

Artigo

Transposição de Cádmio e Zinco da Baía de Sepetiba, e sua Deposição em Sedimentos do Estuário do Rio Cabuçu-Piraquê (Rio de Janeiro, Brasil)

Alves-Neto, J. L.;* Barbosa, A. V. L.; Medeiros, M. A.; Casartelli, E. A.; Guarino, A. W. S.; Merçon, F.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (5), 1295-1315. Data de publicação na Web: 7 de outubro de 2014

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

Transposition of Cadmium and Zinc from Sepetiba Bay, and its Deposition in Sediments of Cabuçu-Piraquê River Estuary (Rio de Janeiro, Brazil)

Abstract: River Cabuçu-Piraquê, a tributary of Sepetiba Bay, has a history of pollution for decades, but without a systematic study of the origins and fate of trace elements such as cadmium and zinc, in its environmental compartments. The bioaccumulation of these elements can cause serious damage to the biota of mangroves in its estuary, and to human consumers of local fisheries. In this study, it was evaluated the current state of contamination of water and sediment from that river by means of various parameters (concentration of dissolved oxygen and ammonium and phosphate ions, among others), as well as the occurrence of the transport and accumulation of these metals in the estuary's sediment fraction brought by the bay waters during high tides. Concentrations of cadmium and zinc above those considered safe by Brazilian law were found both in the fine fraction ($< 63 \mu\text{m}$) of sediment, averages of 5 and 1351 mg kg^{-1} , respectively, and at high tide waters, 0.09 and 0.31 mg dm^{-3} , respectively. Both metals were found only in the most bioavailable operating fractions of waters, while sediment average values of 92 % were found for Cd, and 97 % for Zn at same fractions. From the concentrations of these metals in water from the saline wedge generated by the bay, it was possible to infer such an influx into the estuary from the material present in the bay waters, and this transport process may be shipping a major contributor to contamination of the local mangroves.

Keywords: Heavy metal; cadmium; zinc; sediment; water; bioavailable fractions; trace metal extraction; contamination; estuary; Sepetiba bay; Rio de Janeiro.

Resumo

O Rio Cabuçu-Piraquê, um tributário da Baía de Sepetiba, apresenta um histórico de poluição há várias décadas, porém sem que haja um estudo sistemático das origens e do destino de elementos-traço, como o cádmio e o zinco, em seus compartimentos ambientais. A bioacumulação desses elementos pode causar sérios danos à biota dos manguezais de seu estuário, e aos seres humanos consumidores da pesca local. Neste trabalho, foi avaliado o atual estado de contaminação das águas e do sedimento desse rio por meio de diversos parâmetros (concentração de oxigênio dissolvido e de íons fosfato e amônio, entre outros), assim como a possível ocorrência do transporte e acumulação desses elementos metálicos na fração sedimentar da sua região estuarina trazidos pelas águas da baía durante os períodos de preamar. Foram encontradas concentrações de cádmio e de zinco acima daquelas consideradas seguras pela legislação brasileira, tanto na fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) do sedimento, médias de 5 e 1351 mg kg^{-1} , respectivamente, quanto nas águas durante o período de preamar, $0,09$ e $0,31 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente. Ambos os elementos metálicos foram encontrados apenas nas frações operacionais mais biodisponíveis das águas, enquanto nos sedimentos foram encontrados valores médios de 92 % para o Cd, e de 97 % para o Zn nessas mesmas frações. A partir das concentrações desses elementos metálicos nas águas provenientes da cunha salina gerada pela baía, foi possível inferir-se um influxo destes para o estuário, a partir do material presente nas águas da baía, podendo ser tal processo de transporte um dos principais contribuintes à contaminação dos manguezais locais.

Palavras-chave: Metal pesado; cádmio; zinco; sedimento; água; frações biodisponíveis; extração de metal-traço; contaminação; estuário; Baía de Sepetiba; Rio de Janeiro.

* Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Rua São Francisco Xavier 524, Maracanã, CEP 20550-900, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ prof.joselucas@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20140085](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140085)

Transposição de Cádmio e Zinco da Baía de Sepetiba, e sua Deposição em Sedimentos do Estuário do Rio Cabuçu-Piraquê (Rio de Janeiro, Brasil)

José Lucas Alves-Neto,^{a,b,*} Arthur Vinícius L. Barbosa,^a Munique A. Medeiros,^a Evelton A. Casartelli,^c Alcides Wagner S. Guarino,^d Fábio Merçon^a

^a Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Rua São Francisco Xavier 524, Maracanã, CEP 20550-900, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Fundação de Apoio à Escola Técnica do Estado do Rio de Janeiro, Escola Técnica Estadual Santa Cruz, Coordenação Técnica de Química, Largo do Bodegão 46, CEP 23 550-050, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Estrada Rio-São Paulo, BR465 km 7, CEP 23 851-970, Seropédica-RJ, Brasil.

^d Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Biociências, Departamento de Ciências Naturais, Av. Pasteur, 458, Urca, CEP 22 290-240, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* prof.joselucas@gmail.com

Recebido em 27 de março de 2014. Aceito para publicação em 18 de julho de 2014

1. Introdução

2. Materiais e métodos

2.1. Áreas em estudo e procedimentos de coleta

2.2. Materiais e reagentes

2.3. Caracterização das amostras e dos locais de coleta

2.4. Extração de elementos-traço

2.5. Procedimentos analíticos

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização das amostras e dos locais de coleta

3.2. Análise de elementos-traço

4. Conclusões

1. Introdução

Embora os elementos metálicos possam

sofrer diversas reações químicas e transferências entre diferentes meios, fundamentalmente suas espécies químicas são persistentes e se conservam

indefinidamente no ambiente. Entretanto, a forma química de um elemento metálico é, provavelmente, o fator mais importante e que gera um significativo impacto sobre o seu comportamento e efeitos ambientais.¹ Em águas fluviais, elementos-traço são encontrados tanto na fase dissolvida quanto em suspensão, em quantidades que variam significativamente de um elemento para outro. A proporção de um elemento entre as fases depende da sua solubilidade e da concentração de outras espécies químicas, das condições físicas, químicas e biológicas do corpo d'água, assim como da concentração total de material particulado em suspensão. Dessa forma, para avaliar a carga e o comportamento no transporte desses elementos em rios, ambas as fases devem ser analisadas.

Normalmente, a concentração analítica total de certo elemento metálico em água (a fração total) é a soma das concentrações de seus íons livres e de seus complexos solúveis (a fração dissolvida) com as concentrações das suas espécies químicas que se encontrem associadas a sólidos em suspensão (a fração em suspensão), sejam orgânico (matéria orgânica) ou mineral. Entretanto, o destino de mais de 99 % das espécies químicas que alcançam os ambientes aquáticos é o de serem incorporadas aos sedimentos de fundo.²

Os estuários formam a ligação entre os sistemas marinhos costeiros e os rios, transportando vários compostos, entre eles elementos-traço de origem natural e/ou antropogênica. Diversos elementos metálicos se apresentam como importantes contaminantes e são amplamente estudados devido aos riscos ambientais associados, à sua persistência no meio ambiente e à sua reciclagem biogeoquímica. Muitos elementos-traço (como o ferro, o cobre e o zinco) funcionam como micronutrientes essenciais ao crescimento de inúmeros organismos, mas, em altas concentrações, tais elementos podem se tornar tóxicos. Já outros elementos metálicos, como, por exemplo, o cádmio e o chumbo, não apresentam funções fisiológicas, e são

altamente tóxicos em quantidades muito pequenas.³ Sendo assim, a quantificação de elementos-traço em ambientes como os estuários, considerados um berçário da vida costeira, assume uma importância crucial para a avaliação de possíveis riscos a esses ecossistemas.

A entrada dos elementos-traço nos estuários ocorre, principalmente, pela descarga proveniente de águas fluviais contendo tais elementos dissolvidos e/ou associados a material particulado em suspensão, e por deposição atmosférica. Diversos parâmetros hidrogeoquímicos – tais como salinidade, temperatura, pH, material particulado em suspensão (MPS) e concentração de oxigênio dissolvido – são de extrema importância para os processos de transporte e mistura desses elementos em sistemas estuarinos. Processos de adsorção, floculação e sedimentação podem depositar tais elementos na fração sedimentar, a partir da sua associação às partículas sólidas em suspensão presentes na água, e, normalmente, o sedimento se torna seu destino final. Contudo, a ressuspensão de sedimentos pode remobilizar esses elementos para a coluna d'água através de alterações das variáveis hidrogeoquímicas associadas às variações de maré. Dessa forma, a quantificação de elementos-traço em sedimentos permite determinar o nível de contaminação a que a água e os organismos bentônicos estão sujeitos.⁴

Os manguezais são ecossistemas que ocorrem nas zonas de maré, formando-se em regiões de mistura de águas doces e salgadas, como estuários, baías e lagoas costeiras. Esses sistemas funcionam como elos entre os ambientes marinho e terrestre e sua ocorrência está intimamente ligada aos solos pantanosos oriundos da deposição de sedimentos finos nos fundos de baías e estuários, sujeitos à influência das águas salobras. Essas áreas fornecem um ambiente único para diversas espécies da fauna e da flora, e são relacionadas a um papel principal na exportação de carbono e nutrientes para a zona costeira e oceanos.⁵

As inúmeras relações entre a ocorrência, a

biodisponibilidade, os efeitos e o destino de substâncias de origem antropogênica em ecossistemas de mangue, foram descritas em diversas revisões recentemente.^{4,6,7} Resumidamente, altas concentrações de contaminantes foram encontradas nesses ecossistemas, nos seus vários compartimentos (água, sedimento e biota), e em áreas costeiras dominadas por bacias hidrográficas densamente ocupadas por áreas urbanas e rurais. Além disso, os manguezais podem ter um importante papel na ciclagem de contaminantes em sistemas marinhos tropicais. Embora os manguezais sejam claramente reconhecidos como importantes ecossistemas, ainda persistem diversas lacunas no entendimento de sua ecotoxicologia, inclusive das interações entre contaminantes e componentes abióticos dos mangues (como o sedimento) na previsão da biodisponibilidade de contaminantes, e na quantificação dos fluxos destes nas interfaces dos sistemas de manguezais, de modo a caracterizar tais sistemas como destino ou fonte desses contaminantes.

