

## METAIS E SEDIMENTOS

Os metais são elementos que ocorrem naturalmente no meio ambiente e são conduzidos para águas costeiras espontaneamente por rios e correntes d'água devido à forças erosivas. Os metais acumulam no sedimento. Quantidades não naturais de metais também são introduzidas no ambiente por várias atividades humanas, incluindo a queima de combustíveis fósseis, processos industriais e transportes, esgotos e lançamentos de efluentes industriais. Muitos metais são tóxicos, incluindo alumínio, arsênio, berílio, bismuto, cádmio, chumbo, cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês, mercúrio, níquel, selênio, estrôncio, tálio, estanho, titânio e zinco. Diferentemente de outras substâncias tóxicas, os metais não são degradáveis e portanto são indestrutíveis no meio ambiente. Alguns metais, como o cromo e ferro são importantes nutrientes para os seres humanos, porém, dependendo da dose, estes podem apresentar sérios riscos à saúde, com impactos adversos no sistema nervoso e danos aos rins, mutações genéticas e indução de tumores (MASTERS, 1997).

Resíduos sólidos urbanos também constituem uma importante fonte antropogênica de metais para o meio ambiente. ROUSSEAUX et al. (1998) descreveu que os plásticos são fontes de cádmio e níquel; chumbo e ferro são consideravelmente encontrados em metais ferrosos; emborrachados representam grande fonte de zinco; e as baterias contribuem para propagação de mercúrio, cádmio, zinco e níquel no lixo urbano. Os lixos que não passam por um processo de segregação podem possuir maiores concentrações de metais do que os lixos que passam por prévia coleta seletiva e os materiais orgânicos são separados dos outros componentes (SISINNO, 2002).

O chorume produzido na decomposição da matéria orgânica dos resíduos sólidos pode conter muitos metais em diversas concentrações. De acordo com o manual de Águas Subterrâneas e Sistemas de Tratamento de Infiltrações de 1995 produzido pela EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), os metais que ocorrem com mais frequência em locais de disposição de lixo são o arsênio, cromo, cádmio, cobre, chumbo, níquel, ferro e zinco (SISINNO, 2012).

Além dos metais provenientes dos resíduos sólidos urbanos, os metais de fontes industriais também podem atingir as águas subterrâneas através de infiltrações no solo ou podem se propagar na superfície através do escoamento de águas pluviais. Os metais estão presentes em vários processos produtivos e são comumente encontrados em resíduos industriais, principalmente nos setores de galvanoplastia, metalmecânica, fabricação de tintas e produção de pigmentos inorgânicos (SISINNO, 2012). Deposição atmosférica, carreamento de águas das áreas agrícolas e lançamentos de esgoto também são fontes de metais nos corpos d'água (BAPTISTA NETO, 2013).

Estuários como a Baía de Guanabara geralmente se comportam como reservas eficientes de poluentes veiculados por rios e correntes oceânicas pelas condições

hidrodinâmicas desses ecossistemas permitirem longos tempos de residência de materiais recebidos. (KEHRIG et al., 2003). Portanto, sedimentos estuarinos e de lagoas costeiras são registros únicos do histórico ambiental da bacia hidrográfica em geral, fornecendo evidências detalhadas sobre as mudanças na dinâmica das sub-bacias drenantes causadas pelas atividades humanas, associadas à crescente poluição (BAPTISTA NETO, 2013). Sedimentos costeiros retêm os materiais transportados do continente para o ambiente marinho, incluindo metais pesados. Metais de origem antropogênica são encontrados constantemente nos sedimentos aquáticos porque os metais tendem a adsorver nos sólidos suspensos que, por sua vez, sedimentam e se depositam no fundo dos corpos hídricos (PETROBRAS, 2012).

Existem vários mecanismos nos quais a retenção metal/sedimento ocorre, mas geralmente os metais se adsorvem aos sedimentos finos (silte e argila) que caracterizam vários ambientes costeiros. Uma vez anexados aos sedimentos, os metais mostram grande propensão de persistirem (BAPTISTA NETO, 2013). É a intensidade da associação metal/sedimento que regula a liberação ou retenção, e conseqüentemente a biodisponibilidade dos metais nos ambientes aquáticos (COELHO, 2007; PETROBRAS, 2012). Retidos nos sedimentos de fundo, dependendo dos distúrbios físicos, ressuspensão dos sedimentos, e/ou condições biogeoquímicas da interface entre a água e o sedimento, através de processos microbiológicos e físico químicos, os metais adsorvidos podem ser reciclados para a coluna de água. Por causa dessa interação dinâmica, sedimentos poluídos com metal podem contribuir para a contaminação das águas mesmo após grandes períodos de tempo (ZHU et al. 2010).

Ressuspensão é um impacto imediato para a remobilização dos metais nos sedimentos porque além dos movimentos advectivos dos metais dissolvidos na água, também envolve movimentos de partículas sólidas com concentrações de metais, que em um curto período podem se expor à diferentes condições físico químicas resultando em solubilização dos metais (PETROBRAS, 2012). Uma vez remobilizados para a coluna de água, se os metais não forem rapidamente readsorvidos ou depositados no fundo, eles podem degradar a qualidade da água e estarem disponíveis para entrar em contato com a biota, então, perpetuando na cadeia alimentar. (JOHN & LEVENTHAL, 1995).

Portanto, a análise dos sedimentos em ambientes estuarinos é extremamente importante para entender a dinâmica da contaminação por metais nos corpos d'água. Entender a dinâmica da deposição de metais é importante pois os metais de interesse ambiental são parâmetros críticos nos estudos de qualidade da água em corpos aquáticos receptores de resíduos e efluentes industriais e urbanos. A análise de perfis verticais de concentração de metais na coluna sedimentar têm sido amplamente utilizada para entender as mudanças ambientais nas áreas drenantes à corpos aquáticos. Análise dos perfis permite entender a deposição da matéria particulada que cria repositórios que provêm informação histórica sobre a tendência do aporte de substâncias nos sistemas

