

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

THAIS BELLOTI LOUREIRO

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS DE FUNDO:
UMA ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE O CANAL DO CUNHA E RIOS
GUAPIMIRIM E MACACU (RJ), SEGUNDO TÉCNICA DE EXTRAÇÃO
SEQUENCIAL (BCR).**

Niterói – RJ

2022

Thaís Belloti Loureiro

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS DE FUNDO:
UMA ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE O CANAL DO CUNHA E RIOS
GUAPIMIRIM E MACACU (RJ), SEGUNDO TÉCNICA DE EXTRAÇÃO
SEQUENCIAL (BCR).**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Geologia e Geofísica Marinha da Universidade Federal Fluminense, como requisito para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Geologia e Geofísica Marinha.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto

Coorientadora: Dr. Valquíria Maria de Carvalho Aguiar

Niterói – RJ

2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG
Gerada com informações fornecidas pelo autor

L892b Loureiro, Thaís Belloti
Biodisponibilidade de metais traço em sedimentos de fundo:
Uma análise comparativa entre o Canal do Cunha e rios
Guapimirim e Macacu, segundo técnica de extração sequencial
(BCR). / Thaís Belloti Loureiro. - 2022.
159 f.: il.

Orientador: José Antônio Baptista Neto.
Coorientador: Valquíria Maria de Carvalho Aguiar.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Instituto de Geociências, Niterói, 2022.

1. Extração sequencial (BCR). 2. Metais traço. 3.
Sedimentos de fundo de rio. 4. Baía de Guanabara. 5.
Produção intelectual. I. Baptista Neto, José Antônio,
orientador. II. Aguiar, Valquíria Maria de Carvalho,
coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto
de Geociências. IV. Título.

CDD - XXX

THAÍS BELLOTI LOUREIRO

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS TRAÇO EM
SEDIMENTOS DE FUNDO: UMA ANÁLISE
COMPARATIVA ENTRE O CANAL DO CUNHA E RIOS
GUAPIMIRIM E MACACU (RJ), SEGUNDO TÉCNICA
DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL (BCR).**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geofísica Marinha da Universidade Federal Fluminense, como requisito para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Geologia e Geofísica Marinha.

Aprovada em 29 de novembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



JOSE ANTONIO BAPTISTA NETO
Data: 21/12/2022 09:21:06-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. José Antônio Baptista Neto

Universidade Federal Fluminense - Departamento de Geologia

Documento assinado digitalmente



VALQUIRIA MARIA DE CARVALHO AGUIAR
Data: 20/12/2022 14:35:20-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. Valquíria Maria de Carvalho Aguiar

Universidade Federal Fluminense - Departamento de Geologia
e Geofísica

Documento assinado digitalmente



CLEVERSON GUIZAN SILVA
Data: 12/01/2023 15:44:16-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. Cleverson Guizan Silva

Universidade Federal Fluminense - Departamento de Geologia
e Geofísica



Dr. André Luiz Carvalho da Silva

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Departamento de
Geografia



Dr. Estefan Monteiro da Fonseca

Universidade Federal Fluminense - Departamento de Geologia
e Geofísica

À minha família pelo grande apoio e incentivo incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, que se fez presente em todo momento, apoiando e dando forças para que conquistasse mais essa etapa na minha vida, mesmo com tantos desafios pessoais ao longo dessa jornada. Obrigada por serem meu porto seguro.

À minha coorientadora Dr. Valquíria Maria de Carvalho Aguiar pela paciência, por não desistir de mim e por me impulsionar em todos os momentos que precisei. Todas as advertências e sugestões, por vezes não tão brandas, foram importantes não somente para o meu crescimento acadêmico, mas também para o pessoal. O meu muito obrigada.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto pela oportunidade de desenvolver este trabalho e impulsionar meu crescimento acadêmico. Obrigada pela compreensão e por me permitir estar enfim concluindo esta etapa.

Ao Allan Sandes de Oliveira e a Rejany Ferreira por toda disponibilidade em ajudar nas etapas de análise das amostras.

Aos amigos que me apoiaram a todo momento, mesmo com essa montanha russa de acontecimentos ao longo dessa jornada.

Á todos aqueles que fizeram parte desses anos e contribuíram de alguma forma, muito obrigada.

Por fim, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro que permitiu o desenvolvimento científico da presente temática.

RESUMO

LOUREIRO, T. B. **Biodisponibilidade de metais traço em sedimentos de fundo: Uma análise comparativa entre o Canal do Cunha e rios Guapimirim e Macacu, segundo técnica de extração sequencial (BCR)**. 2022. 159 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geofísica Marinha. Departamento de Geologia, Universidade Federal Fluminense.

O método de extração sequencial BCR em três etapas, somados à identificação da fase residual, foi utilizado no presente estudo de modo a avaliar comparativamente a qualidade dos sedimentos de fundo do Canal do Cunha, parte oeste da Baía de Guanabara, e dos rios Guapimirim e Macacu, região nordeste da Baía de Guanabara. As concentrações pseudototais dos metais Cr, Cu, Cd, Pb, Ni e Zn foram avaliadas, bem como a biodisponibilidade e mobilidade dos elementos e riscos ecológicos. A análise do material padrão do certificado (BCR-701®) apresentou resultados satisfatórios. Os metais detectados foram, de forma geral, predominantes nas frações potencialmente móveis tanto no Canal do Cunha, região altamente urbanizada e povoada, quanto na região do rio Macacu e, de forma menos expressiva, no rio Guapimirim, regiões de menor urbanização. No Canal do Cunha, o Zn apresentou a maior biodisponibilidade com uma média de $49,34 \pm 3,08\%$ de suas concentrações associadas à fração trocável. O Cu e o Pb no canal mostraram maior afinidade com F2, embora o Cu também tenha se associado expressivamente com F3, o Cr apresentou maior afinidade com a MO e, por fim, Cd e Ni com maior parte de sua fração associada à fração residual. No rio Macacu, Zn, Cd e Ni estiveram predominantemente associados à F4, Pb e Cr com F3 e Cu com a fração redutível (F2). No rio Guapimirim os metais Cd, Cr, Pb e Zn foram predominantes na fração residual (F4), Cu na fração redutível (F2) e Ni na oxidável (F3). Concentrações pseudototais e biodisponíveis dos metais apresentaram valores acima dos índices de qualidade aqui estudados em sedimentos dos três rios embora o RAC tenha evidenciado risco alto/muito alto apenas para o Zn e, de forma pontual, para Cu e Ni no Canal do Cunha. Nos rios Guapimirim e Macacu o RAC foi predominantemente baixo. A granulometria e a presença de MO, além do aporte diferenciado dos poluentes em cada região estudada, foram identificadas como importantes fatores no diferencial de retenção de metais nas áreas.

Palavra-chave: metal traço, sedimentos de rios, extração sequencial BCR, RAC, Baía de Guanabara.

ABSTRACT

LOUREIRO, T. B. **Bioavailability of trace metals in bottom sediments: A comparative analysis between the Cunha Channel and the Guapimirim and Macacu rivers, according to the sequential technique (BCR).** 2022. 159 p. Thesis (Master's degree). Graduate Program in Marine Geology and Geophysics. Department of Geology, Fluminense Federal University.

The BCR sequential extraction method in three stages, added to the identification of the residual phase, was used in the present study in order to comparatively evaluate the quality of the bottom sediments of the Cunha watershed channel, western part of the Guanabara Bay, and of the Guapimirim and Macacu rivers, northeast region of Guanabara Bay. The pseudototal concentrations of the metals Cr, Cu, Cd, Pb, Ni and Zn were evaluated, as well as the bioavailability and mobility of the elements and the associated ecological risks. The analysis of the certificate's standard material (BCR-701®) showed satisfactory results. The metals detected were, in general, predominant in potentially mobile fractions both in the Cunha channel, a highly urbanized and populated region, and in the Macacu River region and, to a lesser extent, in the Guapimirim River, regions with less urbanization. In Cunha channel, Zn showed the highest bioavailability with an average of $49.34 \pm 3.08\%$ of concentrations associated with the exchangeable fraction. Cu and Pb in the channel showed greater affinity with F2, although Cu was also significantly associated with F3, Cr showed greater affinity with MO and, finally, Cd and Ni with most of its fraction associated with the inert portion. In Macacu River, Zn, Cd and Ni were predominantly associated with F4, Pb and Cr with F3 and Cu with the reducible fraction (F2). In the Guapimirim river, the metals Cd, Cr, Pb and Zn were predominant in the residual fraction (F4), Cu in the reducible fraction (F2) and Ni in the oxidizable fraction (F3). Pseudototal and bioavailable concentrations of metals showed values above the quality indices studied here in sediments from the three rivers, although the RAC showed high/very high risk only for Zn and, occasionally, Cu and Ni in the Cunha Channel. In the Guapimirim and Macacu rivers, the RAC was predominantly low. The grain size and the presence of OM, in addition to the different input of pollutants in each region studied, were identified as important factors in the differential retention of metals in the areas.

Keywords: trace metals, river sediment, sequential extraction BCR, RAC, Guanabara Bay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção e emissão de metais de Cu, Pb e Zn, desde 1850 a 1990 (NRIAGU, 1996).	22
Figura 2 - Gráfico da situação de cobertura do serviço de coleta de resíduos sólidos em treze dos dezessete municípios constituintes da RH-V. Para os municípios de Guapimirim, Itaboraí, Maricá e Nilópolis não há dados sobre cobertura dos serviços de coleta de resíduos sólidos. Fonte: SNIS, 2020 (ano de referência 2019).	26
Figura 3 - Gráfico da situação de coleta e tratamento de treze dos dezessete municípios da RH-V, considerando todo o esgoto gerado no município. Para os Municípios de Guapimirim, Magé, São João de Meriti e Tanguá, não há dados sobre cobertura dos serviços de coleta e tratamento de esgoto. Fonte: SNIS, 2020 (ano de referência 2019).	27
Figura 4 - Algumas fontes naturais e antropogênicas de metais incluindo fontes pontuais e difusas (Modificado de CORTECCI, 2001).	31
Figura 5 - Mapa de apontamento de áreas de estudo envolvendo a análise de metais traços na Baía de Guanabara e/ou em suas bacias contribuintes e seus respectivos autores.	40
Figura 6 - Região hidrográfica da Baía de Guanabara, seus respectivos setores e principais bacias hidrográficas associadas.	57
Figura 7 - Mapa de uso e cobertura do solo da RH-V, com evidência a Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu e seus respectivos componentes e valores em área associados. (Modificado de CBH-BG, 2015).	62
Figura 8 - Mapa de atividades com potencial fonte poluidora ao longo da Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu. Baseado em AGEVAP, 2021. * Mineração: Manejo e comissionamento de produtos de mineração extraídos em outras regiões.	63
Figura 9 - Panorama geral do serviço de coleta de esgoto dos municípios de Cachoeiras de Macacu, Guapimirim e Itaboraí, de 2013 a 2019. Fonte: SNIS, 2020.	64
Figura 10 - Mapa de uso e cobertura do solo da RH-V, com evidência a Bacia Hidrográfica Canal do Cunha e seus respectivos componentes e valores em área associados. (Modificado de CBH-BG, 2015).	67
Figura 11 - Mapa de atividades com potencial fonte poluidora ao longo da Bacia Hidrográfica Canal do Cunha. Modificado de Santos et al., 2013 e AGEVAP, 2021. * Mineração: Manejo e comissionamento de produtos de mineração extraídos em outras regiões.	68

Figura 12 - Panorama geral do serviço de coleta de esgoto versus volume de esgoto não tratado do município do Rio de Janeiro, de 2013 a 2019.	69
Figura 13 - Diagrama de amostragem.	70
Figura 14 - Pontos amostrais nos rios Guapimirim e Macacu.....	71
Figura 15 - Pontos amostrais no Canal do Cunha e no Rio Faria Timbó.	71
Figura 16 - Amostragem de sedimentos de fundo a partir da draga Van Veen na campanha de coleta.....	72
Figura 17 - Processo de determinação do teor de MO nas amostras: a) Amostras previamente pesadas e depositadas em Erlenmeyers; b) Sedimentos cobertos por solução de peróxido de hidrogênio em aquecimento; c) Reação de queima de matéria orgânica expressiva evidenciada pela formação de espuma em amostra do Canal do Cunha.	73
Figura 18 - Processo de determinação do teor de CaCO ₃ :amostras imersas em ácido clorídrico 10% (v/v).	73
Figura 19 - Procedimentos comuns ao final de cada fase da extração sequencial de metais pesados: a) Bomba de Vácuo utilizada para filtragem e separação do resíduo e sobrenadante de cada fase. b) Agitador utilizado para a lavagem das amostras de sedimento c) Centrífuga utilizada para aceleração da sedimentação das partículas e separação dos extratos.	75
Figura 20 - Procedimentos de extração da fração solúvel em ácido das amostras em estudo (F1).	75
Figura 21 - Procedimentos de extração da fração redutível das amostras em estudo (F2).....	76
Figura 22 - Procedimentos de extração da fração oxidável das amostras em estudo (F3): a) amostras em aquecimento em banho maria; b) pesagem de alíquota de acetato de amônio a ser utilizado nesta etapa.....	77
Figura 23 - Procedimentos de extração da fração residual das amostras em estudo (F4): a) soluções em aquecimento no bloco gerador; b) processo de resfriamento das amostras para posterior filtragem.	77
Figura 24 - Granulometria das amostras coletadas nos rios Macacu e Guapimirim.	80
Figura 25 - Granulometria das amostras coletadas no Canal do Cunha e Rio Faria Timbó. ...	81
Figura 26 - Distribuição espacial da granulometria das amostras de sedimento de fundo dos rios Guapimirim e Macacu e do Canal do Cunha e rio Faria Timbó.....	82
Figura 27 - Teores de carbonato de cálcio nas amostras de sedimentos de fundo dos rios Macacu e Guapimirim.....	83
Figura 28 - Concentração de carbonato de cálcio nas amostras de sedimentos de fundo do Canal do Cunha e rio Faria Timbó.....	83

Figura 29 - Teores de MO nas amostras de sedimentos de fundo dos rios Macacu e Guapimirim.	84
Figura 30 - Lançamento de esgoto e águas servidas diretamente no rio Macacu.	85
Figura 31 - Concentração de matéria orgânica (MO) nas amostras de sedimentos de fundo no Canal do Cunha e rio Faria-Timbó.	86
Figura 32 - Concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn detectados nas frações biodisponíveis (F1+F2+F3) em sedimentos superficiais dos rios Macacu, Guapimirim, Faria-Timbó e Canal do Cunha.	91
Figura 33 - Fracionamento dos elementos Cu, Cr, Cd, Ni, Pb e Zn associados a sedimentos de fundo do Canal do Cunha.	107
Figura 34 - Fracionamento dos elementos Cu, Cr, Cd, Ni, Pb e Zn associados a sedimentos de fundo do rio Macacu.	115
Figura 35 - Fracionamento dos elementos Cu, Cr, Cd, Ni, Pb e Zn associados a sedimentos de fundo do rio Guapimirim.	118
Figura 36 - Valores de RAC encontrados para os rios Macacu, Guapimirim e Canal do Cunha, separados por metal analisado.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos extratores e as respectivas frações extraídas de alguns protocolos de extração sequencial em matrizes sólidas.	52
Tabela 2 - Etapas de extração sequencial em três etapas segundo método BCR-701, somada à etapa de extração residual sugerida no método.	56
Tabela 3 - Municípios inseridos na Região Hidrográfica Baía de Guanabara (RH-V).....	58
Tabela 4 - Concentrações mínimas relativas aos elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn que são detectáveis através do método FAAS, segundo espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer®.	78
Tabela 5 - Código de avaliação de risco (RAC) (PERIN et al. 1985 apud SINGH et al. 2005; KUMAR et al. 2011).	79
Tabela 6 - Resultados da extração sequencial no material certificado BCR-701® (duplicata) e porcentagem de rendimento segundo a média encontrada para as réplicas.	87
Tabela 7 - Máximos e mínimos das frações biodisponíveis, pseudototais e residuais encontradas nos rios Guapimirim, Macacu e Canal do Cunha.	88
Tabela 8: Concentrações pseudototais dos metais na área de estudo, comparada aos valores de metal total ou pseudototal na literatura da Baía de Guanabara.	93
Tabela 9 - Correlação de Spearman ($p < 0,05$) para os metais traços Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Cd, MO, carbonato e frações granulométricas encontrados no Canal do Cunha.....	99
Tabela 10 - Correlação de Spearman ($p < 0,05$) para os metais traços Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Cd, MO, carbonato e frações granulométricas encontrados no rio Guapimirim.	100
Tabela 11 - Correlação de Spearman ($p < 0,05$) para os metais traço Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Cd, MO, carbonato e frações granulométricas do rio Macacu.....	101
Tabela 12 - Concentração de metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na área de estudo (mínimo-máximo) e comparação com os valores encontrados na literatura.	103
Tabela 13 - Média das porcentagens de metais traços extraídos nas frações trocáveis (F1), redutíveis (F2), oxidáveis (F3) e residuais (F4), além da porcentagem das porções biodisponíveis, somatórios das três primeiras frações (F1+F2+F3).....	104
Tabela 14 - Resultados do teste estatístico Kruskal-Wallis com análise entre os rios Macacu, Guapimirim e Canal do Cunha.	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGEVAP: Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul

AP: Antes do presente

APA: Área de Preservação Ambiental

ATSDR: *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*

BCR: *Community Bureau of Reference, European Commission*

BG: Baía de Guanabara

CBH-BG: Comitê de Bacia Hidrográfica da Baía de Guanabara

Cd: Cádmio

CERHI-RJ: Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CPRM: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

Cr: Cromo

CRM: *Certified Reference Material* (Material de referência certificado)

CTC: Capacidade de troca catiônica

Cu: Cobre

DER-RJ: Departamento de Estradas de Rodagem do Estado do Rio de Janeiro

EDTA: *Ethylene diamine tetraacetic acid* (Ácido etilendiamino tetra-acético)

FAAS: *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de absorção atômica por chama)

Fe: Ferro

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ISO: *International Organization for Standardization* (Organização Internacional de Normalização)

LAGEMAR: Laboratório de Geologia Marinha

LD: Limite de detecção

Mn: Manganês

MO: Matéria orgânica

n.a.: Não analisado

n.d.: Não detectado

Ni: Níquel

Pb: Chumbo

PDRH-BG: Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara

PEL: *Probable Effect Level* (Nível de efeito provável)

PERHI: Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro

pH: Potencial hidrogeniônico

RAC: Código de Avaliação de Risco

REDUC: Refinaria Duque de Caxias

RH-V: Região Hidrográfica da Baía de Guanabara

RMRJ: Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro

SIG: Sistema de Informação Geográfica

SNIS: Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

SQGs: *Sediment Quality Guidelines* (Diretrizes de qualidade ambiental de sedimentos)

TEL: *Threshold Effect Level* (Nível de efeito limiar)

UFF: Universidade Federal Fluminense

UNDP: *United Nations Development* (Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento)

USEPA: *United States Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

Zn: Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. O Antropoceno.....	19
3.2. A Baía de Guanabara e o Antropoceno.....	23
3.3. Metais no meio ambiente	28
3.3.1. Metais e seus usos	32
3.3.2. Metais e sedimentos	35
3.3.3. Metais na Baía de Guanabara	39
3.4. Técnicas de Extração Sequencial.....	49
3.4.1. Protocolos de Extração Sequencial na literatura	51
4. ÁREA DE ESTUDO	57
4.1. Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu	58
4.1.1. Rio Macacu.....	59
4.1.2. Rio Guapimirim.....	60
4.1.3. Rio Guapiaçu	61
4.1.4. Considerações socioeconômicas da Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu	61
4.1.5. Considerações geológicas da Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu.....	64
4.2. Bacia Hidrográfica Canal do Cunha	66
4.2.1. Considerações socioeconômicas da Bacia Hidrográfica Canal do Cunha	67
4.2.2. Considerações geológicas da Bacia Hidrográfica Canal do Cunha.....	69
5. MATERIAIS E MÉTODOS	70
5.1. Desenho amostral.....	70
5.2. Coleta e pré-tratamento das amostras	70
5.3. Procedimentos analíticos	72
5.3.1. Determinação de matéria orgânica sedimentar (MO).....	72
5.3.2. Determinação de carbonato de cálcio.....	73
5.3.3. Análise Granulométrica.....	73
5.3.4. Extração sequencial de metais traço – aplicação do método BCR.....	74
5.3.4.1. Fração 1: Solúvel em ácido ou trocável (F1).....	75
5.3.4.2. Fração 2: Redutível (F2)	76
5.3.4.3. Fração 3: Oxidável (F3).....	76
5.3.4.4. Fração 4: Residual (F4).....	77
5.3.5. Determinação dos elementos químicos	78

5.3.6.	Análises estatísticas	78
5.3.7.	Índice de avaliação de risco (Risk Assessment Code – RAC)	79
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
6.1.	Distribuição granulométrica	80
6.2.	Concentração de carbonato de cálcio.....	82
6.3.	Concentração de Matéria Orgânica (MO).....	84
6.4.	Análise de metais a partir da extração sequencial (BCR).....	86
6.5.	Frações biodisponíveis e pseudototais	87
6.6.	Fracionamento Geoquímico de metais	101
6.7.	Comparação entre os rios - análise estatística.....	119
6.8.	Código de Avaliação de Risco (RAC).....	124
7.	CONCLUSÃO	127
8.	BIBLIOGRAFIA.....	131
	ANEXOS.....	157

1. INTRODUÇÃO

Transformações econômicas e tecnológicas ao longo da história marcam o estágio de desenvolvimento da humanidade (FERREIRA, 2012) e trazem, com elas, a implementação de atividades responsáveis por relevantes problemas ambientais no mundo. Ao reconhecer a magnitude e as consequências destas atividades e ao entender seus potenciais destrutivos e contaminantes, como aqueles associados a desmatamentos intensivos, a elevadas implementações industriais, a modificações do solo, dentre outros, introduz-se o termo Antropoceno (CRUTZEN; STOERMER, 2000; STEFFEN *et al.*, 2007; ZALASIEWIEZ, 2011). Trata-se de um conceito muito debatido, ainda que haja pouca unanimidade sobre sua premissa, sua definição temporal e, até mesmo, sobre sua terminologia (VIEIRA *et al.*, 2018). É comum, contudo, à maioria dos cientistas envolvidos nesta temática, o entendimento da importância do estudo e do monitoramento dos efeitos associados à expansão urbana e suas consideráveis alterações nos processos naturais do planeta Terra.

No Estado do Rio de Janeiro, estas alterações estão condicionadas ao rápido e intenso desenvolvimento econômico de algumas regiões que gera, em concomitância, o crescimento acelerado da população, a crescente ampliação de polos industriais, modificações no uso do solo, destruição dos ecossistemas naturais, além de outras alterações que geram danos ao meio ambiente em diferentes níveis e escalas. Com a colonização europeia a partir do século XVI, por exemplo, a Baía de Guanabara e as bacias de drenagem que a circundam sofreram transformações que impactaram significativamente sua fauna, flora, geografia, geomorfologia e geoquímica (AMADOR, 2012, 2013; GODOY *et al.*, 2012; BAPTISTA NETO *et al.*, 2013; CORDEIRO *et al.*, 2015; SOARES-GOMES *et al.*, 2018; ABUCHACRA, 2018). Mais à frente, a partir da década de 1950, o aumento da população e da industrialização na área levou ao aumento expressivo da carga de esgoto e de outros contaminantes químicos, que encontraram como destino a Baía de Guanabara e seus rios contribuintes (AMADOR, 2012, 2013; BORGES *et al.*, 2009; FISTAROL *et al.*, 2015), aumentando de forma significativa o incremento destes poluentes nos corpos hídricos desta região.

Atividades antropogênicas causam intensas alterações na dinâmica ambiental dos ecossistemas aquáticos (HAN *et al.*, 2005; PAGLIOSA *et al.*, 2006; KATSAOUNOS *et al.*, 2007), de modo que é importante o monitoramento destas atividades para o melhor gerenciamento dos corpos hídricos. Segundo House (2003), a degradação de ambientes aquáticos ocorre associada principalmente a descartes de poluentes e a processos de eutrofização causados por excessivas cargas de nutrientes gerados por atividades

antropogênicas. Nriagu (1996), por exemplo, ao estudar sobre contaminação de metais nos ecossistemas e evidenciar o protagonismo das ações humanas no incremento e na toxicidade dos elementos, cria o termo “Epidemia Silenciosa”. Problemas em ambientes aquáticos associados à poluição por metais traços são hoje questões importantes e de abrangência global (KRAUSKOPF; BIRD, 1995; ROSALES-HOZ, CUNDY; BAHENA-MANJARREZ, 2003; ALONSO CASTILLO *et al.*, 2013; KIBRIA *et al.*, 2016; SINDERN *et al.*, 2016; AGUIAR *et al.*, 2018).

É válido citar a existência de fontes naturais de metais traços em ambientes aquáticos (SOUZA; MORASSUTI; DEUS, 2018), como intemperismo de rochas, incêndios florestais e emissões vulcânicas. No entanto, as ações humanas ganham destaque ao contribuir para o aumento de níveis desses elementos por meio de variadas atividades industriais, descartes inapropriados de esgoto, escoamento superficial urbano, queima de combustíveis fósseis, atividades de mineração, uso de fertilizantes e pesticidas na agricultura, uso de pigmentos e baterias entre outros (KRISHNAMURTI *et al.*, 1995; CHATTERJEE *et al.*, 2007; AGUIAR *et al.*, 2018; SOUZA; MORASSUTI; DEUS, 2018).

Embora alguns metais sejam essenciais para o funcionamento de organismos vivos, quando aparecem em concentrações elevadas, tornam-se tóxicos (OLIVER, 2008). Além disso, eles apresentam caráter cumulativo ao longo da cadeia alimentar (DUFFUS, 2002) e potencial de desencadear reações químicas que geram produtos não metabolizáveis pela biota (SOUZA; MORASSUTI; DEUS, 2018) sendo, portanto, considerados tóxicos. Por esta razão, é de fundamental importância a existência de ferramentas de avaliação e controle da presença destes elementos no ambiente, que permitam estimar o risco de toxicidade para os ecossistemas aquáticos e, conseqüentemente, para a saúde humana (PEREIRA; QUINÁIA, 2007).

Quando inseridos nos corpos hídricos, os metais se distribuem entre diversos compartimentos, podendo dispor-se na coluna d’água ou serem assimilados pela biota, por partículas suspensas e por sedimentos de fundo, de modo a tornarem-se potenciais contaminantes para os ecossistemas (AGUIAR *et al.*, 2018; AKCAY; OGUZ; KARAPIRE, 2003; GISMERA *et al.*, 2004; PAGNANELLI *et al.*, 2004; OLLITRAULT-FICHET *et al.*, 1988; BAPTISTA NETO *et al.*, 2016).

Os sedimentos de fundo são o compartimento de maior concentração dos elementos traços (RANGEL, 2006). Isso ocorre pois quando comparados à coluna d’água, eles apresentam-se como um compartimento menos dinâmico, sendo considerados, assim, bons

registros de emissões antropogênicas (SALOMONS; FORSTNER, 1984; BAPTISTA NETO *et al.*, 2013). Além disso, sedimentos com consideráveis proporções das frações silte e argila, por apresentarem maior superfície específica e alta capacidade de troca catiônica (HOROWITZ, 1991; COTTA *et al.*, 2006), atuam como importantes sequestradores de metal. Quando ligados aos materiais particulados, os metais podem se depositar junto aos sedimentos de fundo, permanecendo sedimentados, ou ser remobilizados e liberados na coluna d'água (AGUIAR *et al.*, 2018). A liberação dos metais pelos sedimentos é determinada pelas modificações físico-químicas que ocorrem tanto na água intersticial quanto na coluna d'água adjacente. Dessa forma, variáveis como pH, salinidade, oxigênio dissolvido, potencial de oxi-redução, dentre outras, têm papel determinante na liberação ou retenção de metais dos sedimentos. A avaliação geoquímica dos sedimentos é considerada, portanto, uma importante ferramenta para a detecção de metais e identificação de áreas contaminadas.

Diversos estudos sobre metais traço na Baía de Guanabara e seus rios contribuintes, encontrados na literatura, abordam as concentrações totais, fornecendo informações sobre o enriquecimento dos sedimentos locais com estes elementos (DÍAZ-DE ALBA *et al.*, 2011). Tais estudos, no entanto, não permitem uma análise mais precisa quanto à biodisponibilidade, à toxicidade e ao risco ecológico associados aos metais em questão. Destaca-se, neste contexto, a importância da identificação de metais associados às diferentes frações geoquímicas dos sedimentos, de forma a obter informações que possibilitem uma melhor compreensão do comportamento destes elementos em relação à mobilidade e à toxicidade.