A Baía de Sepetiba (Figura 1a) é um corpo d'água semifechado e é um exemplo de ambiente aquático que tem sofrido um

enorme impacto pela ocupação humana e pelas atividades industriais desenvolvidas em sua bacia hidrográfica. Cerca de 400 empresas com potencial poluidor, incluindo várias do setor metalúrgico, petroquímico e de fundição, que emitem poluentes para o ar, solo e água, se estabeleceram na região durante o final do século 20.⁸ Além disso, ela recebe um grande volume de água através da transposição para o Rio Guandu (um dos seus principais tributários) de uma bacia adjacente, o sistema do Rio Paraíba do Sul, uma região altamente industrializada. Ela possui uma área superficial de cerca de 520 km², uma profundidade média de 7,7 m, um regime de maré do tipo semidiurno, com desigualdade diurna (apresenta duas preamares e duas marés vazantes de diferentes alturas), suas águas variam de salinas a salobras (sua salinidade, em geral, fica compreendida entre 34 e 20 ‰), e seus sedimentos são compostos de bancos arenosos, siltosos e argilosos, os dois últimos cobrindo cerca de 70 % da área de distribuição dos sedimentos, com uma taxa de sedimentação da baía sendo estimada entre 0,30 a 1,0 cm ano⁻¹.⁹

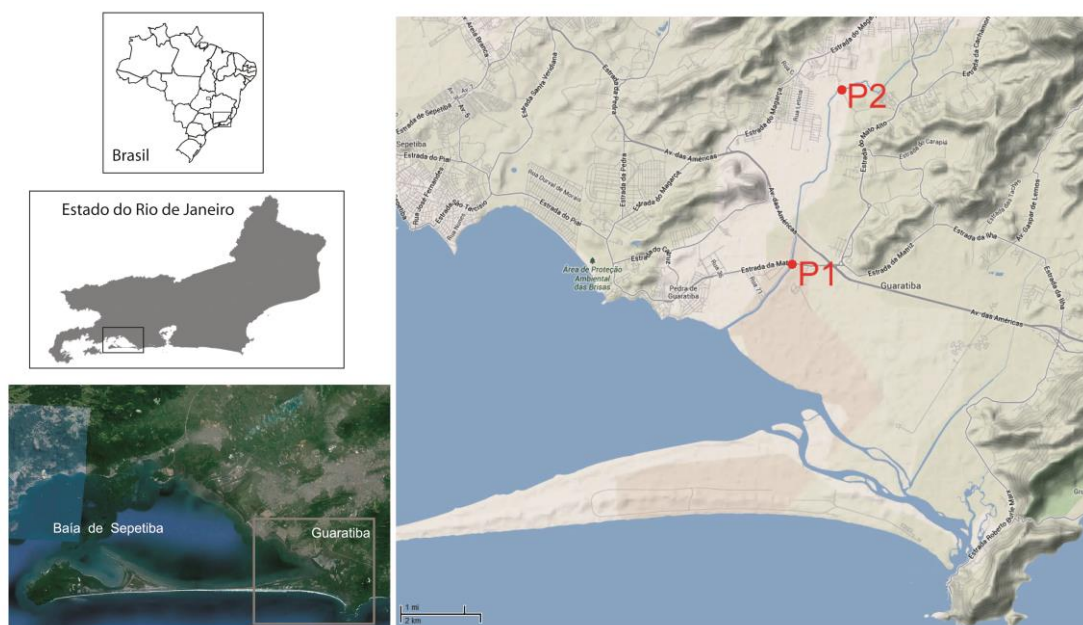


Figura 1. (a) Mapa de localização da Baía de Sepetiba e de Guaratiba. (b) Localização dos pontos de coleta no Rio Cabuçu-Piraquê; P1 indica o ponto de coleta próximo à foz; P2, o da região do seu curso médio (adaptado de Google Maps)¹⁰

Uma revisão dos impactos antropogênicos sobre a área da Baía de Sepetiba foi apresentada por Molisani *et al.*,⁸ onde se indicou a existência de uma severa contaminação desta região por zinco e cádmio, seus principais contaminantes; além destes, chumbo, mercúrio e outros elementos metálicos também se apresentaram em concentrações significativas. As concentrações nos sedimentos chegaram a 396 mg kg^{-1} para o cádmio e $37\,300 \text{ mg kg}^{-1}$ para o zinco, estando essas elevadas concentrações aparentemente associadas ao início das operações, no final dos anos 1950, da falida Companhia Mercantil e Industrial Ingá, uma empresa metalúrgica que processava minério de zinco, localizada às margens da baía, no município de Itaguaí. Estima-se que ela tenha descarregado cerca de 24 ton ano^{-1} de cádmio e $3660 \text{ ton ano}^{-1}$ de zinco para a Baía de Sepetiba até o fechamento de sua planta industrial, em 1997, sugerindo que essa tenha sido a principal fonte de contaminação deste corpo hídrico e de sua bacia. Tais dados vêm ao encontro aos apresentados por Gomes *et al.*,¹¹ que mostraram que o fluxo de Cd e de Zn a partir do Rio Guandu para a baía nos últimos 50 anos aumentou em mais de uma ordem de magnitude (Cd: $1,6 \times 10^{-3}$ para $2,2 \times 10^{-2} \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$; Zn: 0,26 para $4,27 \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$), tendo sido estimado que o estoque de elemento metálico em excesso na coluna de sedimentos seja de $0,85 \text{ g m}^{-2}$ para o Cd, e de 144 g m^{-2} para o Zn.

Barcellos *et al.*¹² sugerem que os frequentes episódios de ressuspensão e as longas distâncias percorridas pelo material em suspensão enriquecido em elementos-traço promovam a remobilização e a dispersão de elementos metálicos na baía, e que tais fatos, associados às grandes dimensões desse corpo d'água e às suas correntes adveccionais, possibilitem grandes deslocamentos das partículas antes de sua deposição. Por outro lado, os episódios de ressuspensão seriam muito importantes no processo de redistribuição interna dos sedimentos, além de poderem ser responsáveis pela liberação de partículas ligadas a elementos-traço.

Alguns trabalhos^{13,14} demonstraram que diversos elementos-traço (Pb, Cd, Zn, Cu, Cr e Hg) são acumulados nas margens nordeste e leste da baía, onde ocorre uma alta ressuspensão de sedimentos aliada a uma elevada produção e acúmulo de matéria orgânica, que contribuem para o processo de adsorção desses elementos metálicos no sedimento. A intensidade do transporte de sedimentos ao longo da margem leste da baía está associada ao seu padrão de circulação das águas, que se dá no sentido dos ponteiros do relógio,¹⁵ e contribui para o gradiente de concentração observado nos sedimentos.

O Rio Cabuçu-Piraquê está localizado na porção leste-sudeste da Baía de Sepetiba, e compõe, juntamente com os Rios do Portinho e Piracão, uma das três bacias hidrográficas existentes nessa região (Figura 1b). Ele nasce na serra do Lameirão, com o nome de Gatos, recebe o nome de Cabuçu ao passar pelo morro do mesmo nome e em seu trecho final passa a se chamar Piraquê, percorrendo um total de 23 km até desaguar na Baía de Sepetiba.⁹ Próximo à sua nascente, onde a ocupação humana é rarefeita, este rio apresenta boa qualidade de suas águas; entretanto, ao atravessar áreas urbanas, tem sua qualidade comprometida.^{16,17} A vazão e a qualidade das águas desse rio variam no tempo e de acordo com as estações do ano, dependendo das fontes poluidoras pontuais e não pontuais e, também, das condições de precipitação, sofrendo, ainda, influência da intrusão da cunha salina – processo que ocorre quando a vazão de água doce, que é injetada no estuário pelo rio, tende a lançar-se na baía escoando sobre uma camada inferior de água salgada que se movimenta preferencialmente da baía para o interior.⁹

A contaminação por elementos-traço, especialmente zinco e cádmio, é um grande fator de risco aos diversos compartimentos ambientais da Baía de Sepetiba: água,^{18,19} manguezal²⁰⁻²² e biota.²³⁻²⁶ Vários estudos já foram realizados no sentido de se buscar por informações acerca deste assunto, e de seus impactos, no que concerne à baía^{13,27,28} e aos seus tributários de maior porte.²⁹ Entretanto,

pouco se sabe sobre a influência das marés da baía sobre a contaminação dos rios de menor porte, especialmente os localizados na sua porção leste-sudeste, para onde sedimentos e sólidos em suspensão da baía são carreados.^{17,30,31} Devido ao fato das profundidades serem menores nessa região, a mais interna da baía e onde o Rio Cabuçu-Piraquê deságua, há uma progressiva perda de carga na circulação, o que favorece uma maior retenção da cunha salina nos rios e, com isso, uma provável transposição de sólidos em suspensão contendo elementos-traço da baía para a região estuarina desses corpos hídricos.⁹

Como já apontado, inúmeros trabalhos foram publicados versando sobre temas relacionados à região da Baía de Sepetiba, assim como sobre as águas, os sedimentos e a relação entre poluentes e a biota da bacia do Rio Guandu. Entretanto, em relação à qualidade das águas do Rio Cabuçu-Piraquê, foram encontrados apenas um trabalho publicado³⁰ e dois estudos mais antigos: uma dissertação de Mestrado³¹ e dados recolhidos por um relatório diagnóstico sobre as condições hídricas da bacia da Baía de Sepetiba.¹⁷ Desse modo, os dados apresentados neste trabalho vêm atualizar aqueles referentes a essa região, até hoje pouco estudada.

