da indústria Ingá (grandes quantidades de rejeitos foram lançados na baía durante as chuvas de 2003).

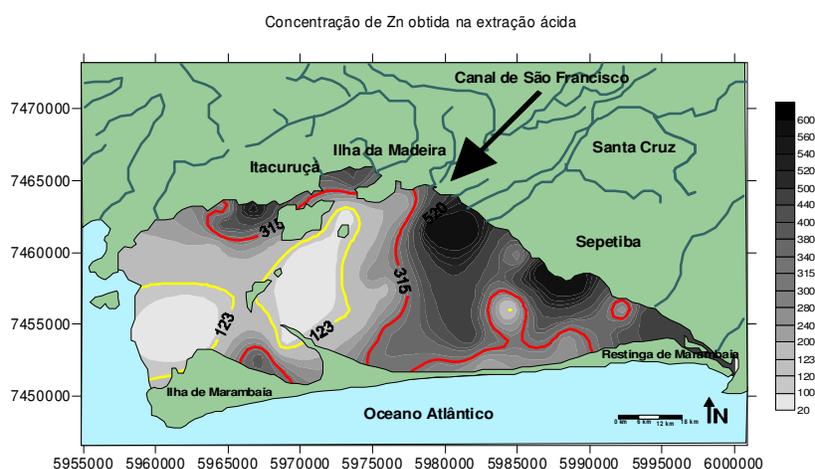


Figura 4.9: Zinco obtido na extração ácida; comparação com os valores de TEL (linha amarela) e PEL (linha vermelha).

O Ni (Figura 4.10) foi o elemento que apresentou comportamento um pouco diferente do observado para os outros metais. Uma vez que, não foram observadas altas concentrações deste elemento nas desembocaduras dos principais rios que adentram a baía de Sepetiba. Além disso, o enriquecimento mais significativo do metal foi observado próximo ao Canal de Itacuruçá e Ilha da Madeira, conforme mostra a Figura 4.10. O Ni possui baixa afinidade pela MO, quando comparado ao Cu, Zn e Pb (Soares *et al.*, 1999) e, além disso, não está associado a acidentes de contaminação na região, como é o caso do Zn e Cd. Sua distribuição, portanto, pode estar associada a outros processos geoquímicos. As concentrações de Ni, na maior parte das amostras analisadas, ficaram entre os valores TEL e PEL (linhas amarela e vermelha, respectivamente), o que indica uma possibilidade de ocorrência de efeitos adversos na região de estudo devido à presença deste metal, segundo este critério.

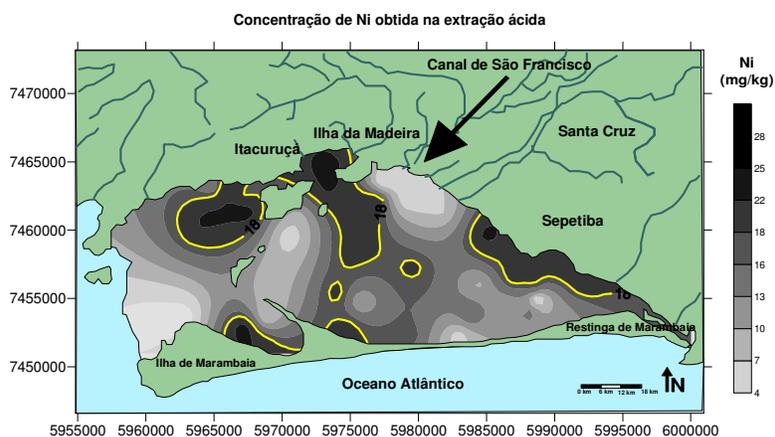


Figura 4.10: Níquel obtido na extração ácida; comparação com os valores de TEL (linha amarela) e PEL (linha vermelha não observada).

4.7 Razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$

A concentração de AVS na baía (Figura 4.5) mostrou-se bastante variável e mais alta na porção NE. É evidente um potencial de retenção de metais na região NE devido à maior concentração de sulfeto no local. Entretanto, deve-se ressaltar que, de acordo com alguns autores (Ankley *et al*, 1996; Di Toro *et al*, 1992, entre outros), a ausência de S^{2-} no sedimento não implica, obrigatoriamente, em sua toxicidade. Os valores obtidos para a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ para as amostras analisadas encontram-se na Tabela 4.9 (Apêndice 2) e a Figura 4.11 mostra esta relação ao longo de toda a baía. Pode-se observar que os maiores valores de $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ aparecem no canal entre a Ilha de Marambaia e a Ilha de Jaguanum (região SW). Nesta região, a presença de sedimento arenoso é predominante e, conseqüentemente, a concentração de sulfeto é baixa. Assim, os altos valores da razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, na porção SW, não indicam que os metais apresentaram as mais altas concentrações nestes locais, conforme observado nas Figuras 4.6 a 4.10. Portanto, deve-se dar mais atenção aos locais onde a acumulação de metais é mais significativa, no caso as porções NE e SE da baía, que apresentaram as maiores concentrações para a maioria dos elementos estudados (Cd, Cu, Pb e Zn), sendo que as concentrações de Cd e Zn superaram os valores críticos do PEL (Figuras 4.6 e 4.9, respectivamente). Contudo, apesar das altas concentrações destes metais, também na região NE estão as maiores concentrações de AVS (Figura 4.5). Dessa forma, a região NE apresentou os menores valores para a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (ligeiramente acima de 1), indicando baixa toxicidade no local. Os altos valores para a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, observados em parte da região SE, são devidos aos resultados de concentração de metais obtidos para as amostras coletadas nos pontos 52 e 54, conforme apresenta a Tabela 4.9 (Apêndice 2). Assim, a disponibilidade dos metais seria pontual. Este modelo de extração ácida assume que se a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ for ≤ 1 todo o metal na matriz de sedimento que poderia ser disponibilizado para o meio, está associado ao sulfeto, pois a concentração molar de S^{2-} é igual ou maior que o somatório das concentrações molares dos metais Cd, Cu, Ni e Zn. No entanto, deve-se ressaltar que a MO e a granulometria também são parâmetros importantes para a fixação de metais e não são considerados na extração ácida. Portanto, o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ não fornece informações a respeito de, por exemplo, ser a retenção do metal no sedimento devida a sua

complexação com grupos funcionais, como carboxilas e carbonilas, presentes nas substâncias húmicas.

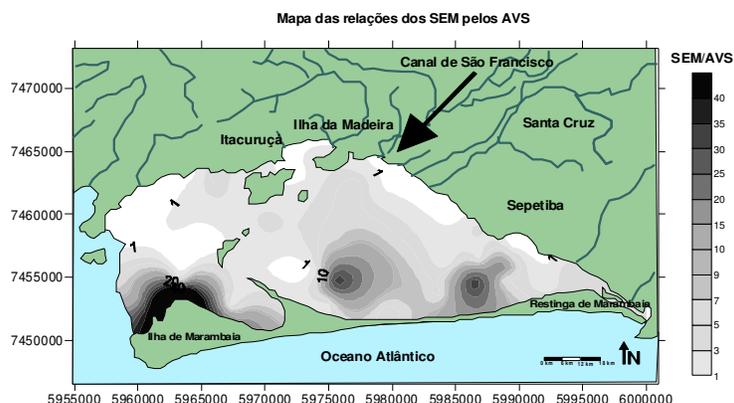


Figura 4.11: Distribuição dos valores $\Sigma[SEM]/[AVS]$ (adimensional) na Baía de Sepetiba.

4.7.1. Conclusões sobre a aplicação do modelo $\Sigma[SEM]/[AVS]$

Os resultados obtidos na extração ácida mostraram que, apesar das altas concentrações obtidas para os SEM, principalmente nas desembocaduras dos rios Guandu e Canal de São Francisco, a concentração de sulfeto (AVS) na porção NE da baía, ainda é suficiente para imobilizar os metais. Por outro lado, as informações gerais obtidas com o modelo $\Sigma[SEM]/[AVS]$, aplicados à baía de Sepetiba como um todo, mostraram que a região apresenta valores elevados de concentração dos metais Zn e Cd (Tabela 4.8, Apêndice 2) e apontam para prováveis problemas de toxicidade dos organismos aquáticos, uma vez que as concentrações deste dois metais superaram os valores do PEL. Apesar de as atividades antrópicas também contribuírem para o enriquecimento dos metais Cu e Pb, e em menor grau, o Ni (na baía de Sepetiba), estes ainda apresentaram concentrações baixas quando comparadas a valores de referência TEL e PEL, e quando comparados aos valores obtidos em outros ambientes como a baía de Guanabara. Embora seja usual a comparação dos valores de concentração dos SEM, com os VGQS canadenses (TEL e PEL) (Mariani, 2004; Silvério, 2003; Passos, 2005), deve-se levar em conta que os valores de

concentrações de TEL e PEL foram estabelecidos a partir de um banco de dados de concentrações totais. Portanto, embora esta comparação, aparentemente, não seja a mais adequada, o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ fornece informações a respeito da concentração disponível do metal, que pode causar toxicidade em organismos bentônicos e, da mesma forma, os valores de TEL e PEL, indicam o intervalo de concentração: (a) onde não se observam efeitos negativos à biota (intervalos de concentração abaixo do valor de TEL, para um determinado elemento); (b) onde a ocorrência de efeitos negativos à biota é mínima (intervalo de concentração entre o valor do TEL e o valor do PEL); (c) onde é freqüente a ocorrência de efeitos negativos à biota (intervalo de concentração acima do valor do PEL, para determinado elemento). Dessa forma, a utilização dos VGQS canadenses como valores de referência, neste caso, parece ser mais adequada, do que a utilização, por exemplo, dos valores de referência do folhelho médio (comumente utilizados em estudos de contaminação de sedimentos), que fornecem valores de concentrações médias dos elementos para rochas sedimentares (Turekian e Wedephol, 1961), mas nada informam a respeito da toxicidade dos elementos.

As informações obtidas com o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ foram confirmadas com estudos prévios a respeito da toxicidade dos metais Cu, Cd, Pb e Zn em organismos bentônicos (Karez *et al.*, 1994; Pfeiffer *et al.*, 1995; Molisani *et al.*, 2004). Assim, a utilização deste modelo, de certa forma, é mais atraente devido à vantagem da metodologia de análise ser mais rápida e menos trabalhosa do que, por exemplo, a metodologia utilizada na extração seqüencial.

4.8 Concentrações Totais dos metais

As Figuras 4.12 a 4.15 apresentam a distribuição das concentrações totais dos elementos analisados. Os valores obtidos para cada ponto de coleta encontram-se na Tabela 4.5 (Apêndice 2).

A Figura 4.12 apresenta as concentrações totais de Zn nos sedimentos coletados na baía. Este metal apresentou concentrações extremamente elevadas quando comparadas à concentração do metal no folhelho médio (95 mg kg^{-1} (Turekian e Whedephol, 1961)), resultantes da considerável contaminação causada pela Cia Ingá, já largamente discutida neste trabalho. Os valores de concentração ultrapassaram os limites da Resolução CONAMA 344/2004, para sedimentos de água salina-salobra, caracterizando a área como nível 2 (Tabela 1.2). As altas concentrações de Zn próximo aos aportes dos rios do Canal de São Francisco (Figura 4.12) eram esperadas, uma vez que esta é a principal fonte antrópica de metais na região. Conforme discutido anteriormente, o Zn, oriundo dos diques da Cia Ingá, parece estar sendo mobilizado pelas correntes que predominam na baía, sendo fixado nas regiões NE e SE, em virtude da presença de sedimento argiloso, altas concentrações de sulfeto e matéria orgânica. De acordo com Barcellos *et al.* (1997), os freqüentes episódios de ressuspensão e o transporte a longa distância de material em suspensão, rico em metais, promovem a remobilização e dispersão dos metais na baía. A relação entre os fluxos de sedimentos de ressuspensão e de deposição ultrapassa a quantidade de sedimentos que entram na baía em uma ordem de grandeza, o que indica longo tempo de residência do sedimento nas águas da baía. Cortez *et al.* (2005) fizeram uma abordagem estatística comparando a distribuição das concentrações totais de Zn em amostras de sedimentos coletadas em 1996, por Pellegatti *et al.* (2001), com os resultados obtidos para Zn em parte das amostras (47 amostras) deste trabalho, coletadas em 2003. Apesar de a malha amostral feita por Pellegatti *et al.* (2001) apresentar apenas 28 pontos de coleta, as amostras são representativas de toda a área onde a baía de Sepetiba está inserida. As Figuras 2.6 e 4.12 mostram a distribuição das concentrações de Zn nas amostras de sedimento coletadas em 1996 e 2003, respectivamente. Pode-se notar que, em 1996, um ano após o acidente de responsabilidade da Cia Ingá, as maiores concentrações de Zn foram observadas nas desembocaduras dos rios Guandu e Canal de São Francisco (Figura 2.6). Passados sete anos, percebe-se a mobilidade do metal desde a região NE em direção à região SE (Figura 4.12).

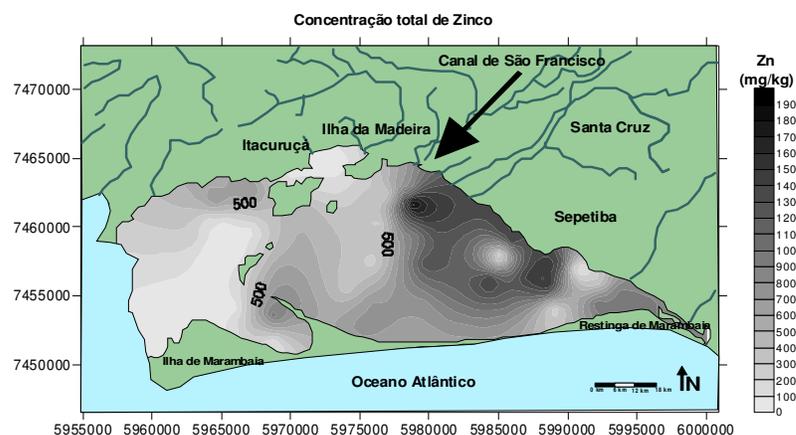


Figura 4.12: Variação da concentração total de Zn ao longo da baía de Sepetiba.

A comparação dos valores de concentrações de Zn com os índices TEL e PEL (Figura 4.9) mostrou que a ocorrência de efeitos negativos à biota na região NE e SE é muito provável. Por outro lado, a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ mostrou que o risco de toxicidade deste sedimento não existe na região NE e é muito baixa na região SE. Contudo, deve-se levar em conta o histórico da baía de Sepetiba, e deve-se ressaltar, mais uma vez, que a baía foi, e ainda é, vítima de acidentes com resíduos industriais ricos em Zn. Assim, nos estudos ambientais feitos na região, este elemento sempre deve ser analisado de maneira bastante criteriosa.

A distribuição dos resultados obtidos para a concentração total de Cd na baía encontra-se na Figura 4.13, onde se vê que, da mesma forma como observado no mapa de distribuição dos SEM (Figura 4.6), a região NE, próxima às saídas do Canal de São Francisco, rios Guandu e Guarda, apresenta as mais altas concentrações de Cd (da ordem de 7 mg kg^{-1}). De acordo com a Resolução CONAMA 344/2004, esses teores classificariam a área entre o chamado nível 1 (limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$, no caso do Cd) e o nível 2 (limiar acima do qual se prevê um provável efeito adversos à biota, $9,6 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Cd). Leitão-Filho (1995), analisando amostras de sedimento de Sepetiba coletadas em 1989, obteve as mais altas concentrações de Cd nesta mesma região. Valores de concentração de Cd da mesma ordem de grandeza

(entre 0,50 e 7,0 mg kg⁻¹), também foram observados em sedimentos da baía de Guanabara (FEEMA, 1986). Embora a baía de Guanabara tenha como principal potencial poluidor os esgotos domésticos, também são lançados em suas águas efluentes de indústrias químicas e de refinarias de petróleo, o que explica os altos valores de Cd encontrados. A Tabela 4.3 apresenta valores de concentrações Cd e Zn obtidos neste trabalho e em sedimentos de vários ambientes costeiros.

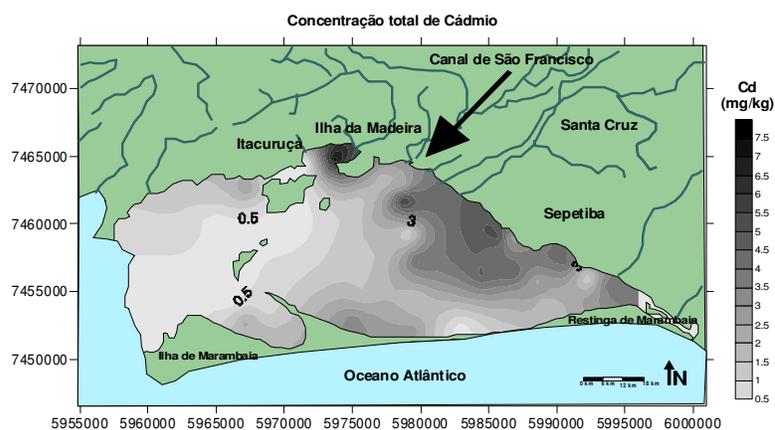


Figura 4.13: Variação da concentração total de Cd ao longo da baía de Sepetiba

Tabela 4.3: Concentrações de zinco e cádmio em vários ambientes costeiros do Brasil e do mundo (valores em mg kg^{-1}).

