

# Avaliação do Risco Ambiental em Sedimentos Contaminados por Metais de Atividades Industriais no Complexo Portuário de Niterói, Baía da Guanabara, Rio de Janeiro

## *Environmental Risk Assessment in Sediments Contaminated by Metals from Industrial Activities at the Niterói Port Complex, Guanabara Bay, Rio De Janeiro*

Rafaela Naegele Alvernaz,<sup>a</sup>  Rodrigo Tavares da Rocha,<sup>b</sup>  Luís Clemens de Almeida Viana,<sup>c</sup> Wilson Thadeu Valle Machado,<sup>c</sup> Ricardo Soares<sup>a,b,\*</sup> 

<sup>a</sup>Universidade Veiga de Almeida, Observatório da Gestão Integrada de Resíduos Sólidos do Estado do Rio de Janeiro (OGIRERJ), Rua Ibituruna 108, Campus Tijuca, Maracanã, CEP 20271-020, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

<sup>b</sup>Instituto Estadual do Ambiente, Avenida Venezuela 110, Saúde, CEP 20081-312, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

<sup>c</sup>Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, Outeiro de São João Batista s/n°, Campus do Valonguinho, Centro CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil

<sup>d</sup>Universidade Veiga de Almeida, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Meio Ambiente, Rua Ibituruna 108, Campus Tijuca, Maracanã, CEP 20271-020, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

\*E-mail: [Ricardo.soares@uva.br](mailto:Ricardo.soares@uva.br)

Recebido: 25 de Outubro de 2023

Aceito: 15 de Abril de 2024

Publicado online: 30 de Abril de 2024

Aquatic ecosystems with metal contamination pose significant risks to both human health and the environment. São Lourenço cove in Niterói, Rio de Janeiro, adjacent to the Niterói Port Complex, is potentially impacted by numerous port terminals and naval industries. Sediment samples from this cove were analyzed for the bioavailability, mobility, environmental risk, and toxicity of metals Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn. The sequential extraction method by the Community Bureau of Reference was employed alongside Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. Results revealed severe contamination of all samples with Zn and Cu, with 2/3 exceeding Level 2 of Conama Resolution 454/2012 by over 100%. Cd, Ni, and Zn were identified as the most mobile metals, enriched in the soluble and exchangeable sediment fractions. Despite their high concentrations, Cu and Pb were predominantly found in reducing fractions or adsorbed to organic matter/sulfides in oxidizing fractions. The risk assessment code (RAC) was deemed limited, overestimating Ni's environmental risk while underestimating Cu and Pb in anthropogenically impacted sediments.

**Keywords:** Conama resolution 454/2012; environmental pollution; geochemical fractionation; Niterói port complex; risk assessment code.

## 1. Introdução

A crescente utilização de sedimentos como indicadores ambientais decorre da sua capacidade de acumular e incorporar elementos químicos e substâncias diversas, destacando-se os metais potencialmente tóxicos (MPTs). Logo, a análise dos sedimentos em várias localidades de uma área de interesse é uma forma de se realizar o rastreamento e o monitoramento de possíveis fontes de contaminação.<sup>1,2</sup> Este tipo de estudo é uma temática bastante expressiva em diagnósticos ambientais, principalmente pelo fato dos metais não serem degradáveis, mantendo-se por grandes períodos no ambiente aquático, especialmente nos sedimentos. Além dos sedimentos servirem como registros geológicos da deposição de espécies químicas, também são considerados compartimentos aquáticos ativos que desempenham um papel significativo no potencial de redistribuição dessas espécies à biota.<sup>2,3</sup> Eventos naturais ou antrópicos que proporcionem variações químicas e/ou físicas no ecossistema, fazem com que seja possível a ocorrência de liberação de poluentes associados aos sedimentos. Mudanças como a alteração da salinidade da água, a variação do pH ou da concentração de agentes quelantes orgânicos podem fazer com que esta liberação de MPTs ocorram.<sup>4</sup>

A elevação das concentrações dos MPTs em alguns ambientes pode ocasionar a contaminação do solo, do ar e da água.<sup>5</sup> Especificamente, a contaminação secundária de ecossistemas aquáticos ocasionada por esses poluentes provenientes de sedimentos é uma questão de grande relevância no Brasil e no mundo.<sup>6</sup> De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB),<sup>7,8</sup> a poluição das águas causada pelos sedimentos tem origem em virtude de diversos fatores, dos quais pode-se destacar os efluentes industriais e domésticos. Este tipo de poluição é um fator ainda mais crítico onde há o depósito de resíduos sólidos urbanos e industriais, bem como decorrentes de atividades portuárias.

Através da avaliação geoquímica de metais em sedimentos, é possível identificar contaminações por diferentes elementos químicos, determinar suas concentrações e avaliar os

riscos para a biota aquática e para a população que vive no entorno deste local.<sup>9</sup> As atividades antrópicas, ao gerarem resíduos altamente concentrados com elementos metálicos, podem causar problemas ambientais devido à sua toxicidade e acumulação na biota.<sup>10</sup> Nesse contexto, os estuários, ambientes dinâmicos com contínua mobilidade de elementos químicos, desempenham um papel crucial. Os metais, ao ingressarem nos estuários por rotas difusas ou pontuais, são direcionados pela hidroquímica e hidrodinâmica, resultantes do encontro das águas fluviais e marinhas sob influência das marés. Estes metais se distribuem entre as fases particulada e dissolvida.<sup>11,12</sup> Devido à sua vulnerabilidade, os estuários têm sofrido impactos significativos e passado por diversas transformações ao longo dos anos.<sup>13</sup>

A Baía de Guanabara (BG), reconhecida como um dos ambientes mais poluídos da costa brasileira,<sup>14,15</sup> tem em sua contaminação por metais uma significativa parcela dessa poluição.<sup>16,17</sup> A Enseada de São Lourenço, situada em Niterói (RJ), é um exemplo de área que concentra diversas atividades industriais navais e terminais portuários, tanto públicos quanto privados, que contribuem para o impacto no sistema hídrico da BG, constituindo o Complexo Portuário de Niterói (CPN).<sup>5</sup> Este complexo, composto pelo Porto Público de Niterói, gerido pela Companhia Docas do Rio de Janeiro (CDRJ), e por nove Terminais de Uso Privado (TUP),<sup>20</sup> é completamente circundado pelas águas da BG. Este estuário salino é alimentado por cerca de 45 rios, tanto naturais quanto retificados.<sup>21-23</sup> Influenciada pelas marés, a BG apresenta um baixo tempo médio de regeneração de suas águas.<sup>24-26</sup> Em suas regiões mais internas, esse tempo é ainda mais prolongado, propiciando o surgimento de áreas potencialmente eutrofizadas devido ao lançamento de efluentes industriais não tratados e esgoto doméstico.<sup>27-29</sup>

Machado e colaboradores identificaram alta contaminação por MPTs em diversos setores da BG,<sup>30</sup> especialmente na porção oeste, e observaram associações desses contaminantes com frações geoquímicas inorgânicas e orgânicas dos sedimentos aquáticos. No entanto, há uma lacuna nos estudos sobre o comportamento geoquímico dos MPTs nas diferentes frações geoquímicas na área do CPN, situado na Enseada de São Lourenço.<sup>31-33</sup> Diante desse cenário, é extremamente urgente que estudos avaliem as associações geoquímicas de MPTs em sedimentos e seus potenciais impactos no ecossistema da BG.

A despeito da ampla adoção dos métodos de extração sequencial, enfrentam-se desafios como baixa seletividade dos extratores, redistribuição e readsorção dos elementos, e falta de padronização experimental.<sup>34</sup> Muitos pesquisadores, contudo, adotam métodos preexistentes com mínimas modificações.<sup>35</sup> Em resposta a essas questões, o Community Bureau of Reference (BCR) introduziu um método otimizado de extração sequencial em três etapas, juntamente com a produção de materiais de referência certificados (MRC).<sup>36</sup> Esse procedimento do BCR deu origem ao Código de Avaliação de Risco (RAC), amplamente empregado na

análise de riscos associados à remobilização de MPTs.<sup>37-41</sup> O RAC, ao considerar a taxa da fração de metais trocáveis e associados a carbonatos, proporciona uma interpretação aprimorada da relação entre a fração biodisponível e a mobilidade metálica, destacando o risco de remobilização no ambiente aquático.<sup>37</sup>

O objetivo deste estudo é avaliar a distribuição geoquímica de seis MPTs (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em sedimentos da Enseada de São Lourenço, que são impactados pelas atividades industriais locais e pelo CPN. Para isso, será empregado o Código de Avaliação de Risco (CAR), conhecido em inglês como *Risk Assessment Code* (RAC), termo que será adotado neste trabalho. Os objetivos específicos incluem: caracterizar a influência antrópica nas concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, utilizando o cálculo de fatores de enriquecimento em comparação ao *background* local; comparar as concentrações desses MPTs com os critérios de qualidade de sedimentos estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA 454/2012);<sup>42</sup> avaliar a eficácia do método RAC como uma ferramenta adicional à classificação ambiental do sedimento baseada na resolução CONAMA 454/2012; e analisar se a combinação das metodologias de análise (CONAMA 454/2012 e RAC)<sup>42</sup> pode aprimorar a capacidade de prever riscos ecológicos e ambientais.

## 2. Material e Métodos

### 2.1. Área de estudo e amostragem

A BG é uma baía costeira tropical situada na região sudeste do Brasil, no Estado do Rio de Janeiro, no centro de sua região metropolitana (RMRJ). Localiza-se entre as latitudes 22°40' S e 23°00' S e longitudes 43°00' O e 43°20' O.<sup>32</sup> Com uma área aproximada de 384 km<sup>2</sup>, a BG tem uma conexão direta com o mar, estendendo-se por cerca de 1,6 km, desde o Forte de São João, na zona oeste, até a entrada de Santa Cruz Fortaleza, na zona leste.<sup>24</sup> A baía, eutrofizada, sofre impactos decorrentes do descarte de efluentes gerados na RMRJ, consequência da intensa industrialização e urbanização das últimas décadas.<sup>21,24,43</sup> A RMRJ abriga mais de 11 milhões de habitantes.<sup>44</sup>