Neste trabalho buscou-se estabelecer a possível contaminação por cádmio e zinco das águas do Rio Cabuçu-Piraquê e dos sedimentos encontrados em seu estuário, investigando-se um possível transporte desses elementos da Baía de Sepetiba para o leito desse seu tributário, através da invasão das águas da baía ao longo do rio (cunha salina).

2. Materiais e métodos

2.1. Áreas em estudo e procedimentos de

coleta

Os pontos de coleta foram escolhidos de modo a fornecerem amostras representativas dos compartimentos ambientais a serem pesquisados, tendo sido, para isso, coletadas amostras para análise de teores de compostos dissolvidos e/ou presentes em material particulado, em amostras de água superficial e em sedimentos superficiais de duas regiões representativas do Rio Cabuçu-Piraquê (Figura 1b). Na região próxima à foz (P1; 22° 59' 36" S, 43° 36' 24" O) se investigou a influência da cunha salina na deposição de sólidos em suspensão contaminados com elementos-traço no leito do rio, em sua região estuarina, a partir da possível transposição de sedimentos e/ou sólidos em suspensão, assim como de material dissolvido, da baía para essa região. Na região central do curso d'água (P2; 22° 57' 15" S, 43° 35' 41" O), após sua passagem por regiões impactadas por atividades antrópicas e acima do alcance da cunha salina, se estudou a contribuição de fontes antropogênicas na contaminação da água por elementos-traço, em material dissolvido e em suspensão.

Os dados aqui apresentados resultam de uma campanha amostral realizada em dezembro de 2011. Na região estuarina foram feitas duas coletas em um mesmo dia: uma em baixa-mar (maré "baixa" ou maré vazante), representativa da qualidade das águas do rio com a menor influência possível de águas da baía, e outra em preamar (maré "alta"), para investigar a possível influência da cunha salina sobre o objeto de estudo (Figura 2). Tais coletas foram realizadas em marés de sizígia, que são caracterizadas pelo reforço entre as marés lunares e solares, observadas nas luas nova e cheia, quando se produzem as maiores preamares e as menores marés vazantes.



Figura 2. Aspecto geral do local de coleta próximo à foz, em regime de baixa-mar (esquerda) e em regime de preamar (direita). Fotos de J. L. Alves-Neto

No ponto de coleta próximo à foz, onde o rio se apresenta com profundidade maior que 40 cm, as amostras de águas superficiais foram coletadas no meio do corpo hídrico com o auxílio de uma garrafa de van Dorn de PVC de 3,5 dm³ (Husky Duck). Já no ponto

localizado na região central do curso d'água (Figura 3), com profundidade menor que 40 cm, as coletas foram realizadas com auxílio de um balde plástico; todas as coletas foram realizadas de cima de pontes.



Figura 3. Aspecto geral do local de coleta no curso médio do rio; à esquerda da foto pode-se ver uma das entradas da Fazenda Mato Alto. Foto de J. L. Alves-Neto

Uma draga de van Veen de aço inoxidável de 3 dm³ (Husky Duck) foi utilizada para coletar a amostra de sedimento superficial, aquele que se situa no topo da coluna sedimentar ou na interface sedimento/água, no ponto próximo à foz. Tais sedimentos apresentam características sedimentológicas, geoquímicas, físicas e biológicas determinadas pelos processos ambientais atuais. A draga era cuidadosamente aberta sobre uma bandeja grande e limpa, retirando-se uma fração do sedimento

superficial, de até 5 cm de profundidade. Foram coletados cerca de 250 g de amostra em potes plásticos limpos e livres de contaminação, para realização de análises de elementos metálicos e de matéria orgânica.

Todas as amostras foram acondicionadas imediatamente sob refrigeração até sua chegada ao laboratório. As amostras de água coletadas foram armazenadas em frascos separados: uma porção, filtrada no local, seguia para análise de cátions e ânions por cromatografia de íons; as outras, constituídas

por água bruta, eram usadas para análise de elementos metálicos (totais e dissolvidos) por espectrometria de absorção atômica (EAA) em chama, para análise de sólidos em suspensão e para análise de matéria orgânica. As amostras que passariam pelos processos de extração de elementos metálicos eram acidificadas com 2 cm³ de solução de HNO₃ 1:1 (V/V).

Para as análises por cromatografia de íons, alíquotas da água bruta coletada foram filtradas para tubos em polipropileno, utilizando-se uma seringa e um par de sistemas filtrantes com diâmetros de 25 mm (Sartorius Biotec) contendo filtros de membrana à base de mistura de acetato e nitrato de celulose, o primeiro com diâmetro médio de poro de 0,8 µm (Millipore AAWP02500), e o segundo com diâmetro médio de poro de 0,22 µm (Millipore GSWP02500).

2.2. Materiais e reagentes

Os seguintes procedimentos de limpeza foram utilizados em toda vidraria: lavagem com solução de Extran® 5 % (V/V), com solução de HNO₃ 10 % (V/V) e ao final com água deionizada. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau ultrapuro (Sigma-Aldrich): HNO₃ puriss. p.a., 65 % (m/m), Hg ≤ 0,000 000 5 %; HCl puriss. p.a., 37 % (m/m), reagente grau ACS, ISO e Ph. Eur.; e água deionizada purificada através de sistema Milli-Q® (Millipore; água ultrapura tipo I, com resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C). As curvas de resposta de elementos metálicos nas amostras foram determinadas a partir de soluções de referência preparadas por diluições sequenciais de soluções de referência de 1000 mg dm⁻³ (Qhemis) de Zn e Cd em HNO₃ 1,0 mol dm⁻³.

2.3. Caracterização das amostras e dos locais de coleta

Na campanha foram realizadas, no próprio local, medidas de parâmetros físico-químicos das águas (pH, condutividade, temperatura, salinidade, sólidos dissolvidos totais, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução) por meio de um medidor multiparamétrico digital portátil (Hanna HI9828). Também foram coletados parâmetros ambientais (velocidade e direção do vento, temperatura e umidade relativa do ar) através de um anemômetro digital multifuncional (Speedtech WindMate 300), além do nível da água e da profundidade da coleta (com uma trena de profundidade Starrett C507M-20M), da vazão do corpo d'água (estimada a partir da medida da largura do canal, de diferentes profundidades ao longo da sua seção transversal, e da velocidade do fluxo por meio de flutuadores)³², e de dados meteorológicos.

As amostras de sedimento fino foram obtidas em laboratório a partir do peneiramento do sedimento total a úmido com água ultrapura, utilizando-se uma peneira granulométrica com malha em nylon com abertura de 63 µm (Bertel), e posterior secagem dos finos em estufa a 60 °C, seguida de moagem em gral e estocagem em frascos de polipropileno, sob refrigeração.

2.4. Extração de elementos-traço

A fração correspondente aos elementos metálicos dissolvidos era obtida a partir do método 3030B do *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*,³³ onde a filtração a vácuo de amostras de água bruta (não acidificada) era realizada dentro de um prazo de até 24 h após a coleta, no laboratório, utilizando-se um aparato de microfiltração em vidro (tipo Millipore XX1504700, 47 mm), através de um filtro de membrana à base de mistura de acetato e nitrato de celulose com diâmetro médio de poro de 0,45 µm (Millipore HAWP04700). A solução filtrada era preservada com solução de HNO₃ 1:1 (V/V), e estocada sob refrigeração até sua análise.

Para dissolução dos elementos-traço presentes nas amostras e sua posterior determinação foram adotados três métodos apresentados pelo *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*³³ que se utilizam da mineralização ácida sem a presença de ácido fluorídrico. Este ácido age sobre a fração residual, onde se encontram os elementos metálicos ligados a silicatos e que contém, principalmente, elementos-traço retidos na estrutura cristalina de minerais, o que não os torna passíveis de serem liberados para solução, sob condições naturais, em um período de tempo razoável.³⁴ Essa fração (residual), por apresentar tais características, não se encontra biodisponível, e por isso não faz parte do escopo deste trabalho.