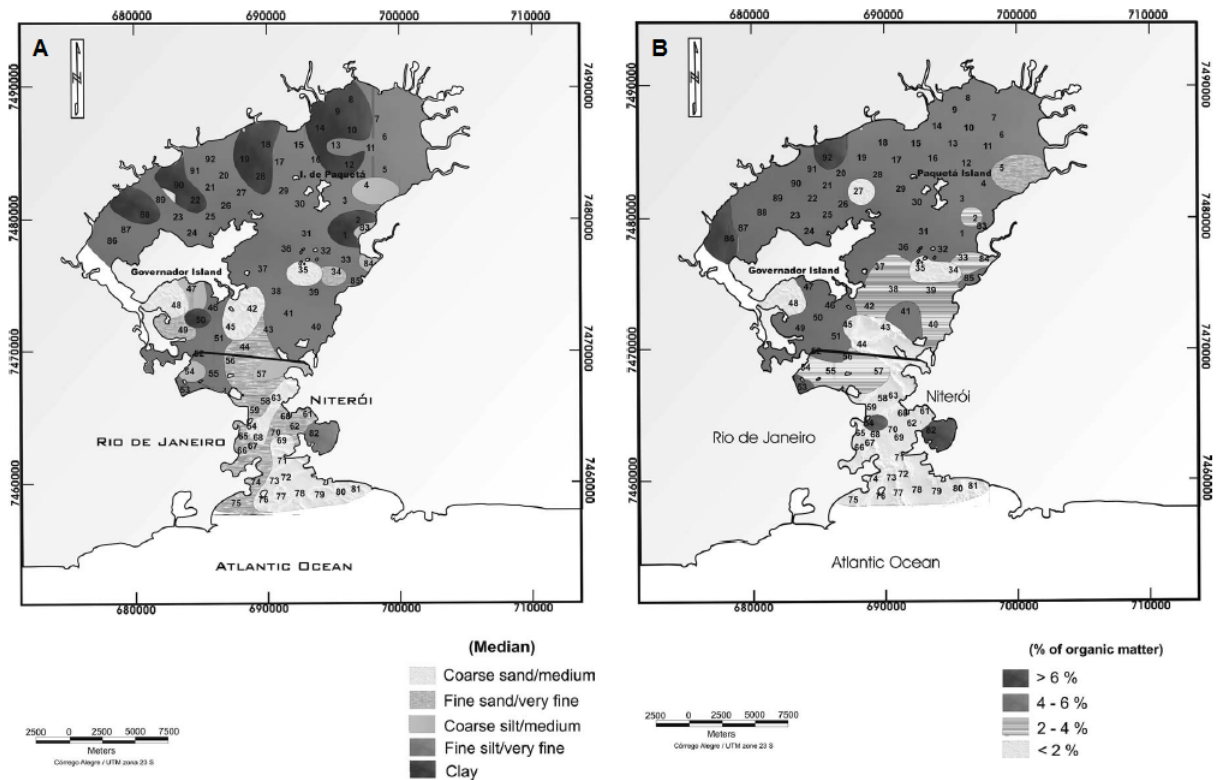
aquáticos, especialmente relacionadas ao fluxo de poluentes antropogênicos (BAPTISTA NETO, 2013).

Em relação à toxicidade, não existem valores que fielmente prevejam a toxicidade do sedimento e, atualmente, os cientistas se baseiam em faixas de concentrações no sedimento que correspondem à ausência de toxicidade aguda. A estimativa da toxicidade dos sedimentos é complexa porque é difícil prever a estabilidade da associação metal/sedimento e avaliar os parâmetros de partição para prever a biodisponibilidade. É importante reiterar que a avaliação de metais nos sedimentos deve sempre incorporar considerações químicas, físicas e biológicas do meio analisado, porque existem diversos fatores que influenciam na remobilização de metais. Além disso, existe uma falta de estudos que definam a relação entre as concentrações nos sedimentos, na coluna de água e a concentração nos tecidos animais. Apesar de poucos estudos na área, é possível afirmar que a probabilidade da toxicidade dos sedimentos aumenta à medida que a concentração dos químicos aumenta (GIPME/IOC-UNER-IMO, 2000).

#### METAIS NA BAÍA DE GUANABARA

Um dos estudos encontrados na literatura que analisou a distribuição espacial de metais pesados na Baía de Guanabara como um todo foi conduzido por Baptista Neto et al. (2006). Nesse estudo, 92 amostras de sedimentos superficiais foram coletadas para analisar as concentrações de zinco, níquel, cromo, chumbo e cobre. Os locais de amostragem se encontram na Figura 3.1, que também mostra a distribuição orgânica e os tamanhos de partícula dos sedimentos na Baía de Guanabara, parâmetros importantes para avaliar a associação metal/sedimento.

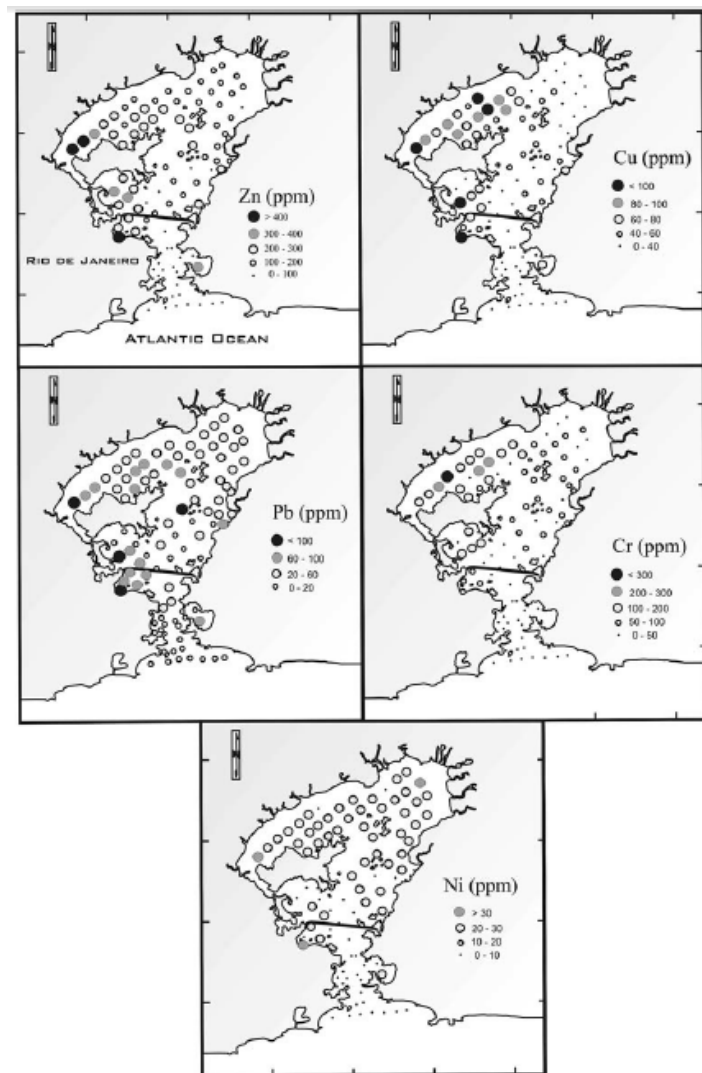
FIGURA 9.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DA BAÍA DE GUANABARA. B) DISTRIBUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.



Fonte: BAPTISTA NETO et al., (2006).