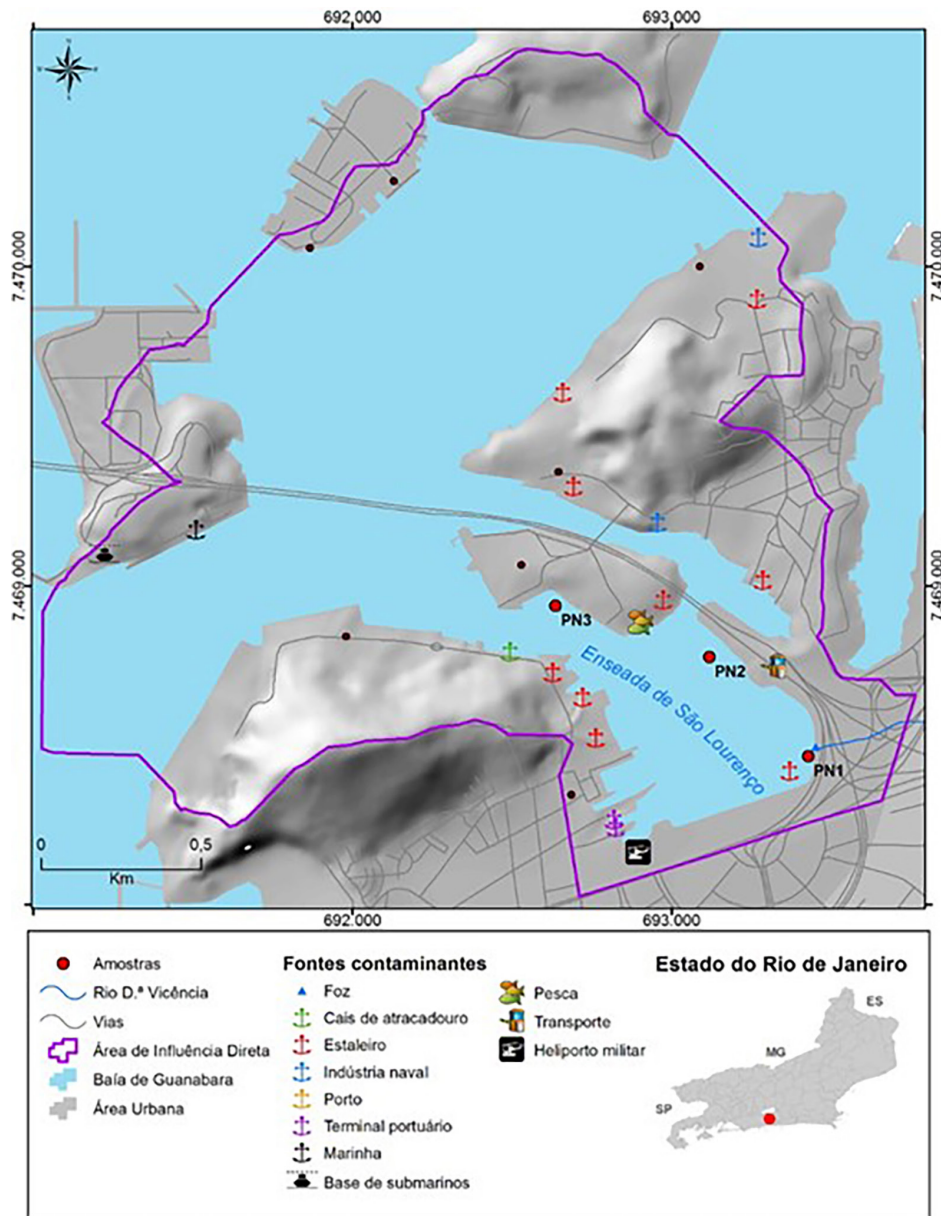
A Enseada de São Lourenço, situada no município de Niterói, Rio de Janeiro (Figura 1), originalmente possuía um estuário margeado por manguezais e praias, drenado pelo Rio Dona Vicência. Este estuário avançava vários quilômetros para o interior, abrangendo grandes áreas da Alameda São Boaventura, no bairro do Fonseca. As águas do antigo Rio Dona Vicência foram canalizadas, sendo atualmente conhecido como Canal da Alameda, que despeja águas e esgotos domésticos na enseada.<sup>45,46</sup> Situada na costa leste da Baía de Guanabara, a enseada tem sofrido diversas alterações antrópicas ao longo dos anos, principalmente devido à instalação de indústrias navais e do CPN.<sup>46</sup> A área, que engloba os bairros costeiros da Ponta D'Areia,

Ilha da Conceição e ilhas do Caju e Viana, passou por várias intervenções, resultando em degradação ambiental crescente.<sup>47</sup>

Devido às alterações antrópicas ocorridas na Enseada de São Lourenço ao longo dos anos, observa-se um cenário ambiental com níveis elevados de concentração de MPTs. Baptista Neto e colaboradores apontaram que,<sup>31</sup> na área do CPN, a contaminação por MPTs em sedimentos superficiais é notável. No entanto, não foi identificado sinal de biodisponibilidade desses contaminantes, já que a atividade bacteriana nos sedimentos não foi inibida. Ainda assim, impactos ambientais físicos, como assoreamento, dragagens e ressuspensão de sedimentos de fundo, são evidentes na região, devido à sua pouca profundidade e às atividades humanas, como dragagens para navegação.

Essas atividades podem estar influenciando a mobilidade dos contaminantes. Assim, é crucial caracterizar os estoques de MPTs e entender os fatores que influenciam sua presença nas camadas superficiais dos sedimentos da Enseada de São Lourenço, para compreender adequadamente os impactos antrópicos nessa área da Baía de Guanabara.<sup>32</sup>

Os pontos de coleta foram distribuídos ao longo da margem norte da enseada e foram nomeados como PN1, PN2 e PN3, conforme ilustrado na Figura 1: PN1 – Situado na área mais interna da enseada, próximo à saída do Canal da Alameda e mais próximo ao Porto de Niterói; PN2 – Localizado em um ponto intermediário da enseada, à margem de uma planície de maré; PN3 – Situado na área mais próxima à entrada da enseada, estando mais perto



**Figura 1.** Localização da área de estudo, mostrando a Área de Influência Direta (AID), os pontos de coleta e as fontes potenciais de contaminação (Fonte: Os autores)

dos estaleiros. As coordenadas específicas desses pontos foram determinadas pelas respectivas latitudes e longitudes apresentadas na Tabela 1 do Material Suplementar, obtidas com o auxílio de um GPS modelo 76CSX da marca Garmin.

As amostras de sedimentos foram coletadas utilizando tubos de acrílico com 6 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento. Inicialmente, esses tubos foram descontaminados através de lavagem com  $\text{HNO}_3$  a 5% (v/v). Posteriormente, foram levados ao laboratório e seccionados em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) para prevenir a oxidação dos sedimentos durante o processamento para análises. Após esse procedimento, os sedimentos foram armazenados em sacos plásticos e rapidamente congelados após serem retirados da câmara.

## 2.2. Elaboração de mapas

A delimitação da Área de Influência Direta (AID) foi realizada através da identificação das sub-bacias hidrográficas que compõem o relevo ao redor da Enseada de São Lourenço, utilizando ferramentas de geoprocessamento. O processo envolveu:

1. A criação de um Modelo Digital de Elevação (MDE) a partir das curvas de nível vetorizadas do Projeto RJ25 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), com uma resolução espacial de 5 m;
2. A determinação da direção de fluxo a partir do MDE, utilizando a ferramenta “*Hidrology*” do *software* “ESRI Arcgis Desktop 10.3”;
3. A geração das sub-bacias hidrográficas (*basin*) com a mesma ferramenta *Hidrology*;
4. Após a conversão de *raster* para o formato vetorial de polígonos, as sub-bacias que se encontram dentro da enseada foram selecionadas e processadas com a ferramenta “*Dissolve*”, resultando no polígono que representa a AID.

Conforme ilustrado na Figura 1, utilizando o sistema de projeção UTM 23 Sirgas 2000, foram empregados não apenas o MDE, mas também os vetores Hidrografia, Vias e Curvas de Nível do Projeto RJ25 do IBGE. As fontes de contaminação foram identificadas por meio do Google Earth Pro, posteriormente convertidas em *shapefile* e importadas para o *software* “Esri Arcgis Desktop 10.3”.

## 2.3. Secagem das amostras

As amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica modelo Marte AL500 da Marte Balanças e Aparelhos de Precisão Ltda. Em seguida, foram secas em uma estufa modelo Thermostat Rainbow da CAEL a 50 °C, permanecendo por 48 horas. Após a secagem, as amostras foram transferidas para um dessecador até atingirem a temperatura ambiente e, então, foram pesadas novamente. Esse procedimento foi repetido até que as amostras apresentassem peso constante.<sup>40</sup>

## 2.4. Granulometria dos sedimentos

Para a análise granulométrica das amostras de sedimento, utilizaram-se 2 g de amostra úmida. Adicionou-se 10 mL de uma solução de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (concentração de 40 g  $\text{L}^{-1}$ ) como agente dispersante em cada tubo. Após isso, os tubos foram agitados por 24 horas. A determinação das frações granulométricas foi realizada com um analisador de partículas a laser, modelo 1064 da marca Cilas, após 5 minutos de sonificação para dispersar a amostra. As amostras foram categorizadas nas granulometrias de areia (> 63  $\mu\text{m}$ ), argila (<2  $\mu\text{m}$ ) e silte (entre 63  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ ).<sup>40</sup>

## 2.5. Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre Total (ST)

Para a determinação do COT, as amostras passaram por um pré-tratamento com o objetivo de eliminar o carbono inorgânico. Para isso, adicionou-se 20 mL de  $\text{HCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  a um tubo contendo 1 g da amostra. A mistura foi deixada reagindo por 2 horas. Após esse período, a solução foi centrifugada e o sobrenadante descartado. Adicionou-se mais  $\text{HCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  para assegurar a completa eliminação do carbonato. Esse procedimento foi repetido até que não fosse observada a liberação de gás  $\text{CO}_2$ . Com o carbono inorgânico eliminado, o procedimento anterior foi repetido, mas utilizando água ultrapura para remover o excesso de ácido. As amostras foram novamente centrifugadas, o sobrenadante descartado e, em seguida, as amostras foram secas em estufa a 50 °C até atingirem peso constante.<sup>40</sup>

Para a determinação do ST, as amostras foram secas em estufa a 50 °C até atingirem peso constante. Ambas as determinações, COT e ST, foram realizadas utilizando um analisador elementar modelo SC632 da marca LECO.

## 2.6. Extração sequencial – BCR modificado

Para cada um dos três pontos de coleta, foram realizadas extrações em duplicatas nos primeiros dois centímetros de profundidade dos sedimentos, totalizando seis amostras. As extrações foram feitas em triplicatas utilizando alíquotas de cerca de 1,0 g de amostra seca. Após cada etapa de extração, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 8 minutos usando uma centrífuga CELM modelo LS-3 Plus. Os extratos foram transferidos para frascos de polipropileno e armazenados a 4 °C até o momento das análises. Todas as etapas, incluindo a residual, foram realizadas no mesmo tubo de policarbonato para minimizar a perda ou contaminação do material. Os resíduos foram lavados duas vezes com 20 mL de água ultra pura entre cada etapa.

- Etapa 1 – Fração trocável, solúvel em ácido fraco e íons associados a carbonatos: 40 mL de ácido acético 0,11 mol  $\text{L}^{-1}$  foram adicionados ao tubo com a alíquota do sedimento. A suspensão foi agitada horizontalmente a 120 rpm por 16 horas usando um agitador horizontal modelo 107 da marca Nova Ética.
- Etapa 2 – Fração redutível ou íons associados a óxidos

amorfos de ferro e manganês: 40 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L<sup>-1</sup> (pH ajustado para 1,5 com HNO<sub>3</sub> 15,8 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados ao resíduo da Etapa 1. A suspensão foi agitada horizontalmente a 120 rpm por 16 horas usando um agitador horizontal modelo 107 da marca Nova Ética.

- Etapa 3 – Fração oxidável ou metais associados a sulfetos e matéria orgânica: 10 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados ao resíduo da etapa anterior. A extração ocorreu a frio por 1 hora e, posteriormente, a 85 ± 5 °C com agitação ocasional até a redução do volume para 3 mL. Uma segunda alíquota de 10 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L<sup>-1</sup> foi adicionada e a suspensão reaquecida até quase secar. Após resfriamento, 50 mL de acetato de amônio 1,0 mol L<sup>-1</sup> (pH ajustado para 2 com HNO<sub>3</sub> 15,8 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados. A suspensão foi agitada horizontalmente a 120 rpm por 16 horas usando um agitador horizontal modelo 107 da marca Nova Ética.
- Resíduo – 9,3 mL de água-régia concentrada (7,0 mL de HCl 12,0 mol L<sup>-1</sup> e 2,3 mL de HNO<sub>3</sub> 15,8 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados ao resíduo da Etapa 3 e à alíquota do sedimento (1,000 g). A digestão ocorreu a frio por 16 horas usando um agitador horizontal modelo 107 da marca Nova Ética e, em seguida, as suspensões foram aquecidas a 90 ± 5 °C por 2 horas. O material foi centrifugado e o volume ajustado para 50 mL.