Os métodos escolhidos foram, em ordem crescente de força de extração: o tratamento para “metais extraíveis por ácido” (método 3030C), a dissolução para “metais recuperáveis por HCl-HNO₃” (método 3030F.3b) e a dissolução total por HCl-HNO₃ (método 3030F.3a).³³ Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

O que o “*Standard Methods*” considera como “metais extraíveis por ácidos”, aqueles que se encontram fracamente adsorvidos no material particulado e obtidos em solução após o tratamento de uma amostra não filtrada com ácido mineral diluído a quente,³³ neste trabalho foi nomeado como fração trocável (cf. seção 3.2). Nesse procedimento, adaptado do método 3030C da APHA,³³ uma porção de amostra – 40,0 mL de água bruta (não filtrada) preservada com ácido, ou cerca de 200 mg de sedimento fino peneirado e seco misturados a esse mesmo volume de água ultrapura – era transferida para um béquer de 100 mL, ao qual se adicionavam 4,0 mL de solução de HCl 1:1 (V/V). A mistura era aquecida a 95 °C por 15 min em um bloco de aquecimento (Tecnal TE015), e depois era resfriada e transferida para um frasco em polipropileno (Environmental Express SC475), onde o volume era aferido a 50,00 mL. A solução era, então, filtrada nesse frasco com o auxílio de um sistema de filtração FilterMate™ com diâmetro médio de poro de

2 µm (Environmental Express SC0401), e aí ficava estocada, sob refrigeração, até ser analisada.

A extração da fração de “metais recuperáveis”, associada a elementos metálicos solúveis em ácidos (na forma de carbonatos; cf. seção 3.2), é um procedimento realizado com adaptações provenientes do método 3005A da *United States Environmental Protection Agency* (US EPA),³⁵ no qual se baseia o método 3030F.3b da APHA.³³ Uma porção da amostra (semelhante à utilizada no processo anterior, mas com um volume de 50,0 mL) era transferida para um béquer juntamente com 1,0 mL de solução de HNO₃ 1:1 (V/V) e 5,0 mL de solução de HCl 1:1 (V/V). O béquer era recoberto com um vidro de relógio estriado, em polipropileno (Environmental Express SC505), e aquecido cuidadosamente em um bloco de aquecimento a uma temperatura de 95 °C até reduzir-se o volume (sem ebulição) a cerca de 15 mL. Para controle da temperatura, utilizava-se um béquer contendo água deionizada e um termômetro digital (Minipa MV362) em um dos poços do bloco aquecedor, controlando-se a temperatura da água para que não ultrapassasse 95 °C.^{36,37} Após resfriamento, a solução passava pelo processo final apresentado no parágrafo anterior, antes de ser estocada sob refrigeração até a análise.

Neste trabalho, considera-se como fração pseudototal de elementos metálicos o que APHA chama de “metais totais” – a concentração de elementos metálicos presentes em solução após o tratamento de uma amostra não filtrada com ácido mineral concentrado a quente, o que inclui todos os elementos metálicos dissolvidos e particulados, ligados a matrizes orgânicas ou inorgânicas.³³ Desse modo, a diferença entre a concentração obtida nesse procedimento de extração e as dos procedimentos (frações) anteriores pode ser associada a compostos oxidáveis (sulfetos e matéria orgânica; cf. seção 3.2). Utiliza-se a nomenclatura fração pseudototal para não confundi-la com o termo “metais totais”, que está associado à concentração total de elementos metálicos

na amostra, incluindo aqueles extraídos de silicatos por meio do uso de HF.³⁸ A extração da fração pseudototal de elementos metálicos se baseou no método 3030F.3a da APHA,³³ e se utilizava de uma porção de 50,0 mL da amostra (água ou sedimento ressuspensão), ao qual se adicionavam 1,5 mL de HNO₃ concentrado em um béquer, coberto com um vidro de relógio estriado (em polipropileno), e aquecido cuidadosamente a uma temperatura de 95 °C em um bloco de aquecimento, até evaporar-se o volume a menos de 5 mL, sem que houvesse ebulição. Após se resfriar a mistura, enxaguavam-se as paredes do béquer e o vidro de relógio com o mínimo de água ultrapura, adicionavam-se 2,5 mL de HNO₃ concentrado, cobria-se o béquer com um vidro de relógio liso (em vidro), e aquecia-se o conjunto no bloco aquecedor de modo a se obter um refluxo suave. O aquecimento era mantido (com a adição de novas alíquotas do ácido, se necessário) até a extração se completar, o que era evidenciado pela cor clara que a solução com os elementos metálicos extraídos passavam a apresentar. Após um novo resfriamento, eram adicionados 5,0 mL de solução de HCl 1:1 (V/V) e 7,5 mL de água ultrapura à solução obtida, fazia-se um aquecimento por mais 15 min no bloco aquecedor, resfriava-se a solução, e enxaguavam-se as paredes do béquer e o vidro de relógio com pequenas porções de água ultrapura. Novamente, o material era transferido, quantitativamente, para um frasco em polipropileno, onde era filtrado e estocado, como nos procedimentos anteriores.

Para efeitos de cálculo de concentrações, neste trabalho foi utilizada a seguinte relação: a concentração de elemento-traço em uma dada fração é igual à concentração obtida no procedimento analítico para o respectivo método de extração subtraído daquelas encontradas para os métodos com forças de extração inferiores. Assim, por exemplo, a concentração de zinco presente apenas na fração pseudototal de uma dada amostra foi calculada a partir da concentração encontrada na análise em EAA

em chama para esse método de extração subtraída dos valores obtidos para esse elemento-traço a partir dos métodos de extração para as frações recuperável, trocável e dissolvida (essa última aplicável apenas às amostras de águas).

2.5. Procedimentos analíticos

As amostras de elementos metálicos foram analisadas pela técnica de EAA em chama – métodos 3111 de APHA³³ e 7000B da US EPA³⁹ – através de um espectrômetro de absorção atômica Varian AA240, com chama ar/acetileno e taxa de aspiração ajustada para 6 cm³ min⁻¹. As determinações foram realizadas em triplicata utilizando-se o método de correção de radiação de fundo com lâmpada de arco de deutério, e com os seguintes comprimentos de onda: 228,8022 nm para o cádmio, e 213,85735 nm para o zinco. A aplicação do método da adição padrão, para verificar possíveis interferências matriciais, demonstrou que não havia necessidade de utilização do mesmo para análise das amostras. Em alguns casos (basicamente amostras de sedimento) foi preciso diluir as amostras para as determinações de Zn, por elas se encontrarem em concentrações maiores que as utilizadas na curva de resposta.

As determinações em água dos ânions cloreto, fluoreto, fosfato e sulfato, e dos cátions amônio, sódio, potássio, cálcio e magnésio foram realizadas em triplicata em um cromatógrafo de íons Dionex ICS-3000 Dual, com base no método 4110B de APHA³³ e nas recomendações do fabricante,⁴⁰ utilizando-se os seguintes parâmetros: eluente para ânions, carbonato/bicarbonato; eluente para cátions, ácido metanossulfônico; colunas analíticas e de guarda, para ânions, Dionex IonPac® AS23, 2 x 250 mm, e AG23, 2 x 50 mm, e, para cátions, CS16, 3 x 250 mm, e CG16, 3 x 50 mm; detecção de ânions e de cátions por condutividade suprimida. As amostras, antes de serem injetadas, eram diluídas (1:250

(V/V) para as amostras coletadas no período de preamar, e 1:10 (V/V) para as demais amostras), e tratadas através de passagem por cartucho Dionex OnGuard® II RP (1 cm³, pré-condicionado com metanol P.A. (Sigma-Aldrich), seguido de água ultrapura) para a remoção de espécies apolares, que poderiam danificar as colunas e os detectores.

Para avaliar a quantidade de sólidos em suspensão presente, foi utilizado o método 2540D de APHA,³³ em que um volume determinado da amostra de água (bem homogeneizada) era filtrado sobre uma membrana de fibra de vidro, sem resina ligante (Millipore AP40), e o resíduo retido no filtro era seco, à massa constante, a uma temperatura entre 103 e 105 °C. Devido à importância da matéria orgânica presente nos sedimentos na retenção/sorção de diversas espécies dissolvidas e particuladas,⁷ a exemplo dos elementos metálicos, esta foi avaliada, de forma indireta, tanto em amostras de sedimento fino, quanto nos sólidos em suspensão retidos na membrana de fibra de vidro acima, através de metodologia para medida de perda de voláteis a 550 °C, segundo o método 2540G de APHA.³³

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização das amostras e dos locais de coleta

A legislação brasileira que estabelece critérios para a avaliação da qualidade de águas, a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA),⁴¹ dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais. As águas doces (aquelas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰), salobras (as com salinidade entre 0,05 e 30 ‰) e salinas (de salinidade igual ou superior a 30 ‰) são classificadas de acordo com a qualidade requerida para os seus usos preponderantes.

Para efeito de análise de resultados deste trabalho, foram empregados os padrões de qualidade de águas (PQA) referentes às seguintes classes:

- Águas doces de classe 2, destinadas ao abastecimento para consumo humano (após tratamento convencional), à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário (natação etc.), à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas, e à aquicultura e à atividade de pesca.