Local	<i>Cd</i> (mg kg^{-1}) <i>Faixa</i>	<i>Zn</i> (mg kg^{-1}) <i>Faixa</i>	<i>Referência</i>
<i>Moreton Bay</i> (<i>Austrália</i>)	0,01 – 1,00	25 - 750	(Clark <i>et al.</i> , 1998)
<i>Narraganset Bay</i> (<i>Rhode Island</i>) USA	0,70 - 4,40	52 - 445	(Cantwell e Burgess, 2004)
<i>Port-en-Bessin</i> (<i>França</i>)		100 - 2800	(Caplat <i>et al.</i> , 2005)
<i>Estuário Humber</i> (<i>Inglaterra</i>)		132 - 331	(Cave e Andre, 2005)
<i>Porto de Koper</i> (<i>Slovenia</i>)		79 - 110	(Joksic <i>et al.</i> , 2005)
<i>Ría de Vigo</i> (<i>Espanña</i>)	9 - 16		(Marcet-Miramontes <i>et al.</i> , 1997)
<i>Lagoas de Jacarepaguá, RJ</i>		121 - 507	(Fernandes, 1997)
<i>Rio Iguaçu (Baía de Guanabara)</i>	0,49 - 1,10	91 - 305	(Machado <i>et al.</i> , 2004)
<i>Baía de Guanabara</i>	0,50 - 7,00		(FEEMA, 1986)
<i>Baía de Sepetiba</i>		200 - 2400	(Pellegatti <i>et al.</i> , 2001)
<i>Baía de Sepetiba</i>	0,5 - 8,7	18,1 - 795	Lacerda <i>et al.</i> , 1987
<i>Baía de Sepetiba</i>	0,02 – 7,4	23,7 - 1941	Este trabalho

A comparação dos resultados de concentração total de Cd (Figura 4.13) com os valores-guias TEL e PEL (Figura 4.6) demonstrou que, na região NE da baía, existe a probabilidade de ocorrência de toxicidade, que foi confirmada pela razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, que apresentou valores ligeiramente acima de 1 para os pontos coletados no local.

A região da Ilha da Madeira também apresentou altos valores deste elemento (da ordem de 7 mg kg^{-1}) (Figura 4.13). Ainda que as instalações da Cia Ingá situem-se neste local, seria de se esperar, pela hidrodinâmica da região, uma mobilização e retenção do metal nas regiões NE e SE, conforme foi observado para o Zn (Figura 4.12). Considerando-se que a elevada concentração do Cd na Ilha da Madeira foi devida a apenas um ponto de coleta (ponto 25), conforme mostra a (Tabela 4.5, Apêndice 2), e que nesta porção da baía a ocorrência de sedimento arenoso é significativa, talvez, futuramente, seja interessante fazer um estudo mais aprofundado, com maior número de amostras coletadas neste local.

As Figuras 4.14 e 4.15. mostram o padrão de distribuição da concentração total de Cu e Pb nas amostras de sedimentos analisados. O Cu (Figura 4.14) apresentou concentrações da ordem dos valores de referência do folhelho médio (45 mg kg^{-1}). A concentração do Pb variou de 2,9 a $69,5 \text{ mg kg}^{-1}$, ficando acima dos valores de referência do folhelho médio (22 mg kg^{-1}). Por outro lado, de acordo com a Resolução CONAMA 344/2004, a área pode ser considerada como nível 1 para estes dois elementos (Tabela 1.1). Tanto para o Cu quanto para o Pb, verificou-se significativa a retenção destes metais na porção Leste da baía, sendo observada uma queda nas concentrações à medida que se desloca em direção ao mar.

As altas concentrações de Cu observadas na região NE reforçam as informações obtidas na extração ácida, ou seja, os rios que despejam os efluentes industriais devem ser as principais fontes de contaminantes em Sepetiba. Em 1996, a FEEMA coletou e analisou metais em 36 amostras de sedimentos da região, aplicando uma extração parcial com ácido clorídrico 0,1 N (FEEMA, 1998). Segundo Fiszman *et al.*, (1984), esta extração corresponde a uma fração biodisponível para os organismos. O estudo feito pela FEEMA permitiu concluir que as concentrações observadas para sete elementos, dentre os quais Cu e Pb (concentrações máximas de 28 e 10 mg kg^{-1} , para Cu e Pb, respectivamente), não representavam risco efetivo de contaminação. Da mesma forma, as concentrações de Cu neste estudo seguiram o mesmo padrão de distribuição observado pela FEEMA. Além disso, a comparação das concentrações obtidas na extração ácida com os valores de TEL e PEL (Figura 4.6.2) indicou que praticamente não existe risco de efeito adverso para a biota

pele Cu na baía de Sepetiba. Os valores obtidos para a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, embora altos para alguns pontos localizados próximos à Ilha de Marambaia, são devidos à granulometria arenosa do sedimento; assim, neste caso, a comparação não é apropriada. Na porção NE, conforme mencionado, a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ apresentou valores ligeiramente acima de 1 para os pontos coletados .

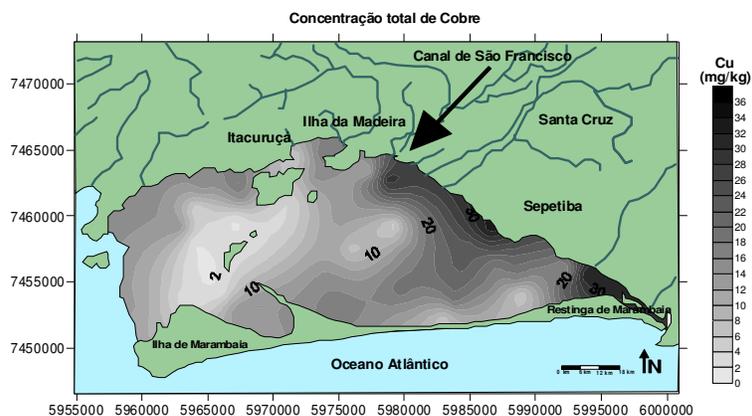


Figura 4.14: Variação da concentração total de Cu ao longo da baía de Sepetiba

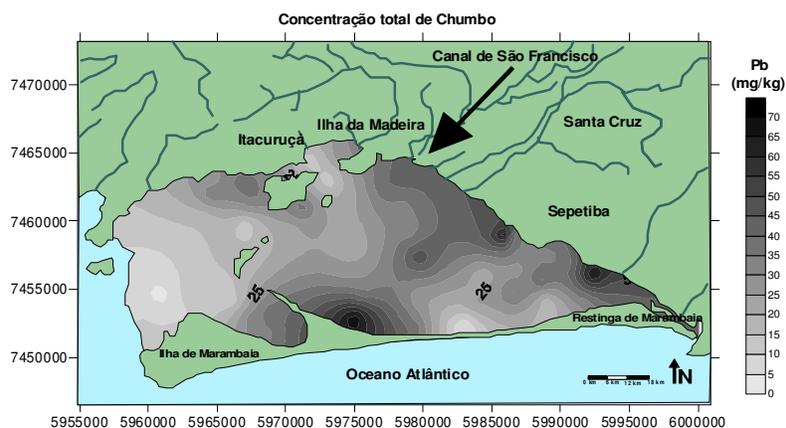


Figura 4.15: Variação da concentração total de Pb ao longo da baía de Sepetiba.

A Figura 4.16 mostra a distribuição da concentração total de Ni ao longo da baía de Sepetiba. Os valores de Ni (Tabela 4.5, Apêndice 2) também podem ser considerados normais quando comparados ao folhelho médio (70 mg kg^{-1}) e a área pode ser considerada nível 1 pela Resolução CONAMA 344/2004 (Tabela 1.1). Na Figura 4.16, é possível observar que o Ni apresenta uma distribuição muito distinta da dos outros elementos, indicando processos geoquímicos diferentes. O enriquecimento mais significativo observado no canal de Itacuruçá e no saco de Coroa Grande, indica a presença de fontes não continentais, mas antrópicas.

Pode-se observar que não houve variação significativa do teor do metal nas porções NE e SE, além da região próxima ao Canal de Itacuruçá e Ilha da Madeira, com a concentração variando entre 16 e 25 mg kg^{-1} . Entretanto, a concentração do metal nas proximidades da Ilha de Jaguanum, também na região Oeste, ficou abaixo de 10 mg kg^{-1} . Esta baixa concentração de Ni deve ser em virtude da presença relevante do sedimento arenoso na maior parte da região Oeste, conforme visto na Figura 4.2.

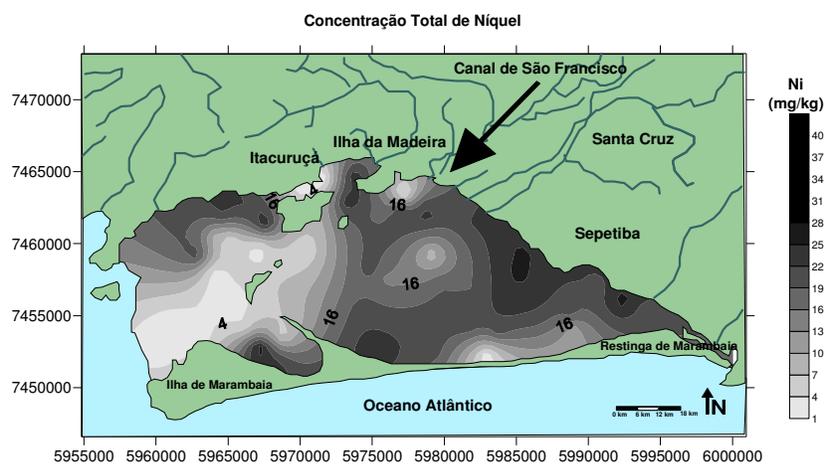


Figura 4.16: Variação da concentração total de Ni ao longo da baía de Sepetiba.

O padrão de distribuição da concentração total do Ni (Figura 4.16) foi semelhante ao observado na Figura 4.10, que mostra o padrão de distribuição da concentração extraível deste metal. Entretanto, de acordo com a Figura 4.10, a concentração de Ni próximo às

saídas dos rios Guandu e Canal de São Francisco ficou em torno de 20 mg kg^{-1} , enquanto que a concentração de Ni ligada ao S^{2-} ficou abaixo de 4 mg kg^{-1} , o que sugere que este metal poderia estar na forma disponível nesta região. Por outro lado, a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Figura 4.11) mostrou que, em grande parte da região Leste, o risco de toxicidade é baixo. Dessa forma, pode-se dizer, mais uma vez, que, aparentemente, os processos geoquímicos associados à mobilidade do Ni são diferentes dos associados aos outros metais (Cu, Cd, Pb e Zn).

4.9 Tratamento Estatístico dos dados

Com o intuito de se compreender melhor o comportamento dos metais analisados na baía, foi realizada a análise fatorial com extração por componentes principais (PCA) para analisar as correlações entre as concentrações totais dos metais, granulometria do sedimento e porcentagem de carbono orgânico. Para tanto, utilizaram-se as ferramentas de trabalho do Programa STATISTICA, versão 6.0. Em virtude do grande número de variáveis, este conjunto de dados foi normalizado para unificar as diferentes escalas e unidades das medidas.

Além dos resultados de concentração total dos metais Cu, Cd, Ni, Pb e Zn, foi incluído a este conjunto de dados os resultados de concentração total do As (Tabela 4.5, Apêndice 2), pois este elemento, juntamente com Cd e Zn, é considerado como um dos principais rejeitos oriundos dos diques da Cia Ingá. Assim, com o intuito de verificar uma possível correlação entre o comportamento do As, Cd e Zn, e de identificar a possível fonte destes elementos e dos outros metais (Cu, Ni e Pb), foi aplicada a PCA aos dados de concentração total, granulometria do sedimento, porcentagem de carbono orgânico. Os resultados da PCA para o conjunto de dados obtidos são apresentados na Tabela 4.4. De acordo com os resultados dos auto-valores, foram considerados 2 componentes principais, os quais explicam 71% da variância total. A matriz de componentes indicou que o Cu, Pb e Ni correlacionam-se bem (carga fatorial $> 0,5$) com a granulometria e carbono orgânico e

estão associados ao primeiro fator (F1), enquanto o As, Cd e Zn estão associados ao segundo fator (F2).

Tabela 4.4: Cargas fatoriais, auto-valores e porcentagem da variância total explicada.

Variáveis	Fator 1	Fator2
Zn_total		0,876146
Cd_total		0,616871
Pb_total	0,598235	
Cu_total	0,640587	
Granulom	0,853517	
%C_org	0,778422	
As		0,844442
Ni	0,904853	
Auto-valores	4,441257	1,154147
Variância Total (%)	55,51572	14,42684

FI: De acordo com as considerações feitas anteriormente (seção 4.8) pode-se inferir que atualmente não existe problema de contaminação significativa, na baía, devido à presença dos metais Cu, Pb e Ni, que, de acordo com os resultados da PCA (Tabela 4.4), estão associados ao F1. Entretanto, na região de Sepetiba a atividade predominante é industrial, cujos rejeitos produzidos, e que são lançados nas águas dos rios que adentram a baía de Sepetiba, contribuem para o aumento da concentração de metais, inclusive Cu, Ni e Pb, nos vários compartimentos da baía, como é o caso do sedimento. Dessa forma, aparentemente, estes metais têm suas origens associadas a fontes diferentes das atribuídas aos elementos As, Cd e Zn. Contudo, não se pode afirmar se esta origem é devido principalmente à litologia da região ou às atividades industriais de Sepetiba.

F2: De acordo com os resultados da PCA (Tabela 4.4) os elementos As, Cd e Zn estão associados ao F2. Nas seções 4.6 e 4.8, pôde-se observar que devido ao histórico de Sepetiba, com freqüentes vazamentos dos diques de rejeitos da falida Cia Ingá (ricos em metais como Cd e Zn, e semi-metais como As), a baía tem apresentado há vários anos problemas de contaminação por metais, principalmente pelo Zn. Além disso, deve haver também uma contribuição no aumento da concentração destes elementos devido às atividades das outras indústrias que despejam parte de seus rejeitos nos corpos d'água da região. Assim, aparentemente a origem dos elementos associados ao F2 deve ser devido, principalmente, às contribuições antrópicas.

Utilizando-se o programa SURFER 8.0, os escores fatoriais, de cada amostra, foram interpolados por meio de krigagem ordinária, obtendo-se os mapas da distribuição espacial dos fatores F1 e F2.

A Figura 4.17 mostra a distribuição espacial do F1 que está associado às concentrações de Cu, Ni, Pb, porcentagem de carbono orgânico e granulometria do sedimento. Pode-se observar que os valores de F1 não variaram significativamente, apresentando uma distribuição homogênea ao longo da baía de Sepetiba, o que não permite identificar a principal fonte destes elementos. Portanto, conforme explicado anteriormente, não se pode apontar qual a origem predominante dos metais incluídos no F1.

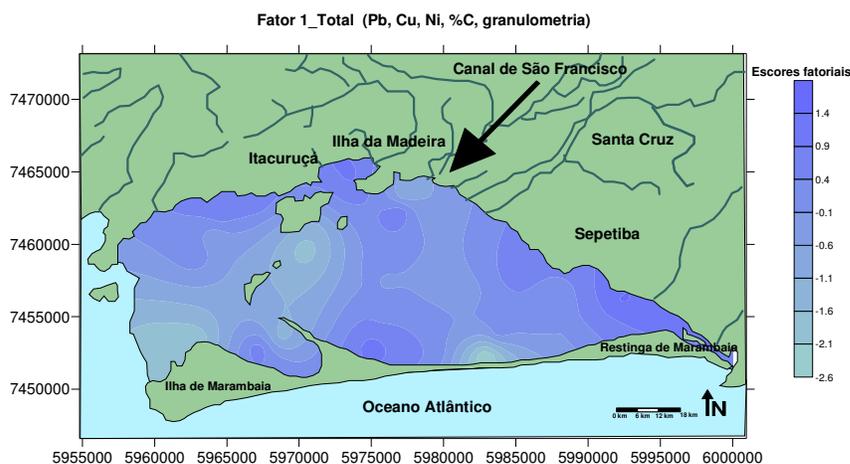


Figura 4.17: Distribuição espacial dos escores fatoriais de F1.

A Figura 4.18 apresenta a distribuição espacial do F2 que está associado ao As, Cd e Zn. De acordo com a Figura 4.18, os mais altos valores para as cargas fatoriais são observados nas desembocaduras dos rios Guandu e Canal de São Francisco, os quais carregam em suas águas grandes quantidades de resíduos provenientes das atividades industriais. Assim, a origem dos elementos incluídos no F2, de certa forma, aponta para as atividades industriais.