Os resultados foram comparados com os valores certificados (Etapas 1 a 3) e valores indicativos (digestão pseudo-total do resíduo da Etapa 3 e do material integral) para seis MPTs (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn), utilizando o MRC “BCR-701 Lake Sediment”. A certificação “BCR-701” apresenta os valores de concentração para os seis MPTs,<sup>34</sup> conforme mostrado na Tabela 2 do Material Suplementar.<sup>48</sup> A comparação é feita através do cálculo da taxa de recuperação, determinada pela razão entre a concentração de metal da fase “Conteúdo Extraído com Água Régia” e a concentração pseudo-total do metal.<sup>49</sup> Todos os reagentes utilizados foram da marca Merck.

## 2.7. Determinação das concentrações dos metais por ICP OES

As coletas dos extratos foram obtidas do sobrenadante após a centrifugação e entre a aplicação de um extrator e outro. Os metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) presentes em cada extrato de sedimento foram analisados utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) sequencial, modelo Ultima 2 da marca Horiba Jobin Yvon. O equipamento estava equipado com uma câmara de nebulização ciclônica, um nebulizador tipo MiraMist da Mira Mist CE, Burgener Research Inc, um amostrador automático modelo AS 421 e operado pelo *software* Analyst 5.4. As configurações do equipamento foram: potência de 1200 W, vazão de gás argônio no plasma

de 12 L min<sup>-1</sup>, vazão de gás argônio de revestimento de 0,2 L min<sup>-1</sup>, vazão de nebulização de 0,80 L min<sup>-1</sup>, vazão de purga do gás argônio normal, resolução normal em triplicata, tempo de estabilização de 10 s, tempo de integração de 1 s, tempo automático de leitura variando de 1 a 10 segundos, taxa de vazão da amostra de 2,0 mL min<sup>-1</sup>, taxa de fluxo de amostra de 4,0 mL min<sup>-1</sup> e altura de observação de 15 mm. Os comprimentos de onda otimizados para cada elemento foram: 226,502 nm para Cd; 324,750 nm para Cu; 205,552 nm para Cr; 231,604 nm para Ni; 220,353 nm para Pb e 213,856 nm para Zn. As concentrações de MPTs extraídos pelo método BCR (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) foram comparadas com parâmetros quantitativos de escopo analítico, frequentemente citados na literatura especializada, como a sensibilidade do método, representada pelos limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD).

O LQ e o LD foram calculados a partir das equações 1 e 2.<sup>50</sup>

$$LQ = 10 \frac{s}{b} \quad (1)$$

$$LD = 3,3 \frac{s}{b} \quad (2)$$

onde: s = Valor do desvio-padrão de 10 determinações do branco; b = Inclinação da curva analítica.

## 2.8. Código de Avaliação de Risco (RAC)

O Risco Ambiental foi avaliado pelo método do Código de Avaliação de Risco (RAC). Este método considera a aplicabilidade do MPT analisado durante a Etapa 1 do BCR modificado, ou seja, a parte do metal associada à fração trocável e ao carbonato do sedimento, para avaliar o risco do MPT no sedimento.<sup>51</sup> Devido a esses elementos estarem fracamente ligados a esse compartimento geológico, essa fração representa um risco ambiental mais elevado, pois são mais biodisponíveis, indicando uma maior propensão para interagir com o sistema aquático.<sup>37,52</sup>

Os índices de risco ambiental das amostras de sedimentos para os MPTs são determinados com base na distribuição do metal nas amostras, focando na proporção do elemento na fração solúvel em ácido (F1) em comparação com a proporção pseudo-total, também conhecida como método ISO 11466.<sup>53</sup> A Tabela 1 mostra as categorias de risco propostas por Ghrefat e colaboradores<sup>54</sup> e também por De Carvalho Aguiar.<sup>55</sup>

Segundo os critérios do método RAC, qualquer solo ou sedimento que tenha menos de 1% do MPT analisado associado à fração trocável ou aos carbonatos é considerado sem risco. Sedimentos ou solos que apresentem entre 1 a 10% do MPT associado a essa fração são classificados como de risco baixo. O mesmo raciocínio se aplica aos outros intervalos mencionados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Código de Avaliação de Risco (RAC)

RAC	Classificação de Risco
<1%	Sem Risco
1-10%	Risco Baixo
11-30%	Risco Médio
31-50%	Risco Alto
>50%	Risco Muito Alto

## 2.9. Fator de Enriquecimento (FE)

A distribuição espacial dos MPTs e seu comportamento geoquímico são influenciados pela distribuição granulométrica dos sedimentos, indicando que os metais têm uma forte afinidade pelos sedimentos mais finos.<sup>56</sup> O Fator de Enriquecimento (FE) é um índice que determina o enriquecimento de um elemento ao ser normalizado por outro elemento considerado mais estável e imóvel no ambiente.<sup>57-59</sup> Esse método é uma forma de normalização usada para minimizar o efeito da granulometria, permitindo avaliar o grau de contaminação associado à introdução antrópicas de MPTs nos sedimentos.<sup>60,61</sup>

O FE é usado para identificar o enriquecimento antrópico de certos elementos químicos.<sup>61-63</sup> Ao se basear nas concentrações naturais (*backgrounds*), é possível discernir a contribuição relativa dos MPTs devido à atividade humana. A determinação do FE dos MPTs geralmente envolve um elemento normalizador, dependendo das características da área em estudo. A partir da Equação 3 é possível realizar o cálculo do FE.<sup>8,64,65</sup>

$$FE = \frac{[Me]_{am} / [Fe]_{am}}{[Me]_{bg} / [Fe]_{bg}} \quad (3)$$

onde:  $[Me]_{am}$  = Valor da concentração do MPT na amostra de sedimento;  $[Fe]_{am}$  = Valor da concentração do MPT normalizador na amostra de sedimento;  $[Me]_{bg}$  = Valor da concentração média do MPT no *background* ou referência;  $[Fe]_{bg}$  = Valor da concentração média do MPT normalizador no *background* ou referência.

Alguns elementos podem ser utilizados como elementos normalizadores, especificamente: Sc, Fe, Al, Mn, Ti, Y e Li.<sup>8,66,67</sup> Contudo, para que isso ocorra é necessário o atendimento a certas características, tais como:

- Ser de origem exclusivamente litogênica e não pode apresentar fontes potenciais de contaminação;<sup>8,66,68</sup>
- Ser escolhido com base nas características geoquímicas, e não com base nas características estatísticas;<sup>8,67</sup>
- O elemento deve ser estável e não passível a influências ambientais, tais como: adsorção/dessorção, redução/oxidação e outros meios de diagênese e intemperismo, apresentando-se em superfície e não sendo carregado por lixiviação;<sup>8,66,67</sup>
- O elemento deverá ser quantificado facilmente e presente em concentrações- traço e não deverá ter papel de

antagonismo ou de sinergismo com outros elementos químicos.<sup>8,57</sup>

Para os valores de *background* foram adotados aqueles apresentados no estudo de Baptista Neto para Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn;<sup>31</sup> e para o elemento Cd foi adotado o valor apresentado no estudo de Monteiro,<sup>69</sup> com a finalidade de se realizar uma melhor comparação dos resultados. Utilizou-se o Fe como elemento normalizador pois ele é encontrado de forma abundante na natureza, onde é o quarto maior elemento da crosta terrestre e nas águas.<sup>70,71</sup> Além disso, estudos como o de Baptista Neto,<sup>19,31</sup> e Viana<sup>32</sup> utilizaram este elemento como elemento normalizador. Os valores de *background* empregados foram os da Enseada de Jurujuba, que se localiza na margem oposta da BG (cerca de 6,0 km partindo de em linha reta a partir de PN2) (Tabela 2).

**Tabela 2.** Concentrações médias do *background* da enseada de Jurujuba

Elemento	(mg kg <sup>-1</sup> )
Cd	0,545
Cr	40,5
Cu	9,0
Fe	21775
Mn	117
Ni	27,0
Pb	24,4
Zn	58,4

Conforme Grousset e colaboradores,<sup>72</sup> em relação à variabilidade natural, entende-se que o FE entre os valores de 0,5 e 2 como oriundos de contribuição natural, ao passo que o valor de FE >2 indica a contribuição antrópica e/ou de processos biológicos intensos. Dessa forma, é possível dizer que quando o valor do FE for maior que 1 é um indicativo de que há um enriquecimento em relação ao *background*, preconizando a hipótese de que pode ser decorrente de atividades antrópicas.<sup>73</sup> Na tabela 3 é possível verificar a descrição para cada intervalo obtido do FE, onde FE ≤ 2,0 representa Baixo Enriquecimento a FE ≥ 40 que representa Enriquecimento Extremamente Alto.<sup>8,74</sup>

**Tabela 3.** Classificação de risco ambiental de acordo com o Fator de Enriquecimento

Qualidade do Sedimento	
Valor	Descrição
FE ≤ 2,0	Baixo enriquecimento
2,0 ≤ FE < 5	Enriquecimento Moderado
5 ≤ FE < 20	Enriquecimento Significativo
20 ≤ FE < 40	Enriquecimento Muito Alto
FE ≥ 40	Enriquecimento Extremamente Alto

## 2.10. Índice de Geoacumulação (Igeo)

O Índice de Geoacumulação (Igeo), é uma escala logarítmica onde, por meio desta, é possível realizar a

classificação da intensidade da contaminação por metais em sedimentos.<sup>75-77</sup> Foi criado por German Müller<sup>78</sup> e este mecanismo consiste na avaliação da poluição metálica em sedimentos, onde o método expressa o enriquecimento relativo de um determinado MPT em um local estipulado. Seu cálculo é fundamentado na concentração do sedimento ou do elemento obtido no solo e no respectivo teor médio estipulado no folhelho médio (folhelho padrão).<sup>75</sup> Pode-se realizar o cálculo deste método a partir da Equação 4.

$$I_{geo} = \log \left( \frac{C_n}{1,5B_n} \right) \quad (4)$$

onde:  $C_n$  = Concentração medida do metal  $n$  na fração fina dos sedimentos ( $< 63 \mu\text{m}$ );  $B_n$  = Valor geoquímico de *background* do MPT, onde o fator 1,5 da equação é usado para compensar possíveis variações dos dados de *background* devido a efeitos litogênicos.