Diversos métodos para análise de fracionamento de metais são propostos a partir da utilização da extração sequencial (TESSIER *et al.*, 1979), que emprega diferentes soluções para diferentes frações geoquímicas dos sedimentos (KRISHNAMURTI *et al.*, 1995; QUEVAUVILLER *et al.*, 1996; RANGEL, 2006; FERREIRA, 2012). O uso da metodologia de fracionamento para a determinação de metais traços permite, além da avaliação da distribuição destes elementos nas diferentes frações, identificar o potencial de biodisponibilidade, toxicidade e risco ecológico de cada elemento.

No presente estudo optou-se pela utilização do método de extração sequencial BCR (*European Community Bureau of Reference*), em que são consideradas 3 frações (i) fração trocável ou solúvel em ácido; (ii) fração redutível; (iii) fração oxidável. A escolha deste protocolo analítico deu-se pela existência de um padrão certificado que valida as análises, o BCR 701[®]. Além disso, o método BCR é amplamente utilizado em estudos ambientais (XIA *et al.*, 2018; AGUIAR *et al.*, 2018; EBONG *et al.*, 2019; KASEMODEL *et al.*, 2019;

FERNANDES *et al.*, 2020; KIM *et al.*, 2020), o que facilita a comparação dos resultados do presente estudo com a literatura existente.

Considerando-se as elevadas concentrações de metais traços encontrados na Baía de Guanabara (BAPTISTA NETO *et al.*, 2005, 2006, 2013, 2016; CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.* 2016, 2018; BORGES *et al.* 2014) e os diferentes incrementos de poluentes a partir dos rios das bacias hidrográficas inseridas no contexto da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (RH-V), é de fundamental importância o entendimento das diferentes fontes de metais advindas dos rios que permeiam áreas com diferentes níveis de urbanização e deságuas na baía. Cabe ressaltar que existe um número considerável de estudos sobre metais traço em suas diferentes frações geoquímicas na Baía de Guanabara, assim como em outras baías e sistemas estuarinos no mundo, em contraste com a defasagem de estudos similares em rios, principalmente nos contribuintes da Baía de Guanabara.

De forma a contribuir para este entendimento, o presente trabalho tem como escopo principal identificar as diferentes fontes de elementos traços (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd) em rios com diferentes graus de urbanização dentro de bacias diversas da RH-V, identificando a mobilidade dos elementos e o risco ecológico associado a eles.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a contaminação por metais traço nos sedimentos de fundo dos rios Macacu, Guapimirim e Canal do Cunha, buscando compreender as características que influenciam os diferentes comportamentos e biodisponibilidade destes poluentes nas áreas de estudo, tendo em vista as diferentes características físicas, geoquímicas, geográficas e socioeconômicas das áreas às quais estes corpos hídricos pertencem.

Como objetivos específicos do presente trabalho destacam-se:

- Caracterizar a granulométrica dos sedimentos de fundo: granulometria, matéria orgânica e carbonato de cálcio;
- Realizar o fracionamento geoquímico dos metais (Cd, Cr, Pb, Cu, Zn, Ni) pelo método BCR;
- Avaliar a contaminação de sedimentos por metais através de diretrizes internacionais.
- Avaliar o risco ecológico pelo índice RAC (Risk Assessment Code).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O Antropoceno

O histórico da dinâmica da Terra segue uma evolução determinada por forças geológicas desde sua origem, há cerca de 4,5 bilhões de anos, com transformações significativas em sua crosta e atmosfera (ARTAXO, 2014). Há 200 mil anos, houve o surgimento de uma espécie que evoluiu a ponto de desenvolver a civilização atual e, junto com ela, o desencadeamento de alterações na geodinâmica natural intrínseca ao planeta Terra. Embora a atividade humana seja recente, em uma perspectiva de tempo geológico, estudos mostram o quanto ela influencia as componentes críticas do funcionamento básico do sistema terrestre, como clima e composição do meio físico, e em suas configurações para adequação às novas necessidades (VIEIRA, 2018).

Alguns autores citam que os seres humanos emergiram de forma gradual como importantes forças ecológicas, geomorfológicas, geoquímicas, climáticas e geológicas, contribuindo, dessa forma, para transformações ambientais em escala global, passíveis de observação no registro geológico ao longo de milhões de anos (CRUTZEN; STOERMER, 2000; FLORSHEIM *et al.*, 2013; LEWIS; MASLIN, 2015; ZALASIEWICZ *et al.*, 2016). Lewis e Maslin (2015) citam ainda que as atividades humanas afetam de forma intensa o meio ambiente, desde os principais ciclos biogeoquímicos da Terra até a evolução da vida.

Em 1864, o diplomata filólogo americano George Perkins Marsh publicou o livro *Man and Nature* – posteriormente revisado e republicado em 1885 com o título de *The Earth as Modified by Human Action*, um dos primeiros trabalhos descritivos a respeito dos efeitos da ação humana sobre o meio ambiente e do alcance dessas mudanças sobre as condições físicas do planeta (MARSH, 1885). No mesmo período, no ano de 1873, nove anos após a publicação de *Man and Nature*, o geólogo italiano Antonio Stoppani, seguindo conceitos e vertentes similares, propõe a “Era Antropozóica” (CRUTZEN; STOERMER, 2000; CRUTZEN, 2002; TURPIN; FEDERIGHI, 2012). Para o cientista, tal proposição seria apropriada, pois as atividades humanas teriam tanta força e intensidade que poderiam alterar consideravelmente a paisagem (CRUTZEN; STOERMER, 2000).

Neste contexto, reconhecendo a magnitude, variedade e longevidade das mudanças introduzidas pelo homem (SARTORETTO, 2019); as consequentes transformações na paisagem e sua dinâmica; e os impactos causados pelas atividades antropogênicas sobre a

sistema Terra, introduz-se o termo “Antropoceno” (*anthropos*: elemento de formação do homem, ser humano, filho do homem/ ceno, do grego *kainós*: elemento de formação, novo, recente). O termo surge como proposição de uma nova época geológica caracterizada pelos impactos do homem na Terra (CRUTZEN; STOERMER, 2000), e é popularizado pelo holandês Paul Crutzen e pelo americano Eugene Stoermer, no ano 2000. Assim, concebem o conceito como forma de demarcar o fim da estabilidade climática (BARCELOS, 2019) em associação à Revolução Industrial e ao aumento atmosférico global de dióxido de carbono, metano e outros gases estufas na atmosfera (CRUTZEN; STOERMER, 2000; ABUCHACRA, 2018; OLIVEIRA; PELOGGIA, 2014). Além disso, neste período, houve um intenso processo de aceleração das atividades humanas vinculado à implementação de novas atividades e os diversos efeitos a elas associados, em diferentes escalas, como o desmatamento intensivo e as drásticas modificações no uso do solo.

Segundo Carvalho (2015), a proposta de Crutzen “pode ser resumida à premissa de que a humanidade é agora uma força geológica, ou seja, que o impacto da atividade e da história humana adquiriram uma equivalência causal à dos eventos de meteorização, de erosão e das movimentações tectônicas”. Ainda segundo o autor, tal argumentação se sustentaria devido ao significativo impacto antropogênico sobre o planeta, associado à utilização industrial de combustíveis fósseis, o que exigiria, portanto, uma nova periodização baseada nessas alterações e nos novos indicadores geológicos e atmosféricos.

No ano de 2002, com a publicação do artigo “*Geology of mankind*”, Crutzen reforça as intervenções humanas sobre o planeta e seus respectivos efeitos, definindo, segundo os progressos científicos, o início do Antropoceno a partir do final do século XVIII. O marco, nesse caso, é definido em decorrência do incremento de dióxido de carbono registrado nas calotas polares, evidenciando o início das crescentes concentrações globais de CO₂ e metano.

A discussão sobre o assunto, no entanto, é extensa, principalmente por não haver unanimidade entre os cientistas sobre quando teria sido o início do Antropoceno, ou mesmo se a terminologia é tecnicamente válida ao ser relacionada à escala temporal da geologia histórica (VIEIRA *et al.*, 2018). Embora reconheça a relevância histórica do conceito, Klein (2015) discute sobre a importância e utilidade da definição do Antropoceno enquanto premissa geológica, em função das condições diacrônicas das intervenções antropogênicas e seu caráter regional. Ellis *et al.* (2016), por sua vez, questionam o uso de apenas um marcador para designar o início do Antropoceno e argumentam sobre a necessidade de uma ampla e diversa gama de cientistas e estudiosos para tal definição. Lewis e Maslin (2015) sugerem ainda dois possíveis

marcos estratigráficos para o período: primeiro, o século XVII (1610), associado à redução global momentânea de emissão de CO₂. Tal período, segundo os autores, seria caracterizado pela morte de milhões de habitantes das Américas em função da colonização europeia, o que refletiu na redução dos impactos da agricultura indígena no continente. Já o segundo marco estaria relacionado ao ano de 1964, em função do pico de radioatividade produzido por testes após o Tratado de Interdição Parcial de Testes Nucleares (1963). De acordo com os referidos autores, o incremento artificial de carbono 14 produzido pelos testes distinguiria de forma inequívoca o Antropoceno do Holoceno, destacando esse acontecimento de todos os outros produzidos pela “Grande Aceleração”. Seguindo questionamentos similares, Steffen *et al.* (2015) e Waters *et al.* (2016) propuseram que apenas a combinação de todos os marcadores da “Grande Aceleração” distinguiria de forma inequívoca o Antropoceno no sistema terrestre.

Alguns eventos e seus respectivos efeitos foram propostos para uma possível demarcação temporal do Antropoceno, o que pode ser observado nos seis tópicos a seguir, descritos por Edgeworth *et al.* (2015):

(1) 13,800 anos AP. Extinção da megafauna pleistocênica em função da caça predatória por seres humanos, conduzindo a uma rápida expansão de florestas e mudança climática regional (DOUGHTY *et al.*, 2010);

(2) 11,700 anos AP. Domesticação de plantas e animais, desenvolvimento das primeiras economias agrícolas e modificações da paisagem. Nesta proposição, o início do Antropoceno seria coincidente com o do Holoceno (SMITH; ZEDER, 2013);

(3) 8 a 5 mil anos AP. Aumento das práticas agrícolas e desmatamento, dando origem ao aumento global dos níveis atmosféricos de metano e dióxido de carbono, medidos em núcleos de gelo (RUDDIMAN, 2003, 2013);

(4) 2 mil anos AP. Aumento de solos antropogênicos associados à crescente taxa de transformação da superfície terrestre (CERTINI; SCALENGHE, 2011);

(5) Anos 1750 a 1800. Início da Revolução Industrial, no final do século XVIII, com múltiplos indicadores de transformações do sistema terrestre, em escala global, marcada pela ação humana. Os períodos de mudanças mais graduais que teriam precedido tal evento, deveriam ser caracterizados como “Paleoantropoceno” (CRUTZEN; STOERMER, 2000; CRUTZEN, 2002; FOLEY *et al.*, 2013).

Outros marcadores com efeitos planetários vinculados à maior expansão da população humana e a grandes alterações nos processos naturais (também associados à “Grande Aceleração”) são considerados como passíveis de serem encontrados em registros estratigráficos futuros, a saber: uma grande quantidade de plástico e a contaminação de solos por fertilizantes de nitrogênio e fósforo, (STEFFEN *et al.*, 2007; ZALASIEWIEZ, 2011; VIEIRA *et al.*, 2018) alterando assim o ciclo global natural destes elementos (CANFIELD; GLAZER; FALKOWSKI, 2010). Associado ao drástico aumento do uso de fertilizantes para atender à crescente demanda da produção de alimentos e às consequentes concentrações elevadas de nitrogênio e fósforo, destaca-se o contínuo processo de eutrofização de corpos hídricos fluviais e de zonas costeiras (CANFIELD; GLAZER; FALKOWSKI, 2010; Abuchacra, 2018).

Considerando a contaminação por metais originada por atividades antropogênicas, Nriagu (1996) criou o termo “Epidemia Silenciosa” (LACERDA, 2007). O referido autor menciona ainda as ações humanas como protagonistas das alterações das características de toxicidade dos metais nos ecossistemas, principalmente a partir do século XVII. Embora a emissão antropogênica de metais para a atmosfera ocorresse desde tempos pretéritos como consequência da queima de lenha e da descoberta de beneficiamento e uso de metais de valor econômico, o aumento significativo do aporte de metais traços para os ecossistemas costeiros se deu com a Primeira Revolução Industrial, com produções e emissões desses elementos de forma ininterrupta para o ambiente (NRIAGU, 1996) (Figura 1).

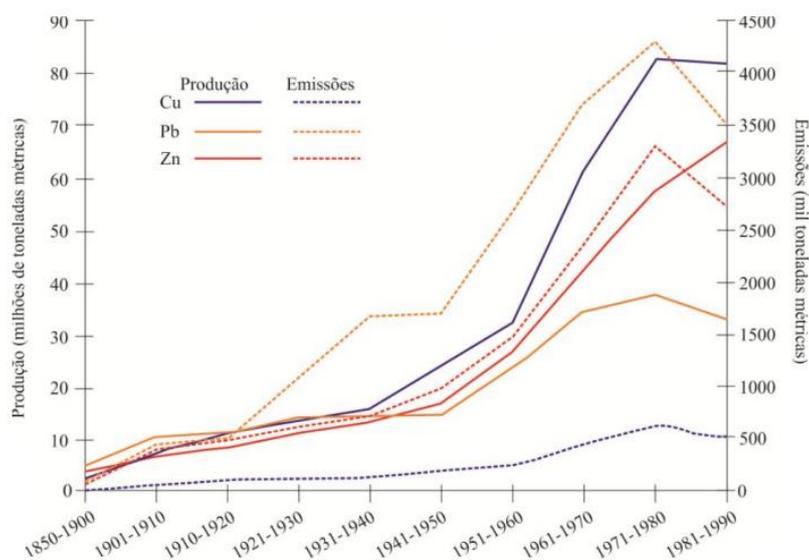


Figura 1 - Produção e emissão de metais de Cu, Pb e Zn, desde 1850 a 1990 (NRIAGU, 1996).

Segundo ABUCHACRA (2018), esse drástico aumento na concentração de metais, através da atmosfera, de escalas local e/ou regional para escalas globais, combinado, desde a Revolução Industrial, com a introdução de outros elementos e materiais na natureza, são informações importantes que fortalecem e contribuem para as discussões sobre a demarcação do Antropoceno.

A discussão sobre o Antropoceno e seus marcos é uma pauta complexa e dotada de hipóteses, haja vista a não unanimidade entre os pensamentos e a diversidade dos campos científicos relacionados ao tema. Dessa forma, espera-se que, mesmo com a nova e oficial subdivisão do Holoceno, em vigor a partir de 2018 (COHEN *et al.*, 2018), mantenham-se acentuados os profundos e extensos debates sobre o Antropoceno conforme seus efeitos geológicos, geomorfológicos, ecológicos, sociológicos, históricos e políticos, associados às ações e alterações do planeta Terra provocadas pela humanidade sobre o planeta Terra (CRUTZEN, 2002; STEFFEN *et al.*, 2011; FLORSHEIM *et al.*, 2013; JAMES, 2013; JEFFERSON *et al.*, 2013; RENAUD *et al.*, 2013; SKALAK *et al.*, 2013; BENITO-GARZÓN *et al.*, 2014; GILINGS; HAGAN-LAWSON, 2014; JALOWSKA *et al.*, 2015; ZALASIEWICZ *et al.*, 2016, 2011; WATERS *et al.*, 2016, 2014; BARTON *et al.*, 2016; CUOMO, 2017; ABUCHACRA, 2018).

Conforme apresentado, este capítulo se dispõe apenas a explicar conceitos básicos e algumas das hipóteses associadas à temática do Antropoceno, visto que os argumentos são elencados dentro de uma intensa disputa da comunidade científica de diferentes áreas. Não é o objetivo aqui, portanto, detalhar historicamente e conceitualmente todas as visões propostas na literatura até então. Tais informações, no entanto, junto à compreensão das tentativas de proposição e mensuração de marcos para a considerável alteração antropogênica no meio físico, tornam-se importantes, haja vista as reflexões e problematizações ambientais que se seguirão ao longo deste estudo.

3.2. A Baía de Guanabara e o Antropoceno

A Baía de Guanabara é um dos ambientes costeiros mais poluídos do litoral brasileiro (CARREIRA *et al.*, 2002), estando sob intenso estresse ambiental. A partir de sua morfologia e hidrodinâmica, a baía apresenta taxas de sedimentação que produzem um complexo mosaico, intercalado entre processos naturais e antropogênicos (FIGUEIREDO *et al.*, 2014). A Baía de Guanabara, bem como sua rede de bacias hidrográficas associadas (Região Hidrográfica da Baía da Guanabara – RH-V), estão inseridas na região fisiográfica denominada

“Baixada Fluminense” que é uma área composta por planícies baixas, constantemente alagadas, entre o litoral e a Serra do Mar (WILLEMANN, 2013). Em relação à geologia estrutural, tal região é constituída por um compartimento rebaixado tectonicamente no Meso-Cenozóico, resultante das reativações cenozóicas de lineamentos estruturais (falhas e fraturas) do Pré-Cambriano (AMADOR, 1980; REGO *et al.*, 1993).

A partir das hipóteses e conceituações anteriormente descritas, Baptista Filho *et al.* (2020) desenvolveram um estudo a fim de investigar sinais das ações antropogênicas no sistema sedimentar da Baía de Guanabara, e associou tais evidências a eventos e registros históricos, delimitando, portanto, o período Antropoceno para a região. Os resultados adquiridos com o estudo, somados a outros trabalhos realizados na Baía de Guanabara, levaram à identificação de quatro fases distintas no registro sedimentar do Holoceno na baía. Em uma análise geral, a seguir, destacam-se alguns fatores descritos pelos autores que caracterizam cada uma das quatro fases proposta por eles.

Os principais marcos do início do Antropoceno na baía, ou seja, sua primeira fase, foram delimitados em função da evolução paleoambiental da baía sugerida neste período; entre o Holoceno médio e o século XV. Segundo os autores, nesta fase pôde-se observar a presença de uma grande variedade de pólenes e esporos, sendo a floresta tropical ombrófila o tipo de vegetação dominante na região (4210 anos AP). Neste período, os seres humanos que habitavam áreas ao redor da baía não provocavam significativas alterações no ambiente (BARTH *et al.*, 2004), e suas principais atividades, na época, eram destinadas à obtenção de alimentos, por meio da caça, pesca e captura de moluscos. Cruz *et al.* (1996) e Schell-Ybert (2001) aludem, ainda, à recorrência de atividades humanas como a construção de grandes depósitos de cascas e resíduos de ossos, pedras e sambaquis. Através da análise polínica de Baptista Filho *et al.* (2020), não foram identificadas espécies vegetais associadas às culturas agrícolas da época.

A segunda fase do Antropoceno para a Baía de Guanabara, ainda segundo os autores supracitados, entre o século XV e o início do século XX, foi marcada pelas alterações da paisagem, com a chegada dos portugueses a partir de 1500. A exploração do Pau-Brasil, a construção de edificações para abrigo e defesa dos portugueses e a posterior criação da cidade de São Sebastião do Rio de Janeiro, assim como outros ciclos econômicos implementados na região (cultivo da cana-de-açúcar e café, industrialização), deram início aos marcos antropogênicos na paisagem da baía (AMADOR, 1997; PAULA; GERALDES, 2007; CUNHA *et al.*, 2009; POTRATZ *et al.*, 2019; ALVES MARTINS *et al.*, 2018). Associado a estes

processos, tem-se ainda a retirada expressiva da vegetação nativa local, decorrente da ocupação de áreas no entorno da baía e de suas ilhas, além das descaracterizações mais profundas da paisagem com arrasamento de morros associados a atividades mineradoras e a retificação de canais fluviais que deságuam na baía.

A terceira fase, que corresponde à primeira metade do século XX, evidencia uma maior influência antropogênica na região da baía e seus arredores. Estudos baseados em sondagens geofísicas e testemunhos permitiram a Amador (1980) identificar e mensurar a aceleração do assoreamento na Baía de Guanabara vinculada à construção de aterros destinados à expansão urbana (ANDREATT *et al.*, 2009) e de canais de despejo de esgotos domésticos e industriais, assim como à destruição de manguezais e retificação de rios afetados pela ocupação desordenada no entorno da baía.

Estes aterramentos foram apontados por Baptista Filho *et al.* (2020) como os principais fatores responsáveis pela mudança da linha de costa da baía e, junto aos enrocamentos retilinizados, levaram a diferentes efeitos na dinâmica da Baía de Guanabara. Um deles, por exemplo, foi a ação dissipativa da energia das ondas que entram na baía, um importante fator responsável pela brusca diminuição de sua energia hidrodinâmica (FISTAROL *et al.*, 2015). Cita-se ainda, nesta fase, na cidade do Rio de Janeiro, a construção do primeiro cais do porto moderno.

A quarta e última fase do Antropoceno associado à Baía de Guanabara (BAPTISTA FILHO *et al.*, 2020), da segunda metade do século XX até os dias atuais, refere-se às atividades antropogênicas com efeitos mais profundos quando comparadas a fases anteriores. Neste período, os autores destacam o elevado número de habitantes inseridos na RH-V, além do número expressivo de indústrias na região, cerca de 12.000 (PEREIRA *et al.*, 2007; MARIANO, 2011). Segundo o IBGE (2010), a população estimada para os 17 municípios inseridos integralmente na RH-V é de cerca de 10.255.700 habitantes, valor referente à última base de dados disponibilizada pelo instituto em 2010. Considera-se importante, portanto, a atualização da análise populacional.

Como atividades potencialmente poluidoras para época, Baptista Filho *et al.* (2020) destacam as atividades de 20 empresas de diversos ramos, por exemplo, as de ferramentas e soluções de usinagem, refinarias de petróleo, alimentícias, de produtos químicos, têxtil, de polímeros e borrachas, de plásticos e frigoríficas. Desde o início da década de 1990 BARROCAS & WASSERMAN (1995) já expunham a responsabilidade de indústrias pelo

lançamento de quantidades expressivas de poluentes nos rios e riachos que alimentam a Baía de Guanabara, além de esgoto *in natura* e mercúrio. Francioni *et al.* (2007) destacam a bacia hidrográfica da baía como o segundo distrito industrial mais importante do Brasil, sendo este responsável por cerca de 20 toneladas/segundo de esgoto bruto despejadas nas águas da baía, o que aporta elevada carga de matéria orgânica e concentração de fósforo e nitrogênio (CARREIRA *et al.*, 2002).

Junto aos potenciais poluidores da época citados anteriormente, evidencia-se ainda os lançamentos de lixo e esgoto associados ao crescimento populacional e ao processo de ocupação, em diferentes níveis, na baía e ao longo dos cursos fluviais da RH-V que ali deságuam, formatando, assim, o pleno desenvolvimento de um modelo urbano industrial. Para o ano de 2020, há o registro de cerca de 13.000 ton/dia de produção diária de lixo doméstico, dos quais 4.000 ton/dia, aproximadamente, não são destinados aos aterros sanitários, mas lançados irregularmente em terrenos baldios, rios e canais (BAPTISTA FILHO *et al.*, 2020), ainda que a maioria dos municípios da RH-V apresentem mais de 97% da população total com cobertura dos serviços de coletas de resíduos sólidos (SNIS, 2020; CEPERJ, 2020) (Figura 2).

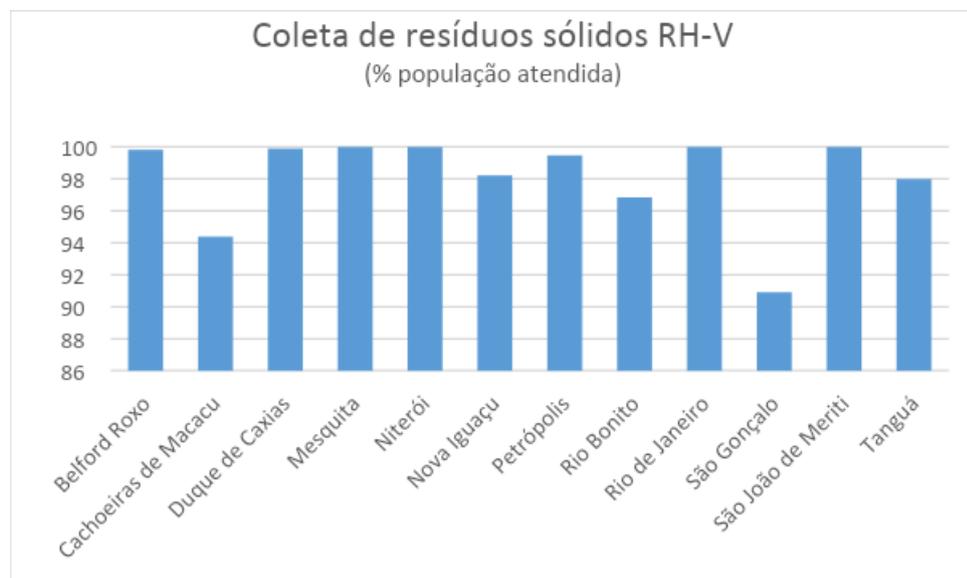


Figura 2 - Gráfico da situação de cobertura do serviço de coleta de resíduos sólidos em treze dos dezessete municípios constituintes da RH-V. Para os municípios de Guapimirim, Itaboraí, Maricá e Nilópolis não há dados sobre cobertura dos serviços de coleta de resíduos sólidos. Fonte: SNIS, 2020 (ano de referência 2019).

Segundo o SNIS (2020), dados reforçam o considerável incremento de efluentes domésticos nos cursos d'água da região devido à baixa cobertura dos serviços de coleta e/ou tratamento de esgoto gerados pelos municípios (ano de referência 2019). Dos treze municípios

que disponibilizam tais informações, uma média de 40,3% de toda a população não possui acesso aos serviços de coleta e de tratamento de esgoto, enquanto 34,8% tem acesso apenas a serviços de coleta (Figura 3).

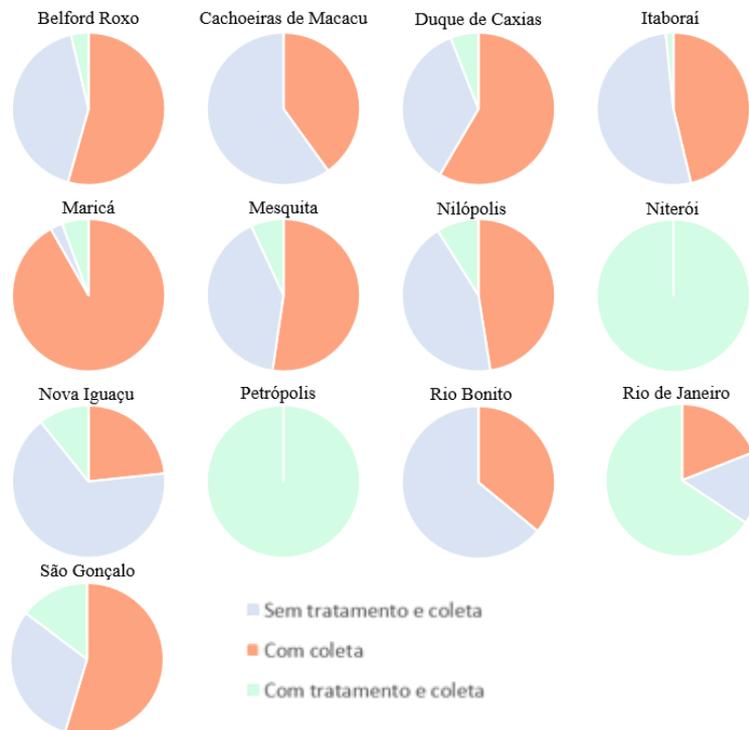


Figura 3 - Gráfico da situação de coleta e tratamento de treze dos dezessete municípios da RH-V, considerando todo o esgoto gerado no município. Para os Municípios de Guapimirim, Magé, São João de Meriti e Tanguá, não há dados sobre cobertura dos serviços de coleta e tratamento de esgoto. Fonte: SNIS, 2020 (ano de referência 2019).

Outras atividades antropogênicas da quarta fase citadas na literatura são vinculadas a áreas da RH-V. AGEVAP (2021) evidencia os diferentes níveis de densidade de ocupação, além de áreas de mineração, atividades agropastoris, atividades agropecuárias (pouco expressivas na região), atividades industriais, dentre outras, como fatores importantes do ponto de vista de poluidores potenciais. Fernandez *et al.* (2005) citam ainda as cargas poluidoras associadas a terminais marítimos de carga e descarga de produtos oleosos; portos comerciais com 1.700 navios/anos; estaleiros e marinas; aeroportos e postos de combustíveis.