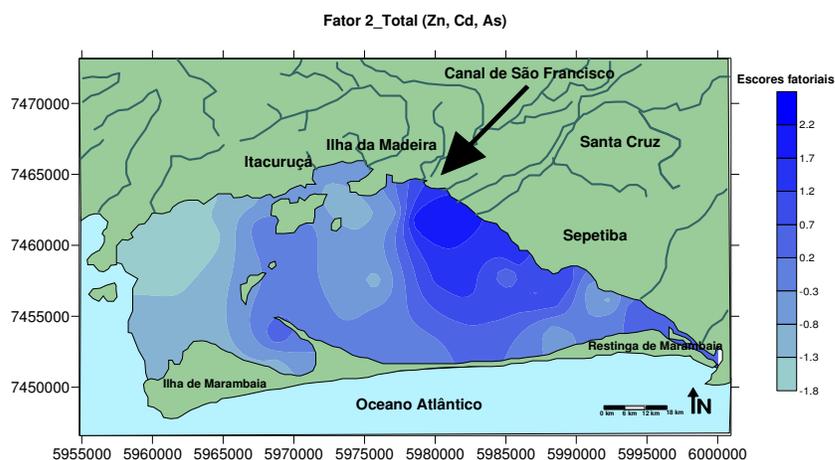


Figura 4.18. Distribuição espacial dos escores fatoriais de F2.

Estas informações vêm acrescentar mais um suporte às conclusões obtidas nos estudos realizados neste trabalho, e em outros estudos na baía, apontando a origem antrópica dos elementos Zn e Cd na região.

4.10. Modelo de atenuação

A partir dos dados de concentração total, foi possível aplicar o modelo de atenuação (Figuras 4.19 a 4.23) proposto neste trabalho. O modelo fornece informações a respeito da mobilidade do metal, uma vez que simula o comportamento do elemento à medida que vai se afastando do local onde está mais concentrado. Segundo a proposta do modelo de atenuação, os mapas gerados a partir das concentrações totais dos elementos devem mostrar regiões onde a retenção do metal é alta (maior valor de atenuação) e conseqüentemente a

disponibilidade é baixa, ou seja, as informações obtidas no modelo de atenuação devem ser opostas às obtidas no modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, que fornece informações a respeito das regiões onde há maior disponibilidade dos metais.

4.10.1. Cádmio

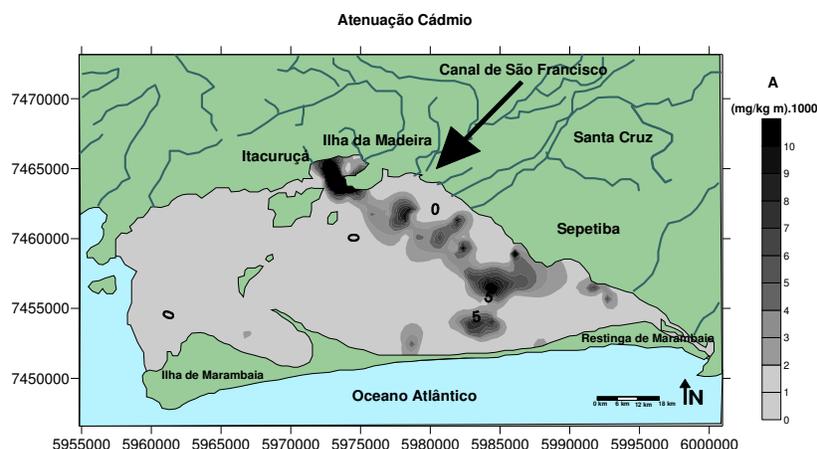


Figura 4.19: Atenuação da concentração Cd na Baía de Sepetiba – RJ, de acordo com o modelo proposto.

De acordo com o mapa de atenuação gerado para o Cd (Figura 4.19), pode-se notar que os maiores valores de atenuação deste elemento vão desde a região da Ilha da Madeira ao N até a porção SE da baía, justamente os locais que apresentaram as maiores concentrações totais e parciais do metal, conforme visto nas Figuras 4.6 e 4.13, respectivamente. Considerando a pouca afinidade deste metal pela MO (Soares *et al.*, 1999), e que nestas regiões encontram-se as mais altas concentrações de S^{2-} (Figura 4.5), pode-se dizer que este metal está sendo retido na forma de sulfeto, daí a sua baixa mobilidade. O modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ corrobora tal afirmação, já que, segundo este critério, nestas regiões o risco de toxicidade praticamente não existe, conforme visto na Figura 4.11 que mostrou os menores valores para a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (baixa disponibilidade), justamente nas regiões onde foram observados os maiores valores de atenuação (maior retenção) para o Cd. Portanto, vemos que, para o Cd, o modelo geoestatístico se mostrou coerente com os resultados obtidos pelos dados de

$\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, fornecendo informações compatíveis com a realidade sobre o comportamento do Cd na baía de Sepetiba.

4.10.2. Cobre

O modelo aplicado às concentrações totais de Cu está na Figura 4.20. A retenção do Cu nas porções NE e SE da baía (Figura 4.20) era esperada, uma vez que este elemento também apresentou altas concentrações nestas regiões (Figura 4.14). Esta baixa mobilidade do metal provavelmente é devida à sua retenção na forma de sulfeto. Entretanto, deve-se levar em conta que este elemento possui grande afinidade pela MO (Soares *et al.*, 1999; Reimann e Caritat, 1998, Wasserman *et al.*, 1998) e essa possibilidade de associação também deve ser considerada. Tal fato explicaria os altos valores de atenuação observados na região central da baía, próxima à Ilha de Itacuruçá. A comparação com o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ mostrou novamente que, as regiões que apresentaram os mais baixos valores da razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Figura 4.11) são as mesmas regiões onde se pode observar maior retenção do metal, de acordo com o mapa de atenuação do Cu (Figura 4.20). Novamente, vemos que o modelo proposto conseguiu reproduzir, de maneira satisfatória, os resultados obtidos na extração ácida e cumpriu o objetivo de simular o comportamento do Cu na baía de Sepetiba.

4.10.3. Chumbo

Da mesma forma que o Cu, o Pb (Figura 4.21) apresentou as mais altas atenuações na região central, NE e SE. Assim, grande parte da região que apresentou a menor mobilidade do metal também apresentou os mais baixos valores para razão a $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Figura 4.11), mostrando que o modelo atenuação se mostrou coerente com os resultados da extração ácida. Além disso, a comparação com os índices TEL e PEL (Figura 4.8) indicaram que é improvável a ocorrência de efeitos adversos à biota de Sepetiba devido à contaminação da baía por este elemento.

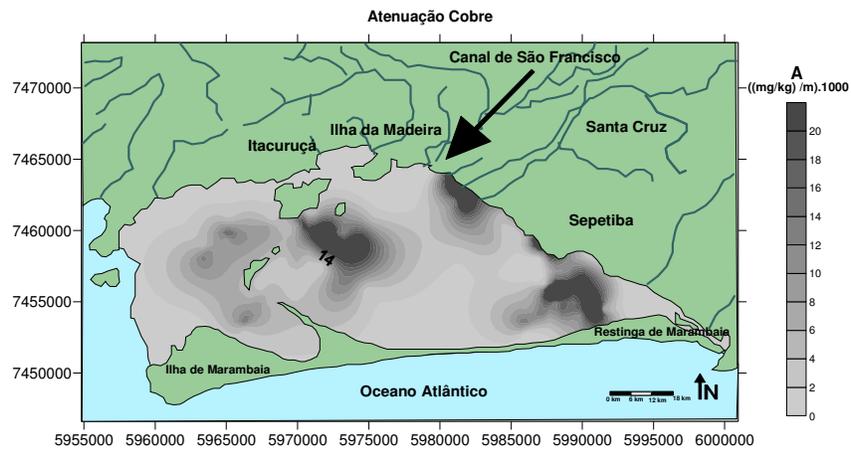


Figura 4.20: Atenuação da concentração Cu na Baía de Sepetiba – RJ, de acordo com o modelo proposto.

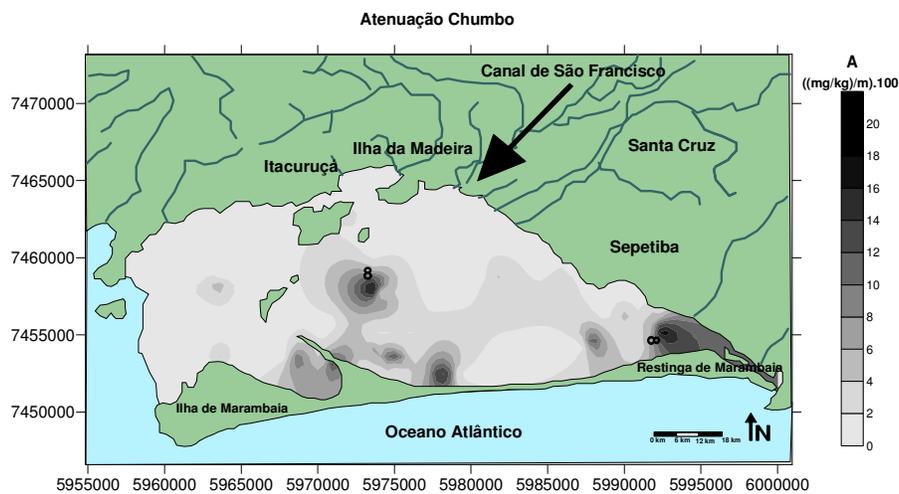


Figura 4.21: Atenuação da concentração Pb na Baía de Sepetiba – RJ, de acordo com o modelo proposto.

4.10.4. Zinco

O modelo de atenuação aplicado às concentrações totais de Zn é apresentado na Figura 4.22. Pode-se observar na região NE dois pontos onde a atenuação deste elemento é

significante. O primeiro, próximo ao canal de São Francisco, principal fonte de aportes de sedimentos com potencial poluidor, e o segundo, em direção à Restinga de Marambaia (Figura 4.22). Assim, da mesma forma que o Cd e Cu, a hidrodinâmica da região serve como uma barreira geoquímica que retém os metais na região NE em direção à região SE. De acordo com o gráfico do SEM para Zn (Figura 4.9), as regiões que poderiam apresentar grande risco de efeitos adversos para biota são as mesmas regiões onde o metal teve maior retenção (Figura 4.22) e menor disponibilidade, segundo o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Figura 4.11).

Vê-se que, também para o Zn, o modelo proposto reproduziu de maneira satisfatória as conclusões obtidas pelos resultados da extração ácida.

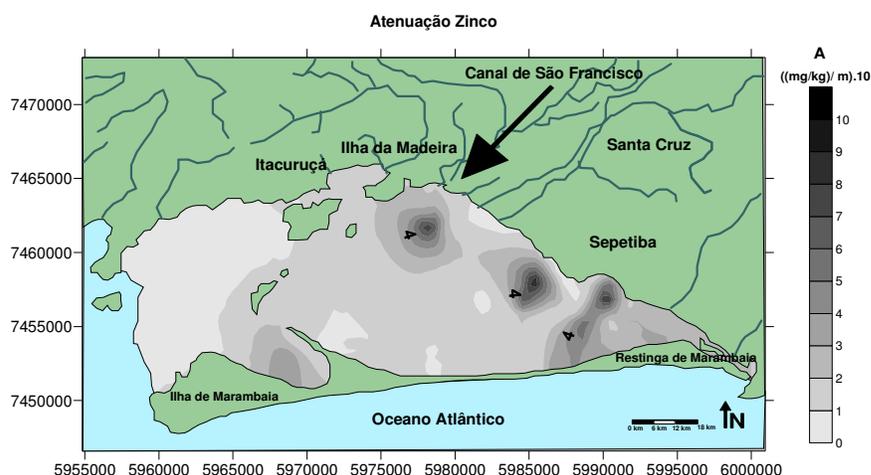


Figura 4.22 :Variação da atenuação de Zn na Baía de Sepetiba – RJ.

4.10.5. Níquel

A Figura 4.23 apresenta o mapa de atenuação do Ni. Pode-se observar que este metal apresentou os mais altos valores de atenuação nas proximidades do Canal de Itacuruçá e Ilha da Madeira, regiões onde foram observadas as mais altas concentrações

extraível e total deste elemento, conforme mostrado nas Figuras 4.10 e 4.16, respectivamente. A região, próxima às saídas dos rios Guandu e Canal de São Francisco, que indicava disponibilidade do metal (o teor Ni ligado ao sulfeto foi baixo nesta região, conforme visto na Figura 4.10), da mesma forma, apresentou alto valor de atenuação (Figura 4.23). Portanto, de acordo com o modelo de atenuação, o Ni também ficou retido nas proximidades das desembocaduras dos rios.

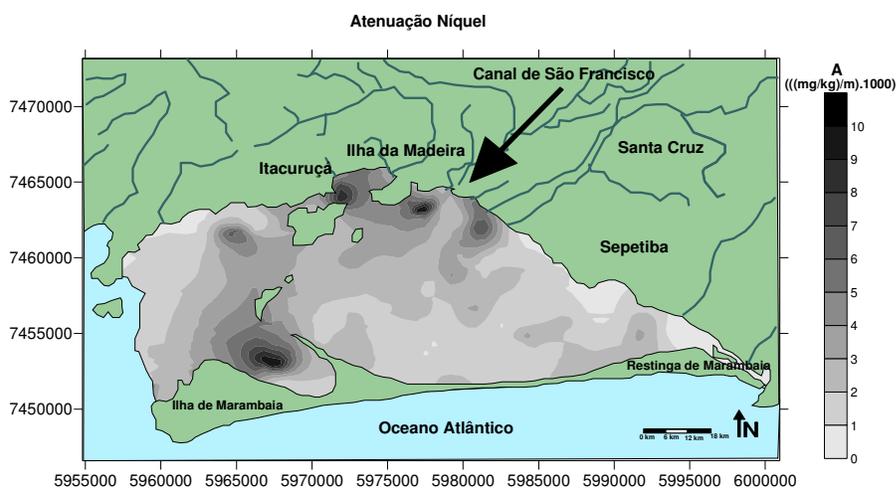


Figura 4.23: Variação da atenuação de Ni na Baía de Sepetiba – RJ.

4.10.6. Considerações finais sobre o Modelo de Atenuação

O modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Figura 4.11) reafirma as informações obtidas com o modelo de atenuação, pois de acordo com a Figura 4.11, a região Norte apresentou valores abaixo de 1 para a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, o que indica que não existe risco de toxicidade devido à presença dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, nesta região. Pode-se observar, também, altos valores de atenuação entre a Ilha de Marambaia e Jaguanum (Figuras da seção 4.10). Estes altos valores de atenuação contradizem as informações obtidas com o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Figura 4.11), que também apresentou altos valores na mesma região. Conforme mencionado anteriormente, o mapa gerado a partir dos valores de atenuação é, de certa forma, uma imagem oposta do mapa obtido no modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$. De acordo

com a proposta do modelo, os mais altos valores de atenuação (regiões mais escuras observadas nas Figuras da seção 4.10) indicam as regiões onde o metal está retido e, correspondem às regiões mais claras observadas no mapa do modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ (Figura 4.11), o que indica baixa disponibilidade dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Por outro lado, nas proximidades da Ilha de Marambaia e Jaguanum, a presença de sulfeto é muito baixa (Figura 4.5). Dessa forma, mesmo não sendo observadas, nesta região, as mais altas concentrações dos metais analisados (conforme apresentado nas seções 4.6 e 4.8) o fato de a concentração de S^{2-} ser muito baixa, faz com que o valor da razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ seja superestimado. Assim, o modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ não se mostra muito coerente para as regiões onde a presença de sulfeto é ínfima.

Pode-se concluir, portanto, que os resultados obtidos utilizando-se o Modelo de Atenuação das Concentrações, para os elementos estudados, mostraram-se concordantes com os obtidos pelo critério de qualidade de sedimentos (razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$) e que o modelo pôde indicar, de maneira compatível com o esperado, o comportamento e a possível disponibilidade dos metais estudados na baía, cumprindo o seu objetivo.

5. CONCLUSÕES

Esta pesquisa científica teve como objetivos avaliar a mobilidade e disponibilidade dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, em sedimentos coletados na baía de Sepetiba – RJ, utilizando a metodologia de extração ácida a frio (modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$); e, por meio desta, validar o modelo de atenuação das concentrações proposto. As considerações feitas neste estudo (a partir dos resultados obtidos) permitem concluir que tais objetivos foram atingidos.