- Águas salobras de classe 1, destinadas ao abastecimento para consumo humano (após tratamento convencional ou avançado), à recreação de contato primário, à proteção das comunidades aquáticas, e à aquicultura e à atividade de pesca.

Tal escolha advém dos fatos de que ao longo do trecho entre a porção mediana e a foz deste curso d'água existe uma reserva ambiental (Reserva Biológica e Arqueológica de Guaratiba), uma extensa área destinada à pecuária (Fazenda Mato Alto, em Guaratiba),⁴² além do estabelecimento de famílias às suas margens que praticam a pesca artesanal em áreas próximas de mangue e o cultivo de hortaliças e outras culturas.¹⁷

Na Tabela 1 pode-se observar que os resultados das medidas de vazão realizadas demonstraram que o volume de água da baía que sobe o rio no máximo do período de preamar é quase quatro vezes maior que aquele despejado pelo próprio rio no período de baixa-mar. Os dados de salinidade, condutividade e as concentrações de íons sódio e cloreto analisados na foz nos períodos de baixa-mar e de preamar comprovam que as águas despejadas pelo rio nessas ocasiões são salobras.

Um fator importante, do ponto de vista ambiental, são os valores de concentração de oxigênio dissolvido, sempre abaixo do mínimo considerado adequado pela legislação brasileira (Resolução CONAMA nº 357/2005),⁴¹ e os valores elevados para amônio e fosfato, para ambas as classes de águas. Tais concentrações sugerem o fato

desse rio encontrar-se altamente impactado por poluição antrópica,⁴³ corroborado pela observação de grandes quantidades de

materiais flutuantes e de resíduos sólidos objetáveis, bem como de odor e aspecto da água desagradáveis, nas coletas realizadas.

Tabela 1. Caracterização das águas do rio (valores médios, n = 2)^a

Parâmetro	Foz preamar	Foz baixa-mar	PQA salobra ^b	Curso médio do rio	PQA doce ^c
Vazão do rio / m ³ s ⁻¹	-15 ^d	4,1	—	1,7	—
Salinidade / ‰	16,8	0,66	0,5-30	0,26	≤ 0,5
Condutividade / mS cm ⁻¹	27,4	1,33	—	0,55	—
pH	7,05	7,07	6,5-8,5	7,03	6,0-9,0
Oxigênio dissolvido / mg dm ⁻³	2,02	1,11	≥ 5	0,50	≥ 5
Sólidos dissolvidos totais / mg dm ⁻³	1373	670	—	280	500
Sólidos em suspensão / mg dm ⁻³	31	44	—	45	—
Potencial redox / mV	-1,2; 45,1 ^e	107,3	—	84,6	—
Sódio / mg dm ⁻³	5547	173,4	—	48,48	—
Amônio / mg dm ⁻³	ND	11,0	0,40 ^d	15,1	3,7 ^e
Cloreto / mg dm ⁻³	16 740	465	—	60,3	250
Fosfato / mg dm ⁻³	ND	2,704	0,124 ^f	4,45	0,1 ^g

^a Exceto para vazão, salinidade, condutividade, pH, oxigênio dissolvido e sólidos dissolvidos totais (n = 1); os valores destacados em itálico se apresentam fora dos limites máximos admissíveis⁴¹

^b Padrão de Qualidade de Águas salobras classe 1, segundo Resolução CONAMA 357/2005 (valores máximos admissíveis, exceto oxigênio dissolvido)⁴¹

^c Padrão de Qualidade de Águas doces classe 2, segundo Resolução CONAMA 357/2005 (valores máximos admissíveis, exceto oxigênio dissolvido)⁴¹

^d Vazão superficial no sentido da nascente do rio

^e Valores obtidos próximo ao fundo e à superfície da coluna d'água, respectivamente

^f Nitrogênio amoniacal total, para pH < 7,5; ^g Fósforo total (ambiente lótico). ND: não detectado

O sedimento coletado na foz apresentou uma concentração média de matéria volátil (associada à presença de matéria orgânica) igual a $160 \pm 1 \text{ g kg}^{-1}$, próxima à de matéria orgânica verificada em sedimento de mangue localizado próximo à foz desse rio ($107,1 \text{ g kg}^{-1}$).²¹

Análises da composição granulométrica do sedimento de regiões próximas demonstram que o mesmo apresenta um alto conteúdo das frações siltosa/argilosa (> 85 %) e com valores de potencial redox negativos.^{21,27} Valores negativos de potencial redox também foram encontrados na água

coletada próxima ao fundo do rio na região da foz do Rio Cabuçu-Piraquê (Tabela 1), o que caracteriza condições anóxicas, propícias à redução de sulfato. Esse conjunto de características favorecem a adsorção e complexação de elementos-traço nos sedimentos dessa região.⁷

3.2. Análise de elementos-traço

No Brasil, não existe legislação que defina critérios para a avaliação da qualidade de

sedimento, apenas uma norma para a classificação e regulamentação da disposição de material a ser dragado, a Resolução nº 454/2012 do CONAMA.^{21,44} Essa resolução estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação de sedimentos dragados em águas brasileiras e define os critérios de qualidade para elementos-traço e outros contaminantes nesses sedimentos, com base na experiência

internacional.^{45,46} Para tanto, estabelece três faixas para classificação de sedimento, separadas por dois níveis: Nível 1, que indica o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, e Nível 2, o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. A Tabela 2 apresenta esses níveis para os elementos-traço estudados.

Tabela 2. Níveis de classificação de sedimento (em mg kg^{-1}) de águas salina-salobra, segundo CONAMA⁴⁴

Elemento-traço	Nível 1 ^a	Nível 2 ^b
Cádmio	1,2	7,2
Zinco	150	410

^a Limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota (N1)

^b Limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota (N2)

Uma análise dos somatórios das concentrações dos elementos-traço estudados obtidos a partir das diversas frações operacionais (Σ_{total} , massa seca) no sedimento fino ($< 63 \mu\text{m}$) do estuário mostrou que o valor encontrado para o zinco, $1351 \pm 60 \text{ mg kg}^{-1}$, estava mais de três vezes acima do nível 2 da Resolução CONAMA

nº 454/2012 (Figura 4a);⁴⁴ para o cádmio, o valor encontrado, $5 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$, está entre os dois níveis da mesma Resolução (Figura 4b). Dessa forma, a camada superficial deste sedimento apresenta um nível preocupante de contaminação com esses elementos metálicos.

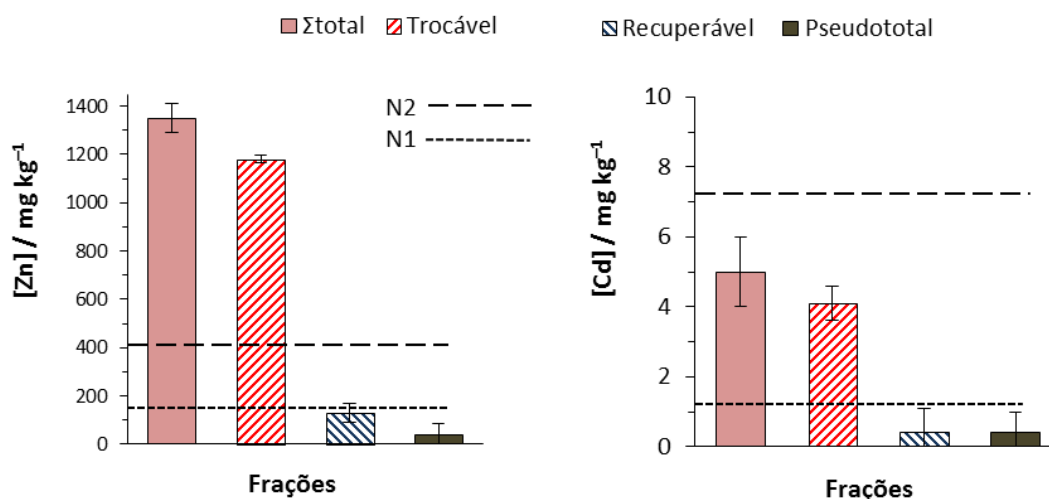


Figura 4. Concentrações das frações operacionais de elementos-traço na fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) de sedimento. (a) Zinco; (b) Cádmio (N1, limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; N2, limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota; Média \pm desvio padrão, $n = 2$)⁴⁴

Como não há, necessariamente, uma relação direta entre a concentração total de determinado elemento-traço no sedimento e sua disponibilidade, deve-se avaliar a sua partição entre as frações específicas dessa matriz, de modo a procurar se determinar a mobilidade e a ecotoxicidade desse elemento nos diversos compartimentos ambientais envolvidos (sedimento e água).⁴

Para uma avaliação mais acurada da biodisponibilidade de certo elemento-traço, se recorre a um conjunto de métodos de extração baseado no aumento na força do extrator, cuja resposta é inversamente proporcional à mobilidade do elemento metálico extraído. A seguir, apresenta-se um modo de se classificar as frações obtidas de uma amostra a partir de definições operacionais, em ordem crescente de força do extrator.⁴⁷

- Fração dissolvida em água, que inclui íons, íons complexados com matéria orgânica solúvel, entre outros constituintes; ela é a fração que contém os elementos-traço de maior mobilidade e mais biodisponíveis.