De acordo com Ghrefat e colaboradores,<sup>54</sup> o método Igeo fundamenta-se em sete graus. Müller,<sup>78</sup> também determinou as classes descritivas para os valores de Igeo. Esses valores podem ser observados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Classificação de risco ambiental de acordo com o Índice de geoacumulação

Índice de Geoacumulação		
Grau	Valor	Classificação
0	$\leq 0$	Não poluído
1	0-1	Não poluído a moderadamente poluído
2	1-2	Moderadamente poluído
3	2-3	Moderadamente a altamente poluído
4	3-4	Altamente poluído
5	4-5	Altamente a extremamente poluído
6	$> 5$	Extremamente poluído

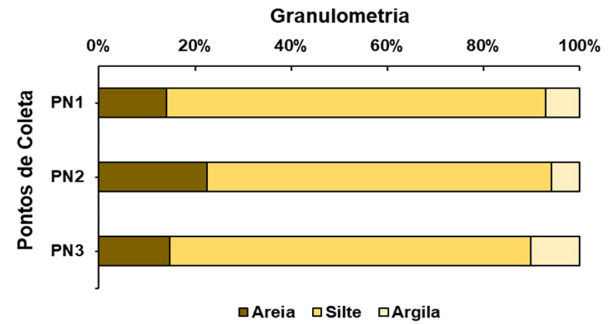
O método Igeo é largamente empregado na análise geoquímica de ambientes aquáticos severamente impactados. Utiliza-se a composição média dos folhelhos como referência *background* global, a fim de possibilitar a comparação de diferentes graus de contaminação para diferentes áreas internacionalmente.<sup>79</sup> O grau 6 apresentado na Tabela 4, representa um valor de enriquecimento de 100 vezes acima dos valores médios da constituição dos folhelhos.<sup>54,78</sup>

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização granulométrica dos sedimentos

Ao se analisar a Figura 2, nota-se que o ponto PN2 exibiu as maiores concentrações médias de areia. Este ponto de coleta situa-se em uma posição intermediária na Enseada de São Lourenço, uma área menos abrigada, o que pode

torná-la mais suscetível à erosão devido à sua exposição. As amostras de sedimentos predominaram na fração silte, com mais de 70% nos três pontos de coleta. Além disso, os dados da Figura 2 indicam uma variabilidade reduzida na fração argila, com aproximadamente 10% nos três pontos de coleta, especialmente quando comparada aos percentuais da fração silte.



**Figura 2.** Distribuição das Frações Granulométricas dos sedimentos

Os resultados granulométricos revelam diferenças significativas entre os pontos de coleta. A amostra PN2 apresentou a maior concentração da fração areia, correspondendo a aproximadamente 22% do total. Em contraste, a amostra PN3 registrou o maior teor da fração argila, em torno de 10%. A fração silte predominou na amostra PN1, representando quase 80% do total analisado. Essa variação granulométrica sugere uma dinâmica complexa de erosão e deposição de sedimentos na Enseada de São Lourenço. Além disso, essa dinâmica pode influenciar a composição dos sedimentos e sua capacidade de retenção de MPTs estudados, conforme ilustrado na Figura 2.

A análise da Figura 2 também destaca a predominância da fração silte nas amostras, seguido da fração areia e, em menor quantidade, a fração argila. O ponto PN1 se destaca pela maior concentração de silte, enquanto o PN2 é caracterizado como o ponto mais arenoso, com cerca de 22% de sua composição sendo areia. Por outro lado, a argila, embora presente em menor quantidade, compõe cerca de 8% das amostras, conforme mostrado na Figura 2.

#### 3.2. Caracterização geoquímica dos sedimentos

Conforme pode ser observado na Figura 3, a estação de amostragem PN2 sendo a mais exposta e vulnerável à erosão, apresenta menor acúmulo de matéria orgânica. Isso se reflete no menor valor de COT em comparação com PN1 e PN3. A estação amostral PN1, situado próximo à foz do Rio Dona Vicência - um ponto de despejo de efluentes domésticos - exibiu o maior valor de COT (8,4%). Essa elevada concentração era antecipada devido à menor influência marinha e à maior eutrofização, conforme discutido anteriormente.

A PN2 tem a menor média de COT (cerca de 5%), enquanto PN3 apresenta um valor intermediário (aproximadamente 6%), Figura 3. Isso sugere diferentes aportes e preservação

de COT entre os pontos de coleta. Notavelmente, PN2 e PN3, com uma variação de cerca de 28%, exibem níveis semelhantes de eutrofização baseados no COT. É importante destacar que todos os valores de COT estão abaixo do limite de 10% estabelecido pela CONAMA 454/2012, e segundo esta Resolução, qualquer valor acima deste limite indica potencial dano ao ambiente. Por outro lado, quanto ao ST, o ponto de coleta PN3 apresentou cerca de 2%, seguido por PN2 (1,51%) e PN1 (1,3%). Concentrações elevadas de ST em ambientes anaeróbicos pode ser influenciada por acúmulo de sulfetos. Logo, a alta concentração de ST na enseada sugere uma provável acumulação de sulfetos, corroborada pela coloração cinza escura das amostras e pelo odor característico de  $H_2S$ .

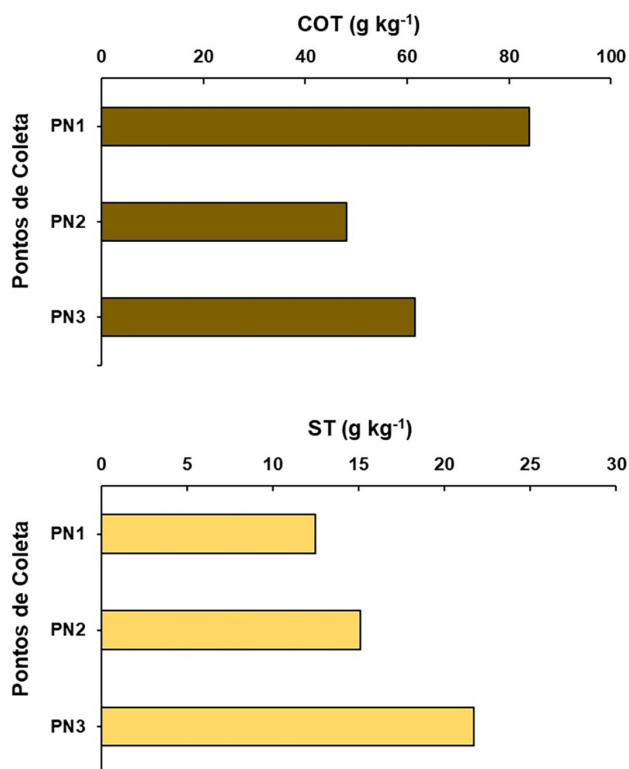


Figura 3. Valores das concentrações de COT e de ST nos pontos de coleta

### 3.3. Distribuição geoquímica dos metais em sedimentos

O método BCR tem sido amplamente utilizado em diversas matrizes, incluindo lamas de depuração, sedimentos e solos.<sup>80</sup> No entanto, uma limitação desse método é sua incapacidade de diferenciar as associações do metal com matéria orgânica e sulfetos, uma distinção altamente relevante do ponto de vista ambiental.<sup>81,82</sup> A extração sequencial categoriza os metais em diferentes frações geoquímicas, revelando a proporção de cada metal associado a certos mecanismos químicos. A Fração 1 (F1), associada à solubilidade em ácido fraco e ligação a carbonatos, indica a quantidade de metal que poderia ser liberada sob condições levemente ácidas. Esta é a fração mais reativa e, portanto, a de maior risco ambiental.

A Fração 2 (F2) representa os metais ligados aos óxidos de ferro e manganês, que seriam liberados em ambientes redutíveis. A Fração 3 (F3) refere-se aos metais associados a sulfetos ou matéria orgânica, liberados em condições oxidantes. Já a Fração Residual (R) engloba os metais fortemente associados às estruturas cristalinas dos minerais, sendo sua extração mais complexa. Deve-se enfatizar que a análise se concentra na solubilidade, associações geoquímicas e biodisponibilidade dos metais, ao invés de focar em mineralogias específicas.

#### 3.3.1. Confiabilidade da extração sequencial

A exatidão das etapas de extração sequencial dos MPTs é indicada na Tabela 3 do Material Suplementar, referente ao MRC BCR-701. As concentrações obtidas pela digestão sequencial do material certificado indicaram uma precisão aceitável para todos os metais em todas as frações. Notavelmente, a “Fração 3” para o elemento Ni apresentou a menor taxa de recuperação ( $87 \pm 12$ ), enquanto a “Fração 2” para o elemento Cd exibiu a maior taxa de recuperação ( $112 \pm 13$ ). Estes resultados estão em conformidade com os padrões internacionais, que preconizam taxas de recuperação entre 80 e 120%. Adicionalmente, as recuperações obtidas em cada extração mostraram-se estatisticamente similares aos valores do MRC BCR-701, conforme validado pelo teste t de Student ( $P < 0,05$ ). Isso reforça a garantia do controle de qualidade analítico, em linha com as determinações de Rodriguez e colaboradores.<sup>83</sup>

#### 3.3.2. Controle de qualidade do método BCR em comparação com a extração por Água-Régia

Os valores relacionados ao segundo método de controle de qualidade podem ser consultados na Tabela 4 do Material Suplementar. Estes representam as taxas de recuperação, definidas pela proporção do metal extraído na fase “Conteúdo Extraído com Água-Régia” em relação à quantidade determinada na fase “Pseudo-total”. A maioria dos valores obtidos aproxima-se de 100%, com uma variação máxima observada de 32%. Especificamente, os resultados variaram de 95% para Cd no ponto PN1 até 132% para Fe no ponto PN2.

#### 3.3.3. Fracionamento geoquímico dos metais

As concentrações “pseudo-totais” dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram calculadas e seus valores estão detalhados no Tabela 5. Foi observado que o Zn excedeu o Valor Máximo Permissível (VMP) do nível 2 estabelecido pela Resolução Conama 454/2012<sup>42</sup> nas frações F1, F2 e na combinação das frações. Em F1, as concentrações variaram de 457,96 a 622,56 mg kg<sup>-1</sup> entre PN1 e PN3, respectivamente. Para F2, os valores oscilaram entre 284,43 a PN1 e 566,91 mg kg<sup>-1</sup> entre PN1 e PN3, respectivamente. Ao somar as frações, as concentrações variaram de 887,97 a 1088,23 mg kg<sup>-1</sup> entre PN1 e PN3.

Outros MPTs, como Cu e Pb, também ultrapassaram os limites do nível 2 da Resolução Conama 454/2012.<sup>42</sup>



O Cu excedeu o VMP na combinação das frações, com concentrações variando entre 271,33 a 447,60 mg kg<sup>-1</sup> em PN1 e PN2, respectivamente. O Pb, por outro lado, só ultrapassou o VMP do nível 2 da Resolução Conama 454/2012 em PN2, com uma concentração de 271,52 mg kg<sup>-1</sup>. Nos outros pontos de coleta, PN1 e PN3, as concentrações estavam acima do VMP do nível 1 da mesma resolução, com 196,50 mg kg<sup>-1</sup> para PN1 e 185,46 mg kg<sup>-1</sup> para PN3.

O Cu também exibiu valores superiores ao VMP do nível 1 da Resolução Conama 454/2012<sup>42</sup> em F2, F3 e R. Na fração residual R foi possível notar que houve uma variação de 32,87 a 34,12 mg kg<sup>-1</sup> de PN2 a PN1, nesta ordem. Tanto em F2 quanto em F3 os valores apresentados foram acima de 100,00 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 5). O Cr demonstrou valores acima do VMP do nível 1 da Resolução Conama 454/2012<sup>42</sup> na soma das frações, onde foi possível notar que os valores se encontram entre 95,00 e 108,00 mg kg<sup>-1</sup> nas amostras PN1, PN2 e PN3.

Os MPTs Cd e Ni demonstraram, em todas amostras, concentrações abaixo do VMP da Resolução Conama

454/2012<sup>4</sup> em todas as frações analisadas, onde o Cd apresentou valores entre 0 e 1,30 mg kg<sup>-1</sup>. Já o Ni, ilustrou concentrações inferiores a 3,00 mg kg<sup>-1</sup> em F2, e valores inferiores a 7,00 mg kg<sup>-1</sup> para todas as amostras em F1 e F3. Em R, foram observados concentrações entre 4,22 mg kg<sup>-1</sup> em PN1 e 4,94 mg kg<sup>-1</sup> em PN2, respectivamente (Tabela 5).