Analisando-se todos os resultados obtidos, pode-se dizer que, dentre os metais estudados, apenas o Cd e o Zn são realmente importantes na baía de Sepetiba do ponto de vista de toxicidade, como estudos anteriores na região já haviam demonstrado. Os valores de concentração de Zn e Cd nos metais extraíveis simultaneamente (SEM) apresentaram, na maioria das amostras analisadas, teores que superaram os valores recomendados pelo PEL (principalmente na porção NE da baía), sugerindo que é muito provável a ocorrência de efeitos adversos à biota, devido à presença destes elementos. Por outro lado, como consequência das altas concentrações de AVS, também na porção NE, a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ foi ≤ 1 , indicando que tanto o Cd, como o Zn, como os outros metais analisados (Cu, Ni e Pb), estão retidos no sedimento, na forma de sulfetos. Deve-se considerar, porém, que, em virtude da ressuspensão dos sedimentos, do lançamento contínuo na baía de efluentes ricos em metais, as frequentes atividades de dragagem, o crescimento desordenado da população local, e outras atividades antrópicas, esta capacidade de retenção é relativa e, conseqüentemente, os metais podem ser liberados para o meio aquático. Esta afirmação é corroborada com os dados de concentrações totais, que apresentaram valores pouco acima dos valores dos SEM dos metais.

De um modo geral o padrão de distribuição das concentrações de metais extraíveis simultaneamente foi o mesmo observado para as concentrações totais dos metais, com os mais altos teores na porção NE da baía, exceto para o Ni, que apresentou os maiores teores na porção Oeste, tanto para os SEM como para as concentrações totais.

Na porção Oeste da baía (próximo à Ilha da Madeira e Ponta da Pombeba), a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ ficou bem acima de 1 (valores entre 1 e 40), indicando que os metais podem estar interagindo com a biota. Entretanto, vale lembrar que, nesta região, devido à presença significativa de sedimento arenoso, foram observadas as mais baixas concentrações de AVS; assim, de certa forma, pode-se dizer que a razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ foi “superestimada”, uma vez que na porção Oeste foram observadas as mais baixas concentrações extraíveis dos metais estudados (exceto para o Ni). Além disso, os valores de concentrações dos SEM para Cd, Ni e Zn ficaram entre os respectivos valores de TEL e PEL, ou seja, é baixa a probabilidade de ocorrência de efeitos negativos à biota (devido à presença destes elementos) na região Oeste. Os valores de concentrações extraíveis de Cu e o Pb ficaram abaixo dos respectivos valores de TEL, em praticamente toda a baía (inclusive na região Oeste), indicando que os teores destes metais no sedimento não oferecem riscos aos organismos aquáticos de Sepetiba.

Apesar de os resultados obtidos pelo critério de qualidade de sedimentos $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ indicarem que não existe disponibilidade dos metais Cd, Cu, Pb e Zn nas regiões onde foram encontradas as mais altas concentrações desses elementos, deve-se considerar que estudos prévios, feitos em organismos aquáticos da baía de Sepetiba, mostraram que algumas espécies apresentaram concentrações de Cd e Zn acima da permitida pela legislação brasileira, para consumo humano.

Os valores de concentrações totais de Zn nos sedimentos da baía permitiram classificar o sedimento, de acordo com a Resolução CONAMA 344/2004, como de nível 2 e, embora os teores totais de Cd tenham ficado abaixo de $9,6 \text{ mg kg}^{-1}$ (concentração limiar estabelecida pela RESOLUÇÃO CONAMA 344/2004 para este metal, que classifica a área de estudo como nível 2), várias amostras de sedimento apresentaram concentrações de Cd na ordem de 7 mg kg^{-1} , ou seja, bem próximas da concentração limiar para o nível 2. Os teores totais de Cu, Ni e Pb permitiram classificar a área como nível 1 (RESOLUÇÃO CONAMA 344/2004).

As considerações feitas com os gráficos de atenuação concordam com as considerações feitas a partir do modelo $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$, mostrando que o modelo geoestatístico proposto forneceu informações coerentes a respeito da mobilidade e disponibilidade dos metais estudados na baía de Sepetiba.

A principal vantagem da utilização do modelo de atenuação das concentrações é a rapidez no diagnóstico de contaminação; neste contexto, pode-se afirmar que este modelo geoestatístico é uma excelente ferramenta de trabalho em estudos ambientais de outras regiões impactadas, pois por meio dos gráficos de atenuação, pode-se ter um melhor entendimento da geoquímica dos elementos. A comparação entre valores de atenuação obtidos para diferentes metais permite, também, que sejam geradas escalas de mobilidade que permitirão prever situações onde estes metais possivelmente estarão prejudicando determinado local de estudo.

Não obstante as vantagens do modelo de atenuação das concentrações, deve-se ressaltar que ele não deve ser utilizado para substituir as metodologias de extração ácida em pesquisas ambientais; seu objetivo é estimar a mobilidade de metais em sedimentos e, assim, fornecer subsídios para estudos mais aprofundados de especiação e fracionamento dos metais.

Existem muitos estudos sobre a contaminação de metais na baía de Sepetiba. O presente estudo apresentou um panorama atual da situação da contaminação da baía por metais, dando uma contribuição importante ao conhecimento do comportamento e disponibilidade dos metais Zn, Cd, Pb, Cu e Ni, pela aplicação do critério de qualidade de sedimentos SEM/AVS. Além disso, mostrou que o modelo de atenuação de concentração proposto se mostrou bastante eficaz para estimar a mobilidade dos elementos estudados na baía, apontando para uma boa perspectiva de sua utilização em outros estudos de contaminação de ambiente aquáticos por metais.

APÊNDICE 1 - FIGURAS

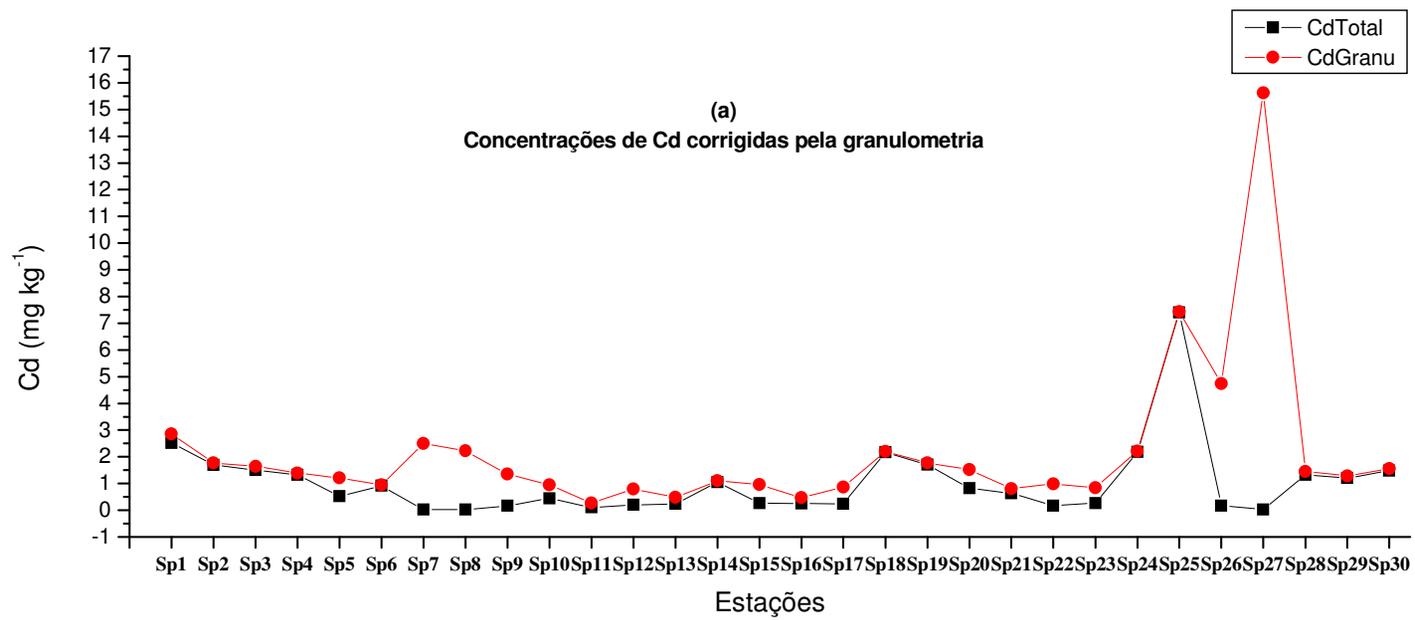


Figura 4.2.1 (a) – Cd corrigido pela fração fina, nos pontos 1 a 30.

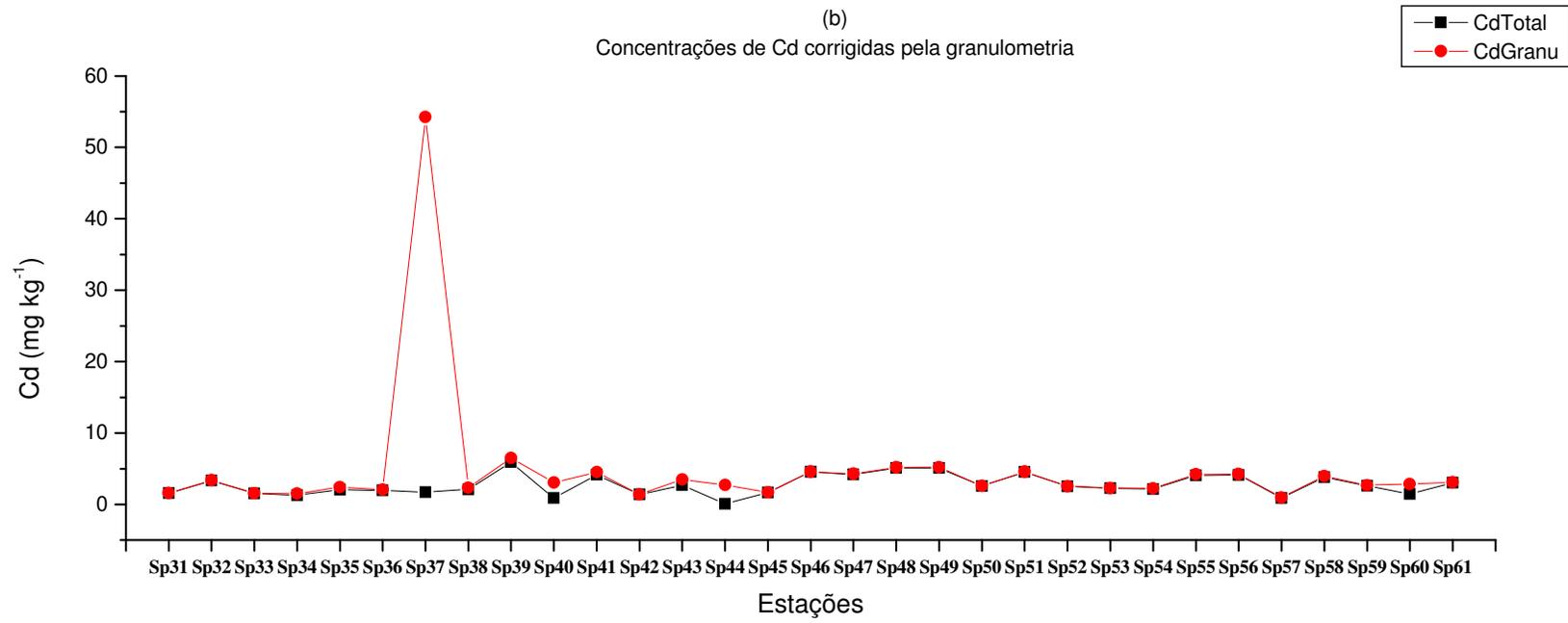


Figura 4.2.1 (b) – Cd corrigido pela fração fina, nos pontos 31 a 61.

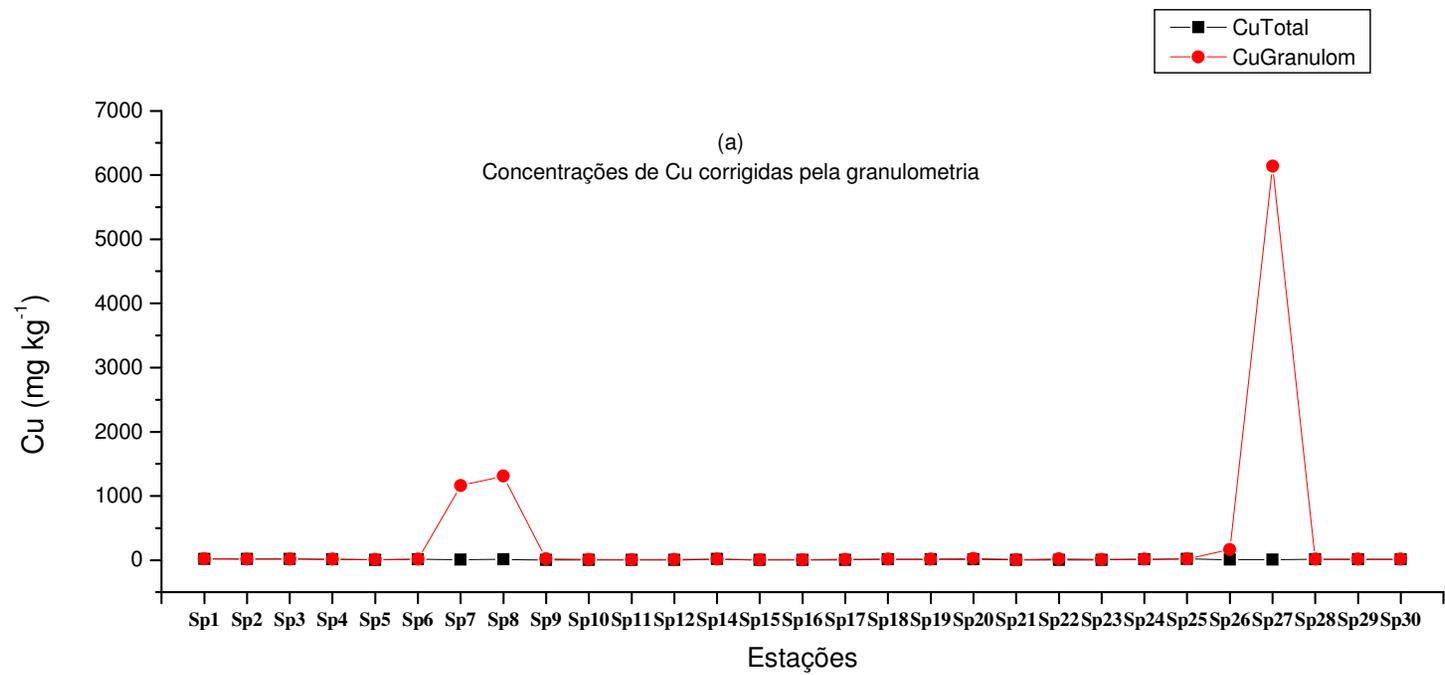


Figura 4.2.2 (a) – Cu corrigido pela fração fina, nos pontos 1 a 30.

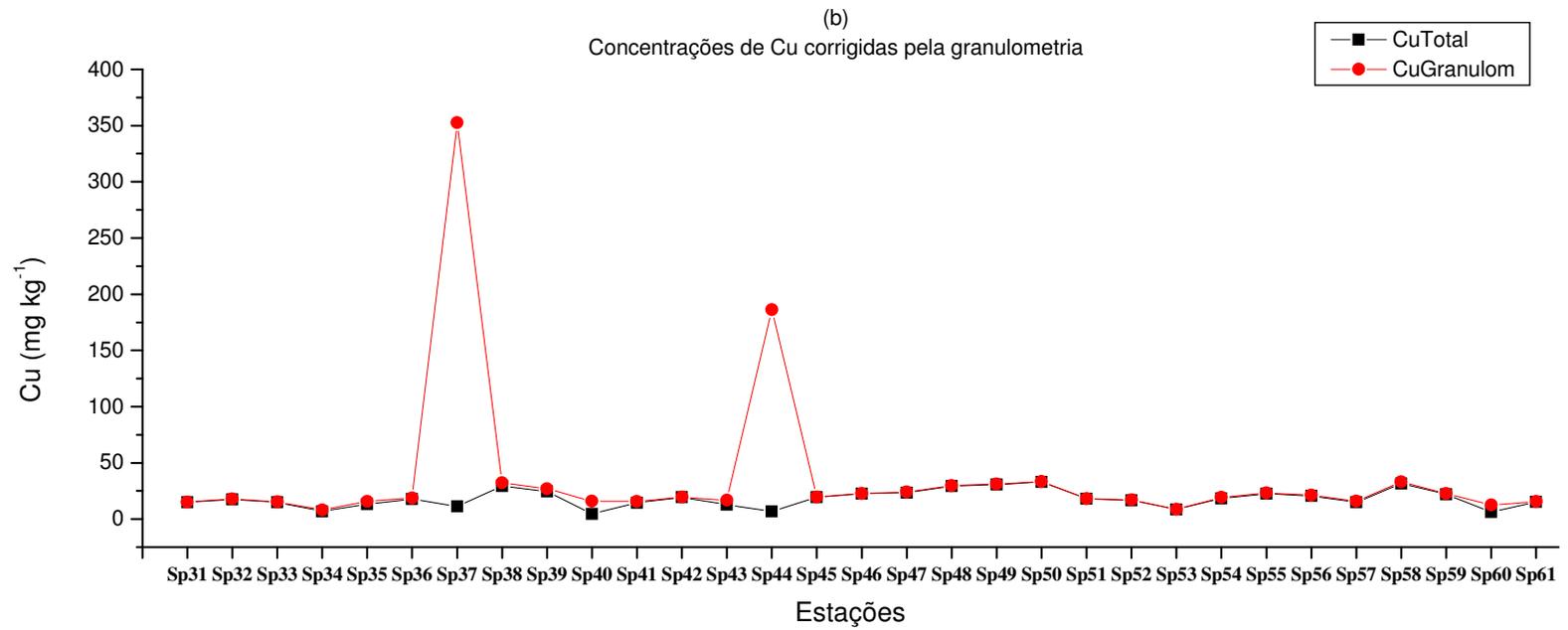


Figura 4.2.2 (b) – Cu corrigido pela fração fina, nos pontos 31 a 61.