- Fração trocável, que inclui os elementos metálicos fracamente adsorvidos retidos na superfície sólida por interações eletrostáticas relativamente fracas e aqueles que podem ser liberados por processos de troca iônica. Mudanças na composição iônica, que influenciam as reações de adsorção-desorção, ou a diminuição do pH podem causar a remobilização dos elementos metálicos a partir dessa fração.

- Fração solúvel em ácido, que contém os elementos metálicos que precipitam na presença de íons carbonato. Essa forma se encontra fracamente ligada ao sólido e sujeita a mudar com as condições ambientais e, juntamente com a fração trocável, é considerada prontamente e potencialmente biodisponível.

- Fração redutível, que é composta por óxidos-hidróxidos de manganês e ferro de elementos-traço. Esses compostos são extraídos em conjunto, e estão presentes em grande proporção nos sedimentos, onde são

termodinamicamente instáveis sob as condições anóxicas, e atacados por organismos bentônicos.

- Fração oxidável, que inclui os elementos-traço ligados a sulfetos e aqueles associados à matéria orgânica (organismos vivos, detritos ou revestimentos de partículas minerais) através de processos de complexação ou de bioacumulação. A fração orgânica liberada nessa etapa de oxidação não é considerada muito móvel ou disponível, uma vez que se acredita que esteja associada a substâncias húmicas estáveis, de elevada massa molecular, que liberam lentamente pequenas quantidades de elementos metálicos.

Neste trabalho, os métodos de extração de elementos-traço descritos anteriormente (seção 2.4) apresentam a seguinte equivalência com as definições acima: o tratamento para “metais extraíveis por ácido” (método 3030C) está associado à fração trocável; a dissolução para “metais recuperáveis” por HCl-HNO₃ (método 3030F.3b), à fração solúvel em ácido; e a dissolução total por HCl-HNO₃ (método 3030F.3a), à fração oxidável.

Em relação às concentrações encontradas para os elementos-traço no sedimento estudado (Figura 4), gera apreensão o fato de que ambos encontram-se quase que totalmente na fração trocável, ou seja, a mais lábil e, por isso mesmo, a que se torna biodisponível mais facilmente a animais que assimilam tais elementos diretamente da água e das partículas de sedimento (seja filtrando, se alimentando etc.) de leitos de estuários,⁴⁸ como os caranguejos, que são fonte de renda para pescadores locais.

Os resultados obtidos para ambos os elementos metálicos na região estuarina desse rio encontram-se acima dos encontrados em outros estudos feitos na década de 1990,^{17,31} cujas médias oscilaram entre 125 e 422 mg kg⁻¹ para o zinco, e entre 1,2 e 3,1 mg kg⁻¹ para o cádmio. Entretanto, trabalhos mais recentes em regiões da baía próximas à foz apontam valores para o zinco

da ordem de 600 mg kg^{-1} ,^{21,27} e entre 4 e 6 mg kg^{-1} para o cádmio, mais próximos daqueles aqui apresentados.^{27,49}

Wasserman *et al.*⁵⁰ registraram que alguns estudos, ao avaliarem a biodisponibilidade de elementos-traço nos sedimentos da Baía de Sepetiba através de extração sequencial (fases equivalentes às frações trocável e recuperável utilizadas neste trabalho), demonstraram que a quantidade de cádmio biodisponível é de 70 %, e para o zinco, as

concentrações biodisponíveis são de 50 % – ambas menores que as obtidas neste estudo.

Os limites máximos admissíveis estabelecidos para os padrões de qualidade das duas classes de águas aqui utilizadas – águas doces classe 2 e águas salobras classe 1 –, segundo a Resolução nº 357/2005 do CONAMA,⁴¹ para os elementos-traço objetos de estudo deste trabalho são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Padrões de qualidade de águas (em mg dm^{-3}) utilizadas, segundo CONAMA⁴¹

Elemento-traço	VM _d ^a	VM _s ^b
Cádmio total	0,001	0,005
Zinco total	0,18	0,09

^a Valor máximo permitido para águas doces classe 2

^b Valor máximo permitido para águas salobras classe 1

Os valores de Σ total para o zinco em águas do Rio Cabuçu-Piraquê (Figura 5) no período de preamar e de baixa-mar ($0,31 \pm 0,08$ e $0,44 \pm 0,08 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente) se encontram de três a cinco vezes acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira,⁴¹ embora valores próximos a esse limite ($0,17 \pm 0,05 \text{ mg dm}^{-3}$) tenham sido observados em águas provenientes apenas do próprio rio (curso médio do rio, Figura 5). Na amostra que representa o máximo de entrada das águas da baía (preamar), três quartos do zinco encontram-se ligados ao material em suspensão (diferença entre Σ total e a fração dissolvida), e todo ele é encontrado nas frações mais biodisponíveis da água (dissolvida, trocável e recuperável). Nas águas doces (curso médio do rio), como os resultados para a fração dissolvida da amostra coletada neste ponto ficaram abaixo do limite de quantificação do método para o zinco ($0,014 \text{ mg dm}^{-3}$), se deduz que todo ele se encontra ligado ao material em suspensão.

Os valores encontrados nas amostras coletadas na foz são condizentes com

aqueles observados em amostras de água do próprio rio em região próxima ao local aqui estudado,³⁰ de $0,30 \pm 0,02 \text{ mg dm}^{-3}$, assim como com as da Baía de Sepetiba próximo à área de estudo deste trabalho,⁴⁹ onde a média encontrada foi de $0,34 \pm 0,07 \text{ mg dm}^{-3}$.

O resultado médio obtido para o Σ total de cádmio em águas da preamar (Figura 6) – quando as águas da baía penetram a foz do rio – apresentou um valor de concentração de $0,09 \pm 0,01 \text{ mg dm}^{-3}$, dezoito vezes acima do limite máximo permitido. Todas as demais amostras (foz em baixa-mar e curso médio do rio) apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método ($0,010 \text{ mg dm}^{-3}$). Tais resultados sugerem que o cádmio encontrado no sedimento superficial da região estuarina desse rio (Figura 4) seja proveniente exclusivamente de um processo de transposição desse elemento-traço a partir das águas da baía, através do seu transporte associado ao material particulado e à fração dissolvida dessas águas.

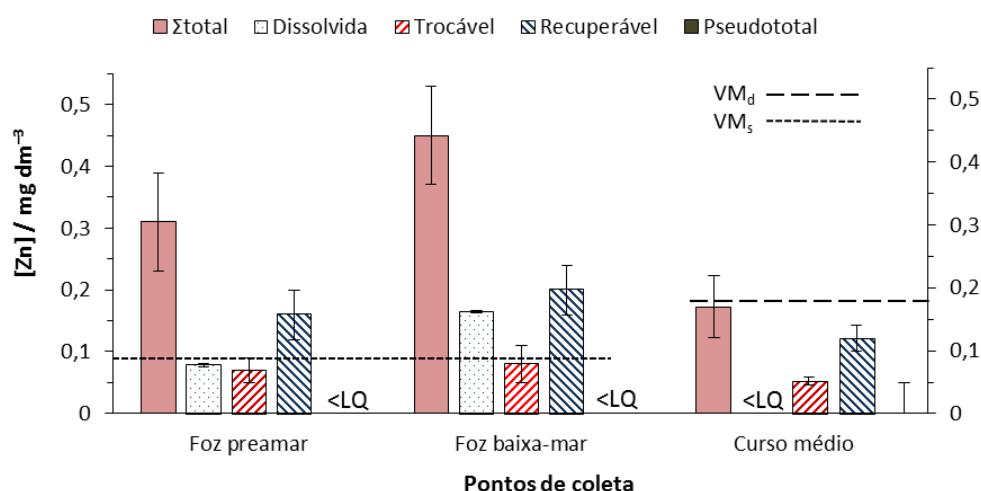


Figura 5. Concentrações das frações operacionais de zinco em amostras de água nos diferentes pontos de coleta e fases de maré (VM_d , valores máximos admissíveis ($mg\ dm^{-3}$) para águas doces classe 2, e VM_s , valores máximos admissíveis ($mg\ dm^{-3}$) para águas salobras classe 1;⁴⁰ Média \pm desvio padrão, $n = 2$; <LQ, menor que o limite de quantificação do método)