Como observado na Figura 9.2, as maiores concentrações dos metais analisados foram observadas nos sedimentos lodosos da região noroeste da Baía, próximo às desembocaduras dos rios mais poluídos e de uma grande refinaria, a REDUC. O fato das maiores concentrações terem sido encontradas nos sedimentos lodosos concorda com outros estudos que prevêem a alta afinidade dos metais pelos sedimentos finos e organicamente ricos. Concentrações anômalas também foram encontradas nas áreas adjacentes ao porto do Rio de Janeiro. As concentrações de metais pesados nos sedimentos é menor na parte nordeste da Baía, possivelmente devido aos rios intactos e os manguezais preservados. O sul da Baía de Guanabara também mostrou níveis baixos de metais, possivelmente por causa da prevalência de sedimentos arenosos e domínio de processos das correntes oceânicas (BAPTISTA NETO et al., 2006).

FIGURA 9.2 A DISTRIBUIÇÃO DE ZN, CU, PB, CR E NI (PPM) NA FRAÇÃO DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS < 63 MM DA BAÍA DE GUANABARA.



Fonte: BAPTISTA NETO et al., 2006.

Os esquemas da Figura 9.2 mostram um padrão regional consistente de distribuição de metais com uma forte correlação com o tamanho das partículas e com o conteúdo de carbono orgânico nos sedimentos. As menores concentrações de metal pesado foram observadas no sul da Baía de Guanabara, perto da entrada, e as maiores na parte noroeste, que possui grande presença de sedimentos orgânicos lodosos. Além do tamanho das partículas e da matéria orgânica no sedimento, a proximidade às fontes de contaminação desempenha também um papel importante na distribuição de metais na Baía de Guanabara. Confirmando esta informação, para ilustrar, tem-se que as concentrações na parte noroeste são maiores que na parte nordeste, mesmo ambas as áreas sendo caracterizadas por sedimentos com mesmo teor carbono orgânico e tamanhos de partículas. A discrepância entre as concentrações de metais nessas duas regiões é o fato da região noroeste receber um grande aporte de rios mais poluídos e hospedar maior

número de indústrias, tais como a refinaria REDUC. Outros dois *hot spots* de metais pesados foram notados na região do porto do Rio de Janeiro e na enseada de Jurujuba em Niterói (BAPTISTA et al., 2006).

Em relação ao chumbo, outro *hot spot* foi notado na área central da Baía, o que pode ser explicado pela presença de um terminal de petróleo e a afinidade do Pb à as atividades petrolíferas. As maiores concentrações de chumbo foram evidenciados no porto do Rio de Janeiro e as menores no canal principal da Baía, 193 ppm e 2 ppm, respectivamente. Esses valores são preocupantes especialmente porque o chumbo não possui nenhuma função biológica conhecida e é extremamente prejudicial para as comunidades biológicas. Cerca de 95% das emissões de Pb estão associadas a atividades antropogênicas (BAPTISTA et al., 2006).

O zinco mostrou uma ampla oscilação variando de 5 ppm, na entrada da Baía, a 755 ppm nos sedimentos lodosos da região noroeste. Essa concentração é 12,9 vezes maior que as pré-antropogênicas concentrações de base estimadas para outros *cores* coletados em outras áreas da Baía. Mesmo o Zn sendo um importante elemento para a vida, as razões para extrema concentrações podem estar relacionadas à poluição por esgotos (BAPTISTA et al., 2006).

Concentrações de cobre variaram entre 2 ppm nos sedimentos arenosos e 88 ppm nos sedimentos lodosos. O cobre é também importante para os processos biológicos e concentrações altas estão relacionadas ao esgoto. Estudos também dizem que o cobre possui alta afinidade com substâncias húmicas, que representam o importante componente da matéria orgânica nos sedimentos recentes.

O cromo variou de 2 ppm na areia até 413 ppm na desembocadura do rio Iguaçu, um dos rios mais poluídos. Este rio drena uma área muito urbanizada e as fontes de Cr podem estar associadas ao carreamento de partes de automóveis, motores, rodas, e óleo. O cromo também foi encontrado em quantidades consideráveis perto dos estaleiros. Já para o níquel não observaram-se concentrações substanciais na Baía de Guanabara e sua concentração variou de 1 a 35 ppm (BAPTISTA et al., 2006).

BAPTISTA NETO et al. (2013) examinou o histórico do fluxo de metais na Baía de Guanabara utilizando datação radiométrica pelo método  $^{210}\text{Pb}$  em uma coluna de sedimento de 180 cm de profundidade coletada na área nordesta da Baía de Guanabara perto do sistema de manguezais da APA de Guapimirim. A razão da seleção dessa area para estudo foi o fato de que a sub-bacia que deságua nessa região irá receber o grande complexo petroquímico COMPERJ, que possivelmente vai intensificar o aporte de sedimentos e metais pesados na área de estudo. Com o estudo foi possível determinar que a área não está atualmente sendo perturbada por intensas atividades humanas, e portanto é importante ter o histórico de contaminação por metais para avaliar os futuros impactos da inevitável urbanização da parte nordeste da Baía de Guanabara.

Os valores estimados para o fluxo de zinco, níquel, cromo, cobre e chumbo para o sedimento para os anos 1900, 1950 e 1957 estão na Tabela 4.3. Os perfis do fluxo de metal para a coluna sedimentar analisada ao longo do tempo podem ser observados na Figura 4.4.

TABELA 5.1. FLUXOS DOS METAIS PARA A COLUNA SEDIMENTAR COLETADA NA PARTE NORDESTE DA BAÍA DE GUANABARA.