Na figura 4 é possível verificar o Fracionamento Geoquímico nos pontos de coleta PN1, PN2 e PN3. Observando a classificação percentual média dos metais nas frações, levando em conta a contribuição de cada fração na concentração total, é possível verificar que em F1 (fração trocável) a sequência é: Zn que variou de 42,8 a 57,2% de PN2 a PN3 respectivamente, já para Ni a menor porcentagem obtida foi em PN1 e a maior em PN2, 25,05 e 35,21%, respectivamente. O Cd variou de cerca de 9 a 28% de PN1 a PN3 nesta ordem e os MPTs Cr e Cu apresentaram variações pequenas (entre 0 e 1%) em todos os pontos de coleta. Pode-se dizer o mesmo para o Pb, pois nos dois primeiros pontos de coleta PN1 e PN2 a variação foi menor que 2%, já em PN3 foi verificado um valor abaixo de 6%.

**Tabela 5.** Fracionamento geoquímico dos sedimentos da Enseada de São Lourenço (n = 6)

Amostra	Fração 1 (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Fe	Mn	Ni	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn
PN1	1.583,82	98,73	4,12	0,11	0,00	0,00	3,73	<b>457,96</b>
PN2	14.017,92	63,72	6,82	0,26	1,00	5,04	0,51	<b>462,08</b>
PN3	16.838,09	55,65	5,48	0,43	0,91	9,55	2,21	<b>622,56</b>
Amostra	Fração 2 (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Fe	Mn	Ni	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn
PN1	9.710,05	34,08	1,67	0,54	4,85	<i>104,38</i>	<i>134,64</i>	<b>284,43</b>
PN2	8.808,33	56,48	2,49	0,71	4,64	<i>120,29</i>	<i>156,49</i>	<b>338,02</b>
PN3	11.002,49	52,72	2,59	1,01	6,09	<i>160,04</i>	<i>187,47</i>	<b>566,91</b>
Amostra	Fração 3 (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Fe	Mn	Ni	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn
PN1	26.803,52	144,04	5,83	0,22	29,89	58,77	<i>103,68</i>	54,44
PN2	26.111,83	138,72	6,29	0,31	32,92	<i>90,05</i>	<i>209,83</i>	83,27
PN3	19.053,41	93,89	6,54	0,36	34,36	<i>89,86</i>	<i>207,90</i>	100,89
Amostra	Fração Residual (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Fe	Mn	Ni	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn
PN1	28.880,43	77,16	4,22	0,00	59,17	5,23	<i>34,12</i>	26,19
PN2	30.777,16	80,86	4,94	0,00	66,72	5,76	<i>32,87</i>	28,45
PN3	33.652,37	76,91	4,50	0,07	59,30	4,50	<i>33,32</i>	30,65
Amostra	Soma das Frações (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Fe	Mn	Ni	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn
PN1	70.719,12	345,41	16,45	1,19	<i>96,59</i>	<i>196,50</i>	<b>271,33</b>	<b>887,97</b>
PN2	75.149,08	363,90	19,37	<i>1,30</i>	<i>107,55</i>	<b>271,52</b>	<b>447,60</b>	<b>1079,66</b>
PN3	81.371,22	263,64	19,69	<i>1,54</i>	<i>95,70</i>	<i>185,46</i>	<b>387,84</b>	<b>1088,23</b>
VMP*								
Nível 1	-----	-----	20,9	1,2	81	46,7	34	150
Nível 2	-----	-----	51,6	7,2	370	218	270	410

Resultados em *italico* estão acima do Nível 1 e abaixo do Nível 2. Resultados em **negrito** estão acima do Nível 2.

\*VMP = Valores Máximo Permissíveis (Resolução Conama 454/2012).<sup>42</sup>

Como a F1 é a fração que caracteriza as formas mais móveis dos metais no ambiente, e as formas que possuem o maior potencial de lixiviação, consequentemente a F1 é a fração que ocorre o maior interesse ambiental.<sup>84</sup>

Já na F2 (fração redutível), a distribuição dos metais ocorreu na seguinte tendência: Pb apresentou concentração de 44% em PN2 e 87% em PN3. A partir desses valores é possível verificar que os sedimentos da área da Enseada de São Lourenço acumulam principalmente os metais Cd, Cu, Pb e Zn nos óxidos e hidróxidos de Fe e de Mn. Hidróxidos e óxidos ligadamente a matéria orgânica são caracterizados como adsorventes de metais em sistemas aquáticos.<sup>85</sup> Porém, de acordo com Peng e colaboradores,<sup>86</sup> os metais adsorvidos aos óxidos de ferro e manganês se tornam disponíveis em ambientes altamente redutores.

Em F3 (fração oxidável) estão concentrados os metais

associados à matéria orgânica. A ocorrência dos metais nos sedimentos da área da Enseada de São Lourenço foi de: Cu (38 a aproximadamente 54% de PN1 a PN3), Pb (de aproximadamente 30% em PN1 a cerca de 49% em PN3), Cr e Ni (30-35%), Cd com valores entre 15 e 25% entre a amostra de PN1 e amostra de PN3 e Zn que apresentou valores inferiores a 10% nos três pontos de coleta. Os MPTs retirados das frações residuais (R) estão fixados no retículo cristalino dos silicatos minerais estáveis e resistentes ao intemperismo, e estão indisponíveis no meio.<sup>87</sup> Os MPTs que estiveram relacionados a esta fração são: Cr (61-62%), Ni (22-25%) e Cu (8,5-12,6%). Apesar de R não possuir importância ambiental imediata, visto que trata-se de contribuições litogênicas do metal no meio, os baixos valores observados podem apontar influência de matrizes contaminantes alóctones presentes nos sedimentos de fundo.

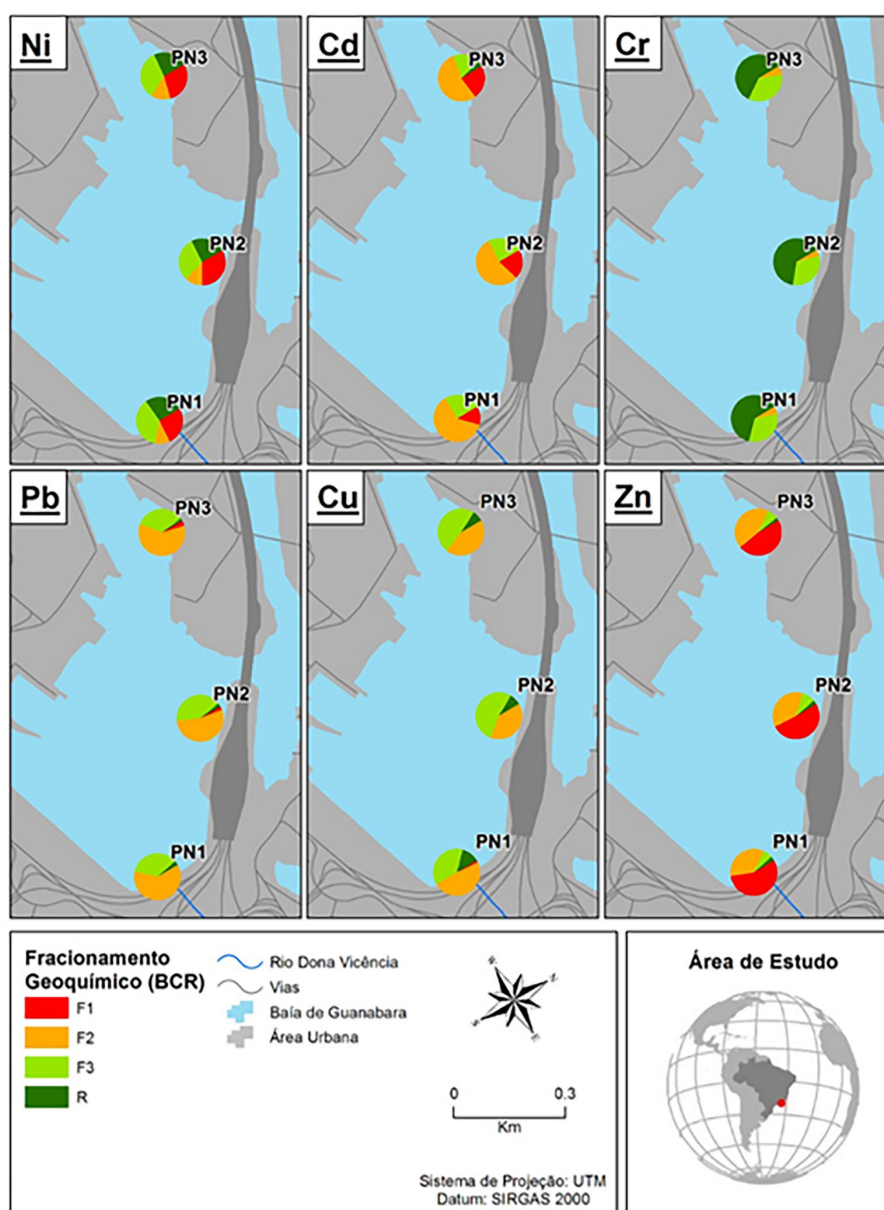


Figura 4. Distribuição espacial e geoquímica dos metais na Enseada de São Lourenço

Ao realizar a análise dos valores obtidos para as concentrações dos metais durante as diferentes etapas separadamente, é possível verificar que os valores obtidos durante todas as etapas de extração (F1, F2, F3 e R) do Cd, Cu, Cr, Ni e Pb, todos os resultados das amostras PN1, PN2 e PN3 se encontram abaixo do Nível 1 estipulado pela CONAMA 454/2012.<sup>42</sup> Como resultado, pode-se observar que a soma de todas as frações geoquímicas indicou que todas as amostras estão severamente contaminadas com Cu e Zn e, cerca de 78% das amostras estão contaminadas com Cu, Pb e Zn em concentrações que ultrapassam em mais de 100% o Nível 2 da Resolução Conama 454/2012.<sup>42</sup>

Os metais avaliados apresentaram comportamentos geoquímicos típicos (Figura 4), onde Cd, Ni e Zn, mostraram-se como os metais mais móveis, devido ao enriquecimento das concentrações na fração solúvel e trocável dos sedimentos (F1). Mesmo apresentando elevadas concentrações o Cu e o Pb distribuíram-se preferencialmente entre as frações redutoras (F2) ou adsorvidos à matéria orgânica/sulfetos presentes na fração oxidante (F3) ou na fração residual (R) que contém a matriz silicática e óxi-hidróxidos de alta cristalinidade, como pode ser verificado na Figura 4.

### 3.4. Código de Avaliação de Risco (RAC)

Conforme mencionado anteriormente, de acordo com Liang e colaboradores<sup>41</sup> esse método proporciona uma análise mais satisfatória da relação entre a fração biodisponível e a mobilidade metálica, pois esta metodologia, de acordo com Passos e colaboradores<sup>37</sup> leva em conta a taxa da fração de metais trocáveis e associados a carbonatos, pois é nessa fração que os elementos estão fracamente agrupados nos sedimentos e, conseqüentemente, apresentam maior risco de remobilização no ambiente aquático. Logo, o RAC indica a aplicabilidade do MPT que foi examinado ao longo da Etapa 1 do BCR modificado. Nesta etapa é levada em consideração a parte que está associada à fração trocável e ao carbonato do sedimento.

Observando a Figura 5, é possível verificar que o RAC é a fração 1. O RAC na Amostra PN1 possui risco alto para os elementos Ni e Zn, e para os elementos Cd, Fe e Mn apresentam risco médio. Já na Amostra PN2, o RAC apresenta risco muito alto para o elemento Zn, enquanto Ni, Fe e Mn apresentam risco médio. E finalmente na amostra PN3 o RAC possui risco alto para Zn, enquanto Ni, Fe e Mn apresentam risco médio.