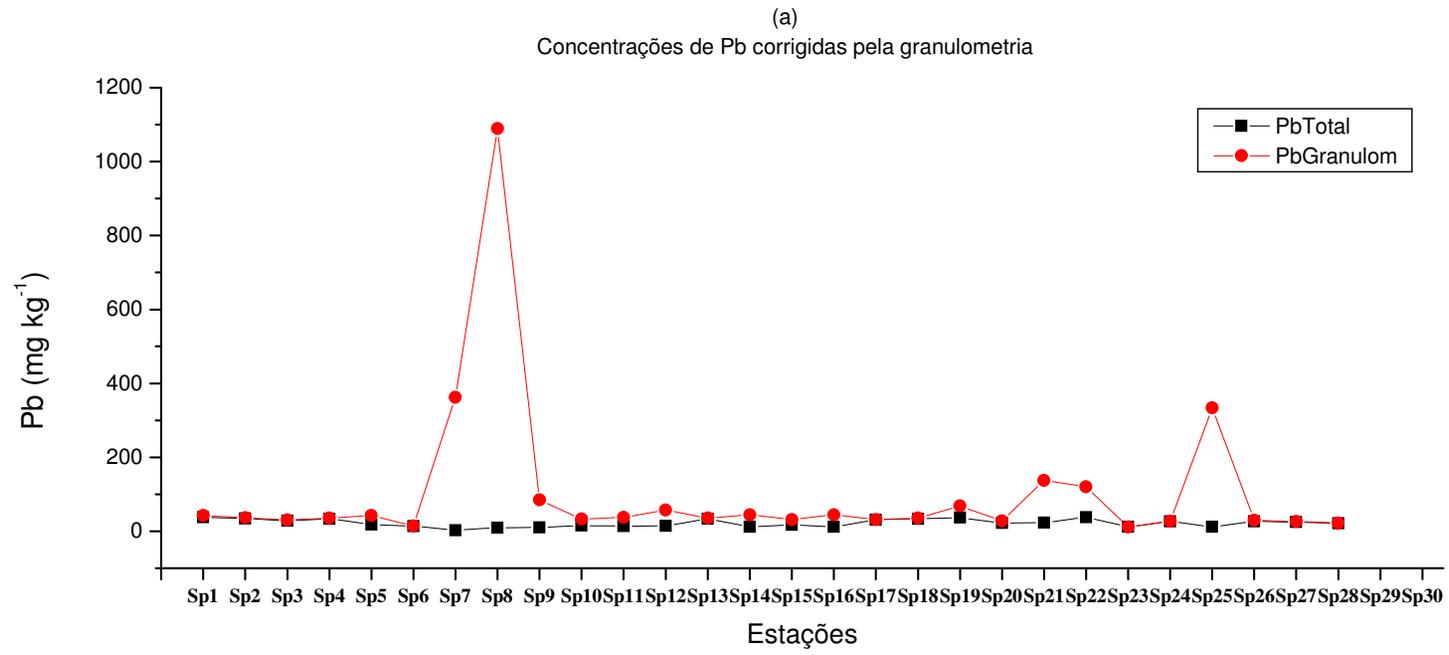


Figura 4.2.3 (a) – Pb corrigido pela fração fina, nos pontos 1 a 30.

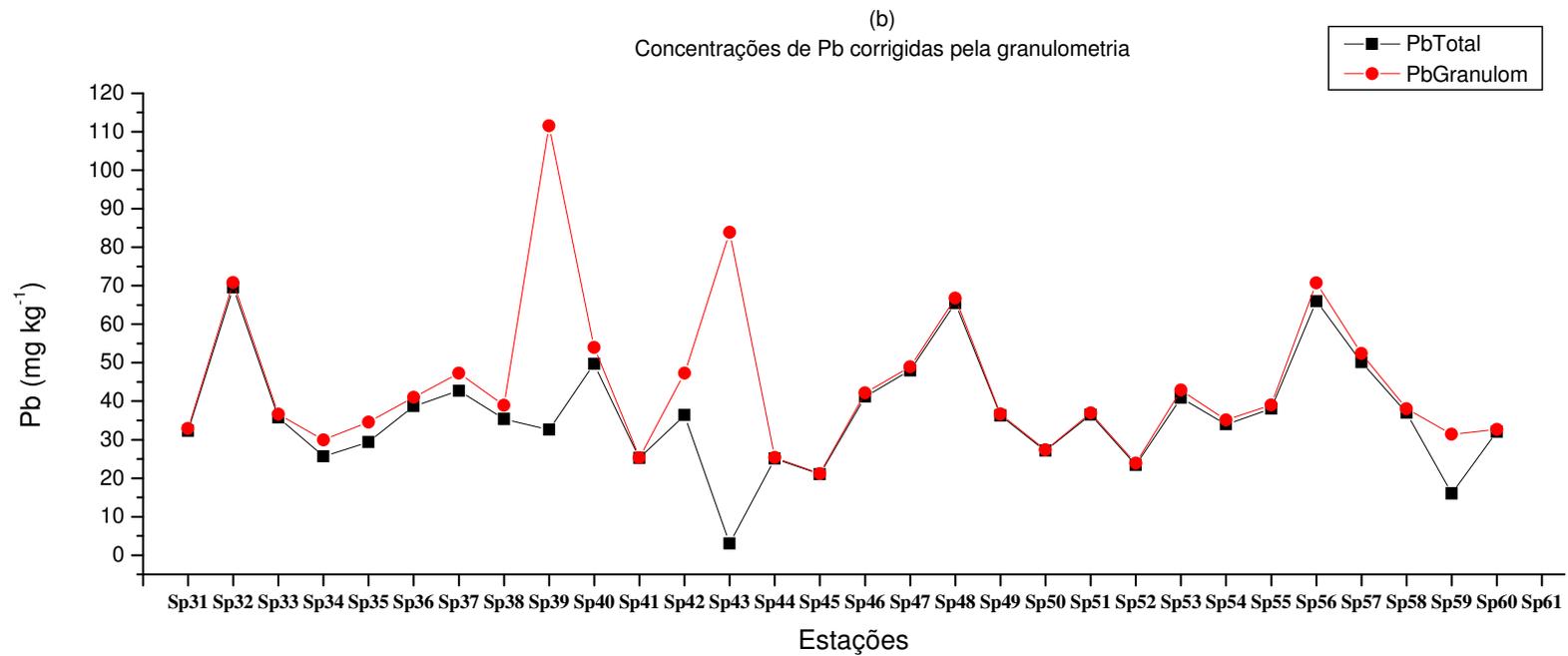


Figura 4.2.3 (b) – Pb corrigido pela fração fina, nos pontos 31 a 61.

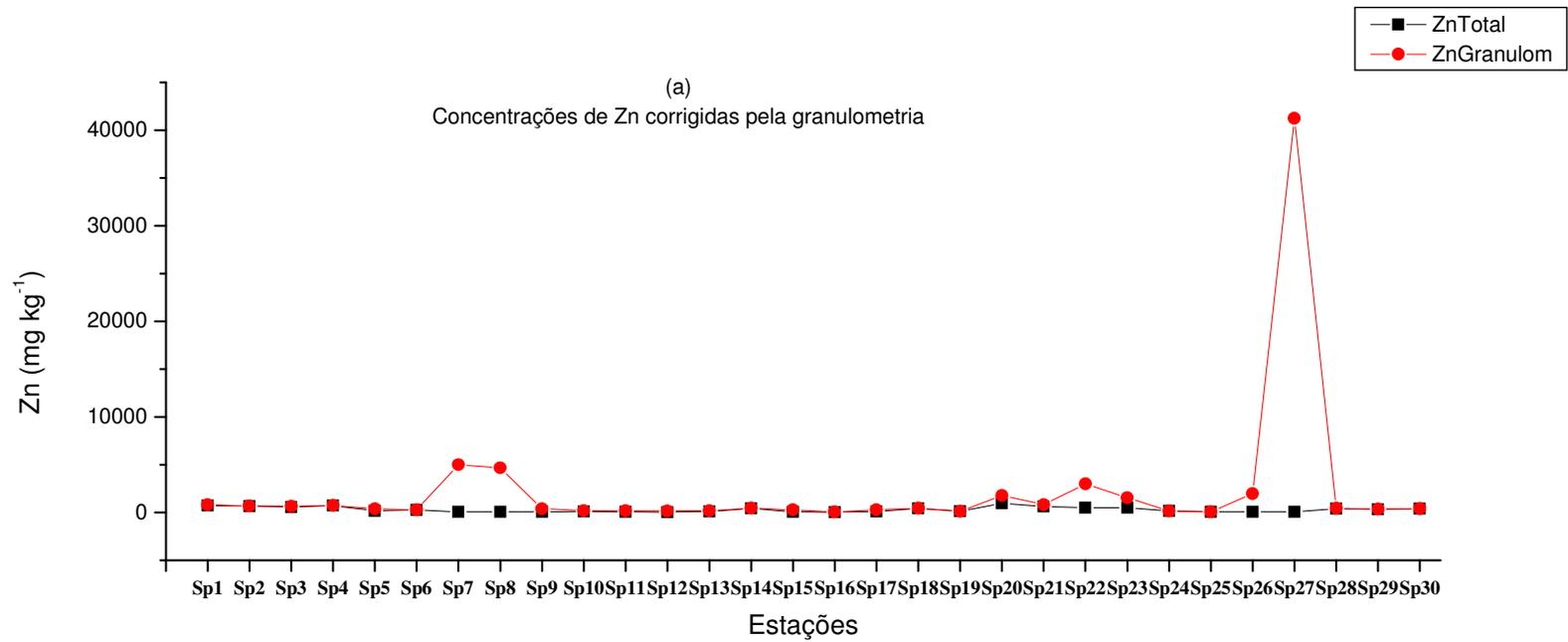


Figura 4.2.4 (a) – Zn corrigido pela fração fina, nos pontos 1 a 30.

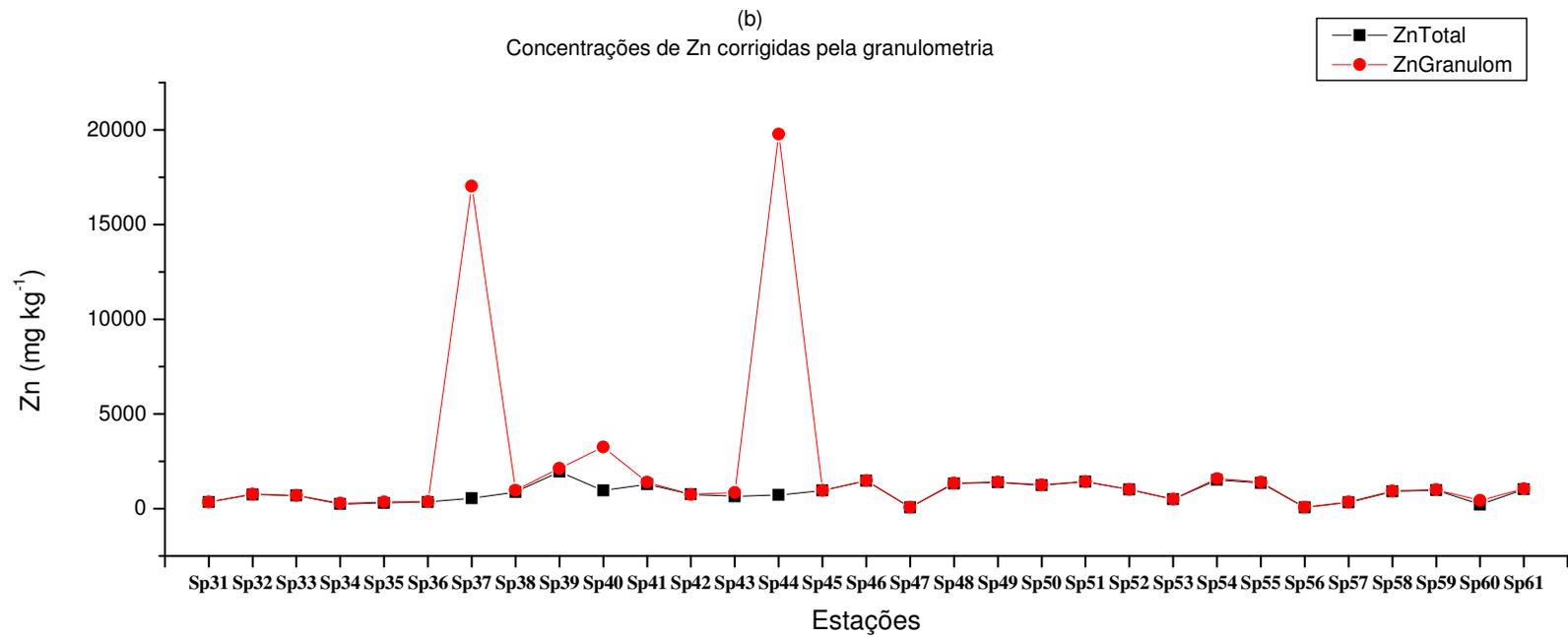


Figura 4.2.4 (b) – Zn corrigido pela fração fina, nos pontos 31 a 61.

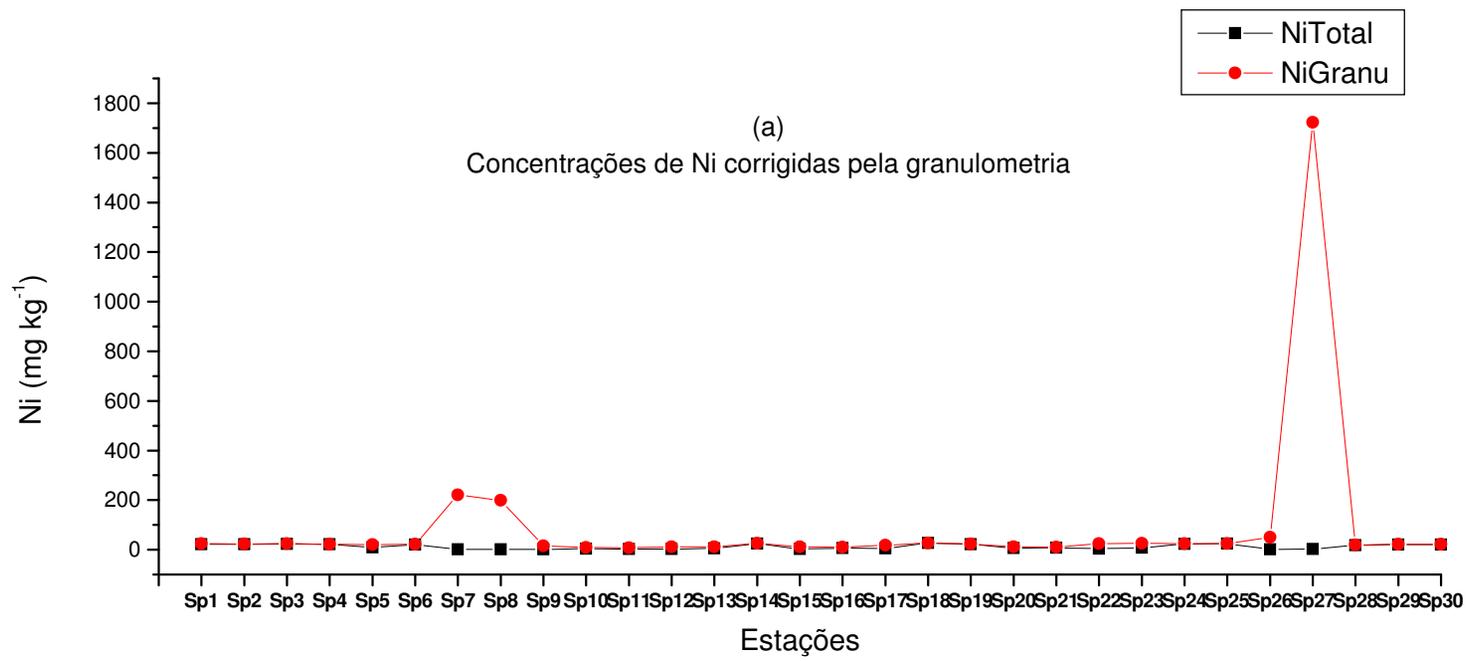


Figura 4.2.5 (a) – Ni corrigido pela fração fina, nos pontos 1 a 30.