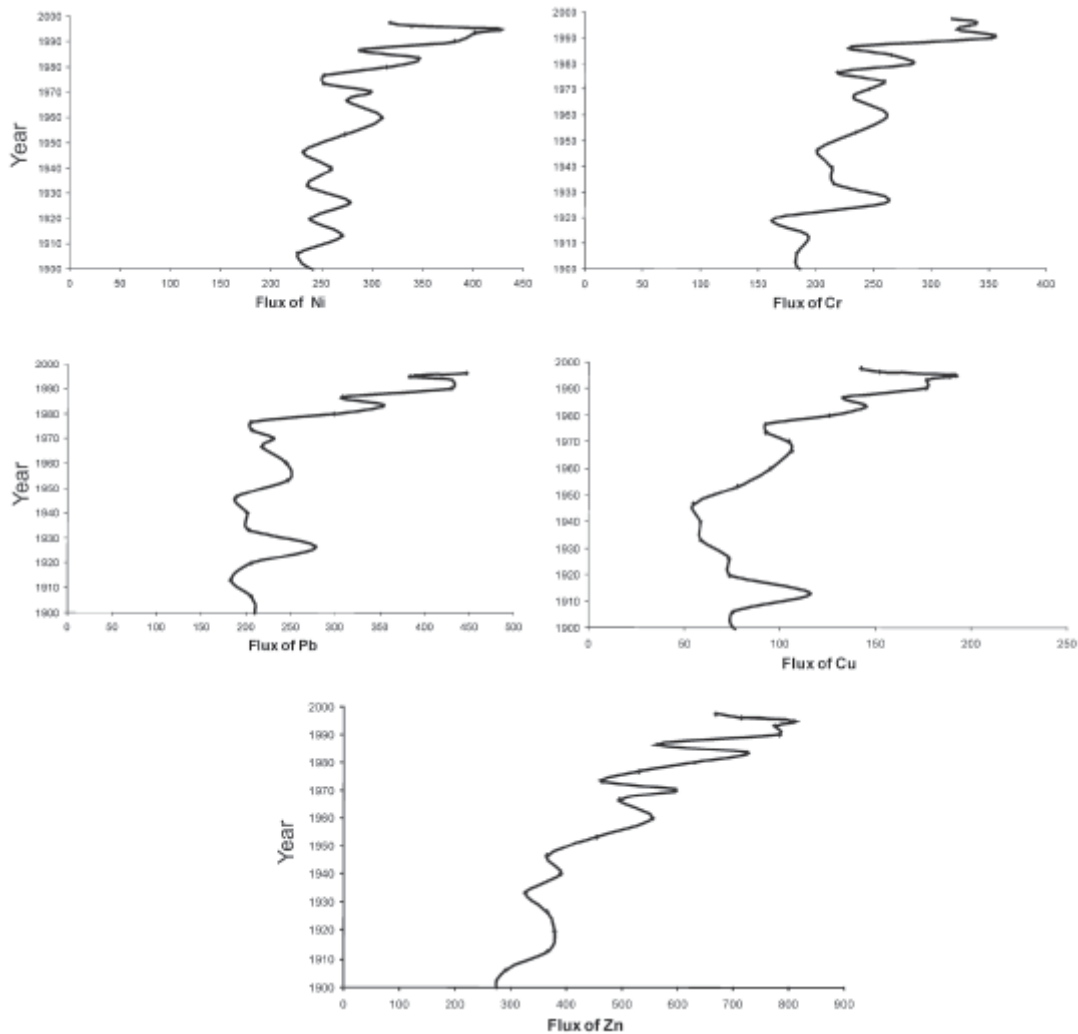
	Zn (g m <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> )	Ni (g m <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> )	Cr (g m <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> )	Cu (g m <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> )	Pb (g m <sup>-2</sup> ano <sup>-1</sup> )
<b>1997</b>	670,0	318,2	318,2	142,7	2629,7
<b>1950</b>	366,4	232,0	201,5	55,0	189,3
<b>1900</b>	275,1	242,1	187,1	77,0	209,1

Fonte: BAPTISTA NETO et al. (2013)

Com os dados da Tabela 4.3 e Figura 4.2 observam-se que as concentrações de metais pesados começaram a aumentar por volta de 1950. Esse período está associado com o aumento do desflorestamento seguido de urbanização na sub-bacia em consideração. Os fluxos mais altos de metais são observados na camadas superiores da coluna sedimentar refletindo à uma tendência no aumento de aporte de metais. Aumento na concentração de zinco está potencialmente relacionada à queima de combustíveis fósseis. O cobre é gerado pela queima de combustíveis fósseis, efluentes industriais, agricultura, mineração, águas residuais e esgoto não tratado. O chumbo possivelmente aumentou seu fluxo por causa dos veículos que empregaram gasolina contendo chumbo como aditivo antidetonante. Níquel e cromo também estão associados aos resíduos urbanos e industriais. A ponte Rio-Niterói também é possivelmente um facilitador da subsequente transferência de metais para as águas da Baía (BAPTISTA NETO et al., 2013).

A região nordeste foi considerada uma área não tanto impactada, porém os resultados preliminares do estudo destacaram uma progressiva degradação ambiental da Baía de Guanabara. Se uma área supostamente não impactada já mostra sinais de degradação é possível assumir que outras áreas da Baía de Guanabara podem mostrar maiores degradações. Contudo, como a Baía de Guanabara é uma baía heterogênea, é necessário avaliar os sedimentos de outras regiões (BAPTISTA NETO et al., 2013).

FIGURA 9.3 OS PERFIS DE CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO TEMPO DE NI, CR, PB, CU E ZN (G M-2 ANO - 1) NA COLUNA SEDIMENTAR COLETADA NA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE GUANABARA, PRÓXIMO À APA DE GUAPIMIRIM.



Fonte: BAPTISTA NETO et al. (2013).

PEREIRA & KUCH (2005) observaram concentrações elevadas de metal no lodo de duas estações de tratamento de esgoto no Rio de Janeiro: uma em uma região rural e a outra na área urbana. Através da concentração encontrada pelo estudo observou-se que o lodo dessas ETEs não atendiam aos padrões brasileiros para poderem ser usadas para propósitos agrícolas. Este estudo também evidenciou que lançamentos de esgotos não tratados diretamente nos rios também podem ser fontes de metais pesados para os corpos d'água, como mercúrio, cobre e zinco.

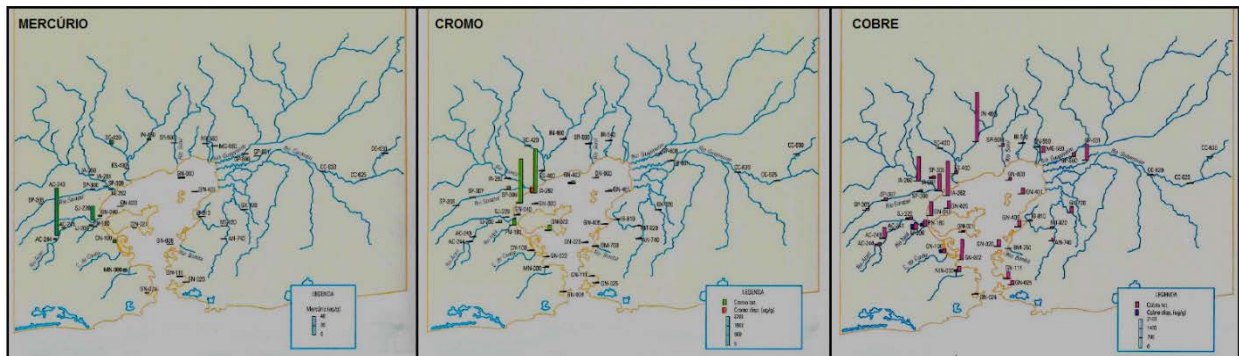
As maiores fontes de sedimentos para a Baía de Guanabara são os rios, principalmente aqueles que tiveram seus cursos alterados. Muitos estudos destacam as emissões antropogênicas de metais para a Baía de Guanabara e a acumulação desses componentes nos sedimentos (PETROBRAS, 2012). Na região noroeste e oeste da Baía, a entrada de sedimentos continentais é substancial e área é intensamente influenciada por atividades antropogênicas, tais como lançamento de esgotos, canalização de rios,



indústrias e desmatamento para cultivo agrícola e assentamento residencial (SOARES-GOMES et al., 2016).