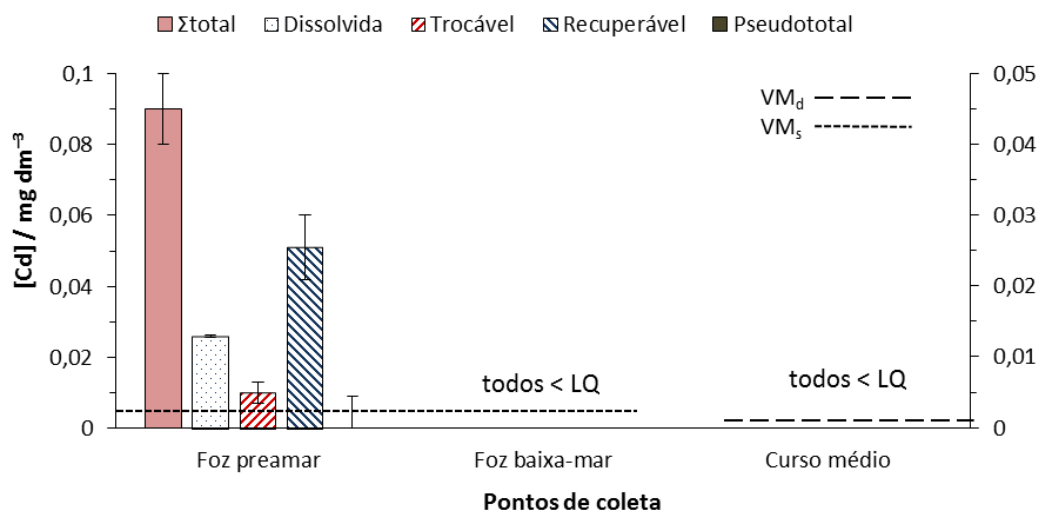


Figura 6. Concentrações das frações operacionais de cádmio em amostras de água nos diferentes pontos de coleta e fases de maré (VM_d : Valores máximos admissíveis ($mg\ dm^{-3}$) para águas doces classe 2; VM_s : Valores máximos admissíveis ($mg\ dm^{-3}$) para águas salobras classe 1⁴⁰; Média \pm desvio padrão, $n = 2$; <LQ, menor que o limite de quantificação do método)

Diferentemente do zinco, os valores encontrados na amostra coletada na preamar (foz) para o cádmio são muito maiores que as encontradas por um trabalho realizado no período de 1990 a 1996, em um local do rio bastante próximo ao utilizado neste

trabalho,¹⁷ cuja média foi de $0,003 \pm 0,009\ mg\ dm^{-3}$, e com a da média obtida na Baía de Sepetiba próximo à área de estudo deste trabalho,⁴⁹ de $0,0011 \pm 0,0003\ mg\ dm^{-3}$.

Quando se procede a uma comparação entre os percentuais das frações operacionalmente definidas utilizadas neste trabalho (Figura 7), pode-se observar que nas amostras de águas de todos os locais e fases

de maré a presença dos elementos-traço pesquisados se dá totalmente nas frações mais disponíveis. Para os sedimentos, esses valores representam a quase totalidade: 97 % para o zinco, e 92 % para o cádmio.

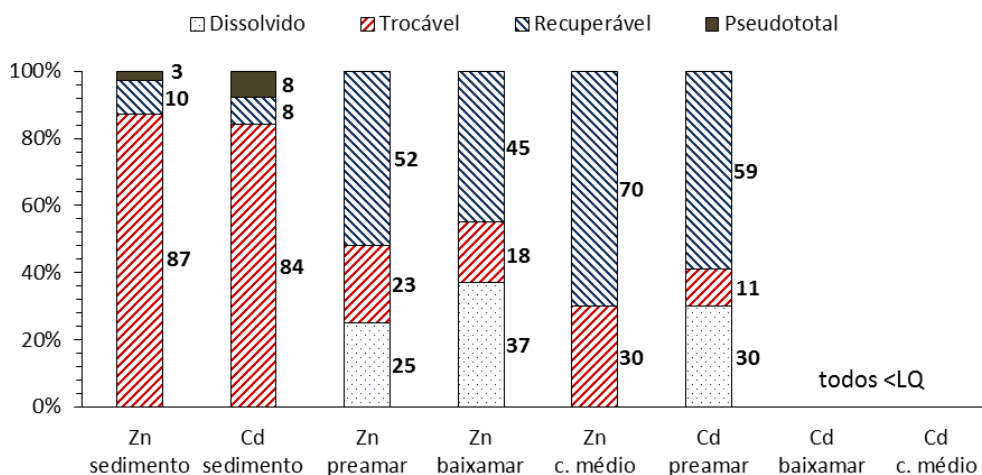


Figura 7. Relações percentuais entre as frações operacionais de elementos-traço em amostras de sedimentos e de águas nos diferentes pontos de coleta e fases de maré (<LQ, menor que o limite de quantificação do método)

Também se pode perceber uma semelhança na distribuição das frações de ambos os elementos-traço no sedimento, o que sugere um comportamento semelhante desses metais frente às suas compartimentalizações. Além disso, os resultados obtidos relativamente às frações de Zn e Cd durante a preamar apresentam um perfil muito semelhante entre si e bastante diferente daquele observado para o Zn no curso médio do rio, em relação à sua distribuição entre as frações analisadas. Isso sugere uma possível importância das características encontradas nas águas salobras da baía (comparada às da água doce do curso médio do rio) relativamente à distribuição desses elementos-traço nas diversas frações operacionais estudadas.

Por fim, não se pode descartar a possibilidade de que uma contaminação desses leitos de água doce, com suas regiões estuarinas caracterizadas pela presença de extensos manguezais com fases diurnas de

água salobra, possa gerar uma transferência de tais contaminantes para a biota que nela vive. Além disso, é possível ampliar os resultados aqui apresentados, principalmente, para os demais rios desta região (Covanca, Piracão e Portinho) e, talvez em menor grau, para os de regiões hidrográficas mais a oeste (nas regiões de Itaguaí e Mangaratiba), assim como para as extensas áreas inundáveis de mangue dessa região, o que sugere uma provável contaminação da fauna e da flora locais, impactando negativamente na produção extrativista decorrente, por exemplo, da pesca de caranguejos pela comunidade de pescadores que aí se fixaram, e, conseqüentemente, oferecendo um alto risco de contaminação de seres humanos.

4. Conclusões

Os resultados encontrados no estudo da qualidade das águas do estuário do Rio Cabuçu-Piraquê indicaram um forte impacto ambiental sobre o mesmo, pois, além de apresentar valores de concentração de oxigênio dissolvido abaixo do permitido por lei, as concentrações dos elementos-traço estudados e dos íons amônio e fosfato estão muito acima dos estabelecidos para ambas as classes de águas (doce e salobra).⁴¹ No sedimento desta região, as concentrações de elementos-traço também se encontram em níveis preocupantes, já que, no caso do zinco, verificou-se uma concentração média mais de três vezes superior ao limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. No caso do cádmio, apesar da concentração média estar abaixo do limite indicador de poder causar danos à biota, foi maior do que aquele considerado como seguro para a vida aquática de regiões salobras.⁴⁴

A entrada das águas da Baía de Sepetiba, apesar de contribuírem para o aumento da concentração de oxigênio dissolvido nas águas da região estuarina desse rio, também age como transportador de elementos-traço da baía para esta região, tanto na forma dissolvida, como também na fração ligada a partículas em suspensão.

O conjunto de resultados apresentados sugere a existência de um transporte de zinco e cádmio proveniente das águas da Baía de Sepetiba para o sedimento do Rio Cabuçu-Piraquê, por meio da transposição de material particulado contendo altas concentrações desses elementos-traço encontrado na primeira, e a posterior deposição desse material sólido no segundo, através da intrusão da cunha salina associada às preamares observadas nessa região estuarina. Esse fato se justifica, pois as concentrações totais (Σ_{total}) encontradas nas águas dessa região durante o período de preamar, tanto para o zinco (Figura 5), e, principalmente, para o cádmio (Figura 6), são

muito superiores àquelas observadas nas águas da região central do curso desse rio.

Também se deve destacar a importância dos dados aqui apresentados sob o ponto de vista da atualização dos dados referentes a essa região, ainda pouco estudada.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro concedido para a realização deste estudo, e à Prof.^ª Monica R. C. Marques, ao Prof. Aderval S. Luna e à Prof.^ª Joana M. T. Santos (UERJ/Instituto de Química) pela disponibilização de equipamentos e infraestrutura para a execução de parte dos experimentos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Langmuir, D.; *Aqueous environmental chemistry*, Upper Saddle River, Prentice-Hall: New Jersey, 1997 *apud* Langmuir, D. *et al.*; *Issue paper on the environmental chemistry of metals*, US EPA: Washington, 2004. [Link]
- ² Förstner, U. Em Salomons, W.; Stigliani, W. M., eds.; *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments*, Springer: Berlim, 1995, cap. 11 *apud* Pereira, J. C.; Guimarães-Silva, A. K.; Nalini Júnior, H. A.; Pacheco-Silva, E.; Lena, J. C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova* **2007**, *30*, 1249. [CrossRef]
- ³ US EPA. *Issue paper on the ecological effects of metals*. Risk Assessment Forum: Washington, DC, 2004. [Link]
- ⁴ Oliveira, R. C. B.; Marins, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático:

Revisão. *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 88. [CrossRef]

⁵ Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMADS); *Manguezais: educar para proteger*, Cooperação Técnica Brasil-Alemanha, Projeto Planágua/Semads/GTZ: Rio de Janeiro, 2001. [Link]

⁶ Lewis, M.; Pryor, R.; Wilking, L. Fate and effects of anthropogenic chemicals in mangrove ecosystems: A review. *Environmental Pollution* **2011**, *159*, 2328. [CrossRef] [PubMed]

⁷ Bayen, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. *Environment International* **2012**, *48*, 84. [CrossRef] [PubMed]

⁸ Molisani, M. M.; Marins, R. V.; Machado, W.; Paraquetti, H. H. M.; Bidone, E. D.; Lacerda, L. D. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Regional Environmental Change* **2004**, *4*, 17. [CrossRef]

⁹ Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMADS); *Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos da Macrorregião Ambiental 2: Bacia da Baía de Sepetiba*. Cooperação Técnica Brasil-Alemanha, Projeto Planágua/ SEMADS/ GTZ: Rio de Janeiro, 2001. [Link]

¹⁰ Sítio do Google Maps. Disponível em: <<http://maps.google.com.br/>>. Acesso em: 10 março 2014.