A drástica degradação ambiental da baía associada a este período resulta também das concentrações de metais em sedimentos cada vez maiores. Nesse sentido, o estudo sedimentar na região é uma importante ferramenta para o entendimento de sua evolução ambiental e da influência das atividades antropogênicas (BAPTISTA FILHO *et al.*, 2020). Além disso, como marcos críticos na quarta fase do Antropoceno para a região, consideram-se as intervenções nas redes de drenagem de forma localizada, principalmente nas porções

nordeste – por exemplo, o Canal Imunana –, o que contribui para alterações drásticas nos cursos dos rios e na hidrodinâmica da baía, com menor energia de fluxo associada.

Diante de tal cenário, tendo em vista os intensos impactos sobre o ambiente associados à quarta fase, Bapstista Filho *et al.* (2020) sugerem a necessidade de uma atenção especial do poder público e dos formuladores de políticas para a recuperação ambiental da região.

3.3. Metais no meio ambiente

A necessidade do entendimento sobre as consequências das ações humanas no meio ambiente tem sido uma das questões consideradas de extrema importância para os cientistas nas últimas décadas, conforme observado no capítulo anterior. Segundo o relatório de 2001 do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (UNDP – *United Nations Development*), cerca de 50% de toda a população mundial vive em áreas urbanizadas, processo este associado ao acelerado crescimento populacional e de atividades industriais, com a conseqüente liberação e deposição de poluentes e substâncias tóxicas que persistem no meio ambiente (DUZGOREN-AYDIN *et al.*, 2006). Destaca-se, neste contexto, a importância do conhecimento sólido dos parâmetros que regem a qualidade e as alterações dos ambientes urbanos, tornando-se ferramenta significativa não somente para o desenvolvimento sustentável do *habitat* de organismos vivos, mas também para o entendimento de sua influência na dinâmica biológica e na saúde humana (NRIAGU; PACYNA, 1988).

Seguindo este pensamento, Mulder (1996) destaca o conceito de “geociência urbana” de modo a evidenciar um campo interdisciplinar das geociências e das ciências humanas em que problemáticas associadas à dinâmica do meio ambiente e de áreas urbanizadas são consideradas (SUGUIO, 2003). Neste contexto, entendendo a importância da multidisciplinaridade para o entendimento e monitoramento desta dinâmica, surgem na literatura diferentes alvos de estudo e, dentre eles, a análise da presença e do comportamento de metais traços no meio ambiente; tema central do presente estudo.

Diversos elementos químicos dispõem-se e participam de ciclos na natureza, movendo-se em diferentes compartimentos ambientais e, por vezes, apresentando-se em concentrações nocivas aos organismos (VIRGA *et al.*, 2007). Entretanto, um alerta para o incremento de tais substâncias químicas nos compartimentos é acionado quando envolve a

possibilidade de bioacumulação nas cadeias alimentares em diferentes ambientes, como é o caso dos metais traços (VIRGA *et al.*, 2007).

Altas concentrações de poluição inorgânica em ambientes aquáticos têm destaque nos estudos científicos, principalmente quando são abordados metais traços, devido às suas características de alta persistência, toxicidade e capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar. Os efeitos da poluição de metais no meio ambiente têm sido considerados fatores de grande preocupação no contexto de poluição ambiental moderna (SOUZA *et al.*, 2018; Raghunandan *et al.*, 2018). Sabe-se do caráter persistente dos metais no ambiente, já que alguns destes elementos não são sujeitos a processos de metabolização pelos organismos vivos, e apresentam alterações associadas apenas em relação a seus caracteres de toxicidade e de biodisponibilidade (CORAL *et al.*, 2005) – este último influenciado por fatores físico-químicos do ambiente (HAMELINK *et al.*, 1994). O rápido processo de industrialização associado às elevadas taxas de urbanização e crescimento populacional levaram, e permanecem levando, ao aumento contínuo das concentrações destes elementos em áreas terrestres e corpos d'água (DIXIT *et al.*, 2015).

Neste contexto, a crescente preocupação ecológica e de saúde pública global vinculada à contaminação por esses metais entra em cena, principalmente no que se refere ao aumento drástico da exposição humana a estes elementos, em consequência do aumento exponencial de seus usos em diversas aplicações como nos meios industrial, agrícola, doméstico e tecnológico (TCHOUNWOU *et al.*, 2012; BRADL, 2002). Alguns desses metais são citados como importantes e essenciais nutrientes em funções bioquímicas e biológicas (WHO, 1996), porém, quando ofertados em excesso, podem causar desequilíbrios que resultam em diferentes doenças, distúrbios nos organismos e falhas em atividades metabólicas (THIELE *et al.*, 1995; CHANDRA *et al.*, 2011; VIRGA *et al.*, 2007).

Segundo Markert *et al.* (1999), a acumulação dos metais em solos, corpos hídricos superficiais e subterrâneos, e nos organismos pode apresentar consequências deletérias incalculáveis à dinâmica terrestre. Alguns metais são considerados micronutrientes essenciais para a realização de funções vitais no organismo, como zinco, cobre, manganês, níquel e cobalto (MARSCHNER *et al.*, 1995; CORTECCI, 2001). Por outro lado, metais como cádmio, chumbo e mercúrio não apresentam quaisquer funções biológicas conhecidas até o momento (SOUZA *et al.*, 2018). Eles são disponibilizados aos organismos de diferentes formas, por ingestão ou contato através da água e/ou de alimentos contaminados, assim como por meio da respiração, sendo a forma mais recorrente o consumo de alimentos (MASINDI; MUEDI, 2018).

O termo “metal traço” é designado para descrever um grupo de metais que apresentam densidade maior que 5g/cm^3 e número atômico maior que 20 (MISHRA *et al.*, 2018; Adriano, 1986), com densidade relativamente alta quando comparada à da água (FERGUSSON, 1990). São exemplos de metais traços o cádmio, chumbo, mercúrio, níquel, cromo, arsênio, cobre e zinco. Os elementos apresentam altos índices de reatividade e bioacumulação, e têm, portanto, capacidade de desencadear reações químicas não metabolizáveis, além do que alguns elementos apresentam caráter cumulativo ao longo da cadeia alimentar (DUFFUS, 2002; VIRGA *et al.*, 2007).

A contaminação por metais pode se dar entre diferentes compartimentos existentes na Terra, interligados de forma dinâmica: biosfera, atmosfera, litosfera e hidrosfera. Embora metais traços estejam presentes na crosta terrestre de forma natural, podendo ser inseridos de forma dinâmica em diferentes compartimentos através dos processos de erosão, intemperismo, erupções vulcânicas, incêndios florestais e poeiras de vento (FERGUSSON, 1990; BRADL *et al.*, 2002; HE; YANG; STOFFELLA, 2005; STOFFELLA, 2005; SHALLARI *et al.*, 1998; NRIAGU, 1989; CHATTERJEE *et al.*, 2007; AGUIAR *et al.*, 2018), a maior parte das contaminações ambientais ocorre pela inserção antropogênica destes elementos (HE; YANG; STOFFELLA, 2005; SHALLARI *et al.*, 1998), principalmente por atividades industriais (CHATTERJEE *et al.*, 2007).

O espantoso aumento do uso de metais, que levou a seu incremento elevado e recorrente no ambiente terrestre e aquático, surge em um cenário no qual atividades de mineração; fundições; indústrias com uso de metais e seus derivados; e, ainda, lixiviação de metais de diferentes fontes, como aterros e lixões ganham força e expressão. Dentre as diversas fontes industriais de metais, citam-se aquelas vinculadas ao processamento dos elementos em refinarias, queima de carvão, usinas de energia, combustão de petróleo, usinas nucleares, indústrias têxteis e de plástico, de eletrônica, processamento de papel etc. (ARRUTI; FERNANDEZ-OLMO; IRABIEN, 2010; PACYNA, 1996; TCHOUNWOU *et al.*, 2012). O uso de pesticidas, inseticidas e fertilizantes no campo agrícola também aparece como fonte de contaminação secundária de metais no meio ambiente (BRIFFA *et al.*, 2020).

Problemas potenciais de contaminação por metais associados a esses usos, a partir de fontes pontuais e/ou difusas (FOSTER; HIRATA, 2002) (Figura 4), assim como de diversas fontes capazes de dispersar metais no meio ambiente, são descritos na literatura (ARRUTI; FERNANDEZ-OLMO; IRABIEN, 2010; PACYNA, 1996; TCHOUNWOU *et al.*, 2012; BRIFFA *et al.*, 2020). As fontes pontuais de contaminação são mais facilmente identificadas,

estabelecendo, de certa forma, um controle mais efetivo nestes casos, o que possibilita a atribuição de algumas ações de punição aos responsáveis segundo a legislação vigente (SODRÉ, 2012). Isso porque as fontes pontuais de metais encontram-se dispostas em lugares específicos, o que torna a identificação, monitoramento e a regulamentação mais fácil de ser realizada (MILLER, 2007). São exemplos de fontes pontuais de metais no ambiente o lançamento de esgoto doméstico e efluentes industriais não tratados ou parcialmente tratados, minas subterrâneas, zonas portuárias e navios petroleiros. Por outro lado, as fontes difusas ou não pontuais são mais complexas pois estão associadas aos lançamentos, em geral consecutivos, em extensas áreas, podendo ser transportadas pós lançamento de diversas maneiras (SODRÉ, 2012).

O monitoramento dessas fontes é muito complexo visto que os pontos de lançamento são espacialmente distribuídos e as possibilidades de difusão dos contaminantes são diversas. Dentre as fontes difusas de metais estão as deposições atmosféricas (WU *et al.*, 1992), a lixiviação de compostos do solo, o uso de fertilizantes, agrotóxicos e outros produtos nas atividades agrícolas, além de drenagens de águas pluviais em ambientes rurais e urbanos (GONÇALVES *et al.*, 2000; MITCHELL, 2005). É importante, então, que seja construído um conhecimento robusto sobre esses contaminantes no ambiente, considerando seus respectivos potenciais e efeitos deletérios, para que se possam formular ações e medidas efetivas de remediação e/ou minimização de riscos associadas à contaminação destes elementos.

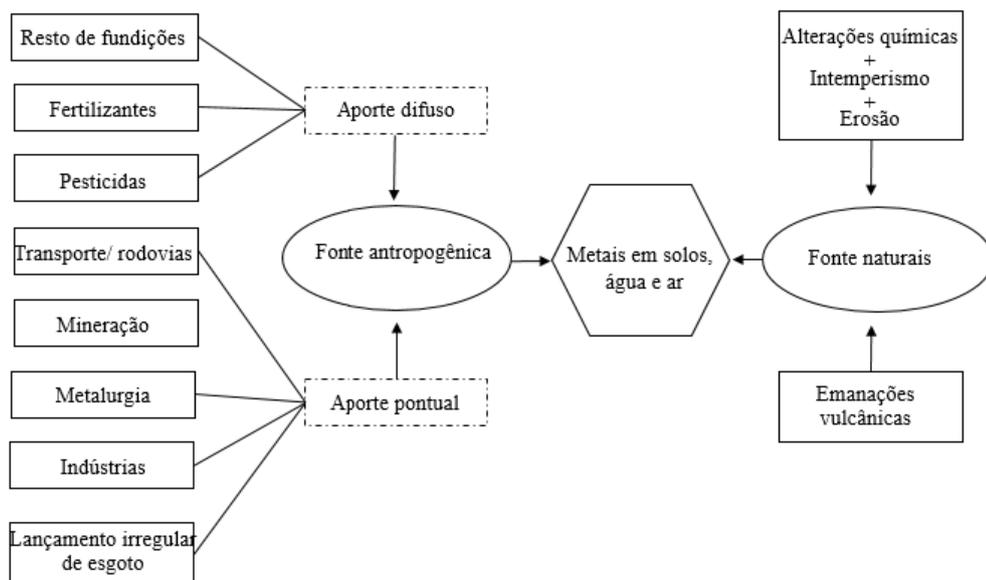


Figura 4 - Algumas fontes naturais e antropogênicas de metais incluindo fontes pontuais e difusas (Modificado de CORTECCI, 2001).

3.3.1. Metais e seus usos

Os metais são elementos presentes na natureza e, a partir de sua extração, são utilizados como matéria prima em diversos processos industriais (PESSOA, 2011). Neste trabalho, foram determinados os seguintes elementos: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Dessa forma, uma breve descrição dos mesmos será realizada a seguir.

- Cádmio (Cd)

Na natureza o cádmio encontra-se disponível quando associado a minérios de Pb e Zn (MISHRA *et al.*, 2018). O cádmio apresenta características tóxicas mesmo em pequenas concentrações (ALVES, 2002), e é solúvel em meio ácido, com mobilidade média em ambientes oxidantes e muito baixas em ambientes redutores (PESSOA, 2011). Quando biodisponível para os seres humanos, ele pode causar envenenamento do fígado e dos rins, sendo alguns de seus compostos associados a características cancerígenas (FRIZZO, 2006). A exposição ao cádmio pode causar ainda disfunção de próstata, câncer, doenças ósseas e disfunções renais. De forma geral, esse elemento é usado em diversos processos industriais – como os de galvanoplastia com cromados e niquelados; em baterias de Ni-Cd; em ligas e soldas; como agentes estabilizadores em indústrias de plásticos; produção de baterias; fumaça de cigarros, entre outros (MISHRA *et al.*, 2018). Campbell (2006) destaca a semelhança das propriedades do Cd e do Zn, reforçando a proximidade dos mesmos na tabela periódica, e alertando para a possibilidade de substituição do Zn pelo Cd nos processos metabólicos humanos, o que pode causar interferências e até interrupções desses processos. Trata-se de um metal altamente tóxico (GIAGINIS *et al.*, 2006), capaz de provocar severos efeitos até mesmo em espécies vegetais, principalmente em relação à inibição de suas reações enzimáticas (IRFAN *et al.*, 2013).

O acúmulo de Cd ocorre de forma gradual no corpo humano, chegando a concentrações elevadas no organismo a partir da fase adulta, dependendo da exposição. Historicamente, destaca-se o envenenamento por Cd no Japão, na época da Segunda Guerra Mundial. Habitantes do vale do Rio Zintsu, residentes a jusante de uma mina de Zn e Pb, utilizavam água do rio para consumo e irrigação e, assim, ingeriam concentrações de Cd, o que levou a patologias associadas a doença Itai-Itai, como amolecimento de ossos e danos nos rins (CORTECCI, 2001).

- Cromo (Cr)

Diversas formas do cromo são encontradas na natureza (ZHITKOVICH, 2005), e diferenciam-se em relação às suas características de mobilidade, solubilidade, biodisponibilidade e toxicidade (MISHRA *et al.*, 2018), sendo o Cr (IV) a forma mais prejudicial à saúde humana. Na literatura, o Cr (IV) é descrito como elemento nocivo, com propriedades cancerígenas e potencial de agravantes à saúde humana, podendo provocar distúrbios clínicos (IARC, 1990). Este elemento pode ser acumulado ao longo da cadeia alimentar e pode causar aos seres humanos problemas de pele, irritação nasal, deficiência auditiva e carcinoma no pulmão (VERKLEJI, 1993). Já o Cr trivalente, em sua dosagem necessária, é um elemento essencial para o bom funcionamento de funções biológicas dos seres humanos e animais (CORTECCI, 2001). O Cr também é amplamente utilizado em processos industriais associados ao refino de metais, tingimento têxtil, medicamentos farmacêuticos, tintas e pigmentos, combustão de gás natural, petróleo e carvão, fundição de aço, incineração de resíduos e uso de fertilizantes (PATRA *et al.*, 2010; BHARAGAVA; MISHRA, 2018; REIMANN; CARITAT, 1998). A exposição de organismos a materiais atmosféricos em dispersão com o elemento pode gerar como consequência patologias e tumores no pulmão (BRANCO, 2014).

- Cobre (Cu)

O elemento cobre dispõe-se em concentrações vestigiais em todos os organismos vivos. Em concentrações elevadas, porém, ele pode desencadear danos à saúde (ALVES, 2002). Trata-se de um metal amplamente distribuído no meio ambiente, estando presente em águas e alimentos. Ele apresenta mobilidade média em condições oxidantes, elevada em meio ácido e muito baixa em ambientes neutros e alcalinos, redutores (ADRIANO, 1986). São elementos essenciais para realização do metabolismo energético de alguns organismos; necessários para os processos de síntese da hemoglobina e funções neuro-cerebrais (CORTECCI, 2001). A intoxicação por cobre pode causar náuseas e vômito, cólicas abdominais e diarreias e, quando em níveis mais intensos, pode causar fibrose pulmonar, câncer de pulmão, cegueira e cirrose (ANDRADE FILHO *et al.*, 2003).

Incrementos elevados de Cu envolvem situações ambientais particulares associadas às atividades de mineração e metalurgia, uso de fungicidas, pesticidas e inseticidas (REIMANN; CARITAT, 1998; CORTECCI, 2001). Ainda em relação aos níveis de contaminação de cobre no meio físico, cita-se o uso excessivo de sulfatos de cobre na

agricultura de forma difusa, levando a contaminações de solo espacialmente amplas, da água e dos próprios produtos da agricultura em questão (CORTECCI, 2001). Este elemento também é utilizado em obras de canalização e produção de corantes. Por outro lado, a falta de cobre em humanos, embora rara, pode causar osteoporose, deficiência de glóbulos brancos e redução da defesa imunológica (CORTECCI, 2001).

- Níquel (Ni)

O níquel é um metal pertencente ao grupo dos metais de transição e ocorre em pequenas proporções no ambiente, em geral associado a rochas ultramáficas (MISHRA *et al.*, 2018), além de poder ser encontrado em pequenas quantidades em águas e alimentos. Também é um elemento importante para algumas reações metabólicas nos organismos, não sendo um elemento de caráter cumulativo (MISHRA *et al.*, 2018). Quando em concentrações elevadas, porém, torna-se tóxico e até cancerígeno. Embora o principal meio de contaminação seja pela ingestão, a inalação também é uma importante via de entrada de níquel no organismo (ATSDR, 2005), o que pode causar redução das funções pulmonares, doenças cardíacas, reações alérgicas entre outros (CORTECCI, 2001). As principais fontes de contaminação de Ni são as indústrias metalúrgicas, a combustão de combustíveis fósseis, a mineração de Ni, processos de galvanoplastia, refino do Ni (CEMPEL; NIKEL, 2006; KHODADOUST *et al.*, 2004).

- Chumbo (Pb)

O chumbo é um elemento de ocorrência natural na crosta terrestre, em geral associado a outros componentes como óxidos e sulfetos (USDHHS, 1999). Quando o Pb está em concentrações elevadas no ambiente geralmente está vinculado a incrementos antropogênicos, e pode ser assimilado por humanos a partir da inalação e/ou ingestão (ATSDR, 2020). Ele apresenta baixa mobilidade em ambientes oxidantes e muito baixa em ambientes redutores (PESSOA, 2011). CORTECCI (2001) destaca o elevado incremento de Pb no meio a partir da industrialização, que leva ao aumento da exposição humana ao chumbo, e alerta para o fato de que os níveis hoje definidos como normais e permitidos deveriam ser considerados “anômalos” para a saúde humana.

O potencial tóxico do chumbo leva a alterações nos processos fisiológicos de organismos (FLORA *et al.*, 2007), e suas fontes de contaminação estão associadas a emissões a partir de transportes rodoviários e veículos (MISHRA *et al.*, 2018), produção de metais não ferrosos, tinturas de cabelo, tintas, vitrificação de cerâmica, produção de esmaltes, indústrias de plásticos e de vidro (MISHRA *et al.*, 2018; MONTERROSO *et al.*, 2003; ANDREWS;

SUTHERLAND, 2004; CORTECCI, 2001; PESSOA, 2011). O chumbo é mais tóxico para crianças do que para adultos, pois estes assimilam muito mais rapidamente este elemento (CORTECCI, 2001).

- Zinco (Zn)

Trata-se de um elemento essencial para organismos vivos em baixas concentrações, e está presente em todos os tecidos corpóreos, sendo de extrema importância para o bom funcionamento do sistema imunológico (CORTECCI, 2001; SANTOS; FONSECA, 2012). Além disso, são abundantes em alimentos como carnes, farinhas integrais e leite (CORTECCI, 2001). Em meio aquático e em solos e sedimentos, a ocorrência de zinco pode estar associada a processos de erosão de rochas graníticas. O Zn apresenta mobilidade elevada em condições de oxidação em meio ácido e muito baixa em ambientes redutores neutros ou alcalinos (PESSOA, 2011).

A exposição de seres vivos a concentrações elevadas de Zn torna-se tóxica, o que pode resultar em sintomas de intoxicação aguda como náuseas, vômitos, lesões renais e efeitos adversos no sistema imunológico (SANTOS; FONSECA, 2012). A longo prazo, podem influenciar a absorção de cobre pelos humanos, promovendo a deficiência deste e podendo causar anemia e baixas mais graves no sistema imunológico (SANTOS; FONSECA, 2012). A utilização do Zn em atividades antropogênicas ocorre em produções de ligas e galvanizações, em aditivos nutricionais, em atividades de suinocultura e avicultura, na indústria de borrachas, baterias, tintas e lubrificantes, nos usos de pesticidas, fungicidas, fertilizantes, em construção civil e indústrias farmacêuticas (PESSOA, 2011; REIMANN; CARITAT, 1998).

3.3.2. Metais e sedimentos

Como observado nos capítulos anteriores, a contaminação de metais traço pode estar relacionada a diferentes fontes e compartimentos. O presente estudo utilizou a análise de sedimentos de fundo para interpretação do comportamento de metais nesse compartimento, estando este capítulo destinado a uma caracterização da interação de metais com sedimentos.

Segundo BAPTISTA NETO *et al.* (2016), os depósitos sedimentares constituem importantes compartimentos do meio físico para registro contínuo da história de um corpo d'água, pois informações contidas nos estratos sedimentares podem caracterizar a dinâmica do ecossistema e suas características, além de poder apontar a ocorrência de contaminação antropogênica no meio. É importante destacar neste processo as fontes primárias que liberam

metais nesse compartimento haja vista a majoritária fonte de sedimentos a partir da erosão de minerais presentes na crosta terrestre. Entendendo os compartimentos sedimentares como arquivos ambientais que registram, dentre outras informações, dados sobre poluição antropogênica, como citado na literatura (NRIAGU 1979; BAPTISTA NETO *et al.*, 2016; AGUIAR *et al.*, 2018), este capítulo dedica-se também ao entendimento desta dinâmica.

A contaminação de sedimentos de fundo pode estar associada à poluição de corpos hídricos (HORTELLANI *et al.*, 2008), além de outras intervenções humanas como, por exemplo, o descarte de material dragado e contaminado no compartimento hídrico. Assim, dada a grande capacidade dos sedimentos de incorporar e acumular contaminantes (tais quais os metais traço), eles têm sido tratados como importantes indicadores ambientais (HORTELLANI *et al.*, 2008).

Metais são inseridos nos ambientes aquáticos a partir de diversas fontes contaminantes, difusas ou pontuais, e estão associadas a deposições atmosféricas, influxos fluviais e outras atividades antropogênicas (FOSTER; HIRATA, 2002; FORGET *et al.*, 2003; WILLIAMS *et al.*, 1988; SAHU; BASTI, 2020; AGUIAR *et al.*, 2018), relacionadas a descargas industriais, domésticas e escoamentos agrícolas (SAHU; BASTI, 2020). Os fluxos terrestres são identificados como as principais fontes de metais traço nos corpos hídricos e seus sistemas sedimentares (ISLAM *et al.*, 2014; BASTI *et al.*, 2015), sendo os estuários e as áreas costeiras reportados na literatura como compartimentos de intensos e recorrentes incrementos de metais traço em sedimentos de fundo (NIENCHESKI *et al.*, 2014), que funcionam como “sumidouros” de poluentes. O transporte de sedimentos pelos cursos fluviais apresenta elevada capacidade de remobilização para outros corpos hídricos que têm como destino final o compartimento oceânico, o que demonstra a importância da análise de sedimentos em diferentes pontos em uma região de interesse (HORTELLANI *et al.*, 2008), subsidiando, portanto, o rastreamento de diferentes fontes de contaminação e o monitoramento das mesmas (PEREIRA *et al.*, 1998).

Quando introduzidos no meio aquático, os metais podem ser adsorvidos pelo material em suspensão na coluna d’água e pela biota e podem, posteriormente, ficar acumulados nos sedimentos (FICHET *et al.*, 1988; LONG *et al.*, 1986; BAPTISTA NETO *et al.*, 2016). Segundo FILGUEIRAS *et al.* (2002), 99% das espécies químicas orgânicas e inorgânicas que entram no compartimento aquático são retidas de alguma forma pelos sedimentos, sendo apenas 1% passível de ser dissolvido pela água. O transporte dos metais pode ocorrer por longas distâncias através do mecanismo de advecção, associado aos materiais particulados na coluna

d'água (BRIFFA *et al.*, 2020). Destaca-se, portanto, o importante papel dos sedimentos nos processos de distribuição e acumulação dos metais nos ambientes de depósitos sedimentares.

A dinâmica do comportamento dos metais está associada a diversos mecanismos como adsorção/dessorção, precipitação, solubilização entre outros, a depender das condições físico-químicas associadas ao compartimento (FERREIRA, 2012). Os metais podem se associar às matrizes orgânicas e/ou inorgânicas por processos de adsorção, associando-se a processos de precipitação, co-precipitação e co-reação com óxidos e hidróxidos de manganês, ferro, ácidos húmicos, sulfetos e argilas (PERIN *et al.*, 1997; FÖERSTNER; WITTMANN, 1981; SCHOER, 1985). Quando o incremento de metais se dá de forma natural, a partir da erosão de rochas que os contenham em suas matrizes minerais, estes elementos apresentam mobilidade reduzida justamente por estarem associados a estruturas cristalinas (WASSERNAN; WASSERNAN, 2008; ABUCHACRA, 2018).

Já os metais introduzidos de forma antropogênica apresentam maior mobilidade, pois associam-se a outras substâncias presentes no sedimento, como carbonatos, óxidos, hidróxidos, sulfetos entre outros (HELTAI *et al.*, 2005). Esta dinâmica é condicionada pelas propriedades físico-químicas do meio, dentre as quais o pH, a capacidade de troca catiônica, a granulometria, o teor e tipo de argilominerais, o potencial redox e a presença de matéria orgânica (STEVENSON *et al.*, 1994; FISCHER *et al.*, 2007; REZENDE, 2009). Destaca-se, ainda, a importância do pH visto que o mesmo interfere de forma direta ou indireta em todos os outros fatores citados.

Estudos demonstram a relação inversa entre os processos de adsorção de metais e a granulometria, em que sedimentos de granulometria fina adsorvem maiores concentrações de metais pois possuem maior área de superfície específica e, portanto, uma maior capacidade de interação com outras partículas (SALOMONS; FORSTNER, 1984; BAPTISTA NETO *et al.*, 2013; AGUIAR *et al.*, 2018). Dessa forma, sedimentos mais finos, associados às frações silte e argila, apresentam maior reatividade, tendo, portanto, maior capacidade de retenção de metais. De forma similar às frações granulométricas menores, a matéria orgânica aparece como importante componente na retenção e carreamento de metais traço.

Outro fator a ser considerado é a capacidade de troca catiônica. Cátions metálicos interagem com superfícies negativamente carregadas que podem estar associadas à matéria orgânica, aos sedimentos argilosos entre outros (MEURER, 2008). Uma vez interligados, quando se trata de uma capacidade elevada, há a redução da mobilidade e da disponibilidade

do metal (FERGUSSON *et al.*, 1982). Alguns autores assumem ligações diretas consideráveis entre CTC, argilas e concentração de matéria orgânica em relação à presença de metais nos sedimentos (FERGUSSON *et al.*, 1982; DU LAING *et al.*, 2009; MEURER, 2008). Quanto maior a CTC dos sedimentos, maior será a adsorção e imobilização de metais (LASAT, 2000). A capacidade de troca catiônica dos argilominerais se eleva com o aumento de sua superfície de contato, ou seja, com a redução do tamanho do grão.

Os metais e suas interações com o meio, ditadas pelas características anteriormente citadas, e todas as outras dinâmicas complexas passíveis de ocorrerem em um meio físico, levarão ao condicionamento do comportamento destes elementos em um dado ambiente. Sua biodisponibilidade está associada principalmente à troca catiônica e à formação de quelatos com a matéria orgânica, enquanto sua toxicidade estará associada à concentração que poderá tornar-se disponível para a biota (AGUIAR *et al.*, 2018). Assim, havendo o enriquecimento de sedimentos por metais em determinado ambiente, sem as condições que propiciam a biodisponibilidade dos mesmos, os sedimentos permanecerão contaminados, porém sem a manifestação de seus efeitos tóxicos (CANUTO *et al.*, 2013; AGUIAR *et al.*, 2018).