De acordo com os estudos, a parte noroeste da Baía e as áreas portuárias são as áreas mais expostas aos metais pesados devido aos efluentes urbanos e industriais. Os rios da seção noroeste da Baía, como o Iguaçu, Sarapuí, Irajá e São João de Meriti têm águas muito eutróficas que facilitam a acumulação de metais nos sedimentos sob condições anaeróbicas (PETROBRAS, 2012). As concentrações de metais pesados na porção noroeste são as mais elevadas, perto das desembocaduras desses quatro rios, decrescendo em direção à porção central e da entrada da Baía. Nos rios do oeste da Baía foram encontrados picos de concentração de mercúrio, cromo, cobre (como pode ser visto na Figura 4.5) e níquel, enquanto as concentrações de outros metais como ferro, manganês, cádmio e zinco estão mais uniformemente distribuídas (COELHO, 2007).

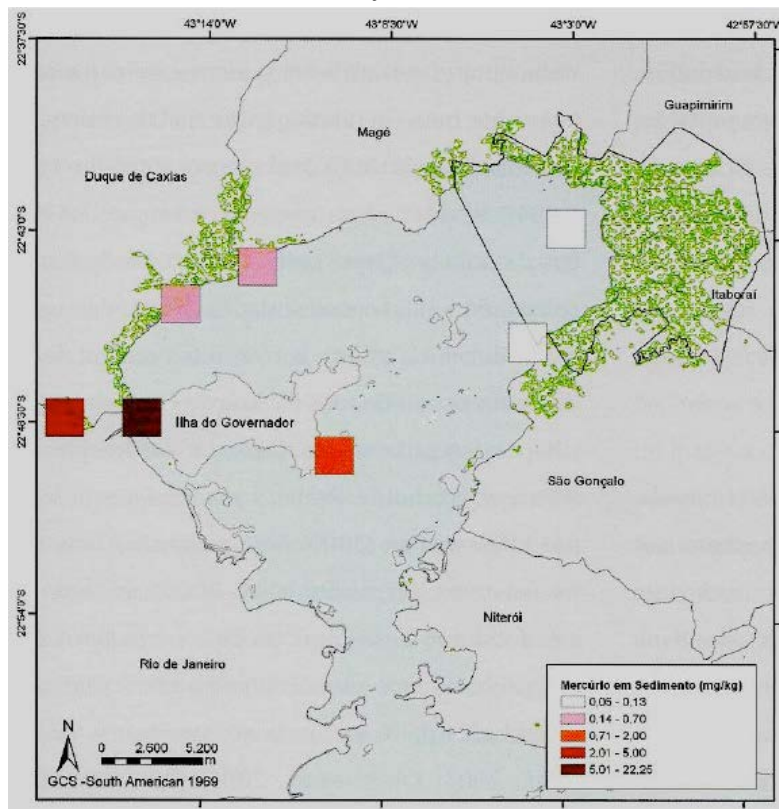
FIGURA 9.4 MERCÚRIO, CROMO E COBRE NA FRAÇÃO FINA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE GUANABARA – 1997



Fonte: COELHO, 2007

Apesar de concentrações de mercúrio não terem sido extensivamente analisadas na Baía de Guanabara, estudos existentes mostram que os níveis naturais de mercúrio na área são da ordem de 0.1 mg/kg. Como pode ser observado na Figura 9.3 e 9.4, altas concentrações de mercúrio, muito maiores que a natural, são observadas no rio São João de Meriti e seu tributário rio Acari (COELHO, 2007; PETROBRAS, 2012). Pela Figura 9.4 é possível notar que estes rios transportam sedimentos contaminados com mercúrio para Baía e esses sedimentos se depositam na desembocadura do rio Meriti. O rio Meriti é uma potencial fonte de mercúrio para a Baía e isso pode ser possivelmente explicado pelos lançamentos industriais, principalmente da Companhia Eletroquímica Panamericana (COELHO, 2007). O principal caso de contaminação antropogênica por mercúrio é registrado no estuário do rio São João de Meriti e nas outras áreas da Baía esse elemento não se encontra em grandes concentrações, exceto em lugares próximos das fontes, uma vez que é muito difícil para o Hg se espalhar (COELHO, 2007; PETROBRAS, 2012).

FIGURA 9.5 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE MERCÚRIO NOS SEDIMENTOS DA BAÍA DE GUANABARA CONSIDERANDO INFORMAÇÕES DISPONÍVEIS DESDE 2008.



Fonte: PETROBRAS, 2012.

Como observado na Figura 9.5, as mais elevadas concentrações de cromo são observadas nos rios Sarapuí e Iguaçu, potencialmente por causa dos efluentes da Bayer e REDUC. Já as maiores concentrações de cobre são observadas no rio Inhomirim, um tributário do rio Estrela. Porém, para o cobre, concentrações relevantes de cobre também foram observadas em vários rios que descarregam no noroeste da Baía de Guanabara (COELHO, 2007). Como o mercúrio, o cobre tem seu histórico de contaminação na Baía bem definido, especialmente pela grande contribuição do rio Estrela. As áreas portuárias são fontes pontuais de cobre e como destacado por BAPTISTA NETO et al. (2005), as concentrações de cobre e zinco foram observadas nas áreas circundantes do porto de Niterói. Os estudos revelam que extremas concentrações de metais observadas na Baía de Guanabara estão completamente relacionadas às fontes pontuais, tais como indústrias ou rios contaminados (PETROBRAS, 2012).

Considerando concentrações de base, FARIA & SANCHEZ (2001) reportaram que os dados de concentração para Cu, Pb e Zn mostraram que a Área de Proteção Ambiental de Guapimirim não está contaminada. Por outro lado, os dados de BAPTISTA NETO et al. (2006) mostraram que as áreas que circulam o porto do Rio de Janeiro estão moderadamente contaminadas e em algumas regiões o nível de contaminação é enquadrado como extremo (PETROBRAS, 2012). Confirmando outros estudos, OLIVEIRA (2009) concluiu que a Baía de Guanabara recebe significativo aporte de metais pesados, particularmente Cr e Cu, e a razão para o grande aumento no aporte é

consequência da forte relação com o progresso da região, incluindo desenvolvimento industrial, crescimento populacional e urbanização. É comum consenso que a parte noroeste da Baía apresenta maiores concentrações de sedimentos contaminados com metais (OLIVEIRA, 2009).

Um monitoramento de metais conduzido pela FEEMA em 1997 mostrou as concentrações gerais na Baía de Guanabara para cobre, zinco, chumbo, cádmio, cromo e mercúrio. Os valores resultantes podem ser vistos na Tabela 4.7, que também mostra uma comparação com os valores para a Baía de Todos os Santos, em Salvador, e os valores de referência da GESAMP (*Group of Experts in Scientific Aspects of Marine Pollution*) e da Diretiva Canadense é possível ver que as concentrações para a Baía de Guanabara excedem esses valores e são alarmantes. Comparando exclusivamente com a Diretiva Canadense é possível ver que as concentrações na Baía de Guanabara para todos os metais analisados excedem o TEL (*Threshold Effect Level*) que é um valor que se excedido já é um indicativo que efeitos adversos, principalmente para a toxicidade da biota, podem ser esperados (COELHO, 2007).