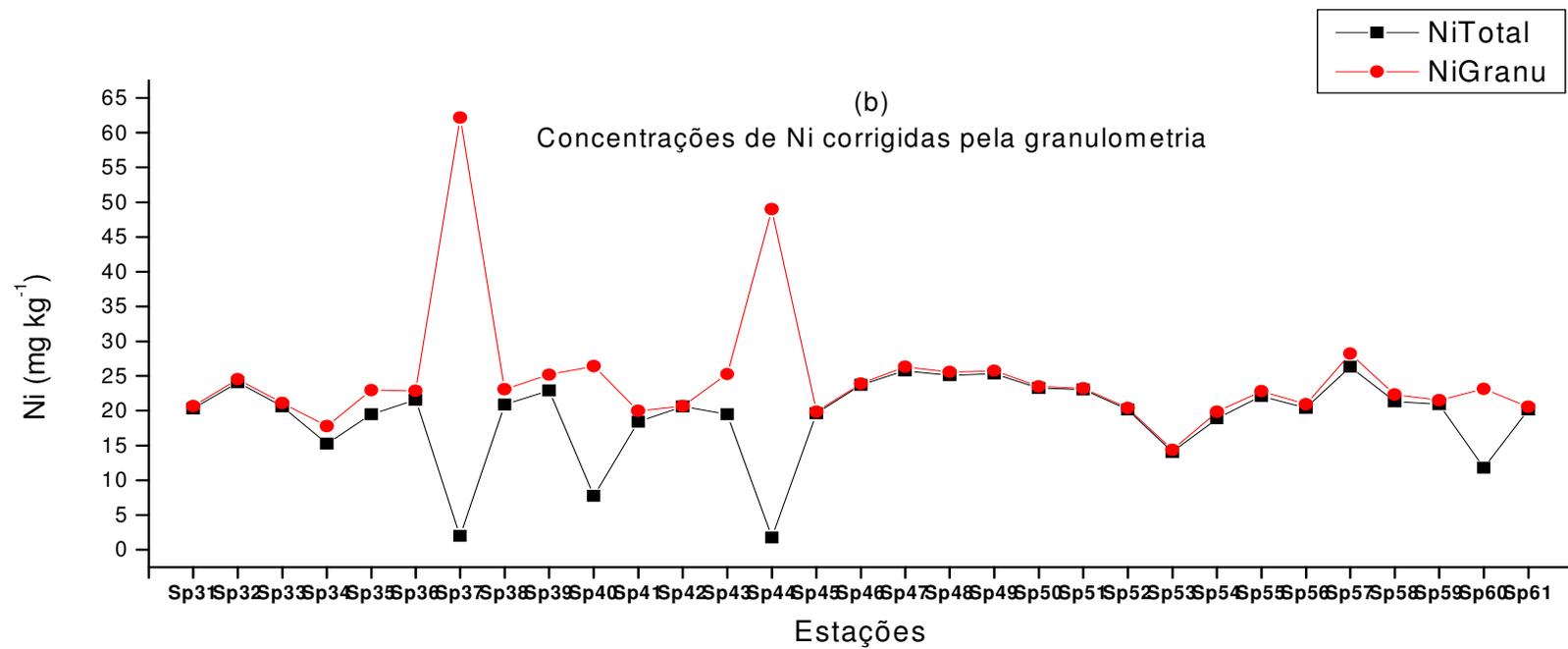


Figura 4.2.5 (b) – Ni corrigido pela fração fina, nos pontos 31 a 61.

APÊNDICE 2 - TABELAS

Tabela 4.5: Valores de concentrações obtidos em mg kg^{-1} , para os sedimentos coletados nas estações de amostragem da baía de Sepetiba – Rio de Janeiro.

<i>Elemento</i>	<i>Sp1</i>	<i>Sp2</i>	<i>Sp3</i>	<i>Sp4</i>	<i>Sp5</i>	<i>Sp6</i>	<i>Sp7</i>	<i>Sp8</i>	<i>Sp9</i>	<i>Sp10</i>
As	1,7 ± 0,2	2,2 ± 0,9	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Cd	2,5 ± 0,4	1,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,52 ± 0,03	0,91 ± 0,1	0,02 ± 0,001	0,02 ± 0,001	0,16 ± 0,02	0,44 ± 0,03
Cu	19 ± 2	15,3 ± 0,3	15,5 ± 0,5	13,9 ± 0,2	3,9 ± 0,4	14 ± 3	9,2 ± 0,2	12 ± 2	2,5 ± 0,2	3,6 ± 0,2
Ni	21 ± 1	22 ± 2	23 ± 4	21 ± 1	9 ± 1	21 ± 1	1,77 ± 0,01	1,79 ± 0,01	1,9 ± 0,1	4,2 ± 0,5
Pb	38 ± 6	34 ± 3	28 ± 2	34 ± 2	18 ± 2	14 ± 1	2,9 ± 0,4	9,8 ± 0,4	10 ± 1	15 ± 4
Zn	703 ± 26	651 ± 24	565 ± 21	713 ± 25	159 ± 10	269 ± 14	40 ± 3	42 ± 3	45 ± 9	85 ± 7
Elemento	<i>Sp11</i>	<i>Sp12</i>	<i>Sp13</i>	<i>Sp14</i>	<i>Sp15</i>	<i>Sp16</i>	<i>Sp17</i>	<i>Sp18</i>	<i>Sp19</i>	<i>Sp20</i>
As	1,00 ± 0,01	1,9 ± 0,1	5,2 ± 0,2	10,1 ± 0,3	1,7 ± 0,2	3,2 ± 0,2	2,6 ± 0,2	9,8 ± 0,4	3,2 ± 0,7	9 ± 2
Cd	0,10 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,24 ± 0,05	1,0 ± 0,1	0,30 ± 0,04	0,30 ± 0,02	0,23 ± 0,01	2,17 ± 0,01	1,70 ± 0,01	0,82 ± 0,03
Cu	2,3 ± 0,5	2,1 ± 0,5	8,0 ± 0,5	15,4 ± 0,5	1,6 ± 0,2	3,4 ± 0,4	2,78 ± 0,05	14 ± 3	12,3 ± 0,2	14,1 ± 0,2
Ni	3,0 ± 0,2	3,0 ± 0,3	6 ± 1	24 ± 1	3,2 ± 0,2	6,0 ± 0,4	4,8 ± 0,4	27 ± 7	22 ± 1	6,0 ± 0,4
Pb	14 ± 1	15 ± 2	23 ± 1	34 ± 3	12 ± 1	17 ± 1	12 ± 1	31 ± 2	34 ± 3	37 ± 3
Zn	59 ± 11	36,0 ± 0,4	91 ± 1	421 ± 5	71 ± 1	23,7 ± 0,4	74 ± 1	419 ± 5	114 ± 7	960 ± 57
Elemento	<i>Sp21</i>	<i>Sp22</i>	<i>Sp23</i>	<i>Sp24</i>	<i>Sp25</i>	<i>Sp26</i>	<i>Sp27</i>	<i>Sp28</i>	<i>Sp29</i>	<i>Sp30</i>
As	9 ± 2	9 ± 2	9 ± 2	5 ± 1	3 ± 1	5 ± 1	4 ± 1	7 ± 1	9 ± 1	7 ± 1
Cd	0,64 ± 0,1	0,17 ± 0,04	0,27 ± 0,01	2,2 ± 0,2	7,4 ± 0,6	0,17 ± 0,1	0,03 ± 0,01	1,32 ± 0,2	1,20 ± 0,01	1,50 ± 0,02c
Cu	5,0 ± 0,2	3,4 ± 0,2	3,8 ± 0,4	14,64 ± 0,04	17,8 ± 0,4	6 ± 1	9,8 ± 0,1	12,3 ± 0,4	13 ± 1	12 ± 1
Ni	9 ± 1	4,2 ± 0,5	8,10 ± 0,01	24 ± 5	24,2 ± 0,2	1,78 ± 0,01	2,8 ± 0,5	17 ± 2	20 ± 1	21 ± 1
Pb	22 ± 1	23 ± 1	38 ± 2	12 ± 1	27,00 ± 0,01	12 ± 1	10 ± 1	27 ± 1	25 ± 5	21,2 ± 0,2
Zn	631 ± 38	500 ± 5	488 ± 29	144 ± 8	60 ± 4	70 ± 5	66 ± 4	383 ± 10	324 ± 9	385 ± 11

Tabela 4.5: Continuação.

Elemento	Sp31	Sp32	Sp33	Sp34	Sp35	Sp36	Sp37	Sp38	Sp39	Sp40
As	9 ± 1	7 ± 1	11,5 ± 0,2	5,5 ± 0,1	9 ± 1	8 ± 1	10,8 ± 0,2	11,0 ± 0,2	11,5 ± 0,2	11,4 ± 0,1
Cd	1,6 ± 0,3	3,4 ± 0,4	1,50 ± 0,03	1,30 ± 0,02	2,1 ± 0,4	2,0 ± 0,1	1,73 ± 0,04	2,1 ± 0,1	5,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Cu	15,1 ± 0,2	18 ± 1	15,3 ± 1	7 ± 1	13,4 ± 0,1	18 ± 1	11 ± 2	30 ± 1	24,64 ± 0,02	4,6 ± 0,1
Ni	20 ± 1	24 ± 2	21 ± 1	15,2 ± 0,1	19 ± 1	21,5 ± 0,1	2,0 ± 0,2	21 ± 1	23 ± 1	8 ± 2
Pb	32 ± 2	70 ± 13	36 ± 1	26,7 ± 0,4	30 ± 2	40 ± 1	10 ± 1	43 ± 4	35,3 ± 0,2	33 ± 0,2
Zn	346 ± 10	747 ± 20	689 ± 28	240 ± 4	297 ± 11	346 ± 10	543 ± 28	875 ± 28	1941 ± 28	950 ± 19
Elemento	Sp41	Sp42	Sp43	Sp44	Sp45	Sp46	Sp47	Sp48	Sp49	Sp50
As	10,7 ± 0,2	12 ± 1	9 ± 1	12 ± 1	13 ± 2	11,4 ± 0,1	14 ± 2	13 ± 2	14 ± 2	12 ± 2
Cd	4,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2	2 ± 1	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,1	5,0 ± 1	4,0 ± 0,8	5,1 ± 0,4	5,0 ± 0,2	3,0 ± 0,5
Cu	14,4 ± 0,2	20 ± 3	13 ± 1	7 ± 2	20 ± 2	23 ± 3	24 ± 1	30 ± 2	31 ± 2	33 ± 3
Ni	21 ± 1	22 ± 2	23 ± 4	21 ± 1	9,8 ± 0,3	12,6 ± 0,5	9,5 ± 0,1	10,9 ± 0,1	11,3 ± 0,1	10,1 ± 0,1
Pb	50 ± 4	25 ± 1	36 ± 2	3 ± 1	25 ± 1	21 ± 3	42 ± 5	50 ± 9	66 ± 1	36 ± 1
Zn	1282 ± 19	750 ± 18	647 ± 21	720 ± 31	950 ± 21	1472 ± 21	62 ± 4	1322 ± 81	1380 ± 85	1234 ± 61
Elemento	Sp51	Sp52	Sp53	Sp54	Sp55	Sp56	Sp57	Sp58	Sp59	Sp60
As	14 ± 2	10 ± 2	8 ± 2	10 ± 2	13 ± 2	10,8 ± 0,4	8,3 ± 0,3	9,3 ± 0,3	8,9 ± 0,3	4,6 ± 0,2
Cd	5 ± 1	2,54 ± 0,04	2,3 ± 0,4	2,2 ± 0,2	4,1 ± 0,5	4,41 ± 0,03	0,92 ± 0,01	3,8 ± 0,1	2,62 ± 0,04	1,47 ± 0,04
Cu	18 ± 1	16,7 ± 0,4	8,6 ± 0,2	20 ± 1	23 ± 1	20,7 ± 0,4	15 ± 1	32 ± 1	22 ± 3	6,4 ± 0,4
Ni	23 ± 2	21 ± 1	14 ± 1	19 ± 1	22 ± 1	20 ± 2	26 ± 4	21 ± 1	20,8 ± 0,3	12 ± 2
Pb	27 ± 2	37 ± 1	23 ± 5	41 ± 1	34,00 ± 0,01	38 ± 6	66 ± 1	36 ± 3	37 ± 1	16 ± 1
Zn	1418 ± 87	1000 ± 70	492 ± 30	1513 ± 93	1350 ± 83	61 ± 5	323 ± 25	896 ± 70	974 ± 75	217 ± 17
Elemento	Sp61	Sp62	Sp63	Sp64	Sp65					
As	9,2 ± 0,3	10 ± 1	9,2 ± 0,1	11 ± 2	10 ± 1					
Cd	3,1 ± 0,2	5,5 ± 0,1	2,03 ± 0,03	4,4 ± 0,8	2,02 ± 1					
Cu	15,4 ± 0,4	26,5 ± 0,7	21,5 ± 0,3	20 ± 1	21 ± 1					
Ni	21 ± 1	22,01 ± 0,02	19 ± 1	19,0 ± 0,4	20 ± 2					
Pb	32 ± 3	31 ± 1	30,00 ± 0,01	26 ± 4	28 ± 1					
Zn	1027 ± 80	1632 ± 95	506 ± 40	1377 ± 85	850 ± 42					

Tabela 4.6: Valores de potencial redox (Eh) para as amostras de sedimento coletadas na baía de Sepetiba, em mV.

Estação	Eh (mV)	Estação	Eh (mV)
1	-154	31	-225
2	-158	32	-338
3	-270	33	-339
4	-190	34	-321
5	-170	35	-336
6	-236	36	-314
7	0	37	-61
8	29	38	-216
9	41	39	-248
10	-193	40	-255
11	-189	41	-320
12	-36	42	-350
13	-202	43	-324
14	-361	44	-282
15	-253	45	-325
16	-251	46	-349
17	-217	47	-370
18	-342	48	-355
19	-306	49	-350
20	-65	50	-348
21	-177	51	-345
22	-169	52	-349
23	-181	53	-333
24	-262	54	-350
25	-258	55	-358
26	-120	56	-358
27	75	57	-358
28	-287	58	-357
29	-343	59	-362
30	-343	60	-330
		61	-349
		62	-349
		63	-355
		64	-370
		65	-325

Tabela 4.7: Teores de Carbono Orgânico nas amostras de sedimento de Sepetiba, em porcentagem (%).

<i>Estação</i>	<i>Carbono orgânico (%)</i>	<i>Estação</i>	<i>Carbono orgânico (%)</i>
1	2,61	31	1,99
2	2,94	32	2,87
3	2,98	33	2,75
4	3,01	34	1,83
5	2,74	35	0,26
6	2,13	36	3,27
7	0,46	37	3,18
8	0,46	38	0,26
9	0,56	39	0,75
10	0,55	40	0,26
11	0,26	41	0,8
12	0,26	42	0,26
13	0,26	43	2,88
14	0,26	44	0,22
15	0,26	45	2,68
16	0,26	46	2,56
17	0,26	47	2,38
18	3,05	48	2,54
19	0,74	49	2,66
20	0,68	50	2,87
21	1,09	51	2,38
22	1,1	52	2,25
23	1,14	53	2,44
24	2,17	54	2,73
25	2,36	55	3,36
26	0,26	56	3,56
27	0,26	57	3,88
28	0,26	58	3,92
29	0,26	59	3,71
30	1,98	60	3,2
		61	2,73
		62	1,65
		63	1,32
		64	1,68
		65	1,47

Tabela 4.8: Valores de concentrações dos (AVS) e (SEM) obtidos na extração ácida, nas amostras de sedimento, em mg kg^{-1} .