Ainda sobre a toxicidade e seus potenciais efeitos biológicos adversos, traz-se como fator importante o uso de ferramentas interpretativas para um melhor entendimento dos elementos químicos e seus potenciais nocivos. A partir de diferentes testes de toxicidade e bioacumulação com a finalidade de avaliar os efeitos de contaminantes associados aos sedimentos (BURTON; SCOTT, 1992) – subsidiando a interpretação e o significado das concentrações químicas encontradas neste compartimento (MACDONALD *et al.*, 1992) –, é possível encontrar na literatura valores de referência que são utilizados como diretrizes da qualidade ambiental de sedimentos (SQGs), segundo as concentrações totais de metais. Entre esses valores orientadores estão: o nível de efeito do elemento (TEL - *Threshold Effect Level*), correspondente ao valor limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica, e o nível de efeito provável do elemento (PEL - *Probable Effect Level*), valor a partir do qual pode haver o desencadeamento de efeitos adversos para os organismos vivos, com maior probabilidade de ocorrência.

Neste trabalho, foram utilizados, como base, valores de duas diretrizes: a primeira, usualmente utilizada na literatura científica, é a de MACDONALD *et al.* (1996), que descreveram uma versão para a região costeira da Flórida, modificada a partir da abordagem original realizada por LONG & MORGAN (1990). A segunda segue os valores atribuídos pelas Diretrizes Canadenses de Qualidade Ambiental (*Canadian Environmental Quality Guidelines*

- EQGs), que também são utilizados como referência base para a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

3.3.3. *Metais na Baía de Guanabara*

A Baía de Guanabara e sua rede hidrográfica associada apresentam um importante histórico de contaminação, como visto nos capítulos anteriores, resultando em um ambiente altamente impactado pela ação humana com elevados níveis de contaminação por metais (PERIN *et al.*, 1997; BAPTISTA NETO *et al.*, 2000, 2006, 2013, 2016; AGUIAR *et al.*, 2016; SOARES-GOMES *et al.*, 2016).

Muitas pesquisas sobre contaminação de metais em sedimentos de fundo, testemunhos e corpos aquosos são encontrados na literatura (Figura 5), e reafirmam tais impactos. É importante citar que a maioria dos estudos encontrados para a região da Baía de Guanabara tem como objetivo a investigação de metais traço nos sedimentos deste ambiente estuarino, havendo, em menor proporção, estudos dos elementos presentes nos rios que deságuam na baía. Tal fato ocorre porque estuários são corpos aquáticos semiconfinados, com sedimentação subordinada a condições mais restritas e de mais baixa hidrodinâmica, diferentemente dos rios em suas porções mais superiores, o que propicia um elevado potencial de preservação dos poluentes, e favorece, portanto, a análise da evolução ambiental e sedimentar do ambiente costeiro, considerando fatores naturais e antropogênicos (ABUCHACRA, 2018). O que não exclui e/ou diminui a importância do entendimento dos diferentes comportamentos de metais e outros poluentes nos corpos hídricos fluviais e oceânicos.

Há décadas cientistas alertam sobre a contaminação de tais elementos nesta região, e destacam a necessidade da implementação de uma gestão ambiental efetiva para além do ambiente estuarino, tendo em vista as fontes de poluição ao longo dos rios e suas respectivas bacias hidrográficas inseridas na RH-V, que deságuam na Baía de Guanabara (BAPTISTA NETO *et al.*, 2000, 2003).

A seguir, alguns trabalhos científicos que envolvem a contaminação com metais na Baía de Guanabara e suas bacias contribuintes serão resumidamente citados, em ordem histórica, de forma a apresentar e contextualizar a evolução da temática na região ao longo dos anos.



Figura 5 - Mapa de apontamento de áreas de estudo envolvendo a análise de metais traços na Baía de Guanabara e/ou em suas bacias contribuintes e seus respectivos autores.

PFEIFFER *et al.* (1982), objetivando a análise do elemento Cr no rio Irajá e na Baía de Guanabara, promoveram um dos estudos pioneiros em análise de concentração de metais em amostragens de água, partículas em suspensão, sedimentos de fundo, peixes, plantas e solo. Como resultado, encontraram concentrações de Cr associadas às amostras de água e sedimentos no rio com valores cerca de mil vezes maiores que as concentrações encontradas para sistemas de água doce já publicadas até então. O referido autor cita ainda em seu estudo a indústria de galvanoplastia como potencial fonte poluidora à época, e destaca o transporte de metal para a baía a partir do material particulado. Níveis elevados de Cr nas plantas e no solo próximos à baía também foram detectados.

Em estudo sobre a distribuição e o acúmulo dos elementos Cu, Cr, Cd, Pb e Hg na baía, REBELLO *et al.* (1986) apontam a região noroeste como a mais contaminada do sistema estuarino, associando as fontes de poluição pontual de Cu e Cr aos deságues dos rios Estrela e Iguaçú, respectivamente. Embora evidencie a contaminação de elementos traço na região, sugere que as concentrações encontradas são, de maneira geral, inferiores às relatadas para outros estuários na literatura.

A fim de avaliar o transporte, mobilidade e concentrações de metais traço no sistema fluvial Acari-São João de Meriti, REGO *et al.* (1993) fizeram análises de amostras de água, material particulado em suspensão e sedimentos de fundo. A partir dos resultados, alertaram para a contaminação dos sedimentos de fundo pelos elementos Hg, Cd, Pb, Zn, Cu e Cr, presentes no referido sistema fluvial.

Novamente os sedimentos de fundo da Baía de Guanabara foram estudados, desta vez por PERIN *et al.*, (1997). Ao caracterizar a baía como um ambiente altamente poluído por metais, os autores revelaram altas concentrações de Cu e Zn, porém, destacaram o baixo risco de contaminação dos mesmos através dos sedimentos de fundo. No entanto, os referidos autores sugerem que estes sedimentos não sejam perturbados de forma artificial vide a possibilidade do agravamento ambiental com a acelerada formação de compostos metálicos oxigenados e, portanto, mais solúveis, tornando-os tóxicos e biodisponíveis para o ambiente. Apontam ainda a forte influência da cidade do Rio de Janeiro no aumento das concentrações de Zn e Pb, além de identificar pontos de contaminação de Cr na região noroeste (corroborando estudos anteriores), de Ni e Mn nas porções norte e de Cr e Cu na região central.

GODOY *et al.* (1998), a partir de estudo das taxas de sedimentação na baía, trazendo como referência os estudos de metais na região conduzidos por REBELLO *et al.*,

(1986), associam o aumento das concentrações de Cu em sedimentos ao “boom” da industrialização ocorrido nas cidades que envolvem a região de estudo, não havendo declínio dessas concentrações em sedimentos mais recentes.

No ano 2000, BAPTISTA NETO *et al.* (2000), em estudo mais local dentro do ambiente estuarino, na Enseada de Jurujuba, coletaram sessenta e quatro amostras de sedimentos superficiais e sete testemunhos para determinação de Pb, Zn, Ni, Cu e Cr. Uma ampla distribuição da contaminação por metais foi identificada, havendo importante correlação com as diferentes granulometrias encontradas e com as variações dos teores de carbono orgânico. Mesmo com a ausência de quaisquer fontes industriais na bacia, os autores identificaram o elevado enriquecimento de Zn, Cu, Ni, Cr e Pb, atrelando tal resultado ao fluxo constante e descontrolado de esgoto a partir de fontes pontuais e difusas. Citaram ainda como fator urgente a necessidade do controle dos descartes de resíduos nos corpos hídricos da Enseada de Jurujuba.

MACHADO *et al.* (2002a), ao analisar a capacidade de retenção de metais em ecossistemas de mangue inseridos na Baía de Guanabara, separaram o ambiente em quatro sítios, conforme seu diagnóstico de contaminação: (1) Manguezal de Guapimirim, localizado em uma unidade de conservação do tipo APA (área de proteção ambiental). Embora os autores tenham encontrado altos valores de Ni e Mn para área, caracterizaram a região como a menos impactada da Baía de Guanabara, considerando os teores de todos os metais analisados; (2) Manguezal de São Gonçalo, costa leste da baía, com nível intermediário de contaminação e maiores concentrações de Zn encontradas; (3) Manguezal da Ilha do Governador e (4) Manguezal de Duque de Caxias, ambos na região oeste da baía, destacadas como áreas de maior impacto antropogênico. Concentrações elevadas de Pb e Cu associadas à proximidade com fontes urbanas e industriais também foram identificadas para o ambiente (3). Dessa forma, os autores sugeriram que a distribuição de Zn, Pb e Cu é amplamente afetada pela influência antropogênica na baía, enquanto a distribuição de Ni e Mn estaria menos associada a esses fatores. Os referidos autores destacaram ainda a importância do ecossistema de manguezais na Baía de Guanabara, como um importante ambiente com capacidade de aprisionar metais, e a necessidade de evitar a remobilização artificial dos sedimentos locais haja vista a possibilidade da solubilização dos metais “aprisionados” para corpos aquosos adjacentes, similar ao alerta dado por PERIN *et al.*, (1997).

No mesmo ano, MACHADO *et al.* (2002b) realizaram um estudo avaliando Hg, Cu e Zn, também em sedimentos de mangue, desta vez de forma pontual em um ambiente entre a

Baía de Guanabara e o antigo aterro do Jardim Gramacho, atualmente desativado. Embora tenham encontrado valores elevados de concentração dos metais junto às lagoas próximas ao aterro e identificado uma fonte pontual de contaminação de Cu no rio Estrela, corroborando estudo de REBELLO *et al.* (1986), os autores destacaram a expressiva capacidade dos mangues na captura e imobilização dos metais advindos tanto do aterro quanto dos rios contaminados e escoamentos superficiais. O referido estudo também destacou os manguezais como um importante sorvedouro de metais, atuando no bloqueio de boa parte dos aportes metálicos que atingem a baía (MACHADO *et al.*, 2002b).

Na tentativa de entender o estado de contaminação na região da APA de Guapimirim, BOTELHO (2003) realizou um estudo na região, onde destacou um expressivo contraste de características, apresentando a área de estudo como um ambiente que sustenta um complexo ecossistema de elevada biodiversidade ao mesmo tempo em que recebe consideráveis aportes de poluentes derivados dos processos de expansão urbana desordenada. Através do estudo dos metais Hg, Cr, Cu, Zn Pb e Fe em sedimentos, o autor encontrou elevadas concentrações dos mesmos na área de estudo, com maiores concentrações de Zn. O autor alerta, corroborando os estudos de REBELLO *et al.* (1986) e Machado *et al.* (2002a, 2002b), sobre a implementação de atividades que remobilizam e oxigenam os sedimentos tornando o ambiente mais aerado, o que levaria à solubilização dos metais e, conseqüentemente, à sua biodisponibilidade.

Dois anos após seu último trabalho aqui mencionado, MACHADO *et al.* (2004), ao investigarem testemunhos sedimentares coletados na baía e no rio Iguaçu, região oeste da Baía de Guanabara, sugerem uma mudança substancial nos controles biogeoquímicos de distribuição de metais traço nos sedimentos fluviais quando comparados ao ambiente da baía, onde foi encontrada uma maior associação dos metais com sulfetos ácido-voláteis e ferro reativos.

BAPTISTA NETO *et al.* (2005), em estudo de metais traço nos sedimentos do porto de Niterói (Ni, Zn, Pb, Cr e Cu) encontraram elevadas concentrações dos elementos na região, especialmente para os elementos Cu, Zn e Pb, que apresentaram níveis expressivos e muito mais elevados quando comparados aos backgrounds locais (BAPTISTA NETO *et al.*, 2005). Os elevados níveis desses metais se associam, segundo os autores, aos elevados aportes de poluentes com metais e às heterogeneidades dos sedimentos locais com predominância de sedimentos finos, caracterizando o ambiente como importante contribuinte no transporte e acúmulo de metais (ELLIS; REVITT, 1982; BAPTISTA NETO *et al.*, 2005). Os elevados

teores de metais identificados foram relacionados pelos autores às atividades navais estabelecidas na área.

Também em 2005, considerando as alterações nas bacias de drenagem inseridas na RH-V a partir do século XIX, KFOURI *et al.* (2005) realizaram um estudo de testemunhos sedimentares de quatro áreas distintas inseridas na Baía de Guanabara, sob diferentes influências antropogênicas: (1) Entrada da Baía de Guanabara, próximo do município de Niterói, sob a influência de lançamento de esgoto doméstico; (2) área central da baía, próximo da Ilha do Governador; (3) região norte-noroeste da baía, entre os deságues dos rios Iguazu e Estrela, próximo da Refinaria Duque de Caxias (REDUC); (4) nordeste da baía, próximo do município de São Gonçalo e da região da APA de Guapimirim. Os testemunhos foram analisados quanto ao teor de metais traços e foraminíferos. Para os metais, foram encontrados teores elevados de Cr e Zn para área (1), porém, bem menores que os encontrados nas áreas (2) e (3). Concentrações elevadas de As também foram identificadas na área (2), com aumento das concentrações dos metais observado em direção ao topo, tendo o Parque Industrial da cidade do Rio de Janeiro como possível fonte dos aportes antropogênicos. Níveis elevados de Cr e Zn foram identificados na área (3), com concentrações decrescentes em direção ao topo, tendo como fontes para o Cr pontos de contaminação vinculados aos rios já anteriormente descritos por REBELLO *et al.* (1986). E, por fim, para a área (4), os autores descrevem que, mesmo nos estratos com baixa porcentagem de sedimentos finos, foram identificadas altas concentrações de Cr e Zn, tratando-se de uma área altamente degradada.

BAPTISTA NETO *et al.* (2006), ao analisarem noventa e duas amostras de sedimentos de fundo espacialmente distribuídas na Baía de Guanabara, dividiram o ambiente em quatro regiões segundo os níveis de poluição ambiental associados às concentrações de metais encontrados no estudo. Individualizaram a primeira região, que abrange a região noroeste da baía e a zona portuária, sendo estas as mais impactadas por metais traço em virtude do deságue de rios altamente poluídos, além das atividades navais nesta última (BAPTISTA NETO *et al.*, 2006). A segunda região, a nordeste da Baía de Guanabara, é caracterizada como o local com melhores condições ambientais e concentrações mais baixas de metais traço, o que pode ser justificado pela preservação de manguezais da região litorânea. A terceira área individualizada estaria associada à área de entrada da baía, onde intensos processos de troca de água ocorrem com frequência, sendo um ambiente com hidrodinâmica mais forte. Os autores citam baixas concentrações de metais associadas a essas áreas, destacando também a predominância de sedimentos arenosos na região. Por fim, a quarta área identificada é

caracterizada como uma zona de transição, apresentando ampla faixa de variação das concentrações de metais. Os teores de Cu, Zn, Pb e Cr encontrados neste trabalho são muito superiores quando comparados a outras áreas costeiras, e apresentam considerável enriquecimento em relação aos níveis de *background* pré-antropogênico utilizados pelos autores (datação de sedimentos constituídos de oligoelementos, lodosos e retirados da base de um testemunho coletado em Jurujuba).

Distanciando-se da tendência da maioria dos estudos de metais encontrados na Baía de Guanabara, em que sedimentos de fundo/testemunhos dos corpos hídricos são avaliados, PEREIRA *et al.* (2007), a partir da coleta de sedimentos depositados ao longo das rodovias construídas ao redor da Baía de Guanabara, desenvolveram um estudo a fim de identificar outra fonte potencial de contaminação da baía. No referido estudo, os autores levam em consideração o escoamento superficial das rodovias como importante fonte poluidora de metais. Elevadas concentrações de Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr e Ni foram detectadas, juntamente a altos níveis de matéria orgânica, o que caracterizou os materiais depositados sobre as rodovias como importantes fontes de contaminantes para os corpos hídricos da região.

Corroborando os estudos aqui anteriormente citados, MONTEIRO (2008) evidenciou melhores condições ambientais na região nordeste da baía ao analisar e comparar o histórico de acumulação dos metais traços nos sedimentos da APA de Guapimirim e do rio Iguaçu. O referido autor destaca que o aumento da poluição descrito na literatura a partir do século XX não influenciou as concentrações de Cu, Pb, V, Ba, Co, Cu e Ni encontrados na APA de Guapimirim. Sugerem, portanto, que as concentrações de metais encontradas desde o século XX até o ano 2006 podem ser consideradas referências de ambientes não contaminados para os referidos elementos.

RANGEL *et al.* (2011), a partir da análise geoquímica de dez amostras de sedimentos ao longo do rio Estrela, revelaram baixas concentrações de metais neste ambiente, sendo ligeiramente superiores aos valores encontrados em ambientes naturais. Os autores associaram tais resultados ao baixo teor de matéria orgânica encontrado nas amostras e a predominância de frações arenosas nos pontos de coleta. No entanto, a partir do fracionamento geoquímico dos metais, identificaram relevância das fases redutíveis e residual, com a significativa presença da fase orgânica de forma pontual. Os autores alertaram para o risco potencial de contaminação associado à fase orgânica, condicionado a alterações físico-químicas do meio ambiente, o que poderia tornar os elementos biodisponíveis.

Em análise geoquímica sedimentar de atividades antropogênicas históricas que afetaram a qualidade ambiental aquática da Baía de Guanabara, a partir de mudanças do uso do solo, MONTEIRO *et al.* (2012) evidenciaram três fases distintas de sedimentação nos últimos 200 anos segundo a distribuição dos metais: (i) baixas concentrações de Co, Cu, Pb, V e Zn até o ano de 1880; (ii) de 1880 a 1950, ligeiro aumento das concentrações de metais, sugerindo alterações do uso do solo; (iii) após 1950, o aporte de esgoto e outras fontes de contaminação por metais tiveram um “boom” diretamente associado ao crescimento populacional e à urbanização, com um aumento significativo das concentrações de metais nesse período.

Em novo trabalho na Enseada de Jurujuba, BAPTISTA NETO *et al.* (2013) realizaram estudo da sedimentação da região a fim de compreender o impacto antropogênico no registro sedimentar da enseada. Dentre outras técnicas complementares, cita-se a detecção dos metais Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, Mn e Fe em um único testemunho da área de estudo. Valores elevados para estes elementos foram encontrados, e os valores máximos estavam associados às camadas mais superficiais, indicando um aumento do incremento desses elementos no ambiente ao longo do tempo.

A importância dos níveis pluviométricos para o entendimento da geoquímica da Baía de Guanabara e o comportamento dos metais nela inseridos é destacado por FONSECA *et al.* (2013). Estes níveis justificam a variabilidade das concentrações totais e fracionadas encontradas pelos autores nos períodos chuvosos e de seca, principalmente para os elementos Pb, Cr e Ni. Altas concentrações de Cu detectadas próximo ao Porto de Niterói foram associadas às atividades navais. FONSECA *et al.* (2013) destacam ainda o papel dos manguezais da região nordeste da baía como “sumidouros” de metais e outros poluentes.

O estudo realizado por FONSECA *et al.* (2014) no sistema estuarino de Guaxindiba, nordeste da Baía de Guanabara, revelou a contaminação de metais traço As, Cd, Pb, Cu, Zn, Hg, Cr e Ni nesta região. Embora a área esteja inserida em uma zona de proteção ambiental, o rio principal percorre os municípios de Niterói e São Gonçalo, áreas extremamente urbanizadas. Altos teores de metais traço foram identificados na região, assim como elevadas concentrações de matéria orgânica e predominância de sedimentos finos nos sedimentos de fundo, caracterizando um ambiente com alta capacidade de reter poluentes metálicos.

BORGES *et al.* (2014), com o objetivo de avaliar a distribuição dos metais em águas e sedimentos de fundo do Canal do Cunha e da porção oeste da Baía de Guanabara, realizaram um estudo com a utilização de ferramentas SIG (Sistema de Informação Geográfica). Os

referidos autores identificaram impactos significativos de metais na região, com as maiores concentrações presentes na coluna d'água do Canal do Cunha, quando comparado à porção ocidental da Baía de Guanabara. Mapas temáticos referentes aos elementos analisados bem como de fontes potenciais de contaminação na região estudada foram elaborados pelos referidos autores.

Ao publicar estudo de avaliação de massas d'água na Baía de Guanabara, MELO *et al.* (2014) descreveram a dinâmica dos metais traço nos sedimentos em suspensão, adicionando em sua análise perfis de temperatura, salinidade, correntes e ciclos de maré. Maiores concentrações de metais foram evidenciadas nos períodos de vazante, mostrando uma evidente relação dos metais com os estágios de maré. Observaram ainda a influência da estratificação da coluna d'água na determinação do sentido do transporte residual dos metais no período estudado, o que evidenciou a Baía de Guanabara como potencial fonte poluidora de metais para o litoral.

CORDEIRO *et al.* (2015) realizaram um estudo de fracionamento (BCR) de metais em sedimentos de fundo a partir de vinte e oito pontos de amostragem. O trabalho reforça caracterizações robustas e unânimes anteriormente descritas na literatura. Os referidos autores identificaram ainda diferentes fontes de contaminação ao longo da baía, com mapeamento de Fe e Al na foz dos rios Macacu e Iguaçu e de elevados níveis de Pb e Cu na baía atrelados às emissões urbanas, principalmente das descargas do rio São João de Meriti e de atividades portuárias. Fontes de V e Cr também foram identificadas, estando relacionadas ao sistema fluvial Iguaçu-Sarapuí. Quanto ao fracionamento, os autores destacam a predominância de Cd e Zn nas frações mais lábeis, coletadas no rio São João de Meriti, o que demonstra alto potencial de biodisponibilidade dos elementos, em contraste com as menos lábeis Cr, Cu, Ni e Hg. Os elementos Ba, Pb, V e As apresentaram maiores concentrações nas frações relacionadas aos óxidos de ferro e manganês, o que mostra maior potencial de biodisponibilidade em ambientes redutores.

SILVA *et al.* (2015) destacaram ainda, ao focar no estudo dos potenciais efeitos para a saúde humana em decorrência dos metais inaláveis presentes em materiais particulados, a existência considerável de metais na região, sendo prováveis contribuintes para as doenças respiratórias graves relatadas na cidade do Rio de Janeiro. Os autores observaram a elevada biodisponibilidade do Cd, embora encontrado em menores concentrações, enquanto o Fe apresentou altas concentrações e baixa biodisponibilidade.

AGUIAR *et al.* (2016), ao avaliarem o risco ecológico associado a metais na Baía de Guanabara, determinaram concentrações totais dos metais Ni, Cr, Cu, Pb e Zn de trinta estações de sedimentos de fundo. Os autores detectaram o aumento considerável de Cu e Pb ao longo de nove anos (de 1999 a 2008) em paralelo ao aumento da carga de matéria orgânica no ambiente. Os elementos Zn e Cr apresentaram valores muito elevados, o que caracteriza a baía como um ambiente altamente poluído em comparação a outros ambientes costeiros urbanizados ao redor do mundo. O referido estudo corrobora trabalhos pretéritos e destaca a região noroeste como a mais impactada por contaminantes metálicos quando comparada às demais áreas da baía.

BAPTISTA NETO *et al.* (2016), ao investigarem mudanças ambientais a partir de três testemunhos dispostos em diferentes locais da baía, identificaram altas concentrações dos metais Pb, Ni, Cu, Cr, Zn e Mn, para um período de 100 anos (um, próximo à Ilha de Paquetá, região norte/nordeste; outro, próximo ao manguezal da APA de Guapimirim; e o último, próximo ao município de São Gonçalo. O estudo confirma os impactos antropogênicos na Baía de Guanabara no último século, evidenciando o aumento das concentrações de metais nos sedimentos, o que, segundo os autores, possui sólida correlação com o rápido período de urbanização e desenvolvimento industrial, mesmo nas regiões menos impactadas da baía.

Através de um panorama ambiental geral da Baía de Guanabara, SOARES-GOMES *et al.* (2016) destacaram, entre os poluentes presentes na baía, o aporte antropogênico de metais traço. Nesse contexto, fizeram um apanhado geral do comportamento da contaminação por metais na baía até o ano de 2016, de forma qualitativa. Alguns dos autores citados até então neste capítulo são citados por SOARES-GOMES *et al.* (2016) nessa produção científica.

AGUIAR *et al.* (2018) reforçaram as elevadas concentrações de metais encontradas nos sedimentos de fundo sob influência do Canal do Cunha na região oeste da Baía de Guanabara, associando tal incremento aos rios poluídos que lá deságuam, além das atividades portuárias. Destacaram ainda o elemento Zn como elemento de maior impacto na região, visto que sua biodisponibilidade está associada às variações ambientais passíveis de ocorrer na dinâmica natural estuarina.

Objetivando a reconstituição ambiental da planície costeira do nordeste da Baía de Guanabara, a partir de uma avaliação sedimentar e paleoambiental do delta de fundo, ABUCHACRA (2018) investigou testemunhos sedimentares coletados no manguezal da APA de Guapimirim e do rio Guaxindiba, a fim de contribuir com os debates para estabelecimento

do Antropoceno e do conceito de “Grande Aceleração”. Entre outras análises, a autora apontou concentrações associadas à fração pseudototal dos metais de Pb, Cu, Zn, Ni, Cr e Fe como reflexo da pressão antropogênica do histórico da região. De forma geral, os sedimentos dos dois testemunhos analisados foram caracterizados como moderadamente contaminados para os metais de Zn, Pb, Ni e Fe, apesar de estarem em área protegida. O fator de enriquecimento associado aos sedimentos evidenciou que a origem dos metais encontrados é um somatório de fontes naturais e antropogênicas, em que a última está relacionada à rede hidrográfica da Baía de Guanabara.

Ao analisar os sedimentos de fundo do porto de Niterói, também na Baía de Guanabara, AGUIAR *et al.* (2021) identificaram uma baixa qualidade dos sedimentos, de modo a sugerir um intenso aporte antropogênico de metais traço na área. A partir do fracionamento geoquímico, detectaram a presença de metais traço ligados principalmente às frações biodisponíveis, sendo o Zn o metal com maior biodisponibilidade e maior risco de ser biodisponibilizado. Em ordem decrescente descreveu as biodisponibilidades dos outros metais analisados, Cu>Pb>Cr>Ni>Cd, todos com risco médio de se biodisponibilizarem no meio.

Observa-se, portanto, que apesar do desenvolvimento de planos para controle da poluição em alguns pontos da Baía de Guanabara, a situação da qualidade da água e dos sedimentos de fundo é crítica, como relatado na literatura científica (JICA, 1994, BAPTISTA NETO *et al.*, 2005, CORDEIRO *et al.*, 2015), havendo necessidade de uma gestão ambiental de maior eficácia e robustez.

3.4. Técnicas de Extração Sequencial

Procedimentos de extração sequencial vêm sendo utilizados em estudos científicos de modo a avaliar a distribuição de elementos traço em diferentes frações sedimentares (TORRECILHA, 2014) com o intuito de obter informações mais específicas acerca de sua mobilidade a partir dos sedimentos contaminados (LOPEZ-SANCHEZ *et al.*, 1998). O uso desta metodologia permite a obtenção de informações que podem estar associadas à origem, ao modo de ocorrência, à disponibilidades biológica e físico-química, à mobilização e ao transporte de metais traços em sedimentos (TESSIER *et al.*, 1979), levando-se em consideração as diferentes formas sob as quais os metais encontram-se associados aos sedimentos: (i) ligados à fração solúvel/trocável; (ii) ligados à matéria orgânica; (iii) ligados aos óxidos ou hidróxidos de ferro/manganês, aos elementos alumínio, manganês, fosfatos, sulfatos e até às matrizes silicosas (KRYC *et al.*, 2003; DEVESA-REY *et al.*, 2010). Estas diferentes formas físico-

químicas de retenção associam-se às variações de disponibilidade e mobilidade dos elementos traço, que são condicionadas pelas diversas reações químicas e pelos processos físicos e biológicos inerentes à interação dos minerais com o meio. Dentre as características dos sedimentos que influenciam nesta interação estão os constituintes mineralógicos, a superfície específica e a capacidade de troca iônica (OLIVEIRA; MARINS, 2011; TORRECILHA, 2014).