TABELA 5.2 DADOS COMPARATIVOS PARA OS METAIS PESADOS. FRAÇÃO ANTROPOGÊNICA TOTAL NA BAÍA DE GUANABARA E BAÍA DE TODOS OS SANTOS COMPARADOS AOS VALORES DE REFERÊNCIA DA GESAMP (1974) E DA DIRETIVA CANADENSE (ATUALIZADA EM 2002).

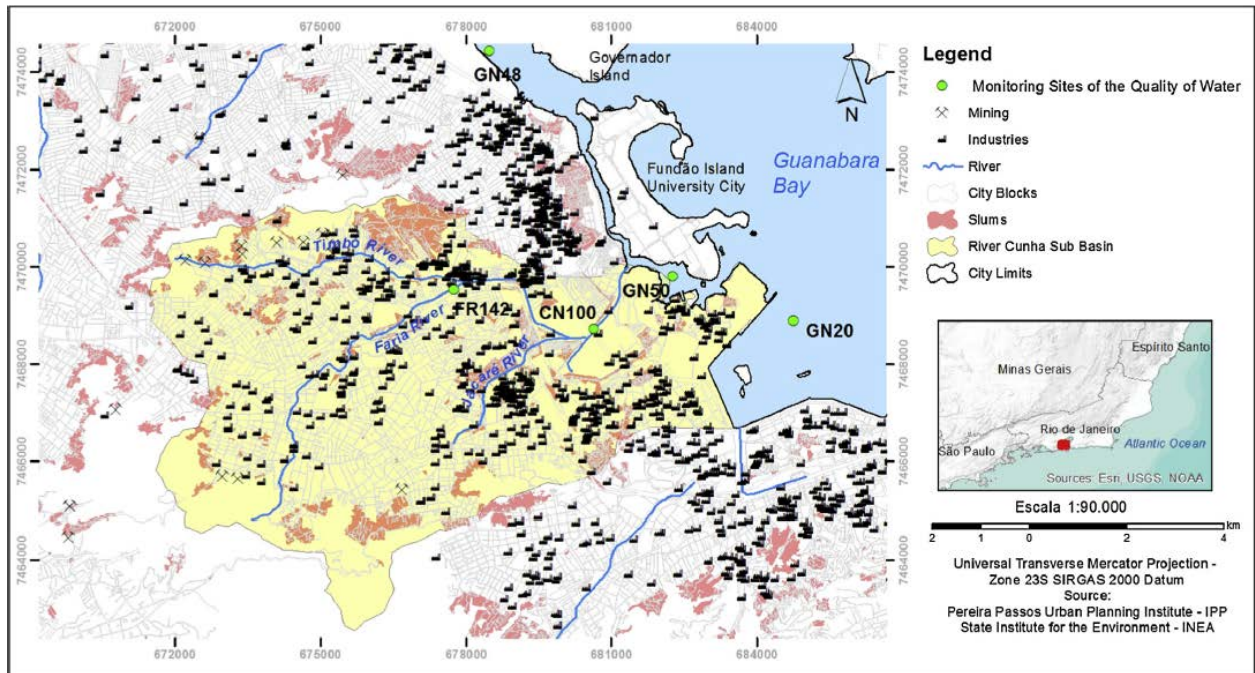
Metais Pesados Fração Antropogênica Total (µg/g)	Baía de Todos os Santos HYDROS/CH2MHill - 1999		Baía de Guanabara FEEMA - 1997		Valor referência GESAMP (µg/g)	Diretiva Canadense (µg/g)	
	Máximo	Faixa média	Máximo	Faixa média		TEL	PEL
<b>Cobre</b>	96	39-64	1500	200-538	26	18,7	108
<b>Zinco</b>	118	83-101	650	83-188	20	124	271
<b>Chumbo</b>	148	35-63	130	40-80	20	30,2	112
<b>Cádmio</b>	3.4	<0,5	5	1-3	0.4	0,7	4.2
<b>Cromo</b>	72	68-70	330	23-64	100	52,3	160
<b>Mercúrio</b>	0,42	0,05-0,06	2	0,2-0,35	0,1	0,13	0,7

Fonte: Coelho, 2007

A taxa de precipitação é um parâmetro importante para a avaliação geoquímica da Baía de Guanabara. O estudo de FONSECA et al. (2013) concluiu que as concentrações de metais como Pb, Cr e Ni na coluna d'água e nos sedimentos crescem durante os períodos chuvosos. O fato das concentrações de metal nas águas serem maiores durante as épocas chuvosas evidenciam o papel das bacias drenantes para a degradação da Baía, uma vez que uma carga relevante de metais chegam às suas águas após escoamento de águas fluviais de diferentes áreas da Bacia Hidrográfica (FONSECA et al. 2013).

Como pode ser observado na Figura 4.8, a parte norte do Rio de Janeiro possui grande concentração de favelas e indústrias. As indústrias consistem um grande problema e são responsáveis por parte da poluição. Muitas indústrias lançam seus influentes em rios da sub-bacia do Canal do Cunha. Os rios tributários da bacia do Canal do Cunha apresentam altos níveis de metais pesados no geral quando comparados com as outras sub-bacias drenantes da Baía de Guanabara, e esse aspecto é validado pela intensa urbanização e as indústrias na região (BORGES et al., 2014).

FIGURA 9.6 OCUPAÇÃO URBANA NA SUB-BACIA DO CANAL DO CUNHA.



Fonte: BORGES et al. (2014)

BORGES et al. (2014) avaliaram a contaminação por metais pesados (Pb, Cu, Cd, Zn e Ni) no Canal do Cunha e na parte oeste da Baía concluindo também que as concentrações de metais nas águas, tais como Pb, Cu e Cd, aumentam nos períodos chuvosos, reforçando o escoamento pluvial como importante contribuinte desses poluentes. O zinco mostrou-se em maior concentração na maior parte dos pontos de amostragem durante os períodos secos, o que pode ser explicado pela afinidade deste metal pela matéria orgânica ocasionando a associação com os sedimentos. Em relação ao Ni nenhum padrão foi observado e em alguns pontos sua concentração se manteve a mesma ou aumentou. A concentração dos cinco metais também foi avaliada na coluna sedimentar, concluindo que a concentração nos sedimentos é substancialmente maior nos sedimentos do que na coluna d'água, o que pode ser explicado pela alta carga orgânica recebida pela bacia do Canal do Cunha e a porção noroeste da Baía de Guanabara. Como esperado, a elevada carga orgânica junto das partículas finas sedimentares promovem a adsorção dos metais preferencialmente nos sedimentos do que sua solubilização na coluna d'água (BORGES et al., 2014).