Estação	S (mg kg^{-1})	Cu (mg kg^{-1})	Cd (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Ni (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
Sp 01	136,7481	17,36	4,15	38,83	17,30	549,30
Sp 02	43,57771	10,06	2,87	28,42	23,56	550,93
Sp 03	165,8692	8,32	2,84	30,34	13,43	262,98
Sp 04	138,9982	10,39	3,51	31,86	21,44	452,20
Sp 05	73,95106	4,03	1,31	15,14	23,32	173,97
Sp 06	56,29188	4,45	1,38	7,65	18,26	158,36
Sp 08	0,628921	1,09	0,64	0,26	13,54	<LD
Sp 09	0,352765	2,56	0,96	14,19	20,05	49,68
Sp 10	7,466376	0,92	1,00	3,80	36,33	26,51
Sp 14	67,44478	8,74	2,47	30,00	29,52	277,89
Sp 18	229,9138	7,02	2,28	20,00	38,47	421,04
Sp 19	10,91417	6,59	3,37	16,12	30,41	320,71
Sp 20	12,89236	2,25	1,23	11,03	14,56	68,91
Sp 21	32,73023	2,81	0,89	9,86	22,19	72,99
Sp 22	6,805323	2,37	0,85	17,30	30,21	13,18
Sp 23	68,5545	2,43	0,97	10,62	22,04	102,51
Sp 24	93,74973	3,34	1,50	23,40	26,50	54,06
Sp 25	246,1144	8,73	4,28	39,15	49,93	442,17
Sp 30	24,7995	6,26	1,67	17,76	35,01	267,77
Sp 31	71,17999	4,38	1,50	23,42	28,78	122,28
Sp 32	236,5698	7,18	3,07	18,96	19,94	332,39
Sp 33	4,579141	13,62	3,51	41,96	9,07	320,58
Sp 34	12,1878	4,05	1,97	22,30	18,24	161,83
Sp 36	21,15799	5,28	1,74	21,28	22,15	261,02
Sp 37	39,33666	2,79	1,95	9,47	3,02	177,43
Sp 39	312,7603	16,01	7,35	46,25	6,14	612,43
Sp 41	32,66638	7,20	4,40	30,27	19,52	474,49
Sp 43	68,31343	6,18	3,00	19,01	17,58	289,98
Sp 44	10,38096	3,37	1,68	11,62	4,15	185,72
Sp 45	54,89644	5,56	2,35	14,84	17,14	343,76
Sp 46	39,14522	4,05	1,42	13,48	8,48	55,68
Sp 47	121,2577	10,67	5,20	34,86	17,99	515,89
Sp 48	738,6641	15,57	4,97	39,05	29,17	287,46
Sp 49	145,8085	16,61	6,02	48,86	20,30	545,20
Sp 50	83,77944	17,35	7,62	45,95	18,92	598,92
Sp 51	188,1899	8,10	3,86	21,85	20,29	522,46
Sp_52	5,788176	6,97	4,52	25,89	10,46	413,57
Sp 53	10,2301	3,22	3,11	15,42	14,49	257,17
Sp 54	10,48356	8,11	5,75	39,18	33,14	459,60
Sp 55	1821,293	14,54	4,93	ND	33,65	599,30
Sp 56	578,0996	10,38	3,95	33,36	20,46	450,21
Sp 57	189,735	6,46	2,30	22,70	22,69	223,62
Sp 58	64,47401	18,17	4,21	35,96	18,64	475,39
Sp 59	179,3383	8,56	4,83	28,32	14,54	415,93
Sp 61	60,41113	6,20	3,39	18,46	1,35	334,05

*Valores não apresentados ficaram abaixo do LD da concentração de sulfeto.

Tabela 4.9: Valores de concentrações em mmol kg^{-1} e valores da razão $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ obtidos nas amostras de sedimento, em mmol kg^{-1} .

Estação	S^{2-} (mmol kg^{-1})	Cu (mmol kg^{-1})	Cd (mmol kg^{-1})	Pb (mmol kg^{-1})	Ni (mmol kg^{-1})	Zn (mmol kg^{-1})	$\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$
Sp 01	4,273	0,276	0,037	0,188	0,293	8,451	2,163
Sp 02	1,362	0,160	0,026	0,137	0,399	8,476	6,754
Sp 03	5,183	0,132	0,025	0,147	0,228	4,046	0,883
Sp 04	4,344	0,165	0,031	0,154	0,363	6,957	1,766
Sp 05	2,311	0,064	0,012	0,073	0,395	2,676	1,394
Sp 06	1,759	0,071	0,012	0,037	0,309	2,436	1,629
Sp 08	0,020	0,017	0,006	0,001	0,229	<LD	12,912
Sp 09	0,011	0,041	0,009	0,069	0,340	0,764	110,851
Sp 10	0,233	0,015	0,009	0,018	0,616	0,408	4,566
Sp 14	2,108	0,139	0,022	0,145	0,500	4,275	2,411
Sp 18	7,185	0,111	0,020	0,097	0,652	6,477	1,024
Sp 19	0,341	0,105	0,030	0,078	0,515	4,934	16,601
Sp 20	0,403	0,036	0,011	0,053	0,247	1,060	3,492
Sp 21	1,023	0,045	0,008	0,048	0,376	1,123	1,564
Sp 22	0,213	0,038	0,008	0,084	0,512	0,203	3,967
Sp 23	2,142	0,038	0,009	0,051	0,374	1,577	0,956
Sp 24	2,930	0,053	0,013	0,113	0,449	0,832	0,498
Sp 25	7,691	0,139	0,038	0,189	0,846	6,803	1,042
Sp 30	0,775	0,099	0,015	0,086	0,593	4,119	6,339
Sp 31	2,224	0,070	0,013	0,113	0,488	1,881	1,153
Sp 32	7,393	0,114	0,027	0,092	0,338	5,114	0,769
Sp 33	0,143	0,216	0,031	0,203	0,154	4,932	38,687
Sp 34	0,381	0,064	0,018	0,108	0,309	2,490	7,846
Sp 36	0,661	0,084	0,016	0,103	0,375	4,016	6,947
Sp 37	1,229	0,044	0,017	0,046	0,051	2,730	2,350
Sp 39	9,774	0,254	0,066	0,223	0,104	9,422	1,030
Sp 41	1,021	0,114	0,039	0,146	0,331	7,300	7,769
Sp 43	2,135	0,098	0,027	0,092	0,298	4,461	2,331
Sp 44	0,324	0,053	0,015	0,056	0,070	2,857	9,409
Sp 45	1,716	0,088	0,021	0,072	0,291	5,289	3,358
Sp 46	1,223	0,064	0,013	0,065	0,144	0,857	0,934
Sp 47	3,789	0,169	0,046	0,168	0,305	7,937	2,276
Sp 48	23,083	0,247	0,044	0,189	0,494	4,423	0,234
Sp 49	4,557	0,264	0,054	0,236	0,344	8,388	2,038
Sp 50	2,618	0,275	0,068	0,222	0,321	9,214	3,858
Sp 51	5,881	0,129	0,034	0,106	0,344	8,038	1,471
Sp_52	0,181	0,111	0,040	0,125	0,177	6,363	37,682
Sp 53	0,320	0,051	0,028	0,075	0,246	3,957	13,624
Sp 54	0,328	0,129	0,051	0,189	0,562	7,071	24,425
Sp 55	56,915	0,231	0,044	ND	0,570	9,220	0,177
Sp 56	18,066	0,165	0,035	0,161	0,347	6,926	0,423
Sp 57	5,929	0,103	0,021	0,110	0,385	3,440	0,684
Sp 58	2,015	0,288	0,038	0,174	0,316	7,314	4,035
Sp 59	5,604	0,136	0,043	0,137	0,246	6,399	1,242
Sp 61	1,888	0,098	0,030	0,089	0,023	5,139	2,850

*Valores não apresentados ficaram abaixo do LD da concentração de sulfeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, H.E.; FU, G.; BOOTHMAN, W.; DI TORO, D.; MAHONY, J.D. Determination of acid volatile sulfides and selected simultaneously extractable metals in sediment. US-EPA REPORT 821/12-91/100, Washington, DC, 1991 (relatório). Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/pubtitleOW.htm>>. Acesso em: 03 fev. 2004.

ANKLEY G.T.; DI TORO, D.M.; HANSEN, D.J.; BERRY, W.J. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environ. Toxicol. Chem.*, v.15, n. 12, p. 2056-2066, 1996.

ARGENTO, M.S.; VIEIRA, A.C. Impacto ambiental na praia de Sepetiba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE, 3, 1989, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro – RJ *apud* BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D.; CERADINI, S. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) - an approach based on multielemental analysis. *Environ. Geol.*, v.32, n.3, p.203-209, 1997.

ASMUS, A.; KITZMANN, D. *Gestão costeira no Brasil: estado atual e perspectivas*. Laboratório de Gerenciamento Costeiro- Fundação Universidade Federal do Rio Grande, set. 2004. (relatório).

BARCELLOS, C. *Geodinâmica do Cd e Zn na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. 1995. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D. Cadmium and zinc source and assessment in Sepetiba bay and basin region. *Environm. Acad. Pub.*, v. 29, p. 183-199, 1994.

BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D.; CERADINI, S. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) - an approach based on multielemental analysis. *Environ. Geol.*, v. 32, n. 3, p. 203-209, 1997.

BARCELLOS, C.; REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C. Zinc and cadmium production and pollution in a Brazilian coastal region. *Mar Pollut. Bull.*, v. 11, n. 22, p. 558-561, 1991.

BARROCAS, P.R.G.; WASSERMAN, J.C. Mercury behaviour in sediments from a subtropical coastal environment in SE Brazil. In: WASSERMAN, J.C.; SILVA-FILHO, E.V.; VILAS-BOAS, R. (Ed.). *Environmental Geochemistry in the Tropics*. Springer-Verlag: Heidelberg, v.72, 1998, p.171-184.

BARROCAS, P.R.G.; WASSERMAN, J.C. O mercúrio na Baía de Guanabara: Uma revisão histórica. *Geochim. bras.*, v.9, n.2, p.115-127, 1995.

BATLEY, G.E., GARDNER, D. A study of copper, lead and cadmium speciation in some estuarine and marine waters. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, v.7, p.59-70. 1978.

BERRY, W.J.; HANSEN, D.J.; MAHONY, J.D.; ROBSON, D.L.; DI TORO, D.M.; SHIPLEY, B.P.; ROGERS, B.; CORBIN, J.M.; BOOTHMAN, W.S. Predicting the toxicity of metals spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalization. *Toxicol. Chem.*, v. 15, p. 2067-2079, 1996.

BERTOLIN, A.; MAZZOCCHIN, G.A.; RUDELLO D.; UGO, P. Seasonal and depth variability of reduced sulphur species and metal ions in mud-flat pore-waters of the Venice Lagoon. *Mar. Chem* , v.59, n.1-2, p.127-140, 1997.

BODE, P. *Instrumental organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*. Delft University of Technology, Delft: The Netherlands, 1996.

BRAGA, E.S.; BONETTI, C.V.D.H.; BURONE, L.; BONETTI-FILHO, J. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wates at Baixada Santista estuarine system – Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 40, n. 2, p. 165-173, 2000.

BRASIL. Ministério do Orçamento e Gestão do Brasil. *Modernização do porto de Sepetiba*. Brasília, 1999 *apud* PELLEGGATI, F. *Determinação de metais pesados e outros elementos em sedimentos da baía de Sepetiba (RJ), por ativação neutrônica*. 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo.

BRONNIMAN, P.; DIAS-BRITO, D.; MOURA, J.A. Foraminíferos da fácies mangua da planície de maré de Guaratiba, Rio de Janeiro, Brasil. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE PALEONTOLOGIA, 1981, Porto Alegre, Brazil. *Proceedings...* v. 2, p. 877-891, Porto Alegre –RS *apud* BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D.; CERADINI, S. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) - an approach based on multielemental analysis. *Environ. Geol.*, v.32, n.3, p.203-209, 1997.

BRUMBAUGH, W.G.; INGERSOLL, C.G.; KEMBLE, N.E.; MAY, T.W.; ZAJICEK, J.L. Chemical characterization of sediments and pore water from the upper Clark Fork River and Milltown Reservoir, Montana. *Environ. Toxicol. Chem.*, v.13, n.12, p.1971-1983. 1994.

BURTON, E.D.; PHILLIPPS, I.R.; HAWKER, D.W. Reactive sulfide relationships with trace metal extractability in sediments from southern Moreton Bay, Australia. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 50, p. 583-608, 2005.

CANTWELL, M.G.; BURGESS, M. Variability of parameters measured during the resuspension of sediments with a particle entrainment simulator. *Chemosphere*, v.56, n.1, p.51-58, 2004.

CAPLAT, C., TEXIER, H.; BARILLER, D.; LELIEVRE, C. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Mar. Pollut. Bull.*, v.50, n.5, p.504-511, 2005.

CARDOSO, L.M.N.; CHASIN, A.A.M. *Ecotoxicologia do Cd e seus compostos*. Salvador- BA, CRA, 2001, (Série Cadernos de Referência Ambiental, v.6).

CARLSON, A.R.; PHIPPS, G.L.; MATTSON, V.R.; KOSIAN, P.A.; COTTER, A.M. The role of acid-volatile sulfide in determining cadmium bioavailability and toxicity in freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, v.10, p.1309-1319, 1991.

CARVALHO, M.F.; MACHADO, W.; SANTELLI, R.E.; Relação entre *acid-volatile sulfides* (AVS) e metais-traço em sedimentos superficiais de um ambiente costeiro eutrofizado (baía de Guanabara, Estado Rio de Janeiro). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 10 E SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 2., 2005, Porto de Galinhas-PE. *Anais...* (CD-Rom), Porto de Galinhas-PE.

CASAS, A.M.; CRECELIUS, E. A. Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, v.11, n.3, p.529-536. 1994.

CAVE, R. R.; ANDREWS, J.E.; JICKELLS, T.; COOMBES, E.G. A review of sediment contamination by trace metals in the Humber catchment and estuary, and the implications for future estuary water quality. *Estuarine Coastal And Shelf Science*, v.62, n.3, p.547-557, 2005.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. *Protocol for derivation of Canadian sediment guidelines for protection of aquatic life*. CCME-EPC-98E. Prepared by Environment Canada Guidelines Division, Technical Secretariat of CCME Task Group on water quality guidelines, Ottawa, Canada, 1999.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; ADAMS, W.; GREEN, A. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environ. Sci Technol.*, v. 33, n. 22, p. 3937-3941, 1999.

CLARK, M.W.; MCCONCHIE, D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. . Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicennia-dominated mangrove sediments: a geochemical model. *Chem. Geol.*, v.149, p.147-171, 1998.

COIMBRA, A.G. *Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de Coroa Grande e da Enseada das Garças, baía de Sepetiba, RJ.* 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO 344 de 25 de março de 2004.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>>. Acesso em: 06 nov. 2006.

CORTEZ, V.D.; RIBEIRO, A.P.; FIGUEIREDO, A.M.G.; SANTOS, J.O.; WASSERMAN, J.C. Avaliação da mobilidade de metais e semi-metais em sedimentos coletados em diferentes períodos na baía de Sepetiba (Rio de Janeiro - Brasil). In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2, ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 7, 28 agosto – 2 setembro, 2005, Santos. *Anais...* (CD-Rom), Santos – SP.

COSTA, H. *Uma avaliação da qualidade das águas costeiras do Estado do Rio de Janeiro.* Rio de Janeiro, FEMAR. 1998 (relatório).

COTRIM, M.E.B. *Avaliação da Qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público.* 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo.

CRAIG, P.J.; BARTLETT, P.D. The role of hydrogen sulphide in environmental transport of mercury. *Nature*, v.275, n.5681, p.635-637. 1978.

CSA-COMPANHIA SIDERÚRGICA DO ATLÂNTICO: *Relatório de Impacto Ambiental do Terminal Portuário Centro Atlântico.* Ecologus - Engenharia e Consultoria, Rio de Janeiro, out. 2005 (relatório).

DAVIDSON, C.M.; THOMAS, R.P.; MCVEY, S.E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A.M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chimica Acta*, v.291, p.277-286. 1994.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; CARISON, A.R.; ANKLEY, G.T. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, 96-101, 1992.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; HICKS, M.B.; MAYR, S.M.; REDMOND, M.S. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid-volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.*, v.9, p.1487-1502, 1990.

DROPPO, I.G.; ONGLEY, E.D. Flocculation of suspended sediment in rivers of southeastern Canada. *Water Res.*, v.28, n.8, p.1799-1809, 1994.

DUURSMA EK. Are tropical estuaries environmental sinks or sources? In: WASSERMAN JC, SILVA-FILHO EV, VILLAS-BOAS R. (Ed.). *Environmental geochemistry in the tropics*. Lecture Notes in Earth Sciences, 72. Springer-Verlag: Heidelberg, p. 273-294, 1998.

ECKERT, J.M.; SHOLKOVITZ, E.R. The flocculation of iron, aluminium and humates from river water by electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.40, p.847-848, 1976.

ELIA, C. Um tormento chamado Ingá. *O Eco*, Rio de Janeiro, 04 fev. 2006. Disponível em: < <http://arruda.rits.org.br/noticia/servlet/newstorm.ns.presentation.Navigat...>>. Acesso em: 31 out. 2006.

FÁVARO, D.I.T.; GONÇALVES, C.; VASCONCELLOS, M.B.A.; OLIVEIRA, S.M.B. Aplicação do método de análise por ativação com nêutrons à determinação de mercúrio total e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos da região da Serra do Navio, no Estado do Amapá. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 3, 1995, Rio de Janeiro. *Anais ...* v. 2, p. 1214-1220, Rio de Janeiro – RJ.

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. *Avaliação da qualidade da água da bacia da baía de Sepetiba*. Rio de Janeiro, 1 CD-ROM, 1998.

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. *Levantamento de metais pesados no Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, 1986.

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. *Levantamento de Metais Pesados no Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, 1985.