A Figura 5 ilustra a distribuição das frações geoquímicas dos metais nas amostras de sedimentos, evidenciando as limitações do RAC. Este tende a superestimar o risco ambiental do Ni e a subestimar o risco do Cu e Pb em sedimentos impactados antropicamente. Essa limitação do RAC é acentuada por não considerar as características intrínsecas dos elementos químicos. Por exemplo, os metais Cd, Ni e Zn são categorizados como Elementos de Esfera Externa, indicando que, em sólidos naturais como sedimentos ou solos, estão majoritariamente associados à fração trocável (F1). Em contrapartida, Cu, Cr e Pb são frequentemente ligados à matéria orgânica e à parte cristalina dos sólidos, predominando nas frações F3 ou R de sedimentos e solos contaminados.

Essa observação sugere uma falha conceitual na metodologia do RAC, onde a principal limitação é que o RAC considera apenas a F1 do BCR (fração trocável), negligenciando as características químicas dos elementos. Isso pode resultar em uma avaliação imprecisa, especialmente quando os metais têm a capacidade de formar complexos de esfera externa, tornando-os altamente móveis. Ishikawa e colaboradores, também identificaram essa inconsistência.<sup>88</sup> Portanto, pode-se concluir que o RAC, enquanto método de avaliação de risco ambiental, possui sensibilidade reduzida em relação às frações geoquímicas.

### 3.5. Fator de Enriquecimento (FE)

O FE é um parâmetro de extrema importância a ser analisado para a caracterização da contaminação pelos metais estudados. Na Figura 6 são apresentados os fatores de

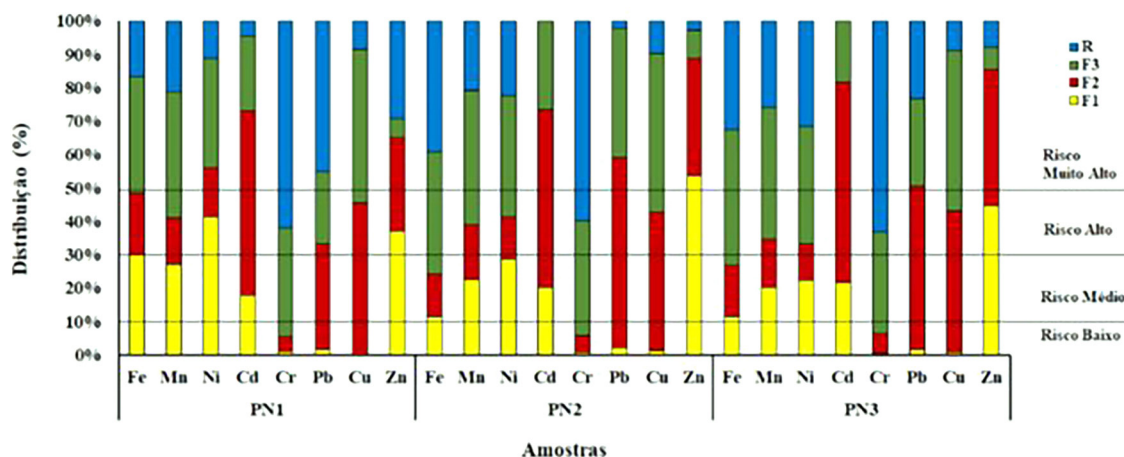


Figura 5. Distribuição das Frações Geoquímicas dos metais nas amostras de sedimentos da área de estudo e Riscos Ambientais (RAC) associados

enriquecimento dos MPTs estudados reportados por Baptista Neto,<sup>31</sup> onde é possível observar que para todos os pontos amostrados Cd, Cr e Ni possuem valores para o FE > 1,5, o que indica que os metais podem ser completamente derivados de processos naturais ou litogênicos. Dessa forma, pode-se salientar que nos pontos amostrados (PN1, PN2 e PN3) os metais não apresentam indicação de contaminação para esses três MPTs. Para o Pb foram registrados valores intermediários de FE (de 2,38 até 4,01), o que indica um enriquecimento moderado, e que alguma fração significativa deste metal é originária de fontes antropogênicas ou de processos não naturais. Contudo, para o Cu e Zn foram observados FE muito elevados ( $5 \leq FE \leq 20$ ) nos três pontos amostrais, indicando que estes metais apresentam um enriquecimento significativo, além de indicar que uma fração expressiva é derivada de fontes antropogênicas.

Quando um elemento possui valor de FE  $\geq 1,5$ ; o mesmo passa a ser indicador de enriquecimento antrópico, e que quando estes elementos atingem valores FE  $\geq 2,0$  já pode-se considerar como uma confirmação deste enriquecimento. Os fatores de enriquecimento obedecem a seguinte sequência Cu = Zn > Pb > Cd = Cr = Ni (Figura 6).

Comparando-se os valores encontrados nesse estudo com os resultados obtidos por Novaes<sup>89</sup> e com os de Viana,<sup>32</sup> pode-se observar que os fatores de enriquecimento do Cr e do Ni são similares, indicando que os possíveis aportes provenientes da BG de outras regiões contaminadas por estes dois metais não estão chegando na Enseada de São Lourenço, ou que as possíveis fontes difusas ou pontuais de contaminação na Enseada não fazem um fluxo representativo destes metais nos sedimentos. Por outro lado, os valores de FE para Pb se mantiveram entre

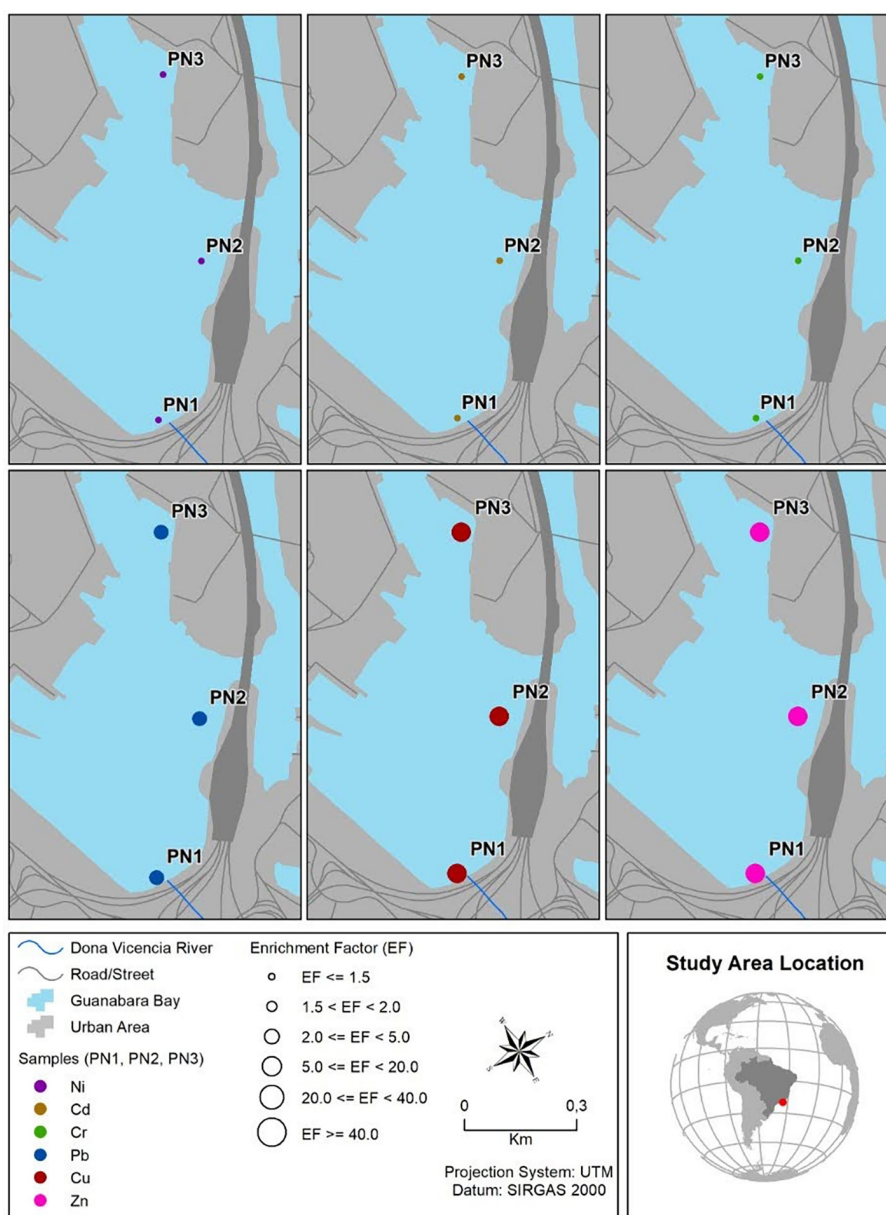


Figura 6. Fator de Enriquecimento dos metais nas amostras de sedimentos da área de estudo

2 e 4,5, tanto neste trabalho, quanto no de Baptista Neto e colaboradores, Novaes e Viana.<sup>31,32,89</sup> Porém em relação aos resultados obtidos para Cu, apesar dos pontos de coleta PN1 e PN2 possuir as mesmas faixas de FE, no ponto PN3 o valor apresentado por Viana<sup>32</sup> se encontra 127% acima do valor encontrado neste trabalho e, conseqüentemente, fazendo com que o Cu tenha um enriquecimento muito alto de acordo com os intervalos apresentados anteriormente na tabela 4, enquanto neste estudo ele obtenha somente um enriquecimento significativo.

### 3.6. Índice de geoacumulação (Igeo)

De um modo geral, verificou-se que os valores médios de Igeo apresentam valores acima de zero para todos os metais, exceto para o Cd (Tabela 6). A partir da Tabela 6 é possível verificar os valores de Igeo obtidos para cada um dos elementos, onde demonstra-se que Ni apresenta uma classificação grau 3, que expressa que a região se encontra moderadamente a altamente poluída por estes elementos. Já os elementos Cr, Cu e Pb possuem uma classificação grau 4, que retrata que a enseada está altamente poluída com os mesmos e, tanto Mn quanto Zn, manifestaram uma classificação de contaminação grau 5, fazendo com que possamos concluir que a enseada está de altamente a extremamente poluída, de acordo com a classificação de Ghrefat.<sup>54</sup>

O índice de geoacumulação mostra que a região da enseada de São Lourenço em Niterói - RJ não está contaminada com Cd, porém apresenta contaminação por outros elementos. Os valores negativos de Igeo indicam que Cd se encontra na classe 0, o que aponta uma quase completa isenção de contaminação para esse metal. Os valores de Igeo indicam uma contaminação alta a extrema dos sedimentos do CPN. Os valores mais altos foram registados para Zn e Mn, onde eles mantiveram valores próximos em todas as amostras analisadas. No entanto, Cu, Cr e Pb também demonstram uma contaminação alta nestes sedimentos. Os valores altos para Zn e Mn podem indicar que estes metais são de fontes antropogênicas, já que estes metais se encontram presentes em materiais utilizados na indústria naval, onde o Zn se encontra principalmente nas tintas e o Mn nos processos de solda.<sup>31-33</sup>

O Mn é um componente primordial no processo de soldagem, por conta de apresentar dureza e resistência, além de melhorar as propriedades metalúrgicas da solda.<sup>90</sup> Uma vez que solda e aço são essenciais para a construção e reparo de navios, essa indústria naval torna-se uma importante

fonte de exposição deste metal, principalmente em seus processos de goivagem, pintura, soldagem e tratamento de superfície.<sup>91</sup> Estes metais são conhecidos por serem adsorvido pela matéria orgânica<sup>92</sup> e a área do CPN, sendo muito restrita e associada a entrada de esgotos, resulta na presença de níveis elevados de matéria orgânica nos sedimentos. Elementos como Cu, Cr e Pb, também estão presentes em tintas e correlatos utilizados na indústria naval,<sup>93</sup> dessa forma pode-se dizer que seus valores altos, conforme a classificação de Ghrefat,<sup>54</sup> também podem ser provenientes de fontes antropogênicas.