Os procedimentos com fins à extração sequencial utilizam reagentes para a solubilização sucessiva dos elementos, em diferentes etapas, tendo como referência as diferentes interações entre o metal e o sedimento. Ou seja, os metais ou elementos contidos no material sólido são fracionados em diferentes estruturas geoquímicas, e podem ser extraídos de forma seletiva a partir do uso de reagentes apropriados (TESSIER *et al.*, 1979; LÃ; BARRA, 2003; HLAVAY *et al.*, 2004). O uso destes reagentes permite o estabelecimento de associações dos elementos traço com determinadas fases (TEÓDULO *et al.*, 2003), o que favorece a indicação das concentrações das diferentes formas químicas de dado elemento em uma matriz sólida (PANT; REDDY, 2001). Isso contribui com informações sobre sua distribuição no solo, sedimento, resíduo ou material em análise (TORRECILHA, 2014) e possibilita a comparação entre elementos ligados às frações similares do ponto de vista geoquímico (TESSIER *et al.*, 1979).

O fracionamento de metais tem sido estudado na literatura a fim de compreender a dinâmica destes elementos nos compartimentos ambientais, levando-se em consideração também as transformações biológicas do meio (TESSIER *et al.*, 1979; ALLOWAY *et al.*, 1990). Esta técnica é bastante adequada para estudos ambientais, principalmente porque as distintas frações possibilitam a avaliação dos potenciais de toxicidade de cada elemento (SPOSITO *et al.*, 1982; CHANG *et al.*, 1984).

Embora seja uma metodologia fortemente defendida e utilizada em análises ambientais, críticas ainda são pontuadas, principalmente as relacionadas à possibilidade de readsorção e redistribuição durante as etapas de extração subsequentes (TESSIER *et al.*, 1979; LÃ; BARRA, 2003; TORRECILHA, 2014; FERREIRA, 2012). TORRECILHA (2014) não considera tal possibilidade como sendo relevante para os estágios iniciais dos métodos de extração sequencial, visto que nestas etapas são utilizados, em geral, cátions deslocadores ou complexantes suaves que não alteram as amostragens de forma significativa. O autor, porém, considera uma questão relevante quando em etapas que se utilizam de extratores mais fortes, pois estes podem ser capazes de alterar a fase sólida, retirando algum componente de sua

composição ou mesmo atacando determinadas formas e liberando elementos traço oclusos ou adsorvidos.

Outros fatores que podem ocasionar problemas analíticos e baixa acurácia dos resultados são a extração incompleta, a precipitação de novos compostos não previstos e a perda do analito durante o processo a partir da volatilização parcial do mesmo. O número de etapas também é citado como uma das desvantagens da metodologia, devido ao longo tempo de execução e, conseqüentemente, maior possibilidade de contaminação e perdas ao longo do processo (FERREIRA, 2012; SUTHERLAND, 2010).

Mesmo com as fragilidades citadas, o número de pesquisas envolvendo métodos de extração sequencial continuam em expansão, reforçando a importância do método enquanto ferramenta robusta no estudo do comportamento dos poluentes no meio físico. É importante citar ainda a existência de trabalhos que, durante o uso da metodologia, tentam minimizar os efeitos causados pelas desvantagens citadas por meio da adaptação das etapas e da otimização do tempo de execução. Isso porque a extração sequencial apresenta vantagens a partir do fornecimento de subsídios, até certo ponto, para a simulação de diferentes condições ambientais às quais os sedimentos podem estar sujeitos, levando ao entendimento dos níveis dos elementos analisados sob estas condições no ambiente (TESSIER *et al.*, 1979).

Diversos métodos de extração sequencial foram criados e catalogados na literatura, conforme será descrito no subcapítulo a seguir. Os critérios adotados em cada um são específicos para determinadas matrizes, perfil envolvido e metal de interesse (PICKERING; SHUMAN, 1981; FERREIRA, 2012). Diferem-se uns dos outros, portanto, através dos diferentes tipos de reagentes empregados, alternância das condições experimentais envolvidas e até no número de etapas a serem executadas (DELGADO *et al.*, 2011).

3.4.1. *Protocolos de Extração Sequencial na literatura*

Diversos métodos de extração sequencial são encontrados na literatura envolvendo diferentes procedimentos, reagentes, frações solubilizadas e, portanto, diferentes complexidades (SALOMONS; FORSTNER, 1980), como pode ser observado na Tabela 1. As vantagens e desvantagens para uso geral de cada protocolo devem ser consideradas no momento da escolha do procedimento a ser utilizado (GLEYZES *et al.*, 2002; BACON; DAVIDSON, 2008).

Tabela 1 - Elementos extratores e as respectivas frações extraídas de alguns protocolos de extração sequencial em matrizes sólidas.

Fonte	Frações avaliadas	Reagentes
GATEHOUSE <i>et al.</i> (1977)	Solúvel em água	H ₂ O
	Trocável	NH ₄ Ac/HAc
	Oxídica	NH ₂ OH • HCl/HAc
	Orgânica/Sulfídrica	H ₂ O ₂ /HNO ₃
	Fases de Fe não-silicatada	N ₂ N ₄ • HCl
	Residual	HClO ₄
TESSIER <i>et al.</i> (1979)	Trocável	MgCl ₂
	Carbonácea	NaOAc/HAc
	Oxídica (Fe e Mn)	NH ₂ OH • HCl/HAc
	Orgânica/Sulfídrica	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac
	Residual	HF/HClO ₄
SPOSITO <i>et al.</i> (1982)	Trocável	KNO ₃
	Componentes Sorvidos	NaOH
	Orgânica	EDTA
	Carbonácea/Sulfídrica	HNO ₃
MILLER & MCFEE (1983)	Solúvel em água	H ₂ O
	Trocável	KNO ₃
	Orgânica	Na ₄ P ₂ O ₇
	Carbonácea	EDTA
	Óxidos de Mn	NH ₂ OH • HCl/HNO ₃
	Óxidos de Fe cristalino	NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄
	Sulfídrica	HNO ₃
	Residual	HNO ₃ /H ₂ O ₂
PSENNER <i>et al.</i> (1984)	Orgânicos e húmicos (parcial)	HCO ³⁻ /S ₂ O ₄ ²⁻
	Húmica	NaOH
	Carbonato, Hidróxido de Fe, Sulfídrica (parcial)	HCl
	Kaulinítica (parcial) e sulfetos	NaOH

Fonte	Frações avaliadas	Reagentes
SHUMAN & HARGROVE (1985)	Trocável	Mg(NO ₃) ₂
	Orgânica	NaOCl
	Mn, Oxídica	NH ₂ OH • HCl/ NH ₄ Ac
	Fe, oxídica (amorfa)	(NH ₄) ₂ Ox
	Fe, oxídica (cristalina)	Tampão de Oxalato/ Ácido Ascórbico
	Residual	HCl/HF/HNO ₃
	Trocável	NH ₄ Ac
KERSTEN & FORSTNER (1986)	Carbonácea	NaAc/Hac
	Mn, oxídica	NH ₂ OH. HCl/ HNO ₃
	Fe, oxídica (amorfa)	Tampão de oxalato
	Sulfídrica e orgânica	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ A c
	Residual	HF/HClO ₄ /HNO ₃
	Trocável (adsorvidos não especificamente)	NH ₄ NO ₃
	Trocável (especificamente adsorvido)	NH ₄ Ac
ZEIN & BRUMMER (1989)	Mn, oxídica	NH ₂ OH • HCL/NH ₄ Ac
	Orgânica	(NH ₄) ₂ EDTA
	Fe, oxídica (amorfa)	(NH ₄) ₂ Ox
	Fe, oxídica (cristalina)	Tampão de ácido ascórbico/oxalato
	Residual	HF/HClO ₄ /HNO ₃
	Solúvel em água	H ₂ O
	Trocável	NH ₄ Ac
HIRNER <i>et al.</i> (1990)	Solúvel em solventes orgânicos	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH
	Solúvel em ácidos húmicos e fúlvicos	C ₆ H ₆ /CH ₃ OH/KOH
	Matriz mineral facilmente solúvel	HCl
	Matriz mineral pouco solúvel	HF
	Orgânica insolúvel	HCl/HClO ₄ /HNO ₃

Fonte: Modificado de DAS *et al.*, 1995.

Em 1979, por exemplo, TESSIER *et al.* (1979) propuseram um modelo de extração sequencial baseado na avaliação de metais em sedimentos em cinco frações distintas: (1) trocável, (2) ligadas aos carbonatos, (3) ligadas aos oxi-hidróxidos de ferro e manganês, (4) ligadas à matéria orgânica e (5) fase residual. O fator limitante deste procedimento estaria associado à heterogeneidade das amostras, sendo seu desempenho analítico satisfatório quando aplicado a materiais em suspensão e/ou frações homogêneas (TESSIER *et al.*, 1979). Embora a metodologia preveja a extração de elementos ligados a oxi-hidróxidos de ferro e manganês, a mesma não permite a especificação do óxido envolvido e tampouco seu grau de cristalinidade (LÃ *et al.*, 2003). Em 1994, KELLER & VEDY (1994) desenvolveram uma metodologia pela qual se tornou possível a subdivisão dos elementos ligados aos óxidos de manganês e aqueles ligados aos óxidos de ferro.

KERSTEN & FORSTNER (1986), a partir do estudo de sedimentos de um rio altamente impactado, o rio Elba (Europa Central), desenvolveram um outro protocolo de extração sequencial com seis frações distintas, conforme observado na Tabela 1 (KERSTEN; FORSTNER, 1986; BEVILACQUA *et al.*, 2009; TORRECILHA, 2014).

Observa-se na literatura as peculiaridades associadas aos diferentes protocolos de extração sequencial que, por apresentarem distintos procedimentos e condições de execução, obtêm diferentes padrões de distribuição de frações não comparáveis (PESSOA, 2011), sendo difícil, e por vezes inviável, a comparação de dados obtidos por cada um destes métodos (FERREIRA, 2012). A ausência de materiais de referência que sejam aplicáveis aos diferentes métodos também reforça a inviabilidade da comparação dos dados (SUTHERLAND, 2010; FERREIRA, 2012; TORRECILHA, 2014).

Assim, em 1987, objetivando a uniformização e padronização dos procedimentos de extração sequencial para a determinação de metais em sedimentos e solos, a *Community Bureau of Reference* (BCR), atual *Standards, Measurements and Testing Program of the European Community*, criou um programa para desenvolvimento de um protocolo a ser considerado referência na extração sequencial dos elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. (FERMIN LOPEZ-SANCHEZ *et al.*, 1998; RAURET *et al.*, 2001; FILGUEIRAS *et al.*, 2002).

Em um consenso de quarenta laboratórios de referência em estudo de sedimentos e solos, no ano de 1992, estabeleceu-se o protocolo de extração sequencial em três etapas (RAURET *et al.*, 2001), o que permitia a extração de três frações distintas: solúveis em ácido, redutível e oxidável.

De acordo com este novo método, a primeira fração é denominada fração trocável ou solúvel em ácido (RAURET *et al.*, 2001; AGUIAR *et al.*, 2018), vinculada à fase de extração em que há a determinação de elementos solúveis em ácidos fracos, pois estes se encontram retidos na superfície sólida a partir de interações eletrostáticas frágeis. Ainda nesta etapa é possível determinar os elementos que possam estar co-precipitados com carbonatos. De modo geral, esta fase de extração envolve interações químicas de troca iônica e dissolução fraca (URE; DAVIDSON, 2001; PESSOA, 2011; TORRECILHA, 2014), estando os metais extraíveis mais suscetíveis à disponibilização no meio.

A segunda etapa do BCR, denominada fração redutível, determina os metais ligados aos óxidos de ferro e de manganês, que apresentam instabilidade quando em condições redutoras. Portanto, alterações no potencial redox (Eh) do meio podem acarretar a dissolução desses óxidos, disponibilizando os elementos antes adsorvidos.

A terceira e última etapa do protocolo determina a presença de metais ligados a matéria orgânica e sulfetos (RAURET *et al.*, 2001). A partir das reações previstas no protocolo, ocorre a degradação da matéria orgânica em condições oxidantes, desprendendo elementos solúveis ligados a esse componente. Elementos traço ligados a sulfetos também podem ser extraídos nesta etapa.

Adicional ao novo protocolo, também foi criada a certificação de um material de referência, o CRM 601, elaborado a partir de sedimentos coletados no Lago Flumendosa (na Itália) que, por serem certificados, permitiram a validação do método BCR (FERMIN LOPEZ-SANCHEZ *et al.*, 1998). No entanto, a reprodutibilidade do protocolo mostrou-se baixa, tendo em vista a alta variabilidade entre os resultados encontrados por diferentes laboratórios, desencadeando, portanto, a necessidade do aprimoramento do procedimento.

Posteriormente, a partir da necessidade da revisão do processo de extração sequencial, realizou-se a certificação de novos sedimentos, o CRM 701[®], agora originados do lago Orta, Piemonte/Itália (RAURET *et al.*, 2001). Alterações nas concentrações de alguns reagentes, bem como de condições operacionais, foram realizadas, permanecendo a extração das três frações (solúvel em ácido, redutível e oxidável) para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Uma quarta etapa à parte do protocolo oficial é recomendada, porém, sem valor certificado de referência, nesta versão revisada, utilizando-se a digestão da fração residual com água régia (segundo a norma ISO 11466), o que possibilita a identificação das frações residuais e, conseqüentemente, os cálculos de recuperação por comparação do somatório das concentrações

extraídas nas quatro frações com o conteúdo pseudototal dos metais (FERREIRA, 2012). Esta etapa adicional analisa a fração residual da matriz sólida, ou seja, atua sobre os metais retidos na estrutura cristalina dos minerais (AGUIAR *et al.*, 2018; DELGADO *et al.*, 2011; OLIVEIRA; MARINS, 2011) a partir da dissolução dos elementos traço. A extração de metais com água régia também é encontrada na literatura como “digestão pseudototal”, pois disponibiliza elementos associados às fases minerais residuais, exceto a sílica (OLIVEIRA, 2006; TORRECILHA, 2014).

Tabela 2 - Etapas de extração sequencial em três etapas segundo método BCR-701, somada à etapa de extração residual sugerida no método.

Fração	Componentes extraídos	Reagentes
F1 (troçável/ solúvel em ácido)	Íons troçáveis e carbonatos	HOAc 0,11 mol/L
F2 (reduçível)	Óxidos de Fe e Mn	NH ₂ OH • HCl 0,5 mol/L, pH 2 (HNO ₃)
F3 (oxidável)	Sulfetos e matéria orgânica	H ₂ O ₂ 30 % a pH 2 (HNO ₃) a 85 °C + extração com 1 mol/L de NH ₄ OAc a pH 2 (HNO ₃)
F4 (residual)	Metais ligados a minerais primários (sistema cristalino)	HCl/HNO ₃ a 85 °C

Fonte: (URE *et al.*, 1993; RAURET *et al.*, 2001)

4. ÁREA DE ESTUDO

O Canal do Cunha e os rios Guapimirim e Macacu se dispõem, respectivamente, nas bacias Canal do Cunha e Guapi-Macacu, todas inseridas no contexto da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara – RH-V (CERHI-RJ, 2013).

A RH-V, localizada na região sudeste do Brasil, mais precisamente na Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro – RMRJ (Rio de Janeiro, 1990), circunda a Baía de Guanabara cujo espelho d'água se dá em cerca de 328 km², com área aproximada de 380 km² (KJERFVE *et al.*, 1997; AGEVAP, 2021). Trata-se de uma unidade hidrográfica composta por 12 bacias relevantes na contribuição para a Baía de Guanabara (ECOLOGUS-AGRAR, 2003), um ambiente estuarino, heterogêneo, com pontos de baixa energia e outros com energia um pouco mais elevada, sendo uma importante área receptora de águas fluviais que permeiam toda a RH-V.

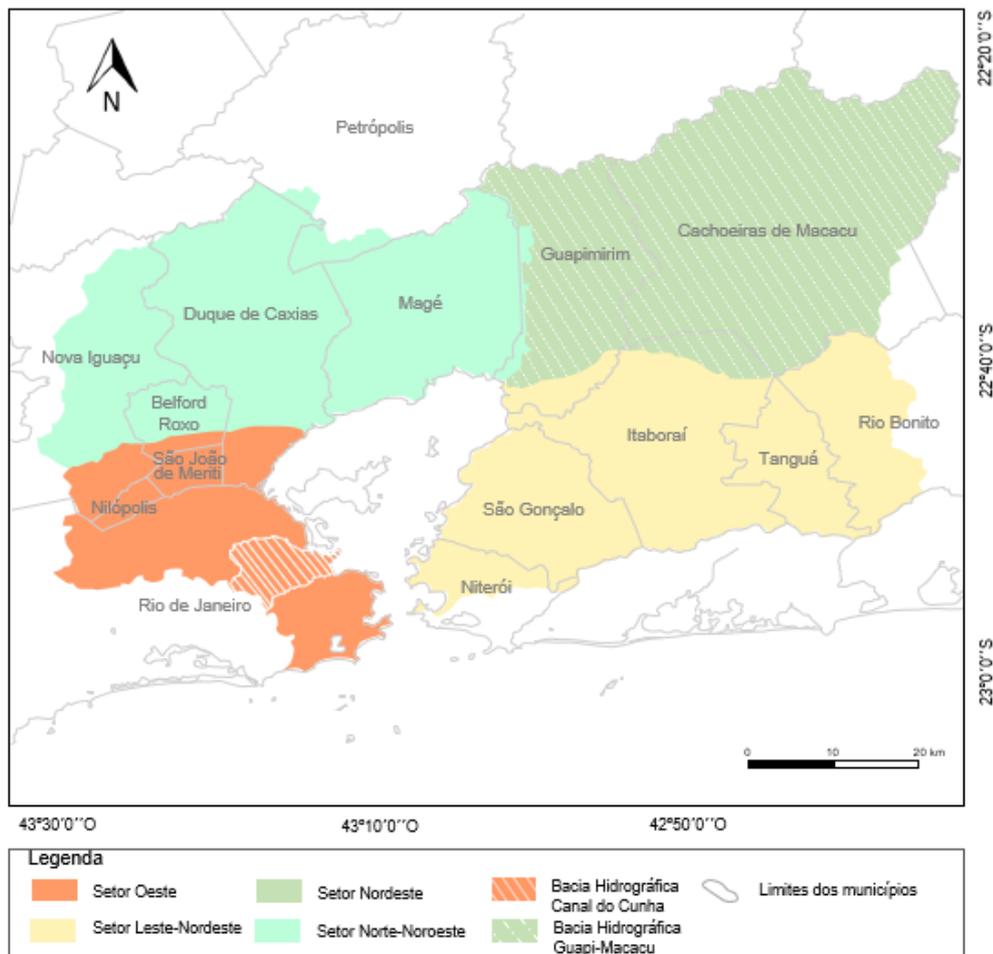


Figura 6 - Região hidrográfica da Baía de Guanabara, seus respectivos setores e principais bacias hidrográficas associadas.

Diversas bacias hidrográficas integram os 4.800 km² de território da RH-V (KJERFVE *et al.*, 1997), e as de maior dimensão são aquelas associadas aos rios a seguir (NEGREIROS *et al.*, 2002; AGEVAP, 2021): Iguaçu/Sarapuí, Estrela/Inhomirim/Saracuruna, Meriti/Acari, Canal do Cunha, Canal do Mangue, Bomba, Imboaçú, Suruí, Roncador, Guaxindiba/Alcântara, Magé, Iriri, Guapi-Macacu e Caceribu. Abrange ainda em seu território 17 municípios do Estado do Rio de Janeiro, destes, onze totalmente e seis parcialmente (Tabela 3).

Tabela 3 - Municípios inseridos na Região Hidrográfica Baía de Guanabara (RH-V).

Abrangência	Municípios
Total	Niterói, São Gonçalo, Itaboraí, Tanguá, Guapimirim, Magé, Duque de Caxias, Belford Roxo, Mesquita, São João de Meriti, Nilópolis
Parcial	Maricá, Rio Bonito, Cachoeira de Macacu, Petrópolis, Nova Iguaçu, Rio de Janeiro

Fonte: (CERHI-RJ, 2013; AGEVAP, 2021)

Ressalta-se que a RH-V, quando comparada a outras regiões hidrográficas do Estado do Rio de Janeiro, possui o maior conjunto de habitantes em comunidades periféricas com infraestrutura precária ou inexistente, conhecidas como favelas (AGEVAP, 2021). A população estimada da região é de cerca de 11.491,09 milhões de habitantes (IBGE, 2017), tendo os municípios do Rio de Janeiro, Niterói, São Gonçalo e municípios da Baixada, aqueles com maiores concentrações de população (IBGE, 2017).

O presente estudo teve como alvo os rios Guapimirim e Macacu (setor leste da RH-V) e Canal do Cunha (setor oeste da RH-V) – este último inserido em contexto diferente dos demais, segundo aspectos geográficos, socioeconômicos, físicos, ecológicos e sanitários.

4.1. Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu

Com área de drenagem de cerca de 1.640 km² (JICA, 1994; NEGREIROS *et al.*, 2002) e perímetro de 199,2 km, a Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu abrange em seu território os municípios de Guapimirim, Cachoeiras de Macacu e Itaboraí, e tem sua geometria delimitada a norte e noroeste pela Serra dos Órgão, a nordeste pela Serra de Macaé de Cima, a leste pelas

Serras da Botija e de Monte Azul, e a sul pelas Serras de Sambê e dos Garcias (NEGREIROS *et al.*, 2002; FIDALGO *et al.*, 2008).

A bacia tem como fator condicionante de sua atual geometria e definição a construção do Canal Imunana, na década de 1940. O canal artificial supracitado foi construído como estratégia de gestão hídrica, com o objetivo de drenar áreas adjacentes que passavam por recorrentes episódios de inundação. Com esta intervenção, fez-se a alteração do curso natural do rio Macacu, o que resultou na sua confluência com o rio Guapiaçu, formando, deste modo, o Canal Imunana. A partir do ponto de conexão do Canal Imunana com rio Guapimirim, a sudoeste da bacia, o curso passa a ser denominado como rio Guapi (NEGREIROS *et al.*, 2002; PERHI, 2014). É importante citar que além desta alteração, outras intervenções nos cursos d'água da bacia foram realizadas, retificando muitos dos meandros naturais da região (PROJETO MACACU, 2010).

A foz da bacia Guapi-Macacu localiza-se dentro da APA Guapimirim, na Baía de Guanabara, e seus principais cursos d'água tributários são os rios Guapimirim, Macacu e Guapiaçu, todos com fluxo de direção predominante NE-SW (NEGREIROS *et al.*, 2002; PROJETO MACACU, 2010). Estes canais são responsáveis por cerca de 31% do total da área continental de contribuição à Baía de Guanabara, além de ser a maior área contribuinte de água doce da baía, com o aporte em torno de 70% em relação ao total (ECOLOGUS-AGRAR, 2003; PROJETO MACACU, 2010). Os rios Guapimirim e Macacu destacam-se por serem os principais mananciais de abastecimento público da porção leste da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) (AGEVAP, 2021).

Segundo KJERFVE *et al.* (1997), o clima na região pode ser classificado como tropical úmido, em que se tem períodos relativamente secos no inverno e chuvosos no verão, quando ocorrem intensos episódios pluviométricos podendo exceder 10 mm em poucas horas e, conseqüentemente, produzir intensos processos de escoamento superficial urbano. As temperaturas nesta região apresentam oscilações consideráveis em toda a bacia, desde 40°C em áreas rebaixadas, no período de verão, até - 6°C em locais de elevadas altitudes, no inverno (FEEMA, 1990) – características associadas a zonas intertropicais com proximidade ao mar.

4.1.1. Rio Macacu

O rio Macacu, maior contribuinte da Baía de Guanabara (DANTAS; LINS, 2007), tem suas nascentes localizadas no município de Cachoeiras de Macacu, em altitudes de cerca de 1.700 m, dispostas no Parque Estadual Três Picos, Serra dos Órgãos. Ele apresenta área de

drenagem de 1.250 km², com extensão de 74 km até o ponto de encontro com o rio Guapimirim (NEGREIROS *et al.*, 2002; ECOLOGUS-AGRAR, 2003; HORA *et al.*, 2010).

As nascentes do Macacu estabelecem seus fluxos a partir de um relevo escarpado associado à Serra dos Órgãos, onde é característica a ocorrência de fluxos torrenciais e de elevada energia, típico de regiões declivosas (BOCHNER, 2010). Neste contexto, os padrões de drenagem são variados, apresentando desde configurações dendríticas a paralelas até treliças a retangulares (RANGEL *et al.*, 2011).

Para jusante, a bacia do rio Macacu exhibe maciços costeiros e relevos em colinas, com pequena área de tabuleiros costeiros, com transição para planícies costeiras e zonas de acumulação fluvial (NEGREIROS *et al.*, 2002). Ao encontrar a Baixada, com padrões de declividade baixos, os cursos d'água perdem energia, configurando padrões meandranes.

Atualmente, trechos consideráveis das áreas de baixo a médio curso da bacia se encontram retificados por intervenções de engenharia, permitindo o atual uso dessas áreas, mesmo em períodos chuvosos, por atividades predominantemente agrícolas. Em decorrência dessas obras, a dinâmica do rio Macacu foi alterada de modo que os meandros das porções mais baixas foram substituídos por canais artificiais retilíneos, mais aprofundados e alargados. No entanto, não é raro a ocorrência de eventos chuvosos mais intensos que causam o rompimento de estruturas das intervenções e alargam de volta as áreas deprimidas (PDRH-BG, 2004; RANGEL *et al.*, 2011).

4.1.2. Rio Guapimirim

O rio Guapimirim, disposto na porção oeste da bacia Guapi-Macacu, apresenta cerca de 14 km de extensão de drenagem. Suas nascentes se desenvolvem no município de Guapimirim, na Serra dos Órgãos, próximo ao limite com o município de Petrópolis, a altitudes de até 2.000 m (PROJETO MACACU, 2010).

O padrão de drenagem associado ao rio foi aqui subdividido, de forma geral, em três tipos, a partir de uma interpretação geral de imagens de satélite. Quando sobre as vertentes da bacia Guapimirim, em relevos declivosos e escarpados de maior altitude, o Guapimirim apresenta padrões dendríticos arborescentes (GUERRA; GUERRA, 2011) em que as correntes tributárias se distribuem em diferentes direções. Para jusante, já em relevos pouco declivosos, onde cursos d'água apresentam uma energia de fluxo menor, há pequeno trecho em que o curso d'água apresenta padrões incipientes de meandros, graduando, logo a seguir, para padrões

predominantemente retilíneos, de modo a acompanhar a morfologia atual do local. Este último padrão descrito é predominante na bacia e está associado ao predomínio da topografia suave na região, onde há maior conformidade dos cursos d'água da bacia (PROJETO MACACU, 2010).

A sul, em 22°39'S de latitude e 49°57'O de longitude, o rio Guapimirim encontra o Canal Imunana, havendo neste ponto o somatório das cargas fluviais dos rios Guapimirim, Macacu e Guapiaçu, a partir do qual o curso d'água até a sua foz, na Baía de Guanabara, passa a ser nomeado como rio Guapi (DANTAS; LINS, 2007).

4.1.3. *Rio Guapiaçu*

O curso do rio Guapiaçu tem seu fluxo quase de forma paralela ao rio Macacu, que está disposto em sua lateral leste, e o rio Guapimirim, a oeste.

A principal nascente do rio Guapiaçu dispõe-se no município de Cachoeiras de Macacu, a uma altitude aproximada de 1.200 m, com seu fluxo principal apresentando uma extensão de cerca de 40 km. Na divisa dos municípios de Itaboraí e Magé, o rio se encontra com o rio Macacu onde, a partir deste ponto, passa a se chamar Canal Imunana.

Similar aos rios Guapimirim e Macacu, o rio Guapiaçu apresenta padrões de drenagem inicialmente associados a relevos escarpados, em vertente da Serra dos Órgãos, atingindo, posteriormente, áreas com menores declividades, que exibem padrões de fluxo de baixa energia.

4.1.4. *Considerações socioeconômicas da Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu*

A Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu, além de ser considerada fonte estratégica de água para municípios da Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro e atender demandas urbanas e industriais da segunda maior cidade do Estado (OSCAR-JÚNIOR, 2021), apresenta elevada importância ecológica, pois compreende em sua área zonas de Mata Atlântica (BUSS; SALLES, 2007). Estas zonas estão inseridas nas quatro unidades de proteção e conservação da bacia, sendo elas: Parque Estadual Três Picos, Parque Nacional da Serra dos Órgãos, APA da bacia do rio Macacu e APA de Guapimirim (BUSS; SALLES, 2007; SEABRA, 2019). Ainda sobre sua relevância ecológica, é importante citar que toda sua carga fluvial tem como destino final a Baía de Guanabara, que abriga o maior ecossistema de manguezais do Estado do Rio de Janeiro (BUSS; SALLES, 2007), sendo, portanto, uma bacia de grande influência em seu ecossistema.