Um aspecto importante observado para a Baía de Guanabara é atuação dos manguezais como aprisionadores de contaminantes, como os metais. Muitos estudos indicam que os sedimentos anóxicos, de partículas finas, ricos em matéria orgânica dos manguezais são muito seletivos aos metais, portanto reduzindo os potenciais efeitos deletérios devido a uma grande aderência dos metais aos sedimentos gerando baixa biodisponibilidade e contato com a biota. Portanto é importante preservar os mangues, evitando dragagens e redução da vegetação ripária que promovem a remobilização facilitando o fluxo dos sedimentos aprisionados para os corpos de água adjacentes (MACHADO et al., 2002a).

Para ilustrar a importância dos manguezais da parte noroeste da Baía de Guanabara tem-se o estudo conduzido por MACHADO et al. (2002b). O estudo foi realizado na região próxima ao aterro de Jardim Gramacho, construído em 1978 e que tem uma área de 1,3 km<sup>2</sup>, hoje desativado mas que costumava receber grande parte dos resíduos da região metropolitana, cerca de 5.000 tons/ dia<sup>-1</sup> de resíduos sólidos. Junto das lagoas de estabilização do aterro, que mostraram consideráveis concentrações de Hg, Zn e Cu, o rio Estrela também foi identificado como uma fonte pontual de cobre afetando a área. Nessa região, entre o aterro e as águas da Baía existem manguezais perto do Rio Iguaçu e o estudo evidenciou que os sedimentos desses ecossistemas capturavam os metais provenientes do aterro, dos rios contaminados e do escoamento de águas pluviais. Funcionando assim, o manguezal previne os metais de atingirem as águas adjacentes da Baía de Guanabara (MACHADO et al., 2002b).

Um dos maiores problemas associados com os metais nos corpos de água é a disponibilidade destes contaminantes na coluna d'água para entrar em contato com a biota e perpetuar na cadeia alimentar através da bioacumulação. Ao se analisar a concentração de metais em corpos de água, não significa necessariamente que a concentração mensurada é mesma biodisponível (JOHN & LEVENTHAL, 1995). Por exemplo, quando associados aos sedimentos os metais não estão completamente disponíveis para incorporar-se à biota e portanto os efeitos ao meio ambiente são menores. Devido à alta eutroficação da Baía de Guanabara, existe um baixo risco ecológico dos metais, porque a maior parte fica retida nos sedimentos (PETROBRAS, 2012). As águas naturalmente eutróficas da Baía favorecem condições anaeróbicas facilitando a associação dos metais aos sedimentos de fundo, o que previne que as concentrações na coluna de água se mantenham altas.

Estudos mostraram que a relativamente rápida taxa de sedimentação na Baía e a predominância de condições sedimentares anaeróbicas explicam a baixa acumulação de metais na biota (PETROBRAS, 2012). De fato, o estudo preliminar conduzido por FERNANDES (2008) mostrou que em três espécies de peixes analisadas os níveis de mercúrio estavam abaixo dos limites de consumo recomendados pela Organização Mundial da Saúde (WHO), que é de 500ng/g, evidenciando assim que mercúrio não está pouco biodisponível no ambiente aquático no geral. Apesar disso, a toxicidade dos

sedimentos da Baía de Guanabara é ainda um problema para se preocupar como destacado por estudos conduzidos com larvas de camarão, moluscos e a comunidade foraminífera na Baía (PETROBRAS, 2012). Essas espécies são altamente sensíveis aos contaminantes e consistem na base da cadeia alimentar. Ademais, o destino dos metais nos sedimentos é imprevisível e a qualquer momento, dependendo das condições biogeoquímicas, ressuspensão ou distúrbios, os metais podem sofrer remobilização e se apresentarem em maiores concentrações na coluna de água.

Nas últimas décadas, muitos estudos focaram em entender o comportamento dos metais na Baía de Guanabara. Esses estudos concluíram que o ciclo dos metais é caracterizado por uma transferência dos metais da coluna de água para os sedimentos superficiais de fundo. Essa deposição efetiva é a razão da baixa biodisponibilidade dos metais. Existe uma carência de estudos necessários ao entendimento da dinâmica dos metais na coluna sedimentar à diferentes profundidades e para a verificação da acumulação dos contaminantes em sedimentos costeiros sujeitos à distúrbios físicos. Esses estudos são de grande importância para a Baía de Guanabara porque é na interface entre a água e sedimento que a remobilização ou retenção ocorrem. Atualmente, o monitoramento e estudos indicam que maior parte dos contaminantes metálicos se acumulam no sedimento, porém no futuro, significantes mudanças nas condições biológicas e físico-químicas das águas da Baía podem promover uma mudança na dinâmica dos metais e aumentar sua biodisponibilidade (PETROBRAS, 2012). Concluindo, a determinação de concentrações bases em diferentes setores da Baía não foi amplamente pesquisada. Também há uma carência de estudos mais detalhados sobre as contribuições das fontes pontuais e difusas e da transferência de massa, envolvida nas interfaces água-contaminante-sedimento.

TABELA 5.3 COMPILAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS REPORTADOS NA LITERATURA SOBRE OS SEDIMENTOS DA BAÍA GUANABARA (MG/ KG-1).