FERNANDES, H. M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: The role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. *Environ. Pollut.*, v.97, n.3, p.317-325, 1997

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba bay, RJ. *Environ. Technol. Lett.*, v.5, p.567-575. 1984.

FÖRSTNER, U. *Contaminated Sediments*. Springer-Verlag: Heidelberg, v.21. 1989. 157 p.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag: Heidelberg, 1983. 486 p.

FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. Trace metals analysis on polluted sediments. Part I: Assessments of sources and intensities. *Environ. Technol. Lett.*, v. 1, p. 495-505, 1980.

HAKANSON, L. An ecological risk index aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.*, v, 14, p. 975-1001, 1980 *apud* SIQUEIRA, G.W.; BRAGA, E.S.; PEREIRA, S.F.P.; SILVA, E. Distribuição do mercúrio em sedimentos de fundo no estuário de Santos – SP/Brasil. *REM: R. Esc. Minas*, v. 58, n. 4, p. 309-316, 2005.

HUERTA-DIAZ, M. A.; MORSE, J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.56, p.2681-2702. 1992.

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Geo Brasil 2002: Perspectivas do meio ambiente no Brasil. Brasília, 2002 (relatório). Disponível em: <<http://www.wwiua.org.br/geobrasil/geobrasil.html>> Acesso em: 28 ago. 2006.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Censo Demográfico 2000 - Agregado por Setores Censitários dos Resultados do Universo*. IBGE - Centro de Documentação e Disseminação de Informações, Rio de Janeiro, 2003.

IWASHITA, A.; NAKAJIMA, T.; TAKANASHI, H.; OHKI, A.; FUJITA, Y.; YAMASHITA, T. Effect of pretreatment conditions on the determination of major and trace elements in coal fly ash using ICP-AES. *Fuel*, v. 85, p. 257-263, 2006.

JENNE, E.A.; LUOMA, S.N. Forms of trace elements in soils, sediments and associated waters: an overview of their determination and biological availability. In: WILDUNG, R.; DRUCKER, H. (Ed.). *Biological Implications of Metals in the Environment*. Springfield, Va: NTIS, Forms of trace elements in soils, sediments and associated waters: an overview of their determination and biological availability, p.110-143, 1977.

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. *Quim. Nova*, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

JOKSIC, A.S.; KATZ, S.A.; HORVAT, M.; MILACIC, R. Comparison of single and sequential extraction procedures for assessing metal leaching from dredged coastal sediments. *Water Air And Soil Pollution*, v.162, n.1-4, p.265-283, 2005.

JOSÉ MORILLO, JOSÉ USERO, IGNACIO GRACIA Heavy metal distribution in marine sediments from southwest coast of Spain. *Chemosphere*, v.55, p. 431-442, 2004.

KAREZ, C.S.; MAGALHÃES, V.F.; PFEIFFER, W.C. Trace metal accumulation by algae in Sepetiba bay, Brazil. *Environ. Pollut.*, v. 83, n. 9, p. 351-356, 1994.

KASUYA, M.; TERANISHI, H.; AOSHIMA, K.; KATOH, T.; HORIGUSHI, H.; MORIKAWA, Y.; NISHIJO, M.; IWATA, K. Water pollution by cadmium and the onset of Itai-itai disease. *Wat Sci Technol.*, v. 25, p. 149-156, 1992 *apud* MOLISANI, M.M.; MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.; BIDONE, E.D.; LACERDA, L.D. Environmental changes in Sepetiba bay, SE Brazil. *Reg. Environ. Change*, v. 4, p. 17-27, 2004.

KIM, C.S.; BROWN JR.,G.E.; RYTUBA, J.J. Characterization and speciation of mercury bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy. *Sci. Total. Environ.*, v.261, n.1-3, p.157-168, 2000.

KRAEPIEL, A.M.L.;CHIFFOLEAU, J-F; MARTIN, J-M; MOREL,FMM. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61, p. 1421-1436, 1997.

LACERDA, L.D; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba bay, S.E. Brazil, *Sci. Tot. Environm.*, v. 65, p. 163-173, 1987.

LARIZZATTI, F.E.; FÁVARO,D.I.T.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B. P.; PIOVANO, E.L. Multielemental analysis by using instrumental neutron activation analysis and recent sedimentation rates using the ²¹⁰Pb dating method in a sediment core from Mar Chiquita Lake. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 249, n. 1, p. 263-268, 2001.

LEITÃO-FILHO, C.M. *Distribuição de metais pesados nos sedimentos superficiais da baía de Sepetiba*. 1995. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

LIMA, N.R.W.; LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. Temporal and spatial variability in Zn, Cr, Cd and Fe concentrations in oyster tissues (*Crassostrea brasiliiana lamarck, 1819*) from Sepetiba bay, Brazil, *J. Environ. Technol. Lett.*, v. 7, p. 453-460, 1986.

LOMBARDI, A.T.; HIDALGO, T.M.R.; VIEIRA; A.A.H. Copper complexing properties of dissolved organic materials exuded by freshwater microalgae *Scenedesmus acuminatus* (Chlorophyceae). *Chemosphere*, v. 60, n. 4, p. 453-459, 2005.

LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; CALDER, F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.*, v. 19, n. 1, p. 81-97, 1995.

MACHADO, W.; CARVALHO, M.F.; SANTELLI, R.E.; MADDOCK, J.E.L. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estary in Southeast Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 49, p. 89-92, 2004.

MACKEY, A.P.; MACKAY, S. Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from Brisbane River, Austrália. *Environ. Pollut.*, v. 93, n. 2, p. 205-209, 1996.

MADDOCK, J.E.L.; CARVALHO, M.F.; SANTELLI, R.E.; MACHADO, W. Comportamento de metais contaminantes de sedimentos sulfídicos durante ressuspensão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 10 E SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 2., 2005, Porto de Galinhas-PE. *Anais...*(CD-Rom), Porto de Galinhas-PE.

MADDOCK, J.E.L.; REES, J.G.; BREWARD, N. O estuário como “trap” de metais: balanço da baía de Sepetiba (RJ). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9, 2003, 2-9 de setembro, Belém. *Anais...* p. 467-469, Belém – PA.

MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*. 6.ed. Lewis Publisher, 1994.

MARCET-MIRAMONTES, P, ANDRADE-COUCHE, M.L., MONTERO-VILARIÑO, M. J. Contenido y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos de la Ría de Vigo (España). *Thalassas*, v. 13, p. 87-97, 1997.

MARIANI, C. F. *Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento*. 2006. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biociências – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.

MARKERT B. Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment. In: SCHÜÜRMAN G, MARKERT, B. (Ed.). *Ecotoxicology*, John Wiley and Sons, Inc. and Spektrum Akademischer Verlag, 1998, 166-222 p.

MEDEIROS, J.A.; PINTO, M.L.C.C Projeto Ingá rejeito zero, reciclagem de efluentes e rejeitos industriais com zinco, cádmio, chumbo e arsênio: uma solução de tecnologia química para o problema ambiental na baía de Sepetiba. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE CONTAMINANTES INORGÂNICO, 10., 25-27 outubro, 2006, Belo Horizonte. *Anais...* p. 25-26, Belo Horizonte - MG.

MEGUELLATI, N., ROBBE, D.; MERCHANDISE, P.; ASTRUC, M. A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments interpretation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, Toronto, Canada: CEP Consultants, 1983, p.1095-1097.

MOLISANI, M.M.; MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.; BIDONE, E.D.; LACERDA, L.D. Environmental changes in Sepetiba bay, SE Brazil. *Reg. Environ. Change*, v. 4, p. 17-27, 2004.

MONTEIRO, R.T.R. *Estudos ecotoxicológicos da água e do sedimento do rio Corumbataí, SP*. 2004. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Universidade de São Paulo, Piracicaba.

MORSE, J.W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Mar. Chem.*, v.46, p.1-6. 1994.

MORSE, J.W.; CORNWELL, J.C. Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Mar. Chem.*, v.22, p.55-69. 1987.

MOUTELLA, A.C. *Evolução da concentração em metais pesados da baía de Guanabara, RJ*. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

MOZETO, A.A. *Crítérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: fundamentos teóricos e técnicos para implementação*. Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São Paulo, jan 2001 (relatório).

MULLINS, E. Introduction to control charts in the analytical laboratory. *Analyst*, v. 119, p. 369-375, 1994.

NEVES, L.M.; PEREIRA, H.H.; COSTA, M.R.; ARAÚJO, F.G. Uso do manguezal de Guaratiba, baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, pelo peixe-rei *Atherinella brasiliensis* (Quoy e Galmard) (Atheriniformes, Atherinopsidae). *Rev. Bras. Zool.*, v. 23, n. 2, p. 421-428, 2006.

OTTMANN, F. Un problème controversé pour l'environnement marin, les dragages et leurs conséquences. *Bull. Soc. sci. nat. Ouest Fr.*, v.7, n.4, p.195-206, 1985.

PAQUETTE, K.E.; HELZ, G.R. Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: The importance of zero-valent sulfur. *Environ. Sci. Technol.*, v.31, p.2148-2153. 1997.

PASSOS, E.A. *Distribuição de sulfeto volatilizado em meio ácido e metais pesados em sedimentos do estuário do Rio Sergipe*. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE.

PEDLOWISK, M.A.; LACERDA, L.D.; OVALLE, A.R.C.; WATTS, P.P.; SILVA FILHO, E.V. Atmospheric inputs of Zn, Fe and Mn into Sepetiba Bay, Rio de Janeiro. *Ciênc. Cult.*, v. 43, n. 5, p. 380-382, 1991.

PELLEGATI, F. *Determinação de metais pesados e outros elementos em sedimentos da baía de Sepetiba (RJ), por ativação neutrônica*. 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo.

PELLEGATTI, F.; FIGUEIREDO, A.M.G.; WASSERMAN, J.C.; Neutron activation analysis applied to determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. *Geostandards Newsletter – The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, v. 25, n. 2, 2001.

PERONI, R. *Mineralogia: estudo de minérios*. Departamento de Engenharia de Minas - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, abril 2003 (relatório). Disponível em: http://www.lapes.ufrgs.br/demin/discipl_grad/geologia1/apostilas/3mineralogia_2003.pdf. Acesso em: 25 out. 2006.

PESTANA, M.H.D. *Partição geoquímica de metais pesados em sedimentos estuarinos nas baías de Sepetiba e da Ribeira*. 1989. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ.

PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D.; FISZMAN, M. L. Metais pesados no pescado da baía de Sepetiba. *Ciênc. Cult.*, v. 37, p. 297-302, 1985.

PINTO, L.M.O. *Implicações da contaminação por metais pesados no meio ambiente da baía de Sepetiba e entorno: o caso da Cia Mercantil Ingá*. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ.

PUEYO, M.; RAURET, G.; LÜCK, D.; YEI-HALLA, M.; MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER, Ph.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. The certification of the extractable contents (mass fraction) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment following a modified BCR-three step sequential extraction procedure, BCR-701. *Journal of Environmental Monitoring*, v3, p. 2003, 2001.

QUEIROZ, E.L. *Dispersão e mobilidade do mercúrio (Hg) através modelo de atenuação da contaminação no quadrante leste da baía de todos os santos (BA - Brasil)*. 2000. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

REGNELL, O.; HAMMAR, T.; HELGÉE, A.; TROEDSON, B. Effects of anoxia and sulfide on concentrations of total and methyl mercury in sediment and water in two Hg-polluted lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, v.58, p.506-517. 2001.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer-Verlag: Heidelberg, 1998.

REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C. Evaluation of heavy metal contamination (1980-1989) of Sepetiba bay determined by using beach sands as monitor. *Cien. Cult.*, v. 43, n. 1, p. 61-63, 1991.

RINGWOOD, A. H. *Validation of sediment quality criteria in Southeastern estuaries (R826201)*, US-EPA Report - Project, 2001. Disponível em: <http://oaspub.epa.gov/eims/xmlreport.display?deid=52960&z_chk=3401>. Acesso em: 20 set. 2006.

RUBIO, R.; URE, A.M. Approaches to Sampling and Sample Pretreatments for Metal Speciation in Soils and Sediments. *International J. Environ. Anal. Chem.*, v. 51, p. 205-217, 1993.

SALGADO-LOPES, P.R. *Fracionamento geoquímico do mercúrio relacionado à atividade bacteriana em sedimentos de manguezal*. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

SALOMONS, W.; STIGLIANI, W.M. *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediment*. Springer-Verlag: Heidelberg, 1995.

SCHULTS, T., KORHONEN, P.; VIRTANEN, M. A mercury model used for assessment of dredging impacts. *Water, Air and Soil Pollut.*, v.80, p.1171-1180, 1995.

SEMADS – Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. *Bacias hidrográficas e recursos hídricos da Macrorregião2: Bacia da baía de Sepetiba*. Projeto Planágua SEMADS, Rio de Janeiro, maio 2001 (relatório).

SIGNORINI, S.R. A study of the circulation in bay of the Ilha Grande and Bay of Sepetiba. Part II. A assesment to the tidally and wind-driven circulation using a finite element numerical model. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, v.29, n.1, p.57-68. 1980.

SILVA, L.F.F. *Distribuição e ciclagem interna de mercúrio em um bosque de manguezal na Floresta Experimental de Itacuruçá, baía de Sepetiba, RJ*. 2001. Teses (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ.

SILVA-FILHO, E.V.; PEDLOWSKI, M. A.; PAIVA, R.P.; WASSERMAN, J.C.; LACERDA, L.D. Atmospheric inputs to ecosystems of the East coast, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: KNOPPERS, B.A.; BIDONE, E.D.; ABRÃO, J.J. (Ed.). *Environmental geochemistry of coastal lagoon systems*, Rio de Janeiro, p. 482-482, 1999 (Série Geoquímica Ambiental, 9).

SILVÉRIO, P. *Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório*. 2003. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.

SIQUEIRA, G.W.; BRAGA, E.S.; PEREIRA, S.F.P.; SILVA, E. Distribuição do mercúrio em sedimentos de fundo no estuário de Santos – SP/Brasil. *REM: R. Esc. Minas*, v. 58, n. 4, p. 309-316, 2005.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentals of analytical chemistry*. Saunders College Publishing, 7 ed., 1998, 577 p.

SOARES, H.M.V.M; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C.; ESTEVES DA SILVA, J.C.G. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environ. Pollut.*, v. 105, p. 311-323, 1999.

STRICKLAND, J.D.H.; PARSONS, T.R. *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. Ottawa, Canada: Fisheries Research Board of Canada. 1972. 310 p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v.51, n.7, p.844-851. 1979.

THORNTON, I. Sources and Pathways of Arsenic in the Geochemical Environment: Health Implications. In: APPLETON, J.D.; FUG, R.; MCCALL, G.J.H (Ed.). *Environmental geochemistry and health*. Geological Society Special publication, v. 113, 1996. p.153-16.

TUREKIAN, K.K. e WEDEPOHL, K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 72, p. 175-191, 1961.

US-EPA United States Environmental Protection Agency *Method 3052: microwave assisted digestion of sediments, sludges, soils and oils*. 2003. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf> - Acesso em 07/05/2004.

VALE, C.; FERREIRA, A.M.; MICAEL, C.; CAETANO, M.; PEREIRA, E.; MADUREIRA, M.J.; RAMALHOSA, E.; CALMANO, W.; ROETERS, P.; VELLINGA, T. Mobility of contaminants in relation to dredging operations in a mesotidal estuary (Tagus estuary, Portugal). *Water Science Techniques*, v.37, n.6/7, p.25-31, 1998.

VEECK, L. *Distribuição da concentração de mercúrio nos sedimentos de superfície da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brasil*. 1999. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ.

WASSERMAN, J.C.; FIGUEIREDO, A.M.G.; PELLEGATTI, F.; SILVA-FILHO, E.V. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *J. Geochem. Explor.*, v. 72, p. 129-146, 2001.

WASSERMAN, J.C.; FREITAS-PINTO, A.P.; AMOUROUX, D. Mercury concentrations in sediment profiles of a degraded tropical coastal environment. *Environ. Technol.*, v.21, p.297-305, 2000.

WASSERMAN, J.C.; OLIVEIRA, F.B.L.; BIDARRA, M. Cu and Fe associated with humic acids in sediments of a tropical coastal lagoon. *Org. Geochem.*, v. 28, n. 12, p. 813-822, 1998.

WASSERMAN, J.C.; QUEIROZ, E.L. The attenuation of concentrations model: a new method for assessing mercury mobility in sediments. *Quim. Nova*, v 27, n.1, p. 17-21, 2004.

WASSERMAN, J.C.; WASSERMAN, M.A. Comportamento de Metais em sedimentos. In: BAPTISTA-NETO, J.A.; KERSANACH, M.W.; PATCHINEELAM, S.M. (Ed.). *Poluição no ambiente costeiro*. Rio de Janeiro, Editora Interciência, no prelo.

YAN, C.; SHI, J.; He, B.; LIU, J.; L, L.; JIANG, G. Speciation of heavy metals in marine sediments from China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ. Int.*, v. 30, p. 769-783, 2004.