Comparando-se os valores obtidos nesse estudo (Tabela 6) com a literatura, pode-se verificar que o Zn no presente estudo apresentou valores superiores à média dos obtidos por Baptista Neto e colaboradores.<sup>31</sup> Em PN1 o valor encontrado foi 43% acima da média dos valores, já para PN2 e PN3 foram 44 e 45% respectivamente. Os valores obtidos neste trabalho demonstram que o Zn se encontra uma ordem de importância acima na Classificação de Risco Ambiental de Ghrefat,<sup>54</sup> em comparação aos resultados obtidos por Baptista Neto e colaboradores.<sup>31</sup> O Ni e o Pb se encontraram cerca de 49 a 62% acima das médias encontradas na literatura.<sup>31</sup> Já o Cr apresentou valores acima entre 80 e 85% em relação à média para PN1 e PN3 e, quase 92%, acima em PN2. Contudo, em relação ao Cu, os valores encontrados para este metal no presente estudo se encontram abaixo à média dos valores obtidos por Baptista Neto e colaboradores<sup>31</sup> em todos os pontos de coleta, onde os valores de Igeo apresentados estariam com uma classificação 4º e os de Baptista Neto e colaboradores<sup>31</sup> estariam com uma classificação 6º.

## 4. Conclusões

A Enseada de São Lourenço, fortemente influenciada por diferentes atividades em seu entorno como Indústria Naval, Estaleiros, assim como Portos Civis e Militares, apresenta uma composição sedimentar variável. Essa variação resulta da interação entre fontes antropogênicas e naturais. Como observado nesse estudo, o ecossistema aquático da enseada está gravemente impactado por metais como Cu, Pb e Zn, reflexo direto das atividades industriais navais e do Complexo Portuário de Niterói. Além disso, a qualidade dos sedimentos é comprometida pelas condições físico-químicas das águas superficiais, afetadas pelo despejo de esgotos domésticos. Isso favorece a acumulação de enxofre e matéria orgânica, criando um

**Tabela 6.** Valores de Igeo nos sedimentos avaliados

Amostra	Valores de Igeo						
	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
PN1	-0,34	3,37	3,27	4,21	2,48	3,42	4,51
PN2	-0,31	3,43	3,36	4,48	2,50	3,62	4,54
PN3	-0,27	3,40	3,28	4,24	2,50	3,48	4,57

ambiente mais redutor e, conseqüentemente, alterando a retenção dos metais potencialmente tóxicos. Ao que tudo indica, os valores de carbono orgânico total e de enxofre total não parecem influenciar diretamente a distribuição dos metais, mas indicam o gradiente de influência marinha nos sedimentos.

O método RAC, apesar de facilitar comparações entre diferentes elementos químicos, mostrou-se insuficiente por si só. Segundo o RAC, apenas o Zn apresentaria um risco ambiental muito alto, enquanto o Ni, com concentrações não elevadas, indicaria um risco alto. Surpreendentemente, metais como Cu e Pb, com altas concentrações, teriam riscos ambientais quase insignificantes. A combinação do RAC com o CONAMA 454, no entanto, potencializa a eficácia na avaliação do risco ecológico.

Dada a limitação do RAC, é essencial incorporar outras metodologias para um diagnóstico mais sensível. Conseqüentemente, a utilização do FE serviu para indicar um enriquecimento significativo de Cu e Zn, enquanto Cd, Cr e Ni não mostraram sinais de contaminação. Adicionalmente, o Igeo oferece uma perspectiva quantitativa da poluição por metais nos sedimentos, revelando que, embora a enseada não esteja poluída por Cd, apresenta alta poluição por Zn, Cr, Cu e Pb. Contraditoriamente, enquanto o RAC minimizou os riscos ambientais relativos às concentrações de Cu e Pb, o índice Igeo destacou a alta poluição por esses elementos químicos, corroborando seus fatores de enriquecimento significativos.

## Agradecimentos

Wilson Machado agradece à bolsa de pesquisa concedida pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## Referências Bibliográficas

- Warnken, K. W.; Gill, G. A.; Griffin, L. L.; Santschi, P. H.; Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in Galveston Bay, Texas. *Marine Chemistry* **2001**, *73*, 215. [Crossref]
- Baptista Neto, J. A.; Peixoto, T. C. S.; Smith, B. J.; Mcalister, J. J.; Patchineelam, S. M.; Patchineelam, S. R.; Fonseca, E. M.; Geochronology and heavy metal flux to Guanabara bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2013**, *85*, 1317. [Crossref]
- Silva, D. R.; Paranhos, R.; Vianna, M.; Spatial patterns of distribution and the influence of seasonal and abiotic factors on demersal ichthyofauna in an estuarine tropical bay. *Journal of Fish Biology* **2016**, *89*, 821. [Crossref] [PubMed]
- 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. *Environmental Pollution* **1999**, *105*, 311. [Crossref]
- Naegele, R.; Rocha, R. T.; Soares, R.; Clemens, L.; Machado, W.; Environmental risk assessment of metals in contaminated sediments by industrial and port activities in Niterói, RJ. *Resumos da 43ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Campinas, 2020. [Link]
- Muniz, D. H. F.; Oliveira, E. C.; Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde* **2006**, *4*, 83. [Crossref]
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB. Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, São Paulo, 1999. [Link]
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB. Apêndice P: Perfis Sedimentares. São Paulo, 2019. [Link]
- Kalnejais, L. H.; Martin, W. R.; Bothner, M. H.; The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. *Marine Chemistry* **2010**, *121*, 224. [Crossref]
- Flores, F. D.; Delgado, M.; Facetti, M. J. F.; Sedimentos de fondo en los arroyos Tapiracuai y Cuarepotí. *Revista de La Sociedad Científica Del Paraguay* **2019**, *23*, 251. [Crossref]
- Lacerda, L. D.; Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. Okinawa: ISMR. Mangrove Ecosystems Occasional Papers, 65p, 1998.
- Machado, W.; Silva-Filho, E. V.; Oliveira, R. R.; Lacerda, L. D.; Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **2002**, *44*, 1277. [Crossref]
- Silva, M. F.; Almeida, L. Q.; Uma abordagem sobre a vulnerabilidade socioambiental no ambiente estuarino: aspectos teóricos - conceituais. *Revista Geonorte* **2012**, *3*, 102. [Link]
- Gonzalez, A. H.; Rocha, M. B.; Analysis of environmental perception of students about the Guanabara Bay through drawings. *Research, Society and Development* **2019**, *8*, 04891239.
- Misse, M.; Paiva, R.; A poluição na baía de guanabara e a emergência da pauta ambiental no jornal o globo. *Revista Eletrônica de Comunicação, Informação & Inovação em Saúde* **2020**, *14*, 292. [Crossref]
- Neto, B. J. A.; Gingele, F. X.; Leipe, T.; Brehme, I.; Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Geology* **2006**, *49*, 1051. [Crossref]
- Marques, L.; Roberto, J.; Silva, P.; Embarcação verde, sistema flutuante de limpeza da água da Baía de Guanabara. *Revista Augustus* **2020**, *25*, 81. [Crossref]
- Leal, M.; Wagener, A.; Remobilization of anthropogenic copper deposited in sediments of a tropical estuary. *Chemical speciation and bioavailability* **1993**, *24*, 31. [Crossref]
- Baptista, J. A.; Smith, B. J.; Mcalister, J. J.; Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, SE Brazil. *Environmental Pollution* **2000**, *109*, 1. [Crossref]
- LABTRANS. Plano Mestre do Porto de Rio de Janeiro e Niterói/RJ. Elaboração: Laboratório de Transporte e Logística. Florianópolis – SC: UFSC, 2019. [Link]
- Japan International Cooperation Agency (JICA). The Study on Recuperation of the Guanabara Bay Ecosystem. v.5, supporting report III, January, 1994. [Link]

22. MULTIRIO. Relatório de Impacto Ambiental - RIMA: Obras de expansão dos Terminais MultiRio e MultiCar localizados no Porto do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Concremat Engenharia, 2011. [\[Link\]](#)
23. ICMBIO (Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade). Plano de Manejo da Estação Ecológica da Guanabara. Brasília, 2012. [\[Link\]](#)
24. Kjerfve, B.; Ribeiro, C. H. A.; Dias, T. M.; Filippo, A. M.; Quaresma, V. S.; *É Brazil Continental Shelf Research* **1997**, *17*, 1609. [\[Crossref\]](#)
25. Bérnago A. L.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2006. [\[Link\]](#)
26. SMAC – Secretaria Municipal do Meio Ambiente. Plano de Manejo do Monumento Natural do Parque Natural Municipal Paisagem Carioca. Rio de Janeiro: 510, 2013. [\[Link\]](#)
27. Petróleo Brasileiro S. A.; Estudo de Impacto Ambiental: Implantação do Terminal Aquaviário da Ilha Comprida, adaptações no Terminal Aquaviário de Ilha Redonda e dutos de transferência de GLP. Rio de Janeiro: Mineral Engenharia e Meio Ambiente, 2007. [\[Link\]](#)
28. Amador, E.; Bacia da Baía de Guanabara: características geoambientais, formação e ecossistemas. Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2012.
29. Diagnóstico do Estado a Baía de Guanabara. Programa de Fortalecimento da Governança e da Gestão da Baía de Guanabara Convênio de Cooperação Técnica: ATN/OC-14223-BR SDP No: SQC No 17/2015 KCI Technologies, Inc. 2016. [\[Link\]](#)
30. Machado, W.; Carvalho, M. F.; Santelli, R. E.; Maddock, J. E. L.; Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in southeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **2004**, *49*, 89. [\[Crossref\]](#)
31. Baptista, J. A.; Crapez, M.; Vilella, C. G.; Mcalilister, J. J.; Concentration and Bioavailability of Heavy Metals in Sediments from Niterói Harbour (Guanabara Bay/S.E. Brazil). *Journal of Coastal Research* **2005**, *21*, 811. [\[Crossref\]](#)
32. Viana, L. C. A.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2009. [\[Link\]](#)
33. Cordeiro, R.; Machado, W.; Santelli, R. E.; Figueiredo, A. G.; Seoane, J. C. S.; Oliveira, E. P.; Freire, A. S.; Bidone, E. D.; Monteiro, F. F.; Silva, F. T.; Geochemical fractionation of metals and semimetals in surface sediments from tropical impacted estuary (Guanabara Bay, Brazil). *Environmental Earth Science* **2015**, *74*, 1363. [\[Crossref\]](#)
34. Sutherland, R. A.; BCR@-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytical Chimica Acta* **2010**, *680*, 10. [\[Crossref\]](#)
35. Davidson, C. M.; Hursthouse, A. S., Tognarelli, D. M.; Ure, A. M.; Urquhart, G. J.; Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment? *Analytical Chimica Acta* **2004**, *508*, 193. [\[Crossref\]](#)
36. Ciceri, E.; Giussani, B.; Pozzi, A.; Dossi, C.; Recchia, S.; Problems in the application of the three-step BCR sequential extraction to low amounts of sediments: An alternative validated route. *Applied Clay Science* **2008**, *76*, 621. [\[Crossref\]](#)
37. Passos, E. A.; Alves, J. C.; Santos, I. S.; Alves, J. P. H.; Garcia, C. A. B.; Costa, A. C. S.; Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal* **2010**, *96*, 50. [\[Crossref\]](#)
38. Yan, C.; Li, Q.; Zhang, X.; Li, G.; Mobility and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Xiamen Bay and its adjacent areas, China. *Environmental Earth Sciences* **2010**, *60*, 1469. [\[Crossref\]](#)
39. Zakir, H. M.; Shikazono, N.; Environmental mobility and geochemical partitioning of Fe, Mn, Co, Ni, and Mo in sediments of an urban river. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* **2011**, *3*, 116. [\[Crossref\]](#)
40. Soares, R.; Santos, M. C. B.; Maddock, J. E. L.; Machado, W. T. V.; Bertolino, L. C.; Campos, D. V. B.; Freire, A. S.; Santelli, R. E.; Avaliação do Risco Ambiental e Comportamento Geoquímico de Metais em Área Impactada por Resíduos Industriais em Queimados (RJ). *Revista Virtual Química* **2017**, *9*, 2151. [\[Crossref\]](#)
41. Liang, B.; Qian, X.; Peng, S.; Liu, X.; Bai, L.; Cui, B.; Bai, J.; Speciation Variation and comprehensive risk assessment of metal(loids) in surface sediments of intertidal zones. *International Journal Environmental Resources Public Health* **2018**, *15*, 2125. [\[Crossref\]](#)
42. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Brasília, 2012. [\[Link\]](#)
43. Gomes, A. S.; Gama, B. A. P.; Baptista, J. A.; Freire, D. G.; Cordeiro, R. C.; Machado, W.; Bernardes, M. C.; Coutinho, R.; Thompson, F. L.; Pereira, R. C.; An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. *Regional Studies in Marine Science* **2016**, *8*, 319. [\[Crossref\]](#)
44. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Censo Brasileiro de 2022. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. [\[Link\]](#)
45. Amador, E. S.; Baía de Guanabara e sistemas periféricos: homem e natureza. Reproarte gráfica e editora limitada. 539p. 1997.
46. Companhia Docas do Rio de Janeiro. Projeto de dragagem do canal de acesso e das bacias de evolução dos terminais do porto do Rio de Janeiro e de Niterói. Estudo de impacto ambiental – EIA, Companhia Docas do Rio de Janeiro, 2002. [\[Link\]](#)
47. Instituto Nacional de Pesquisas Hidroviárias (INPH). Projeto de restauração da circulação hidrodinâmica e revitalização ambiental dos municípios de Niterói e São Gonçalo. Rio de Janeiro, 2019. [\[Link\]](#)
48. Rauret, G.; López-Sanchez, J. F.; Luck, D.; Yli-Halla, M.; Muntau, H.; Quevauviller, P.; The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure. BCR-701, 2001. [\[Link\]](#)
49. Soares, R.; Tese de Doutorado em Geociências. Universidade Federal Fluminense, 2011. [\[Link\]](#)
50. Ribeiro, F. A. L.; Ferreira, M. M. C.; Morano, S. C.; Silva, L. R.; Shneider, R. P.; Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova* **2008**, *31*, 164. [\[Crossref\]](#)