Ao analisar o mapa de uso e cobertura do solo, elaborado pelo CBH-BG (2015), observa-se que a maior parte da bacia é constituída por florestas/vegetação, principalmente em suas margens, representando cerca de 46,7% de toda a bacia. Igualmente expressiva na região é a cobertura dada por pastagem, expressa em 43,6% de toda a área, onde são observadas áreas modificadas por ações antropogênicas, coberta por espécies vegetais rasteiras, estando associadas a diferentes tipos de manejos, como criação de animais ou mesmo áreas abandonadas. Áreas de atividades urbanas e atividades agrícolas são pouco expressivas na região, embora apresentem uma tendência de crescimento na região (CBH-BG, 2015).

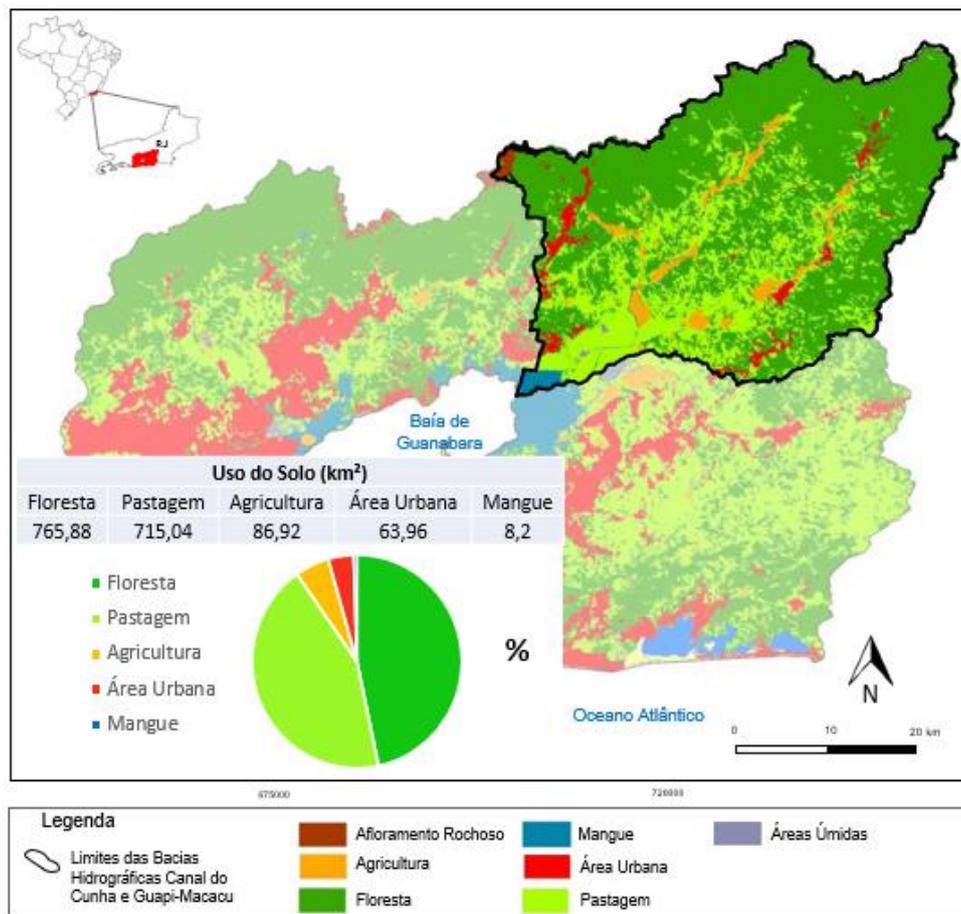


Figura 7 - Mapa de uso e cobertura do solo da RH-V, com evidência a Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu e seus respectivos componentes e valores em área associados. (Modificado de CBH-BG, 2015).

De modo geral, a região apresenta águas de qualidade em potencial, visto que a maioria de suas fontes estão localizadas em áreas de cobertura vegetal preservadas. OSCAR-JÚNIOR (2021) cita, no entanto, que essas águas têm sido deterioradas ao longo de seu percurso até a foz, haja vista as intervenções antropogênicas na região, evidenciadas pelo avanço rápido da ocupação desordenada e urbanização, pela remoção de vegetação nativa e sua substituição por culturas agrícolas, pelo uso inadequado e alteração dos tipos de uso do solo e pelo

estabelecimento local de indústrias na região (Figura 8). Tais alterações, atreladas à ausência de uma gestão eficiente (BOHRER, 2007), configuram uma diferente situação para a bacia hidrográfica em que há crescentes volumes de esgoto doméstico e de efluentes industriais sendo lançados nos corpos d'água, de modo a afetar sua a qualidade.

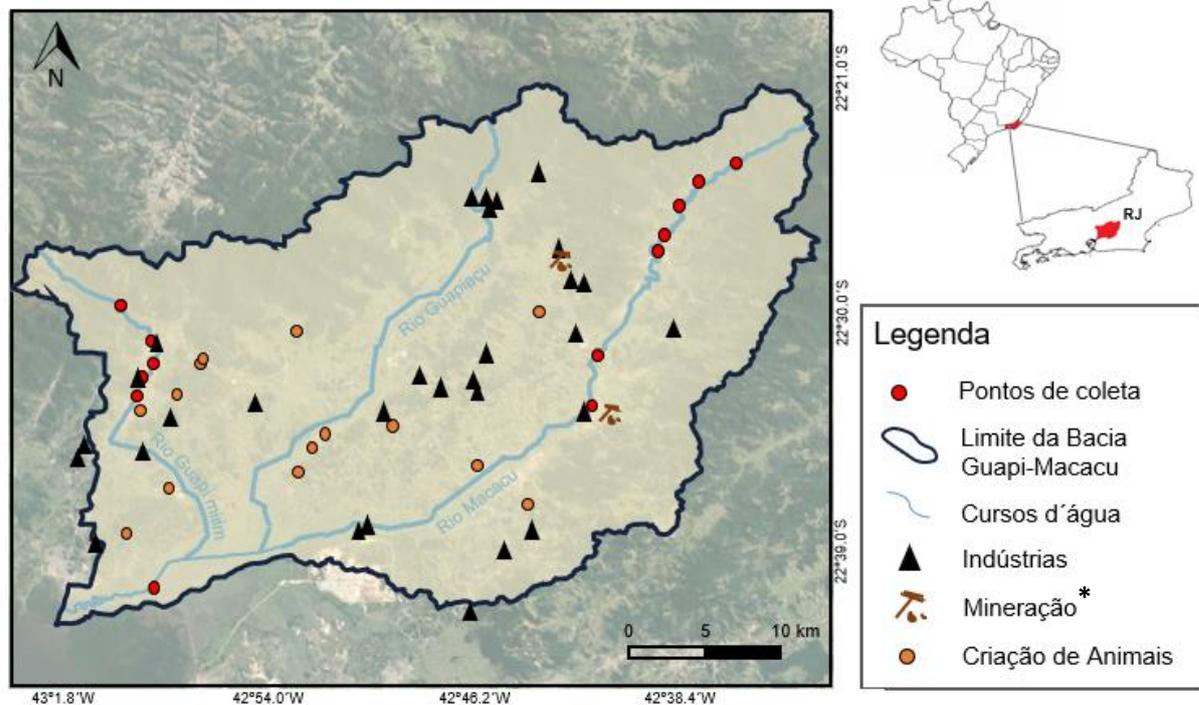


Figura 8 - Mapa de atividades com potencial fonte poluidora ao longo da Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu. Baseado em AGEVAP, 2021. * Mineração: Manejo e comissionamento de produtos de mineração extraídos em outras regiões.

Dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SINIS, 2020) (Figura 9), difundidos no ano de 2020 e tendo como referência o ano de 2019, mostram que mais de 45,7% do esgoto gerado no município de Cachoeiras de Macacu não são coletados e tratados, reafirmando assim condições precárias de saneamento, o que reflete diretamente nos recursos hídricos da região. Já para o município de Guapimirim, não há disponibilidade de informações neste ano. Na região do Alto Macacu, perímetro urbano do município de Cachoeiras de Macacu, por exemplo, há a presença de ocupações irregulares ao longo do leito do rio que lançam esgoto *in natura* nos corpos hídricos (RODRIGUES; MACHADO, 2020).

Embora o rio Guapimirim seja considerado um dos rios menos afetados por atividades antropogênicas (ALBUQUERQUE *et al.*, 2018), autores citam que a maioria dos resíduos domésticos do município também é lançada sem tratamento em seus afluentes (BUSS *et al.*, 2002; BUSS; SALES, 2007).

A partir do Painel de Informação sobre Saneamento (Brasil, 2020), portal criado pelo Instituto Trata Brasil, no ano de 2019, é possível analisar, de modo geral, o panorama da situação do saneamento nos municípios inseridos na bacia em estudo.

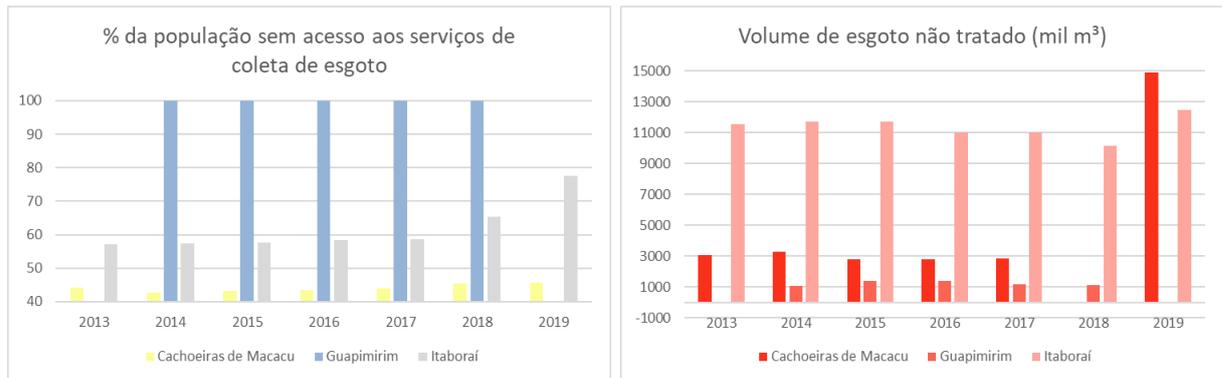


Figura 9 - Panorama geral do serviço de coleta de esgoto dos municípios de Cachoeiras de Macacu, Guapimirim e Itaboraí, de 2013 a 2019. Fonte: SNIS, 2020.

Guapimirim, por exemplo, se destaca por ser o município que tem 100% de sua população total sem acesso a serviços de coleta de esgoto, no período de 2010 a 2018, o que equivale atualmente a um volume de resíduos líquidos domésticos, gerados por 51.483 habitantes, sem destinação apropriada.

Para o município de Itaboraí, os dados apresentados mostram que 77,5% de sua população não têm acesso a serviços de coleta de esgoto (2019 como ano de referência), parâmetro este que tem tendência crescente desde 2011 até os dias atuais. Essa porcentagem equivale, desse modo, a resíduos de mais de 218.008 habitantes, expressos, segundo o Painel de Informação sobre Saneamento (Brasil, 2020), em um valor de 12.454,29 mil m³. Vale ressaltar que apenas uma parcela do município está inserida na bacia.

4.1.5. Considerações geológicas da Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu

Neste sub-capítulo, uma breve descrição da geologia local será realizada a fim de contextualizar as características geológicas da área visto que processos de intemperismo e erosão possibilitam a entrada de metais no meio hídrico evidenciando, portanto, a possibilidade do aporte de metais em compartimentos a partir de contribuições litogênicas. A Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu insere-se em um contexto da Faixa Ribeira, componente do sistema orogênico Mantiqueira, localizada a sul do Cráton de São Francisco. Este sistema se estende na direção NNE-SSW por mais de 3.000 km, ao longo da região sudeste do Brasil, no

limite com as províncias Tocantins, São Francisco e Paraná, e à leste, pela margem continental e bacias costeiras (BIZZI *et al.*, 2003). A compartimentação tectônica da Faixa Ribeira consiste em quatro terrenos tectono-estratigráficos (HOWELL 1995 *apud* TUPINAMBÁ *et al.* 2007) - Terreno Ocidental, Terreno Oriental, terreno Paraíba do Sul/Embú e Terreno Cabo Frio - estando a bacia hidrográfica Guapi-Macacu inserida sobre porções rochosas do Domínio Costeiro, incluindo àquelas associadas ao Arco Magmático Rio Negro.

O Domínio Costeiro é caracterizado por sucessões metassedimentares em fácies metamórficas anfibolito alto a granulito, ou seja, rochas de intermediário grau metamórfico, invadidas por diversas gerações de rochas granitóides, como por exemplo os ortognaisses, além de granitos tardi a pós-tectônicos. Também são observados corpos plutônicos metamorfisados na fácies anfibolito. Já o Complexo Rio Negro, magmatismo cálcio alcalino (TUPINAMBÁ, 1999; TUPINAMBÁ *et al.* 1996, 2000, 2003), apresenta gnaisses mesocráticos. Segundo Tupinambá *et al.* (2007), dados indicaram ambientes tectônicos de arco magmático que evoluíram desde intraoceânicos até cordilheranos na formação das litologias da região, o que significa uma grande variedade composicional desde rochas ácidas a básicas.

Ao analisar a distribuição espacial das litologias, observa-se que nas porções mais a leste da bacia hidrográfica, próximas ao rio Macacu, dispõem-se as litologias (HEILBRON *et al.*, 2016):

- i) Complexos Alcalinos: Complexos de rochas ígneas muito ricas em álcalis (Na₂O e K₂O), como por exemplo, nefelina sienito, sienito, traquito, rochas alcalinas plutônicas, brechas magmáticas e etc. Corpo circular que aparece pontualmente próximo a MA7.
- ii) Sillimanita-biotita gnaisse do Grupo São Fidélis: rocha com bandamentos minerais, por vezes com texturas migmatíticas, ou mesmo homogêneos, e com associações de camadas mapeáveis de anfibolito. Litologia de maior predominância nas proximidades do rio Macacu.
- iii) Hornblenda ortognaisses, metadioritos, metagranitoides porfiríticos, granitoides homogêneos do Complexo Rio Negro.
- iv) Granitoides Sin-Colisionais Anatéticos também de ocorrência pontual na bacia hidrográfica (biotita-granito)
- v) Complexo básico-ultrabásico também encontrado de forma pontual e limitada próximo ao rio Macacu.

Por outro lado, ao observar as litologias ao redor do rio Guapimirim, região oeste da bacia hidrográfica, percebe-se que o terreno apresenta composição geológica um pouco mais restrita quando comparada ao do rio Macacu, sendo predominante as rochas ortognaissicas do Complexo Rio Negro, também observadas anteriormente porém de forma menos intensa (HEILBRON *et al.*, 2016). Há ainda a presença de rochas granitoides Sin-Colisionais Anatéticos (biotita granito), desta vez, de forma mais ampla ao longo do curso hídrico, e de granada-hornblenda-biotita gnaisse próximo aos divisores de água (porção norte) da bacia hidrográfica (HEILBRON *et al.*, 2016).

Observa-se, portanto, que mesmo que sejam dois rios próximos, em mesmo contexto tectônico e com algumas litologias similares, variações pontuais podem refletir em alterações nas características dos sedimentos erodidos em cada uma das áreas e dos depósitos aluvionares.

4.2. Bacia Hidrográfica Canal do Cunha

A bacia Canal do Cunha, microbacia de terceira ordem, apresenta área estimada de 62,85 km² e perímetro aproximado de 37,01 km, e abrange em seu território parte da região norte do município do Rio de Janeiro. Ela possui geometria arredondada e foz localizada na porção sudoeste da Baía de Guanabara, na região da Ilha do Fundão, estando suas extremidades limitadas a norte pela Serra da Misericórdia, a sul pelo maciço da Tijuca, a leste pela bacia do Canal do Mangue e a oeste pelas bacias dos rios São João de Meriti e Irajá (AMADOR, 2012; BORGES *et al.*, 2014).

O Canal do Cunha tem, como principais cursos d'água contribuintes, os rios Jacaré, Faria Timbó, dos Frangos, Méier, Salgado, Dom Carlos, e os canais de Manguinhos, Benfica e Bento Ribeiro Dantas (AMADOR, 2012; CERHI-RJ, 2013; BORGES *et al.*, 2014; AGEVAP, 2021). Com os intensos processos associados à metropolização da região, foram realizadas intervenções com fins à ampliação física do município, o que levou à retificação e canalização de partes destes rios, incluindo a união dos canais Benfica e Manguinhos, formando o então curso d'água denominado Canal do Cunha (PEREIRA, 2012), trecho alvo do presente trabalho.

É válido citar, ainda no contexto da metrópole e de seus processos inerentes, a alta taxa de urbanização associada à bacia, onde se dispõe intensa ocupação urbana em região de várzea, expressa em valor de 84% de toda ocupação (UNEA, 2003), principalmente nas porções médias e baixas desta bacia.

4.2.1. Considerações socioeconômicas da Bacia Hidrográfica Canal do Cunha

Considerada a bacia hidrológica mais atmosféricamente poluída do município do Rio de Janeiro, a microbacia abrange em seu território 36 bairros da zona norte da cidade, que apresentam como aspecto relevante e comum, em sua maioria, a elevada densidade populacional (AMARAL, 2006), com expressiva ocupação de loteamentos irregulares com condições sanitárias precárias. Trata-se de uma bacia predominantemente urbanizada (~94% de seu território), com poucos resquícios de vegetação natural (~6%), conforme pode ser observado no mapa de uso e cobertura do solo elaborado pelo Comitê da Bacia Hidrográfica da Baía de Guanabara (2015) (Figura 10).

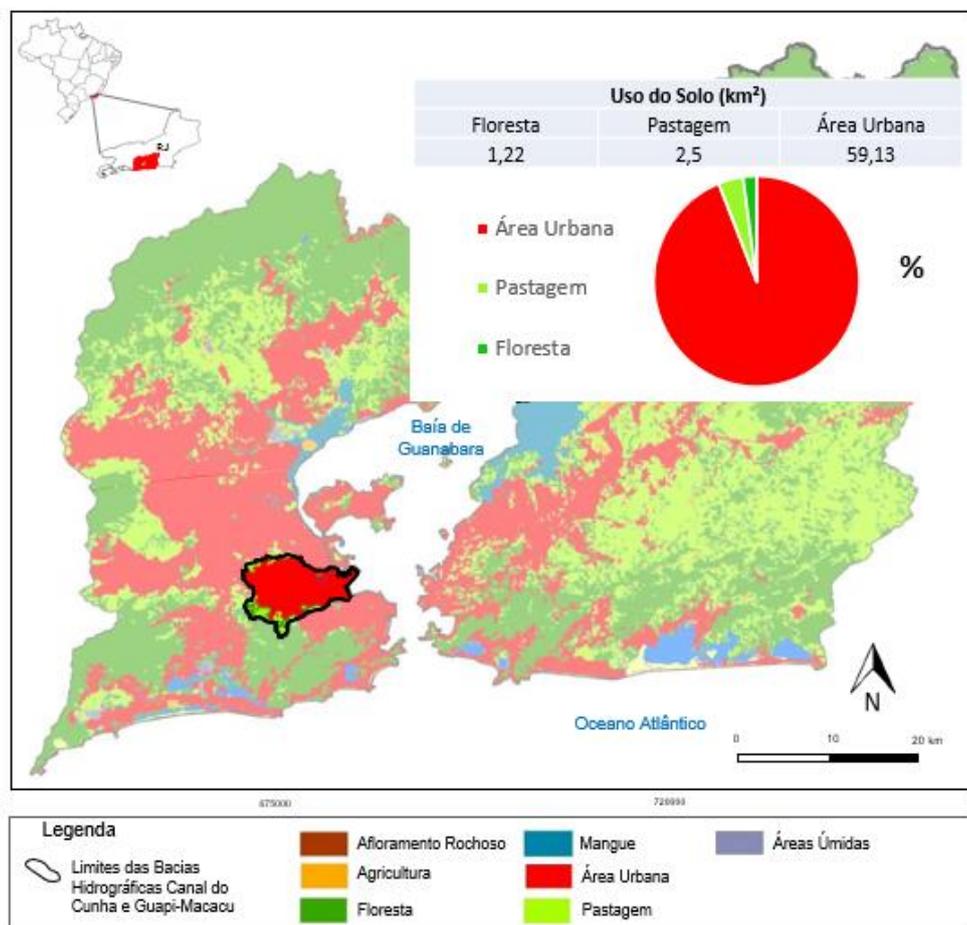


Figura 10 - Mapa de uso e cobertura do solo da RH-V, com evidência a Bacia Hidrográfica Canal do Cunha e seus respectivos componentes e valores em área associados. (Modificado de CBH-BG, 2015).

Segundo BORGES *et al.* (2014), a ocupação desordenada do território associada a modificações do uso do solo reflete na qualidade das águas dos rios que deságuam na Baía de Guanabara, sendo seu monitoramento uma estratégia fundamental para avaliação do impacto dos poluentes nos corpos hídricos. Embora a região apresente relevante disponibilidade hídrica

e abranja áreas de mata secundária protegidas pelo Parque Nacional da Tijuca (BORGES *et al.*, 2014), seus rios se caracterizam por apresentarem baixa qualidade das águas desde as nascentes, visto que estas já surgem poluídas, muitas vezes a partir de áreas com condições sanitárias precárias (AMARAL, 2006).

O incremento de poluição nos cursos d'água, desde o lançamento de esgoto *in natura* e resíduos domésticos até o de efluentes industriais, ocorre ao longo de toda a bacia, com início já nas encostas, onde há elevada concentração de favelas, até porções inferiores, em que se tem densa implementação de indústrias, refinarias de mineração; alta taxa de urbanização associada a assentamentos regulares e irregulares (Figura 11). Trata-se de uma problemática histórica da região, onde, desde tempos pretéritos, é recorrente a acumulação e o lançamento de poluentes nos mananciais. Como marcos importantes nesta evolução, têm-se a implementação do antigo aterro do Caju, a inserção de refinarias e indústrias na região, além da intensa urbanização às margens dos corpos hídricos.

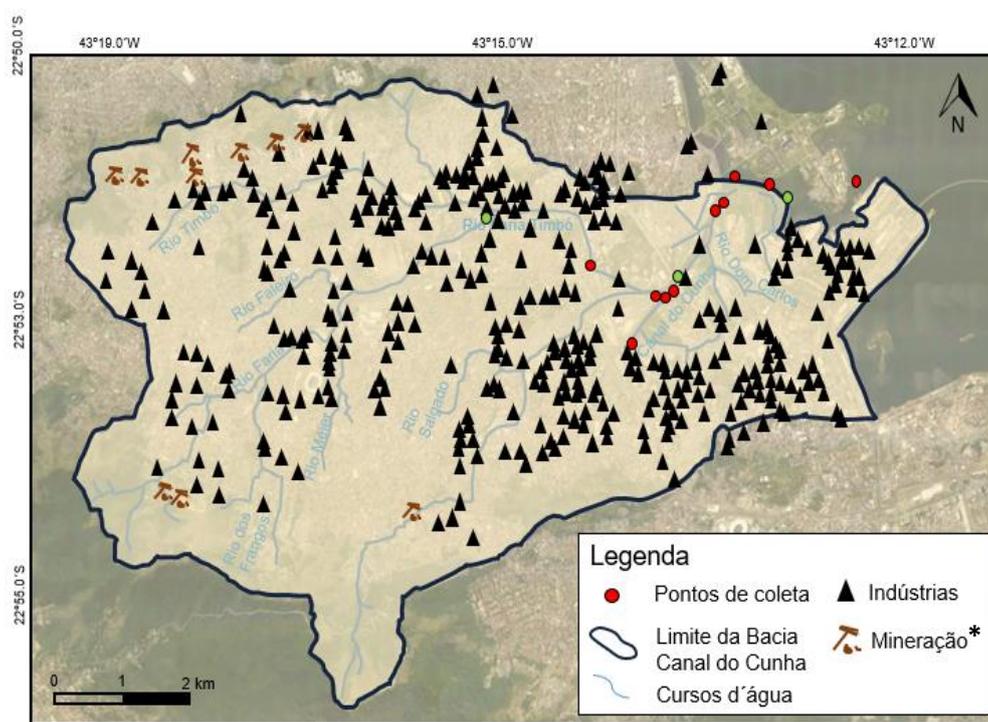


Figura 11 - Mapa de atividades com potencial fonte poluidora ao longo da Bacia Hidrográfica Canal do Cunha. Modificado de Santos *et al.*, 2013 e AGEVAP, 2021. * Mineração: Manejo e comissionamento de produtos de mineração extraídos em outras regiões.

Dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SINIS, 2020), difundidos no ano de 2020 e tendo como referência o ano de 2019, mostram que, embora a região apresente cerca de 86% de sua população com acesso a serviços de coleta, o volume de

esgoto não tratado (água consumida - esgoto tratado) é elevado, expresso em 181.325,68 mil m³ (ainda que tenha sofrido considerável diminuição do ano de 2018 para 2019). Seguindo com o ano de 2019 como referência, dados mostram que a razão entre o volume de esgoto tratado e o volume de água consumida é de 0,65, o que evidencia um sistema precário de saneamento na região.

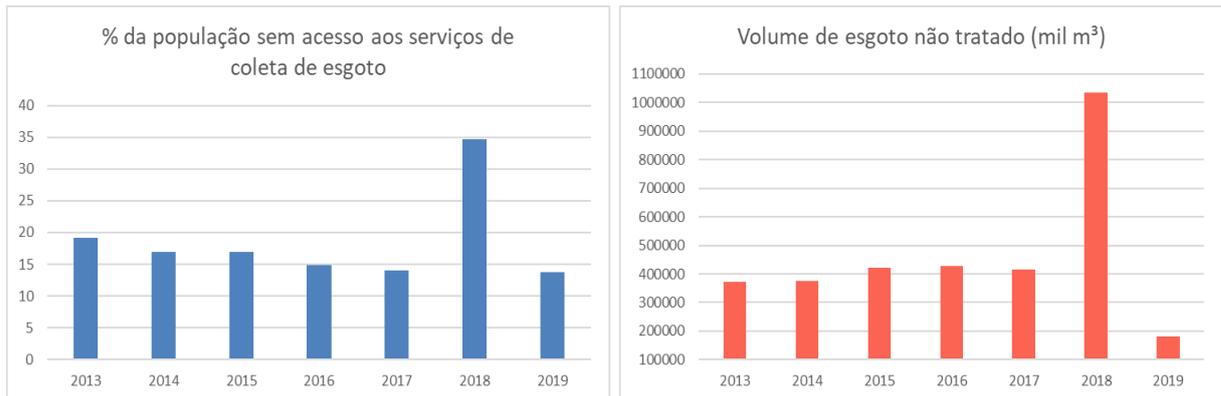


Figura 12 - Panorama geral do serviço de coleta de esgoto versus volume de esgoto não tratado do município do Rio de Janeiro, de 2013 a 2019.

4.2.2. Considerações geológicas da Bacia Hidrográfica Canal do Cunha

A Bacia Hidrográfica Canal do Cunha se insere no contexto da Faixa Ribeira, também no Terreno Oriental, com maior parte de seu terreno disposto sobre rochas ortognaissicas do Complexo Rio Negro e os depósitos aluviais associados a dinâmica fluvial local (HEILBRON *et al.*, 2016). Na margem superior leste da bacia encontra-se ainda a presença de depósitos de pântanos e mangues onde há a predominância de materiais como argila, turfa, silte, sedimento siliciclástico e lama (HEILBRON *et al.*, 2016).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Desenho amostral

Para uma amostragem eficiente e representativa dos sedimentos de fundo das áreas de estudo, realizou-se uma avaliação preliminar das características físicas e morfológicas da área, e, a partir de então, foram selecionados os possíveis pontos de coleta dos sedimentos. Optou-se por uma amostragem aleatória a fim de que se pudesse evidenciar a variação comportamental dos metais traço em pontos sob diferentes influências antropogênicas, levando em consideração os diversos tipos de uso e cobertura do solo. A facilidade de acesso aos locais de amostragem e a probabilidade de descarte de efluentes próximo às áreas também foram consideradas na escolha dos pontos amostrais.