¹¹ Gomes, F. C.; Godoy, J. M.; Godoy, M. L. D. P.; Carvalho, Z. L.; Lopes, R. T.; Sanchez-Cabeza, J. A.; Lacerda, L. D.; Wasserman, J. C. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: a comparative study. *Marine Pollution Bulletin* **2009**, *59*, 123. [CrossRef] [PubMed]

¹² Barcellos, C.; Lacerda, L. D.; Ceradini, S. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) - an approach based on multielemental analysis. *Environmental Geology* **1997**, *32*, 203. [CrossRef]

¹³ Bailey, T. C.; Barcellos, C.; Krzanowski, W. J. Use of spatial factors in the analysis of heavy metals in sediments in a Brazilian coastal region. *Environmetrics* **2005**, *16*, 563. [CrossRef]

¹⁴ Veeck, L.; Silva-Filho, E. V.; Wasserman, J. C.; Sella, S. M.; Santos, I. R.; Lacerda, L. D. Mercury distribution in sediments of a subtropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, SE Brazil. *Geochimica Brasiliensis* **2007**, *21*, 50. [Link]

¹⁵ Signorini, S. R. A study of the circulation in bay of Ilha Grande and bay of Sepetiba. Part I. a survey of the circulation based on experimental field data. *Boletim do Instituto Oceanográfico* **1980**, *29*, 41. [CrossRef]

¹⁶ Agência Nacional de Águas (Brasil). *Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: informe 2010*. ANA: Brasília, 2010. [Link]

¹⁷ Secretaria de Estado de Meio Ambiente (Rio de Janeiro); *Macroplano de Gestão e Saneamento Ambiental da Bacia da Baía de Sepetiba*. Consórcio ETEP/ Ecologus/ SM Group: Rio de Janeiro, 1998.

¹⁸ Copeland, G.; Monteiro, T.; Couch, S.; Borthwick, A. Water quality in Sepetiba Bay, Brazil. *Marine Environmental Research* **2003**, *55*, 385. [CrossRef] [PubMed]

¹⁹ Costa, A. C. M.; Anjos, M. J.; Lopes, R. T.; Pérez, C. A.; Castro, C. R. F. Multi-element analysis of sea water from Sepetiba Bay, Brazil, by total reflection X-ray fluorescence spectrometry using synchrotron radiation. *X-Ray Spectrometry* **2005**, *34*, 183. [CrossRef]

²⁰ Fonseca, E. F.; Baptista Neto, J. A.; Silva, C. G. Heavy metal accumulation in mangrove sediments surrounding a large waste reservoir of a local metallurgical plant, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Environmental Earth Sciences* **2013**, *70*, 643. [CrossRef]

²¹ Souza, P. S. A.; Marques, M. R. C.; Soares, M. L. G.; Pérez, D. V. Trace Metals Concentrations in Mangrove Sediments of Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, Brazil): Microwave Assisted Digestion with Nitric Acid

- and Aqua Regia. *Revista Virtual de Química* **2012**, *4*, 464. [CrossRef]
- ²² Machado, W.; Santelli, R. E.; Carvalho, M. F.; Molisani, M. M.; Barreto, R. C.; Lacerda, L. D. Relation of reactive sulfides with organic carbon, iron, and manganese in anaerobic mangrove sediments: Implications for sediment suitability to trap trace metals. *Journal of Coastal Research* **2008**, *24*, 25. [CrossRef]
- ²³ Wanick, R. C.; Kütter, V. T.; Teixeira, C. L.; Cordeiro, R. C.; Santelli, R. E. Use of the digestive gland of the oyster *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) as a bioindicator of Zn, Cd and Cu contamination in estuarine sediments (south-east Brazil). *Chemistry and Ecology* **2012**, *28*, 103. [CrossRef]
- ²⁴ Ferreira, A. P. Assessment of heavy metals in *Egretta thula*. Case study: Coroa Grande mangrove, Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Brazilian Journal of Biology* **2011**, *71*, 77. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁵ Almeida W. I.; Vieira, R. P.; Cardoso, A. M.; Silveira, C. B.; Costa, R. G.; Gonzalez, A. M.; Paranhos, R.; Medeiros, J. A.; Freitas, F. A.; Albano, R. M.; Martins, O. B. Archaeal and bacterial communities of heavy metal contaminated acidic waters from zinc mine residues in Sepetiba Bay. *Extremophiles* **2009**, *13*, 263. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁶ Amado Filho, G. M.; Creed, J. C.; Andrade, L. R.; Pfeiffer, W. C. Metal accumulation by *Halodule wrightii* populations. *Aquatic Botany* **2004**, *80*, 241. [CrossRef]
- ²⁷ Ribeiro, A. P.; Figueiredo, A. M. G.; Santos, J. O.; Dantas, E.; Cotrim, M. E. B.; Figueira, R. C. L.; Silva Filho, E. V.; Wasserman, J. C. Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). *Marine Pollution Bulletin* **2013**, *68*, 55. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁸ Lacerda, L. D.; Molisani, M. M. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE Brazil: Evidence from the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae*. *Marine Pollution Bulletin* **2006**, *52*, 974. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁹ Molisani, M. M.; Kjerfveb, B.; Barreto, R.; Lacerda, L. D. Land-sea mercury transport through a modified watershed, SE Brazil. *Water Research* **2007**, *41*, 1929. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁰ Costa, A. C. M.; Castro, C. R. F.; Anjos, M. J.; Lopes, R. T. Multielement determination in river-water of Sepetiba Bay tributaries (Brazil) by total reflection x-ray fluorescence using synchrotron radiation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2006**, *269*, 703. [CrossRef]
- ³¹ Dib, K. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.
- ³² Carvalho, T. M. Técnicas de medição de vazão por meios convencionais e não convencionais. *Revista Brasileira de Geografia Física* **2008**, *1*, 73. [Link]
- ³³ APHA; AWWA; WEF; *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*, 21a. ed., APHA/ AWWA/ WEF: Washington D.C., 2005.
- ³⁴ Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 844. [CrossRef]
- ³⁵ US EPA. Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy. Method 3005A, rev. 1, US EPA: USA, 1992. Em: US EPA; *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)*, rev. 6, US EPA: USA, 2007. [Link]
- ³⁶ Division of Water Quality (North Carolina); *SOP for preparing aqueous samples by EPA Method 200.2*, rev. 09/03/2001, NC Division of Water Quality: Raleigh, 2002.
- ³⁷ US EPA; Sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements. Method 200.2, rev. 2.8, US EPA: USA, 1994 Em US EPA, *Methods for the determination of metals in environmental samples: Supplement I*.

- EPA/600/R-94/111, US EPA: Cincinnati, 1994. [Link]
- ³⁸ Gupta, S. K.; Vollmer, M. K.; Krebs, R. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Science of the Total Environment* **1996**, *178*, 11. [CrossRef]
- ³⁹ US EPA; Flame atomic absorption spectrophotometry. Method 7000B, rev. 2, 2007 Em US EPA; *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)*, rev. 6, US EPA: USA. [Link]
- ⁴⁰ Dionex; *ICS-3000 Ion Chromatography System Operator's Manual*, rev. 04, Dionex: Sunnyvale, 2008. [Link]
- ⁴¹ Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); *Resolução CONAMA nº 357/2005*, CONAMA: Brasília, 2005. [Link]
- ⁴² Sítio do O Globo. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/rio/para-chegar-fazendas-onde-papa-rezara-missa-campal-fieis-terao-de-caminhar-ate-13km-6866437>>. Acesso em: 15 dezembro 2013.
- ⁴³ Sítio da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/109-variaveis-de-qualidade-das-aguas>>. Acesso em: 10 março 2014.
- ⁴⁴ Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); *Resolução CONAMA nº 454/2012*. Conama: Brasília, 2012. [Link]
- ⁴⁵ Sítio do Canadian Council of Ministers of the Environment. Disponível em: <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/>>. Acesso em: 10 março 2014.
- ⁴⁶ Long, E. R.; MacDonald, D. D.; Smith, S. L.; Calder F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* **1995**, *19*, 81. [CrossRef]
- ⁴⁷ Filgueiras, A. V.; Lavilla, I.; Bendicho, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* **2002**, *4*, 823. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴⁸ Amiard, J.-C.; Geffard, A.; Amiard-Triquet, C.; Crouzet, C. Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2007**, *72*, 511. [CrossRef]
- ⁴⁹ Ferreira, A. P.; Horta, M. A. P. Trace element residues in water, sediments, and organs of Savacu (*Nycticorax nycticorax*) from Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Ambiente & Água* **2010**, *5*, 17. [CrossRef]
- ⁵⁰ Wasserman, J. C.; Barros, S. R.; Lima, G. B. A. Planning dredging services in contaminated sediments for balanced environmental and investment costs. *Journal of Environmental Management* **2013**, *121*, 48. [CrossRef] [PubMed]