Fonte	Métodos	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	MeHg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
1. Pfeiffer et al., 1982	Extraction with diluted HCl (1:3)	-	-	25-353	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Rebello et al., 1986	Extraction with HNO <sub>3</sub>	-	0.02-56	3.5-438	2.4-336	-	-	-	-	-	3.6-266	-	-
3. Rego et al., 1993	Fraction < 74 µm; Extractions with HCl + HNO <sub>3</sub> for Hg and HNO <sub>3</sub> + HF + HClO <sub>4</sub> for the rest	-	1.1	87	508	46801	4	-	204	52	168	-	806
4. Perin et al., 1997	Extraction with HNO <sub>3</sub>	-	-	41.7	52	36550	-	-	437	24.1	72.8	-	242
5. Godoy et al., 1998	Extraction with HCl para Cu and with HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> for Hg	-	-	-	2.5-228	-	0.42-11.05	-	-	-	-	-	-
6. Baptista Neto et al., 2000	Fraction < 63 µm; Extraction with HCl + HNO <sub>3</sub>	-	-	10-223	5-213	1000-21250	-	-	10-414	15-79	5-123	-	15-337
7. Wasserman et al., 2000	Extraction with HCl + HNO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	0.051-37	-	-	-	-	-	-
8. Moraes et al., 2000	Extraction with HCl 0,1 mol/L	-	0.79	0.5	0.46	39	-	-	75	2.4	0.77	-	49
9. Faria & Sanchez, 2001	Fraction < 63 µm; Extraction with HCl + HNO <sub>3</sub>	-	-	-	119	-	-	1.11-11.44	-	-	69	-	290
10. Machado et al., 2002a	Extraction with HCl + HNO <sub>3</sub> (50%)	-	-	-	5.6-58	-	0.035-0.89	-	-	-	-	-	54-850
11. Machado et al., 2002b	Extraction with HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	-	-	-	18-80	-	-	-	-	6-12	16.7-70	-	20-53.3
12. Kehrig et al., 2003	Fraction < 70 µm; Extractions with HCl + HNO <sub>3</sub> for Hg and HNO <sub>3</sub> + HF + HClO <sub>4</sub> for the rest	-	-	37.4-43.4	79.6-91.7	-	1.31-2.04	-	-	-	165.5-169.5	-	447-505
13. Vilela et al., 2004	Fraction < 63 µm; Extraction with HCl + HNO <sub>3</sub>	-	-	75-230	35-1450	-	-	-	-	30-110	45-135	-	115-850
14. Machado et al., 2004	Extraction with HCl 6 mol/L	-	0.5-1.1	32-74	-	8768-19994	-	-	-	4.6-13	28-58	-	92-307
15. Barbosa et al., 2004	Total (extraction not described)	-	-	23-136	100-300	-	1-2.3	-	-	186-357	101-198	-	266-825
16. Kfoury et al., 2005	Total determination (analysis through neutron activation)	0.83-18	-	61-360	-	1970-58000	-	-	-	-	-	-	6.64-443
17. Fernandez et al., 2005	Organic tin determination; Extraction in toluene and acetic acid solution with chromatographic analysis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23.7-973.6	-
18. Baptista Neto et al., 2005	Fraction < 63 µm; Extraction with HCl + HNO <sub>3</sub>	-	-	75-230	35-1450	18500-55000	-	-	105-405	30-110	45-120	-	115-850
19. Pereira & Kuch, 2005	OBS: activated sludge from Icaraí WWTP	-	2.7	39.2	226.3	19700	7.97	-	-	-	76.8	110.7	1386
20. Baptista Neto et al., 2006	Fraction < 63 µm; Extraction with HCl + HNO <sub>3</sub>	-	-	2-413	2-88	-	-	-	-	1-35	2-193	-	5-755
21. Borges et al., 2007	Extraction with HCl 1 mol/L	-	-	-	0.36-75	2380-23400	-	-	-	-	9.77-39.2	-	-
22. Machado et al., 2008	Extraction with HCl + HNO <sub>3</sub> (50%)	-	-	-	-	-	0.042-7.5	-	-	-	-	-	-

Fonte: PETROBRAS, 2012.

## Referências da Seção

- BAPTISTA NETO, J.; CRAPEZ, M.; MCALLISTER, J.; VILELA, C. **Concentration and bioavailability of heavy metals in sediments from Niterói Harbour (Guanabara Bay/S.E. Brazil)**. Journal of Coastal Research 21(4):811-817, 2000.
- BAPTISTA NETO, J.; GINGELE, F.; LEIPE, T.; BREHME, I. **Spatial Distribution of Heavy Metals in Surficial Sediments from Guanabara Bay**. Environ Geol 49:1051-1063, 2006.
- BAPTISTA NETO, J.; PEIXOTO, T.; SMITH, B.; MCALISTER, J.; PATCHINEELAM, S. M.; PATCHINEELAM, S. R.; FONSECA, F. **Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study**. Rio de Janeiro. Anais da Academia Brasileira de Ciências, vol. 85, n.4, pp. 1317-1327, 2013.
- BORGES, R. C., CALDAS, V. G., FILHO, F. S., FERREIRA, M. M., & LAPA, C. F. **Use of GIS for the evaluation of heavy metal contamination in the Cunha Canal watershed and west of the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, RJ**. Marine Pollution Bulletin, 8975-84, 2014.
- COELHO, V. **Baía de Guanabara: Uma história de agressão ambiental**. Rio de Janeiro: Casa da Palavra, 2007. 278 p.
- EPA – Environmental Protection Agency. **Manual: Ground Water and Leachate Treatment Systems**. Washington D.C:EPA, 1995.
- FERNANDES, P. **Avaliação preliminar da bioacumulação do mercúrio em três espécies de peixes na Baía de Guanabara, RJ**. Universidade Santa Úrsula. XVI Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2008.
- FONSECA, E.; NETO, J.; SILVA, C.; MCALISTER, J.; SMITH, B.; FERNANDEZ, M. **Stormwater impact in Guanabara Bay (Rio de Janeiro): Evidences of seasonal variability in the dynamic of the sediment heavy metals**. Estuarine, Coastal and Shelf Science 130 (2013) 161-168, 2013.
- GIPME/IOC-UNER-IMO. **Global Investigation of Pollution in the Marine Environment – Guidance on Assessment of Sediment Quality**. London. Pub. No. 439/00, 2000.
- JOHN, D.; LEVENTHAL, J. **Bioavailability of metals**. USGS Publications, 1995. Retrieved March 17<sup>th</sup>, 2016, from <http://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP2.pdf>
- KEHRIG, H.; PINTO, F.; MOREIRA, I.; MALM, O. **Heavy metals and MeHg in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil**. Organic Chemistry 34, 661-669, 2003.



MACHADO, W.; SILVA-FILHO, E.; OLIVEIRA, R.; LACERDA, L. **Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil**. Marine Pollution Bulletin 44, 1277-1280, 2002a.

MACHADO, W.; MOSCATELLI, M.; REZENDE, L.; LACERDA, L. (2002b). **Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil**. Environmental Pollution 120, 455-461, 2002b.

MASTERS, G. **Introduction to Environmental Engineering and Science**. New Jersey: Prentice Hall, 1997. 2<sup>nd</sup> Edition. 651 p.

OLIVEIRA, A. **Cronologia da Deposição de Metais Pesados Associados aos Sedimentos da Baía de Guanabara**. 134 p. Dissertação (Mestrado em Química) – PUC Rio. Rio de Janeiro, 2009.

PEREIRA, M.; KUCH, B. **Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil**. Chemosphere 60:844-853, 2005.

Petrobras. **Baía de Guanabara: Síntese do Conhecimento Ambiental – Ambiente e Influência Antrópica**. Rio de Janeiro, 2012.

ROUSSEAX, P.; CASTILHOS Jr., A.; VERMANDE, P.; NAVARRO, A. **Estimativa da Distribuição e dos teores dos metais pesados nas diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil**. Bio, 1:57-60, 1989.

SISINNO, C. **Destino dos Resíduos Sólidos Urbanos e Industriais no Estado do Rio de Janeiro: Avaliação da Toxicidade dos Resíduos e suas Implicações para o Ambiente e para a Saúde Humana**. Tese (Doutorado). Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública. Rio de Janeiro.

SOARES-GOMES, A.; GAMA, B.; NETO, J.; FREIRE, D.; CORDEIRO, R.; MACHADO, W.; BERNARDES, M.; COUTINHO, R. THOMPSON, F.; PEREIRA, R. **An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro**. Regional Studies in Marine Science, 2016

ZHU, W.; HUANG, T.; CHAI, B.; YANG, P.; YAO, J. **Influence of the environmental conditions on the fractionation of heavy metals in the Fenhe reservoir sediment**. Geochemical Journal, Vol. 44, pp. 399 to 410, 2010.