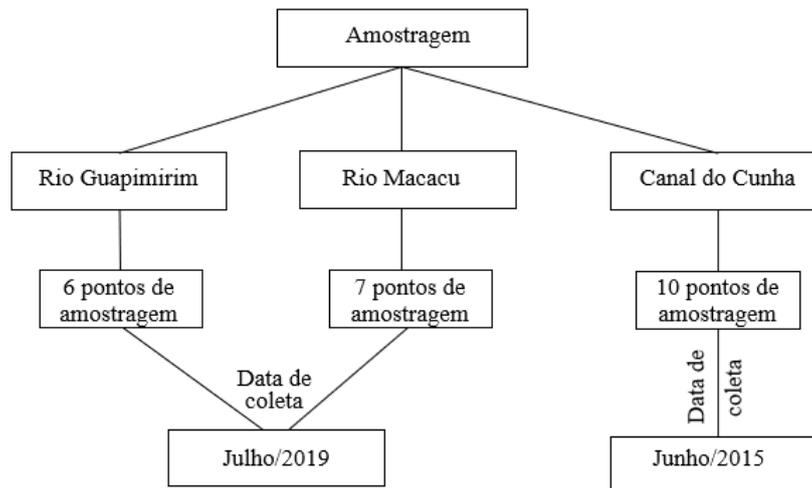


Figura 13 – Desenho amostral.

5.2. Coleta e pré-tratamento das amostras

A campanha de coleta de sedimentos de fundo nos rios Guapimirim e Macacu foi realizada no mês de julho de 2019, com a amostragem em seis (GM1 a GM6) e sete pontos (MA1 a MA7), respectivamente (Figura 14). Para análise do Canal do Cunha (P1 a P10), oito pontos foram amostrados, além de mais dois pontos no Rio Faria Timbó; que deságua no Canal do Cunha (Figura 15).

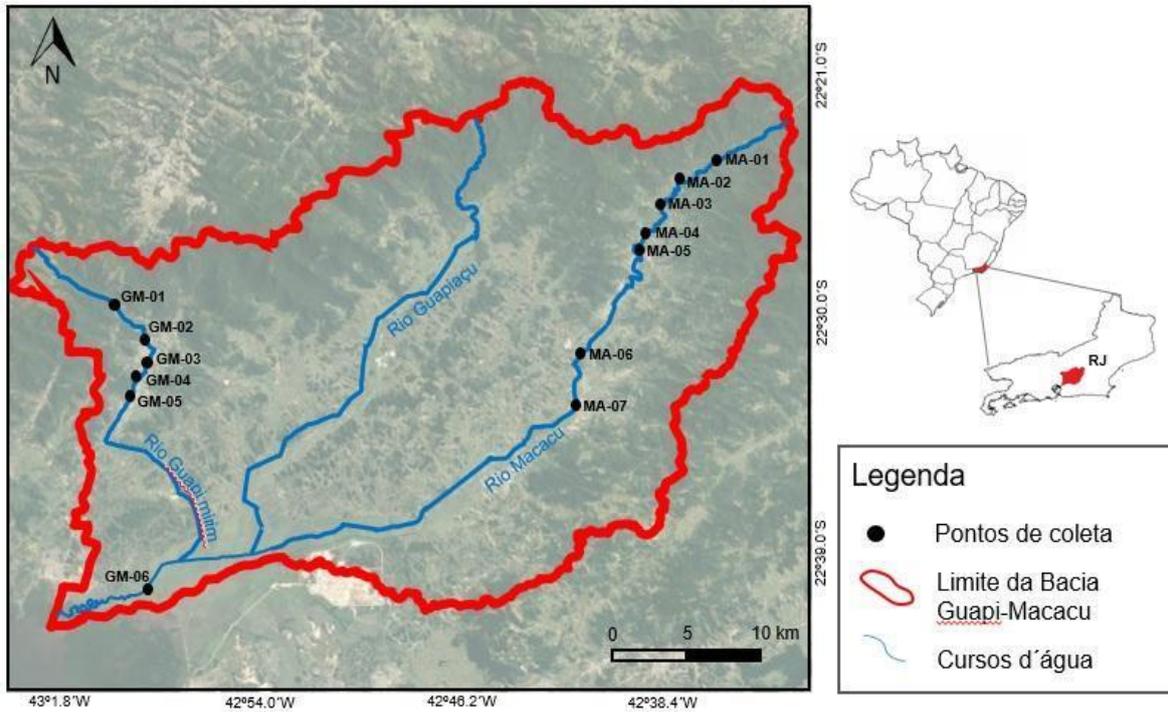


Figura 14 - Pontos amostrais nos rios Guapimirim e Macacu.

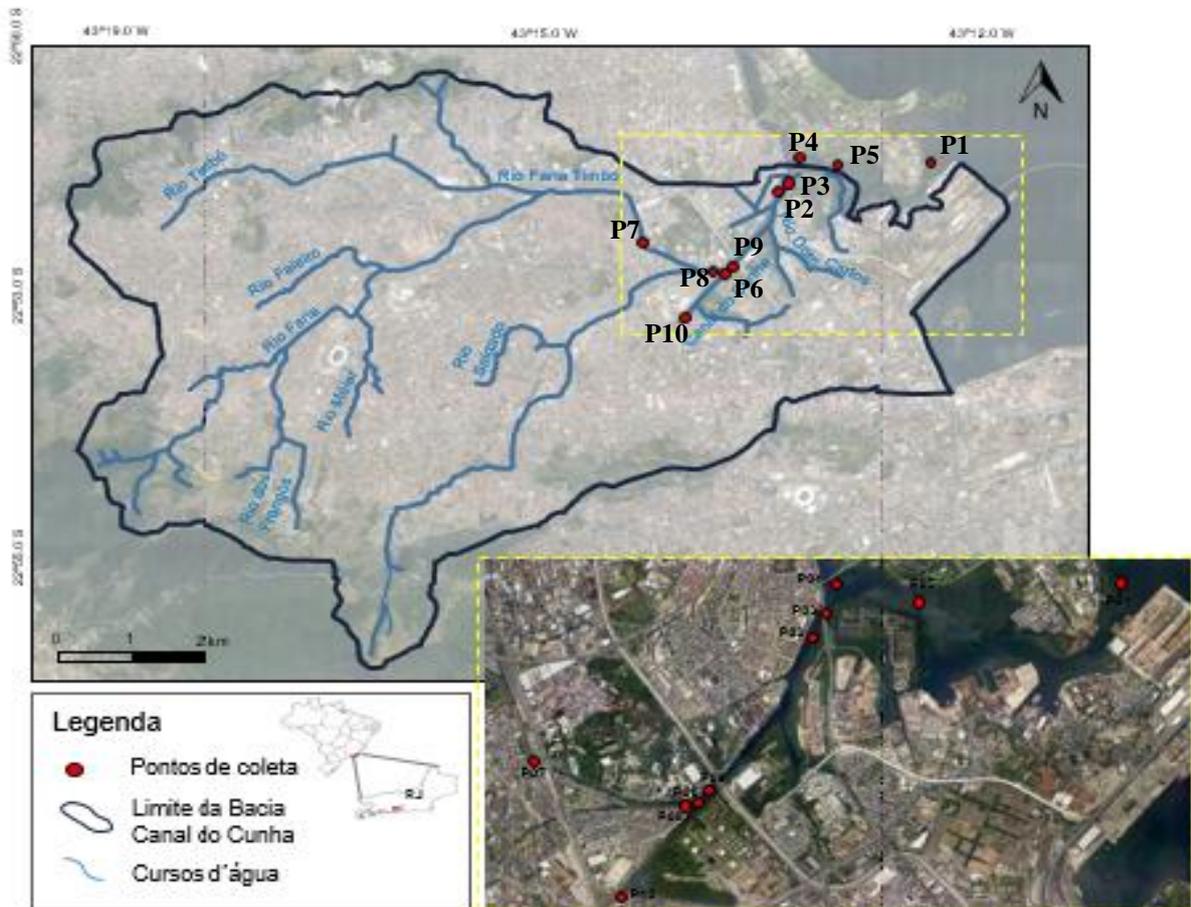


Figura 15 - Pontos amostrais no Canal do Cunha e no Rio Faria Timbó.

Toda a amostragem de sedimentos de fundo nos rios foi realizada com uma draga do tipo Van Veen, em aço inox (Figura 16), e, a partir da coleta, foram depositados em uma bandeja de plástico, homogeneizados e transferidos com espátula de madeira para recipientes plásticos previamente identificados e descontaminados com HNO₃ 10%. As amostras foram então acomodadas em caixas térmicas com gelo até a chegada ao laboratório LAGEMAR-UFF. No laboratório, as amostras foram imediatamente congeladas a -20°C, sendo posteriormente liofilizadas e fracionadas em alíquotas específicas para as diferentes análises geoquímicas.



Figura 16 - Amostragem de sedimentos de fundo a partir da draga Van Veen.

5.3. Procedimentos analíticos

5.3.1. Determinação de matéria orgânica sedimentar (MO)

A determinação do teor de matéria orgânica das amostras foi realizada por método gravimétrico semiquantitativo, a partir da digestão com peróxido de hidrogênio 10% (H₂O₂) e aquecimento (SCHUMACHER, 2002). Para cada amostra, aproximadamente quatro gramas de sedimento foram colocados em erlenmeyers e cobertos com solução de peróxido de hidrogênio 10%. As amostras foram aquecidas em chapa elétrica, a aproximadamente 70°C, até a queima total de matéria orgânica. Ao longo do aquecimento, a solução de H₂O₂ foi repetidamente adicionada às amostras até que fossem cessadas as reações de queima de matéria orgânica (reação evidenciada pela formação de espuma). Uma vez concluído o processo de digestão de MO, as amostras foram lavadas com água destilada e novamente liofilizadas para posterior pesagem e determinação da concentração de MO.

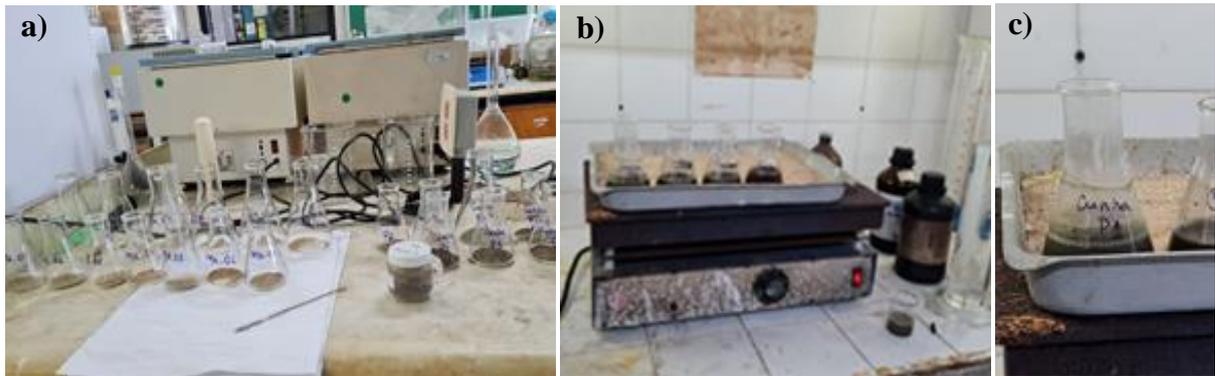


Figura 17 - Processo de determinação do teor de MO nas amostras: a) Amostras previamente pesadas e depositadas em Erlenmeyers; b) Sedimentos cobertos por solução de peróxido de hidrogênio em aquecimento; c) Reação de queima de matéria orgânica expressiva evidenciada pela formação de espuma em amostra do Canal do Cunha.

5.3.2. Determinação de carbonato de cálcio

A determinação do carbonato de cálcio também foi realizada com método gravimétrico semiquantitativo (SUGUIO, 1973). Nesta etapa, o material remanescente da queima de MO foi submetido à ação de ácido clorídrico (HCl) 10% (v/v) para dissolução do carbonato, sendo seu teor calculado por diferença de peso. As alíquotas foram pesadas antes e depois do procedimento, similar ao método de queima de MO, o que possibilitou a determinação do teor de carbonato por gravimetria.



Figura 18 - Processo de determinação do teor de CaCO_3 : amostras imersas em ácido clorídrico 10% (v/v).

5.3.3. Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada após eliminação prévia de matéria orgânica e carbonato. Devido à diferença de tamanho dos grãos dos sedimentos, foi necessária a utilização de dois equipamentos diferentes: o analisador óptico de partículas CAMSIZER P4 Restch® e o analisador de partículas a laser Mastersizer 2000G, da Malvern®, com unidade de

dispersão Hidro G. As amostras com predominância de frações arenosas (superiores a 1000 μm) foram analisadas no CAMSIZER, enquanto as amostras constituídas predominantemente por frações mais finas (<1000 μm) foram processadas no equipamento Mastersizer.

Posteriormente, os dados de granulometria obtidos foram tratados no *software* estatístico GRADISTAT[®], da *University of London*, desenvolvido por BLOTT & PYE (2001). O *software* utiliza cálculos estatísticos baseados nos limites propostos por FOLK & WARD (1957), tendo como base granulométrica a escala atribuída por UDDEN (1914) e WENTWORTH (1922), e como base operacional o Excel[®].

5.3.4. Extração sequencial de metais traço – aplicação do método BCR

Adotou-se o método de fracionamento BCR (URE *et al.*, 1993; RAURET *et al.*, 2001), que estabelece 3 fases distintas: (i) fase trocável ou solúvel em ácido; (ii) fase redutível, em que há a associação de metais com óxidos de Fe e Mn; (iii) fase oxidável, em que os metais são associados à matéria orgânica. Somada a esta metodologia, de forma subsequente a aplicação anterior, fez-se a extração da fase residual a partir do método - USEPA 3051A (USEPA, 2007).

As alíquotas para a determinação de metais foram pesadas em balança analítica (1 g de amostra de sedimentos previamente liofilizados e macerados) e, posteriormente, os sedimentos foram armazenados em tubos de polietileno do tipo Falcon (50 ml). Para a validação do método de extração, duas amostras do padrão certificado BCR701[®] foram utilizadas passando pelos mesmos processos de análise e extração das amostras coletadas neste estudo. Para cada etapa do fracionamento, também foram incluídos dois brancos analíticos.

Após cada etapa de extração, as amostras foram centrifugadas por cinco minutos a 2.500 rpm e posteriormente filtradas a vácuo com membranas de filtração em acetato de celulose com porosidade de 0,45 μm , para separação do sobrenadante e do sedimento. O extrato filtrado de cada fase foi transferido para tubos de polietileno tipo Falcon de 50 ml e conservados a 4° C até sua leitura por espectrometria de absorção atômica por chama no espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer[®].

Toda frascaria utilizada nas etapas de análise de sedimentos foi lavada e descontaminada com água Milli-Q, além de terem sido deixadas em banho com Extran neutro por 48h e, posteriormente, em ácido nítrico (HNO₃) 10% por pelo menos 24h. Após cada etapa de extração, os resíduos foram lavados com 15 ml de água Milli-Q sob agitação mecânica por

dez minutos e novamente centrifugados por cinco minutos a 2.500 rpm, descartando-se o sobrenadante.



Figura 19 - Procedimentos comuns ao final de cada fase da extração sequencial de metais pesados: a) Bomba de Vácuo utilizada para filtragem e separação do resíduo e sobrenadante de cada fase. b) Agitador utilizado para a lavagem das amostras de sedimento c) Centrífuga utilizada para aceleração da sedimentação das partículas e separação dos extratos.

5.3.4.1. Fração 1: Solúvel em ácido ou trocável (F1)

Para leitura da primeira fração (fração solúvel em ácido ou trocável – F1), foram adicionados 40 ml de ácido acético 0,11 mol L⁻¹ (HOAc) em cada amostra. Posteriormente, as amostras foram submetidas à agitação mecânica contínua por 16h e, após o término, centrifugadas a 2.500 rpm por cinco minutos. O sobrenadante foi então filtrado a vácuo com membrana de porosidade 0,45µm em acetato de celulose, e o filtrado foi armazenado em Falcon de 50 ml e mantido em geladeira até o momento da leitura.



Figura 20 - Procedimentos de extração da fração solúvel em ácido das amostras em estudo (F1).

5.3.4.2. Fração 2: Redutível (F2)

A extração da fração redutível foi realizada com a adição de 40 ml de cloreto de hidroxilamônio 0,1M (HONH₂.HCL) ao resíduo da fração anterior. As amostras foram então agitadas de forma mecânica e contínua por dezesseis horas e, posteriormente, centrifugadas a 2.500 rpm por cinco minutos. O sobrenadante foi então filtrado a vácuo com membrana de porosidade 0.45µm em acetato de celulose, e o filtrado foi armazenado em Falcon de 50 ml em geladeira até o momento da leitura.



Figura 21 - Procedimentos de extração da fração redutível das amostras em estudo (F2).

5.3.4.3. Fração 3: Oxidável (F3)

A extração da fração oxidável ocorreu a partir da adição de 10 ml peróxido de hidrogênio/ H₂O₂ 8,8 M ao resíduo da extração anterior. As amostras foram aquecidas em banho maria a 85 ± 2 °C; com agitação manual nos primeiros 30 minutos, sendo mantidas nesta temperatura por uma hora. Após este período, as tampas foram removidas e a temperatura mantida em 85°C até a redução e com volume abaixo de 3 ml. Após este período, adicionou-se novamente 10ml de peróxido de hidrogênio nas amostras, mantendo-se a temperatura 85 ± 2 °C, com os frascos levemente rosqueados, por uma hora e leve agitação manual nos primeiros 30 minutos. As tampas foram então removidas e a temperatura mantida em 85 ± 2 C ° até a evaporação quase total do reagente. Posteriormente, adicionou-se 50 ml de acetato de amônio 1M (NH₄CH₃CO₂) às amostras. As amostras foram mantidas sob agitação mecânica por dezesseis horas e, depois, centrifugadas por cinco minutos a 2500 rpm. O sobrenadante foi então filtrado a vácuo com membrana de porosidade 0,45µm em acetato de celulose, e o filtrado foi armazenado em Falcon de 50 ml na geladeira até o momento da análise.



Figura 22 - Procedimentos de extração da fração oxidável das amostras em estudo (F3): a) amostras em aquecimento em banho maria; b) pesagem de alíquota de acetato de amônio a ser utilizado nesta etapa.

5.3.4.4. Fração 4: Residual (F4)

O resíduo da fração anterior foi transferido para tubos digestores, e a extração foi realizada com água régia invertida, na proporção 4,5 ml de HNO_3 e 1,5 ml HCl , segundo USEPA 3051A (USEPA, 2007). Após a adição de água régia invertida, as amostras permaneceram em repouso nos tubos digestores tampados com vidro de relógio por um período de dezesseis horas. Após esse período, o bloco digestor foi ligado, e as amostras foram mantidas a 85°C por duas horas, com agitação manual ocasional. Em seguida, após o resfriamento das soluções, as amostras foram filtradas a vácuo com membranas de $0,45\mu\text{m}$ em acetato de celulose, e o filtrado foi transferido para falcons de 50 ml e avolumado com água deionizada para 35 ml. As amostras filtradas foram mantidas em geladeira até o momento da leitura.

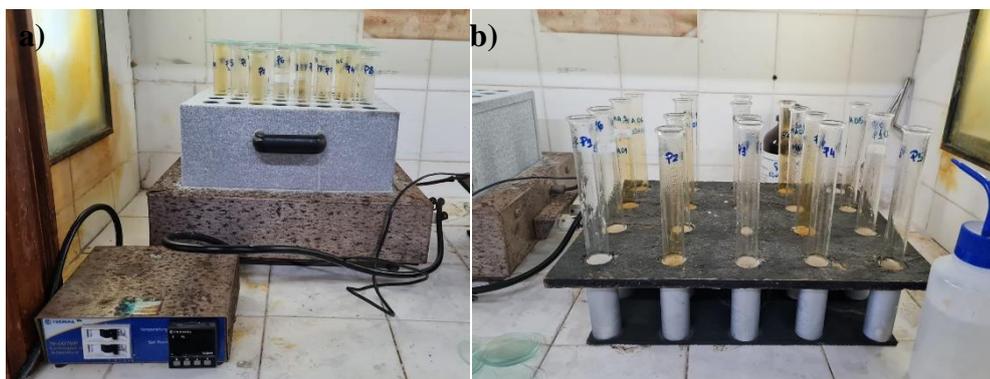


Figura 23 - Procedimentos de extração da fração residual das amostras em estudo (F4): a) soluções em aquecimento no bloco gerador; b) processo de resfriamento das amostras para posterior filtragem.

5.3.5. Determinação dos elementos químicos

A partir das etapas de extração anteriormente descritas, fez-se a análise dos analitos de cada fase para os elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A leitura das concentrações de cada elemento foi realizada por espectrometria de absorção atômica, por chama de ar-acetileno (FAAS) no espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer® com padrão multielementar. Para cada elemento analisado, estão associadas às condições operacionais do equipamento a seguir (Tabela 4).

Tabela 4 - Concentrações mínimas relativas aos elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn que são detectáveis através do método FAAS, segundo espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer®.

Metais	Limite de detecção (µg/L)	Comprimento de onda (nm)
Cr	3	357,9
Ni	6	232
Cu	1,5	324,8
Zn	1,5	213,9
Cd	0,8	228,8
Pb	15	283,3

5.3.6. Análises estatísticas

Testes estatísticos não paramétricos, devido ao número reduzido de amostras, o que acarretou na distribuição não normal das mesmas, foram aplicados aos resultados do presente estudo. A análise de Spearman foi aplicada com 95% de significância, a fim de avaliar a significância das correlações entre as variáveis determinadas nos sedimentos, considerando-se como concentração de cada metal o somatório de todas as suas frações (F1+F2+F3+F4).

O teste estatístico Kruskal-Wallis objetiva a avaliação das diferenças entre três ou mais grupos amostrados, segundo uma única variável contínua de distribuição não normal (KRUSKAL; WALLIS, 1952; MCKNIGHT; NAJAB, 2010). Com o intuito de avaliar se houve diferença significativa entre os rios, considerando-se as variáveis determinadas, utilizou-se o teste de Kruskal-Wallis com 95% de significância. A correlação múltipla *post hoc*, por sua vez, avalia a intensidade da relação entre cada uma das variáveis envolvidas, objetivando o grau de relação simultânea entre uma variável dependente e duas ou mais variáveis independentes. Complementando o teste anterior, em caso de identificação de diferenças significativas entre as variáveis dos rios, o método avalia as relações das variáveis entre os rios de forma a subsidiar

informações mais detalhadas sobre as diferenças pontuais de cada variável para cada um dos rios.

5.3.7. Índice de avaliação de risco (*Risk Assessment Code – RAC*)

O índice RAC avalia o risco ecológico de um dado metal, considerando a porcentagem deste elemento ligada à fração trocável (F1) (CANUTO *et al.*, 2013; PERIN *et al.* 1985 *apud* SINGH *et al.* 2005; JAIN *et al.* 2007; NEMATİ *et al.* 2011; KUMAR *et al.* 2011). Trata-se de um índice a ser considerado quando se tem como objetivo a análise de diferentes comportamentos dos metais, pois quando estes são introduzidos por ações antropogênicas, associados às frações solúveis/carbonáticas, apresentam ligações químicas mais fracas, sendo mais facilmente remobilizados e, conseqüentemente, biodisponibilizados em meio aquoso (KUMAR *et al.* 2011).

No presente estudo, o RAC foi aplicado aos metais Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Cd encontrados na Fração 1 das extrações sequenciais realizadas (1.4.4.1), e foi, portanto, aplicado à equação abaixo (PERIN *et al.* 1985; ELTURK *et al.* 2019):

$$RAC = \frac{F1}{\text{Concentração pseudototal de metal traço}} 100\%$$

Eq. 1

O RAC auxilia na interpretação da disponibilidade dos metais a partir de uma escala percentual de metais associada às frações trocáveis e carbonáticas (F1,) conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Código de avaliação de risco (RAC) (PERIN *et al.* 1985 *apud* SINGH *et al.* 2005; KUMAR *et al.* 2011).

Risco	RAC
Sem risco	<1%
Baixo	1 -10%
Médio	11 – 30%
Alto	31 – 50%
Muito alto	>50%

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Distribuição granulométrica

As amostras de sedimento de fundo dos corpos hídricos analisados apresentaram características granulométricas distintas, revelando, portanto, diferentes potenciais de retenção de poluentes. Tanto no rio Guapimirim quanto no rio Macacu, a maioria das amostras de sedimento apresentou elevada porcentagem da fração areia (mais de 90%); exceto a GM5 (56,1% de areia e 43,2% da fração cascalho), localizada na zona urbanizada do município – região média da bacia hidrográfica que apresenta elevada energia, o que foi evidenciado em campo pelo transporte de blocos e matacões (Figura 24). A elevada porcentagem de sedimentos mais grossos reflete a alta hidrodinâmica nas áreas de coleta, de modo a expor uma característica de alta energia de fluxo de corrente e, conseqüentemente, baixo potencial de retenção de poluentes químicos.

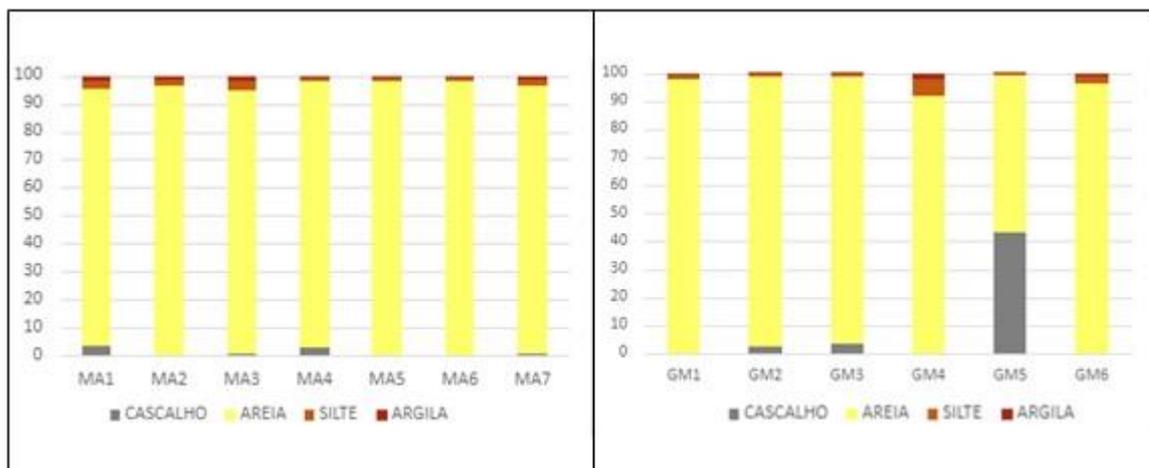


Figura 24 - Granulometria das amostras coletadas nos rios Macacu e Guapimirim.

Embora os dois rios citados tenham apresentado pouca concentração de sedimentos finos (silte e argila), notou-se a presença destas frações de forma um pouco mais expressiva nos pontos de amostragem do rio Macacu, que apresentou porcentagem média de lama igual a $3,23 \pm 0,55\%$, com valores mínimos e máximos de 1,7 e 5,2%, respectivamente (Figura 24). No rio Guapimirim a porcentagem média de lama nos sedimentos amostrados foi de $2,73 \pm 1,11\%$, com valores mínimos e máximos de 1,0 e 3,4%, exceto na amostra GM4, onde observou-se um valor anômalo em relação aos demais (8,0% de lama) (Figura 24). No ponto GM4, há um fluxo menos turbulento, com águas mais calmas quando comparadas aos outros pontos de coleta do rio, propiciando a sedimentação de material mais fino.

É importante citar que, embora haja uma variação da proporção de lama entre os dois rios citados, esta diferença não é estatisticamente significativa, conforme será abordado de forma mais detalhada no sub-capítulo 6.7.

Por outro lado, a granulometria das amostras do Canal do Cunha (Figura 25) exibiu maior potencial dos sedimentos de fundo para a retenção de poluentes químicos, principalmente por meio de processos de adsorção na fração pelítica, com destaque para as amostras P1, P2, P3 e P5, que apresentaram mais de 55% de lama. Destacam-se, ainda, as amostras P1 e P2 com maiores porcentagens de lama, cerca de 75% e 74%, respectivamente. As altas porcentagens de sedimentos finos nestes pontos refletem a baixa hidrodinâmica em alguns pontos de amostragem. As amostras P4, P6 e P8 também apresentaram as frações silte+argila em sua composição, porém, em menores porcentagens (15,88%, 32,64% e 15,12%, respectivamente).

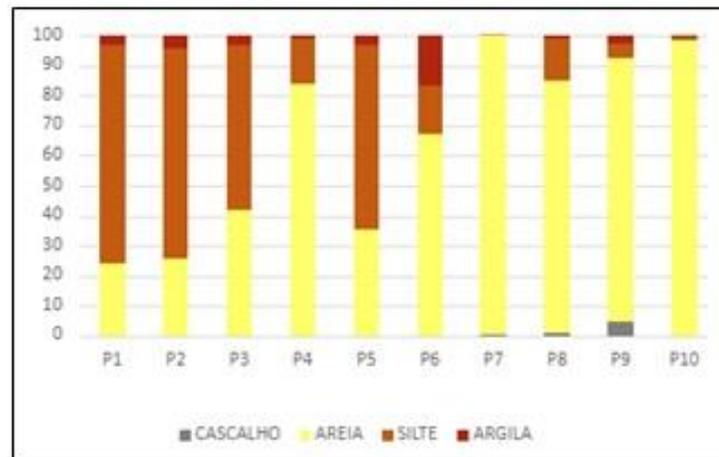


Figura 25 - Granulometria das amostras coletadas no Canal do Cunha e Rio Faria Timbó.