51. Sarkar, S. K.; Favas, P. J. C.; Rakshit, D.; Satpathy, K. K.; Environmental Risk Assessment of Soil. Interchopen: Bombaim 2014. [[Crossref](#)]
52. Cervi, E. C.; Fernandes, F.; Miranda, R. B.; Mauad, F. F.; Michalovicz, L.; Poletto, C.; Geochemical speciation and risk assessment of metals in sediments of the Lobo-Broa Reservoir, Brazil. *Management of Environmental Quality: An International Journal* **2017**, *28*, 440. [[Crossref](#)]
53. International Standard, ISO 11466: soil quality – extraction of trace elements soluble in aqua-regia. Switzerland, 1995. [[Link](#)]
54. Ghrefat, H.; Yusuf, N.; Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al- Arab Dam, Jordan. *Chemosphere* **2006**, *65*, 2114. [[Crossref](#)]
55. Aguiar, V. M.; Neto, J. A. B.; Fonseca, E. M.; Assessment of bottom sediment quality in Niterói harbor (Brazil, South America) through ecological indexes concerning nutrients and trace metals. *Environmental Science and Pollution Research* **2021**, *28*, 62292. [[Crossref](#)]
56. Karageorgis, A.; Sioulas, A.; Krasakopoulou E.; Anagnostou, C.; Hatiris, G.; Kyriakidou, H.; Vasilopoulos, K.; Geochemistry of surface sediments and heavy metal contamination assessment: Massolonghi lagoon complex, Greece. *Environmental Earth Sciences* **2012**, *65*, 1619. [[Crossref](#)]
57. Loska, K.; Cecula, J.; Pelczar, J.; Wiechula, D.; Kwapuliski, J.; Use of enrichment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air and Soil Pollution* **1997**, *93*, 347. [[Crossref](#)]
58. Loska, K.; Wiechula, D.; Barska, K.; Cebula, E.; Chojnecka A.; Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in southern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* **2003**, *12*, 187. [[link](#)]
59. Loska, K.; Wiechula, D.; Korus, I.; Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* **2004**, *30*, 159. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
60. Ghrefat, H.; Abu-Rukah, Y.; Rosen, M.; Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafra Dam, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment* **2011**, *178*, 95. [[Crossref](#)]
61. Vezzone, M.; Cesar, R. G.; Castilhos, Z.; Potential ecological risk assessment in sediments from the Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro (RJ). *Anuário do Instituto de Geociências* **2018**, *41*, 363. [[Crossref](#)]
62. Salomons, W.; Forstner, U.; Metals in the hydrocycle. Springer: Berlin Heidelberg, 1984.
63. Dickinson, W. W.; Dunbar, G. B.; Mcleod, H.; Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand. *Environmental Geology* **1996**, *27*, 59. [[Crossref](#)]
64. Feng, H.; Han, X.; Zhang, W.; Yu, L.; A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Marine Pollution Bulletin* **2004**, *49*, 910. [[Crossref](#)]
65. Damatto, S. R.; Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2010. [[Crossref](#)]
66. Lin, C.; He, M.; Zhou, Y.; Guo, W.; Yang, Z.; Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. *Environmental Monitoring Assessment* **2008**, *137*, 329. [[Crossref](#)]
67. Dias, M. I.; Prudencio, M. I.; On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. *Microchemical Journal* **2008**, *88*, 136. [[Crossref](#)]
68. Cukrov, N.; Franciskovic-Bilinski, S.; Hlaca, B.; Barisic, D.; A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin* **2011**, *62*, 154. [[Crossref](#)]
69. Monteiro, F. F.; Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense, 2008. [[Link](#)]
70. Andreoli, C. V.; Hoppen, C.; Pegorini, E. S.; Dalarmi, O.; Andreoli, C. V.; (Ed.). Mananciais de abastecimento: planejamento e gestão. Estudo de Caso do Altíssimo Iguaçú. Curitiba: SANEPAR/FINEP, p. 35, 2003.
71. Apaydin, A.; Kabaoglu, H.; Apaydin, G.; Evaluation of ecological risk, source, and spatial distribution of some heavy metals in marine sediments in the Middle and Eastern Black Sea region, Turkey. *Environmental Science Pollution Research* **2022**, *29*, 7053. [[Crossref](#)]
72. Grousset, F. E.; Quétel, C. R.; Thomas, B.; Donard, O. F. X.; Lambert, C. E.; Quillard, F.; Monaco, A.; Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* **1995**, *48*, 291. [[Crossref](#)]
73. Acquavita, A.; Predonzani, S.; Mattasi, G.; Rossin, P.; Tamberlich, F.; Falomo, J.; Valic, I.; Heavy metal contents and distribution in coastal sediments of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea, Italy). *Water, Air, & Soil Pollution* **2010**, *211*, 95. [[Crossref](#)]
74. Barbieri, M.; The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *Journal of Geology & Geophysics* **2016**, *5*, 1. [[Crossref](#)]
75. Cesar, R. G.; (Eco)toxicologia de metais em solos: conceitos, métodos e interface com a geoquímica ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2014. 100p. [[Link](#)]
76. Tholkappian, M.; Ravisankar, R.; Chandrasekaran, A.; Assessing heavy metal toxicity in sediments of Chennai Coast of Tamil Nadu using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDXRF) with statistical approach. *Toxicology Reports* **2018**, *5*, 173. [[Crossref](#)]
77. Xia, F.; Qu, L.; Wang, T.; Luo, L.; Chen, H.; Dahlgren, R. A.; Zhang, M.; Mei, K.; Huag, H.; Distribution and source analysis of heavy metal pollutants in sediments of a rapid developing urban river system. *Chemosphere* **2018**, *207*, 218. [[Crossref](#)]
78. Muller, G.; Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geological Journal* **1969**, *2*, 108. [[Link](#)]
79. Förstner, U.; Em Applied Environmental Geochemistry; Thornton, I., ed.; Academic Press: London, 1983.
80. Ure, A.; Davidson, C. M.; Chemical Speciation in the Environment. Oxford: Blackwell. p. 265, 2002.
81. Adamo, P.; Dudka, S.; Wilson, M. J.; McHardy, W. J.; Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environmental Pollution* **1996**, *91*, 11. [[Crossref](#)]



82. Vivo, B.; Belkin, H.; Lima, A.; Environmental geochemistry – Site characterization, data analysis and cases histories. Netherlands: Elsevier. 448 p. 2008.
83. Rodriguez, L.; Ruiz, E.; Alonso-Azca, J.; Rincon, J.; Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* **2009**, *90*, 1106. [[Crossref](#)]
84. Jalali, M.; Hemati, N.; Chemical fractionation of seven heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in selected paddy soils of Iran. *Paddy and Water Environment* **2013**, *11*, 299. [[Crossref](#)]
85. Shikazono, N.; Tatewaki, K.; Mohiuddin, K. M.; Nakano T.; Zakir, H. M.; Sources, spatial variation, and speciation of heavy metals in sediments of the Tamagawa River in Central Japan. *Environmental Geochemistry and Health* **2012**, *34*, 13. [[Crossref](#)]
86. Peng, J. F.; Song, Y. H.; Yuan, P.; Cui, X. Y.; Qiu, G. L.; The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *161*, 633. [[Crossref](#)]
87. Bevilacqua, J. E.; Silva, I. S.; Lichtig, J.; Masini, J. C.; Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. *Química Nova* **2009**, *32*, 26. [[Crossref](#)]
88. Ishikawa, D. N.; Noale, R. Z.; Ohe, T. H. K.; Souza, E. B.; Scarmínio, I. E.; Barreto, W. J.; Barreto, S. R. G.; Avaliação do risco ambiental em sedimentos dos lagos do Riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais. *Química Nova* **2009**, *32*, 1744. [[Crossref](#)]
89. Novaes, R. G.; Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, 2004. [[Link](#)]
90. Azevedo, F. A.; Chasin, A. A. M.; Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.
91. Moreira, M. F. R.; Pivetta, F.; Araújo, U. C.; Moreira, J. C.: Exposição ao Manganês na Indústria Naval: determinação no ar, sangue e urina por EAA-FG. 1996. [[Link](#)]
92. Bodur, M. N.; Ergin, M.; Geochemical characteristic of the recent sediment from the Sea of Marmara. *Chemical Geology* **1994**, *115*, 73. [[Crossref](#)]
93. Shreve, R. N.; Brink, J. A.; Indústria de Processos Químicos. 4.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1997.