Nota-se, no ponto P6, que do total da fração pelítica a fração argila esteve presente em aproximadamente 50%, o que corresponde a 16% de todo o material sedimentar coletado neste ponto. Diferentemente de todos os pontos de estudo, que apresentaram no máximo 5% de argila, este ponto corrobora as características observadas em campo, evidenciando um ambiente de menor hidrodinâmica (ponto de maior largura entre as extremidades das margens do corpo d'água em transição do canal fluvial e a baía, o que pode justificar a queda pontual da energia de fluxo no curso d'água). As amostras P7 e P10 são predominantemente arenosas, e exibem mais de 98% desta fração, assim como P9, que apresentou 87,9% da fração areia.

Os resultados da granulometria revelaram um maior potencial dos sedimentos de fundo do Canal do Cunha e Faria Timbó na retenção de poluentes químicos quando comparados

aos dos rios Macacu e Guapimirim. Refletiram ainda uma considerável diferença quanto à hidrodinâmica dos cursos fluviais nos pontos amostrados, em que os rios Macacu e Guapimirim apresentam uma dinâmica mais ativa. É importante destacar que as amostragens desses rios foram realizadas nas porções mais altas de suas respectivas bacias hidrográficas, diferentemente das que foram coletadas no Canal do Cunha, mais próximas à foz (Figura 26).

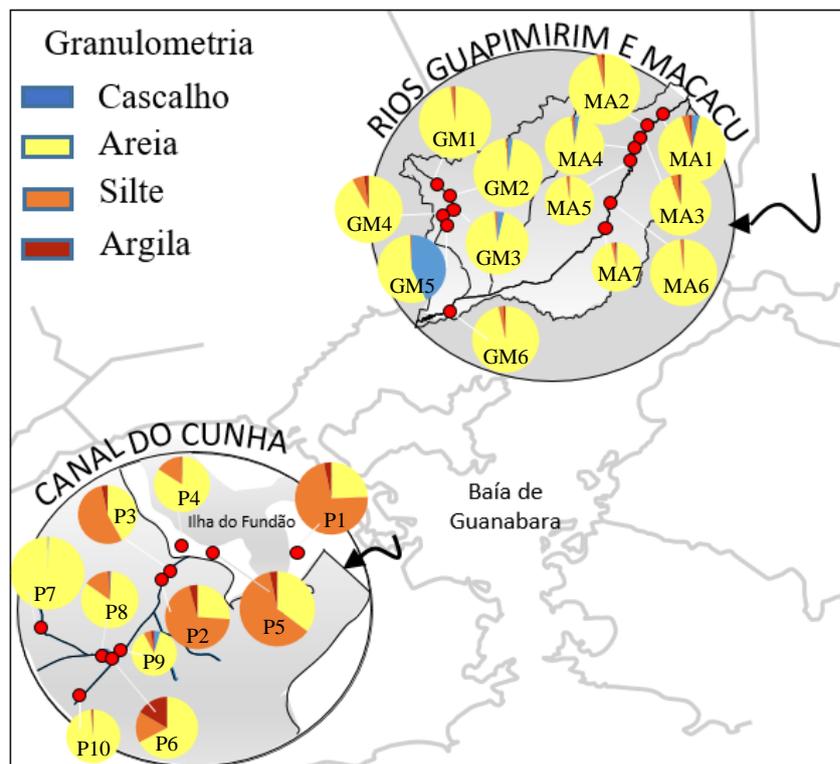


Figura 26 - Distribuição espacial da granulometria das amostras de sedimento de fundo dos rios Guapimirim e Macacu e do Canal do Cunha e rio Faria Timbó.

6.2. Concentração de carbonato de cálcio

Os teores de carbonato de cálcio encontrados nas amostragens de sedimento nos rios Macacu e Guapimirim foram inferiores a 6%, enquanto os teores detectados para o Canal do Cunha e Rio Faria Timbó foram mais elevados, superando 20% (Figura 27). Esta variação provavelmente está associada, entre outros fatores, à diferença entre as dinâmicas dos rios, o que reflete nos índices físico-químicos de cada local. A presença de compostos carbonáticos é diretamente influenciada pela presença de dióxido de carbono no sistema e, no caso dos pontos de amostragem do rio Macacu e Guapimirim, por exemplo, esses compostos provavelmente encontram-se em menor quantidade quando em comparação ao Canal do Cunha. Isso porque a coleta de sedimentos nestes rios foi realizada nas porções mais altas da Bacia Hidrográfica Guapi-Macacu, local onde há uma hidrodinâmica mais ativa e, portanto, uma maior oxigenação

do meio aquático com menor teor de dióxido de carbono. Isso implica em um pH relativamente mais ácido e, conseqüentemente, um maior potencial de solubilidade do carbonato, acarretando uma menor precipitação de compostos carbonáticos. Nos rios Macacu e Guapimirim, os teores de CaCO_3 variaram de 2,5 a 5,5% e de 1,75 a 5,0% (Figura 27), respectivamente.

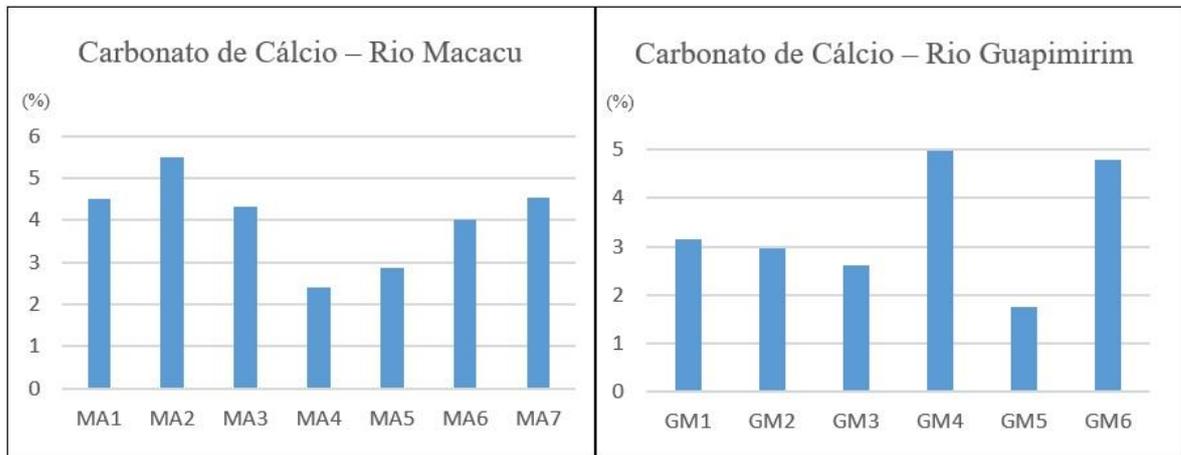


Figura 27 - Teores de carbonato de cálcio nas amostras de sedimentos de fundo dos rios Macacu e Guapimirim.

Exibindo teores de carbonato de cálcio mais elevados, as amostras coletadas no Canal do Cunha variaram de 0,88 a 20,6% (Figura 28). Seis destas amostras apresentaram porcentagens inferiores a 5%, enquanto P1, P2, P3 e P4 apresentaram porcentagens mais elevadas, acima de 10% (Figura 28). P1 e P2, pontos nos quais as amostras superaram o valor de 20% de CaCO_3 , estão localizados próximo ao encontro do Canal do Cunha com a Baía de Guanabara e à ecobarreira, também no Canal do Cunha. A ecobarreira mencionada é utilizada como forma de conter resíduos sólidos flutuantes lançados ao corpo hídrico, de maneira a bloquear o avanço de parte considerável destes na Baía de Guanabara, sendo, portanto, estes resíduos coletados. Constata-se, portanto, que os maiores teores de CaCO_3 encontrados estiveram associados ao Canal do Cunha.

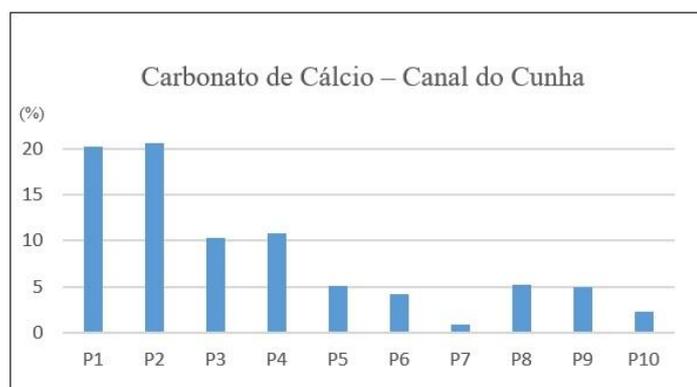


Figura 28 - Concentração de carbonato de cálcio nas amostras de sedimentos de fundo do Canal do Cunha e rio Faria Timbó.

6.3. Concentração de Matéria Orgânica (MO)

Os teores de matéria orgânica encontrados reafirmam as diferentes dinâmicas fluviais nos cursos d'água em estudo. Segundo WARREN & HAACK (2001), a matéria orgânica é considerada um “carreador de metais” atuante em diferentes ambientes. Isso ocorre devido à sua capacidade de dispor sítios de trocas superficiais, fazendo com que ambientes com altas concentrações de MO possuam maior capacidade de imobilizar metais traço. A matéria orgânica sedimentar apresenta diferentes reatividades, que estão condicionadas a características relativas à sua origem (terrestre, aquática e antropogênica) (VOLKMAN *et al.*, 2007).

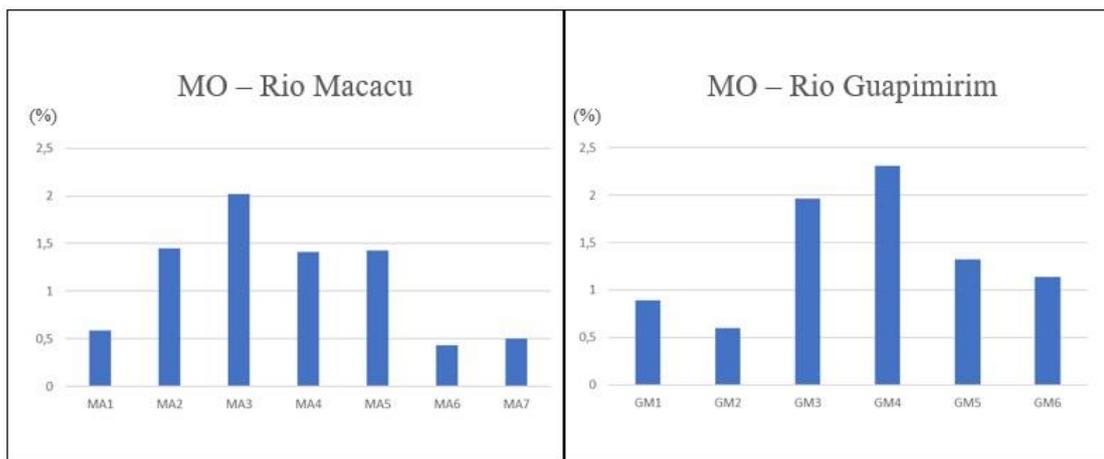


Figura 29 - Teores de MO nas amostras de sedimentos de fundo dos rios Macacu e Guapimirim.

No rio Macacu, as concentrações de MO foram baixas, variando de 0,5 a 2,1% (Figura 29). Destacam-se os pontos MA2, MA3, MA4 e MA5, que apresentaram os valores mais elevados quando comparados à média do encontrado para este rio ($1,12 \pm 0,23\%$), expressos em 1,45%, 2,02%, 1,41% e 1,43%, respectivamente. Nos pontos MA2, MA3 e MA5, pôde-se observar em campo o lançamento irregular de esgoto doméstico bruto no corpo hídrico, próximo ao ponto de coleta, com contribuições de lixo doméstico. Além disso, evidenciou-se a presença de material antropogênico de caráter hidrofóbico, provavelmente vinculado aos assentamentos domiciliares às margens do rio. Embora o ponto de coleta MA4 não apresente residências ou indústrias nos seus arredores, foi observado material oleoso no corpo hídrico.

O rio Guapimirim também apresentou baixos teores de matéria orgânica, variando de 0,6 a 2,31% (Figura 29). Lançamentos de esgoto doméstico observados em campo corroboraram o aumento pontual de MO observado nas análises dos pontos GM3 e GM4 (1,96% e 2,31%, respectivamente).



Figura 30 - Lançamento de esgoto e águas servidas diretamente no rio Macacu.

Diferente dos rios anteriormente citados, os pontos de coleta associados ao Canal do Cunha apresentaram porcentagens de MO mais elevadas do que o máximo encontrado nos rios da bacia hidrográfica Guapi-Macacu, exceto no P7 (0,7%). Os valores variaram de 0,7 a 38,01% (Figura 31), com as maiores concentrações vinculadas aos pontos P1(33,69%) e o P2 (38,01%), localizados próximo ao encontro do Canal do Cunha com a baía e próximo à ecobarreira, disposta ao lado da favela da Maré. Estes valores elevados podem sugerir relevante influência antropogênica no curso d'água, onde foi possível observar, em campo, aportes pontuais de efluentes diretamente no canal. Ainda associado a P1 e P2, vale citar o predomínio da fração fina associada aos elevados teores de matéria orgânica.

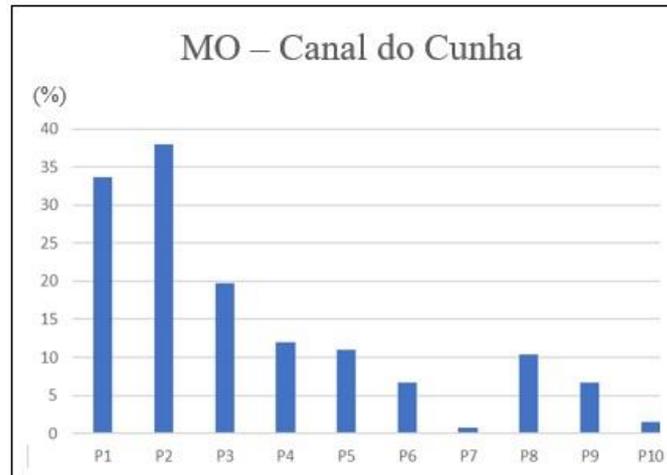


Figura 31 - Concentração de matéria orgânica (MO) nas amostras de sedimentos de fundo no Canal do Cunha e rio Faria-Timbó.

6.4. Análise de metais a partir da extração sequencial (BCR)

A Baía de Guanabara recebe poluentes antropogênicos de diferentes tipos e fontes, podendo ter origens industrial e/ou doméstica (BAPTISTA NETO *et al.*, 2006; AGUIAR *et al.*, 2016; SOARES-GOMES *et al.*, 2016; AGUIAR *et al.*, 2018). Dentre estas fontes estão os diversos cursos hídricos inseridos nas bacias hidrográficas da RH-V, que, ao cruzar diferentes áreas com variados usos de solo, podem transportar poluentes a partir de sua dinâmica fluvial. Com o objetivo de avaliar o comportamento dos metais Cd, Cu, Cr, Zn, Pb e Ni em duas extremidades diferentes ao redor da Baía de Guanabara, onde diferentes usos de solo são encontrados, aplicou-se a técnica de extração sequencial BCR em amostras de sedimento de fundo do Canal do Cunha e dos rios Faria-Timbó, Macacu e Guapimirim.

A execução da extração sequencial de metais traço neste trabalho foi validada segundo a análise de duas réplicas de material de referência certificado, o BCR-701[®], e os rendimentos obtidos foram considerados satisfatórios (Tabela 6).

Tabela 6 - Resultados da extração sequencial no material certificado BCR-701® (duplicata) e porcentagem de rendimento segundo a média encontrada para as réplicas.

	Fração	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd
	F1	198-203	47-49	2,8-2,9	14,9-16	2,30-2,48	6,9-7,1
	Rend %	96,58-99,02	95,33-99,39	88,05-91,19	96,75-103,9	101,77-109,73	94,52-97,26
Este estudo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	F2	110-112	118-122	119-127	22-24	39-41	3-3,4
	Rend %	96,49-98,24	95,16-98,38	94,44-100,79	82,71-90,22	91,33-96,2	79,58-90,18
	F3	40-44	51-54	9,6-10	11,9-14	138-141	0,3-0,4
	Rend %	86,95-95,65	92,72-98,18	103,22-107,52	77,77-91,5	96,5-98,6	111,11-148,14
Valores Certificados BCR-701® ($\mu\text{g g}^{-1}$)	F1	205	49,3	3,18	15,4	2,26	7,3
	F2	114	124	126	26,6	42,7	3,77
	F3	46	55	9,3	15,3	143	0,27

6.5. Frações biodisponíveis e pseudototais

As diferentes frações geoquímicas dos metais permitem uma melhor análise sobre suas respectivas biodisponibilidades e toxicidades, o que possibilita a distinção dos metais de origem antropogênica (fração biodisponível F1+F2+F3) daqueles de origem litogênica (F4). As frações biodisponíveis são aquelas a que os metais associados são passíveis de serem mais facilmente remobilizados em caso de mudanças físico-químicas no ambiente, por exemplo, alterações no potencial redox, pH entre outros (AGUIAR *et al.*, 2018), que, em geral, associam-se a fontes antropogênicas. A fração pseudototal (F1+F2+F3+F4), por outro lado, demonstra o somatório de todas as concentrações detectadas nas frações extraídas, sendo este um valor próximo ao de metal total utilizado como base nas referências de qualidade (TEL e PEL). É válido citar que este somatório é denominado pseudototal pois contabiliza apenas os metais associados às fases minerais residuais extraídas a partir da digestão pseudototal, excluindo a porção de metais ligados a sílica, e, por isso, não equivale ao valor de metal total.

Ao observar as frações dos metais extraídas para as amostras do Canal do Cunha (Tabela 7), observou-se que a porcentagem das concentrações relativas à fração biodisponível é significativamente maior em comparação à fração residual para todos os metais. Esta informação sugere que as elevadas concentrações de metais traço encontradas neste curso d'água são predominantemente de origem antropogênica. Isso porque a fração residual (F4), última fase da extração sequencial, está associada à estrutura cristalina dos minerais primários e secundários presentes nos sedimentos, que dificilmente são biodisponibilizados em um curto período de tempo (PASSOS *et al.*, 2010).

Por outro lado, para os rios Macacu e Guapimirim, observou-se uma variação quanto a este comportamento, que pode ser melhor observado na Tabela 7. No rio Macacu, por exemplo, embora os sedimentos tenham apresentado maior proporção de metais nas frações biodisponíveis (Tabela 13), sugerindo a predominância do aporte de metais de origem antropogênica, foi identificada uma importante contribuição litogênica no fracionamento dos metais Cd, Ni e Zn. Para o rio Guapimirim, as maiores porcentagens dos metais Zn, Pb e Cd sugerem uma origem litogênica (F4), o que evidencia o predomínio do controle litológico para estes elementos na região. Ainda no rio Guapimirim, observou-se que as porcentagens das frações biodisponíveis do Cr, Cu e Ni foram consideravelmente maiores do que as frações residuais, sugerindo um importante aporte antropogênico destes elementos no corpo hídrico.

Tabela 7 - Máximos e mínimos das frações biodisponíveis e pseudototais encontradas nos rios Guapimirim, Macacu e Canal do Cunha.

		Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	Cd
Rio Macacu	∑ F1 - F3	12,17-21,86 (15,59±1,26)	11,38-18,21 (14,11±1,07)	5,15-44,06 (20,22±5,43)	3,02-18,41 (12,27±2,06)	17,95-68,34 (35,52±6,29)	4,61-6,83 (5,63±0,32)
	∑ F1 - F4	21,05-47,98 (31,59±3,22)	11,46-34,83 (21,28±2,91)	8,83-45,45 (23,41±4,98)	9,03-33,90 (22,6±3,04)	25,63-78,98 (41,80±6,77)	9,49-11,68 (10,34±0,3)
	F4	7,98-30,1 (16,00±2,87)	<L.D.-18,8 (7,2±2,49)	1,05-5,50 (3,2±0,73)	3,21-26,4 (10,3±2,99)	5,81-14,3 (9,3±1,03)	4,16-5,4 (4,7±0,15)
Rio Guapimirim	∑ F1 - F3	17,88-28,71 (22,06±1,65)	8,73-16,37 (11,9±1,05)	6,08-12,78 (10,82±1,01)	13,51-24,84 (17,72±1,63)	20,11-31,29 (25,06±1,83)	3,5-6,14 (4,65±0,36)
	∑ F1 - F4	39,04-59,69 (51,02±3,05)	23,86-32,48 (29,6±1,51)	10,55-15,43 (13,7±0,74)	18,27-29,31 (23,1±1,7)	35,80-44,87 (40,2±1,68)	8,15-10,85 (9,3±0,39)
	F4	18,06-35,76 (29,11±3,14)	12,31-23,75 (17,72±1,87)	0,98-4,47 (2,83±0,51)	4,47-6,79 (5,41±0,43)	12,22-17,70 (15,15±0,8)	4,37-4,72 (4,63±0,05)
Canal do Cunha	∑ F1 - F3	42,77-1076,44 (355,16±104,39)	6,95-361,97 (113,87±35,35)	8,69-210,04 (90,46±21,85)	6,98-32,18 (16,52±2,93)	28,10-55,94 (44,48±2,53)	5,15-8,96 (6,3±0,37)
	∑ F1 - F4	54,85-1108 (382±106,67)	14,42-384,2 (128,61±37,28)	8,69-228,09 (97,83±23,57)	15,57-57,42 (26,21±4,10)	46,14-58,25 (51,84±1,37)	9,84-13,26 (10,75±0,35)
	F4	12,08-41,34 (27,19±3,27)	3,78-31,91 (14,75±2,73)	<L.D.-18,06 (7,37±1,99)	2,38-28,55 (9,69±2,19)	<L.D.-18,05 (7,37±1,91)	3,88-4,93 (4,45±0,11)
	TEL 1	124	30,2	18,7	15,9	52,3	0,68
	TEL 2	123	35	35,7	18	37,3	0,6
	PEL 1	271	112	108	42,9	160	4,21
	PEL 2	315	91,3	197	35,9	90	3,5

Unidade: µg.g⁻¹. TEL 1 e PEL 1- MACDONALD *et al.* (1996); TEL 2 e PEL 2- Diretrizes Canadenses de Qualidade Ambiental (EQGs).

Ao avaliar as concentrações biodisponíveis dos metais em cada um dos rios aqui estudados, foram observados padrões de mobilidade diferentes. É unânime, no entanto, a menor biodisponibilidade do elemento Cd para os três rios estudados, e a maior biodisponibilidade está associada aos metais Cr e Zn. A seguir, em ordem decrescente, observa-se a mobilidade

baseada nas concentrações das frações biodisponíveis ($\Sigma F1-F3$) extraídas pelo método BCR nestes rios:

Rio Macacu: Cr > Cu > Zn > Pb > Ni > Cd

Rio Guapimirim: Cr > Zn > Ni > Pb > Cu > Cd

Canal do Cunha: Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd

A Figura 32 apresenta os pontos de amostragem e suas respectivas concentrações associadas ao somatório F1+F2+F3 (fração biodisponível), separadas por metal analisado. Quatro classes foram estipuladas a partir das concentrações detectadas para cada metal, e, como base para a definição dos intervalos, selecionaram-se os valores de PEL e TEL estipulados por MACDONALD *et al.* (1996), aqui nomeados como TEL1 e PEL1, e os determinados pelas Diretrizes Canadenses de Qualidade Ambiental (EQGs), aqui denominadas TEL2 e PEL2. Tais valores de referência foram utilizados como base para escolha das classes de modo a facilitar a visualização espacial dos pontos com concentrações de metais acima das diretrizes de qualidade.

É importante citar que as concentrações estipuladas pelas referidas diretrizes têm como base valores de metal total. No entanto, entendendo o somatório F1+F2+F3 como a fração mais passível de ser biodisponibilizada ao meio, já que a fração residual dificilmente é biodisponibilizada em curto período (PASSOS *et al.*, 2010), utilizou-se a fração biodisponível como base de comparação com as diretrizes de qualidade (TEL e PEL). Comparações com os valores obtidos nas frações pseudototais também foram descritas ao longo do capítulo. De modo geral, as concentrações dos metais traço apresentaram valores significativamente mais elevados nos pontos de amostragem do Canal do Cunha que, como descrito no Capítulo 4, dispõe-se em uma região com maior aporte de resíduos doméstico e industriais.

No Canal do Cunha, o Cu apresentou concentrações biodisponíveis que variaram de 8,69 a 210,04 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 7), o que representou uma contribuição antropogênica do elemento com variação de 81 a 100%. Cerca de 90% e 40% das amostras apresentaram concentrações biodisponíveis para o elemento superiores ao TEL1 e PEL1; e 70% e 10%, superiores a TEL2 e PEL2, respectivamente. Evidenciam-se, nesse contexto, os pontos P1, P2, P3 e P4 com as maiores concentrações biodisponíveis de Cu (acima de 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$), de modo a sugerir a existência de aporte antropogênico mais significativo deste elemento no meio. O ponto em que a maior concentração biodisponível de Cu foi detectada, o P1 (210,04 $\mu\text{g.g}^{-1}$), fica próximo à ecobarreira da favela da Maré. Já as frações pseudototais de Cu encontradas no Canal do Cunha variaram de 8,69 a 228,09 $\mu\text{g.g}^{-1}$, e apenas P7, localizado no rio Faria-Timbó,

apresentou valor abaixo dos níveis de efeito limiar estipulados pelas diretrizes de qualidade do elemento. CCME (1999) cita a zona de concentrações intermediárias entre TEL e PEL como uma zona de transição na qual os efeitos biológicos de toxicidade são incertos, sendo importante, portanto, o monitoramento destes pontos bem como daqueles com concentrações acima de PEL. Cita-se ainda a não detecção do elemento Cu na fração residual para o P7, indicando, assim, que a baixa concentração detectada está associada a fontes antropogênicas.

Em estudo na Baía de Guanabara, AGUIAR *et al.* (2018) encontrou, para um ponto de amostragem próximo ao P1 do presente trabalho, uma concentração pseudototal de Cu inserida na classe de 79,82 - 117,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (informação extraída do mapa de concentrações pseudototais de metais elaborado pelos autores em que os teores dos elementos foram apresentados em intervalos). Observa-se que no ponto P1 foi identificada uma concentração biodisponível para o elemento Cu de 152,45 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e uma concentração pseudototal de 167,71 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 7), valores superiores ao encontrado por AGUIAR *et al.* (2018). A concentração pseudototal máxima do Cu no presente trabalho para o Canal do Cunha também foi superior a máxima encontrada por AGUIAR *et al.* 2018 e CORDEIRO *et al.* (2015), o que pode estar associada a uma menor hidrodinâmica no Canal do Cunha quando comparado à Baía de Guanabara (Tabela 8).

Outros corpos hídricos inseridos em contexto de poluição antropogênica encontrados na literatura (GISMERA *et al.*, 2004; ABUCHACRA, 2018; FERREIRA, 2012; SCHNEIDER *et al.*, 2014; SUNGUR *et al.*, 2014; UNDA-CALVO *et al.*, 2017; EBONG *et al.*, 2019), como o complexo estuarino de Santos (KIM *et al.*, 2020), também apresentaram concentrações pseudototais de Cu inferiores ao aqui encontrado para o Canal do Cunha. No entanto, o valor pseudototal máximo de Cu aqui encontrado para o Canal foi inferior ao encontrado por AGUIAR *et al.* (2021) no Porto de Niterói, que é um ponto reconhecido de poluição e retenção de metais. Outros trabalhos realizados na Baía de Guanabara e em seus rios associados também evidenciaram concentrações pseudototais e de metal total consideravelmente superiores aos detectados no Canal do Cunha, mostrando ser áreas de maior poluição do metal (REGO *et al.*, 1993, BAPTISTA NETO *et al.*, 2005, 2006, PEREIRA *et al.*, 2007, AGUIAR *et al.*, 2016, 2021) (Tabela 8). A comparação das frações pseudototais aqui identificadas com os valores de metal total encontrados na literatura foi realizada objetivando a contraposição das diferentes informações da literatura, mesmo se tratando de conceitos diferentes, visto a mais baixa utilização de métodos de fracionamento de metais em sedimentos de fundo de rios.

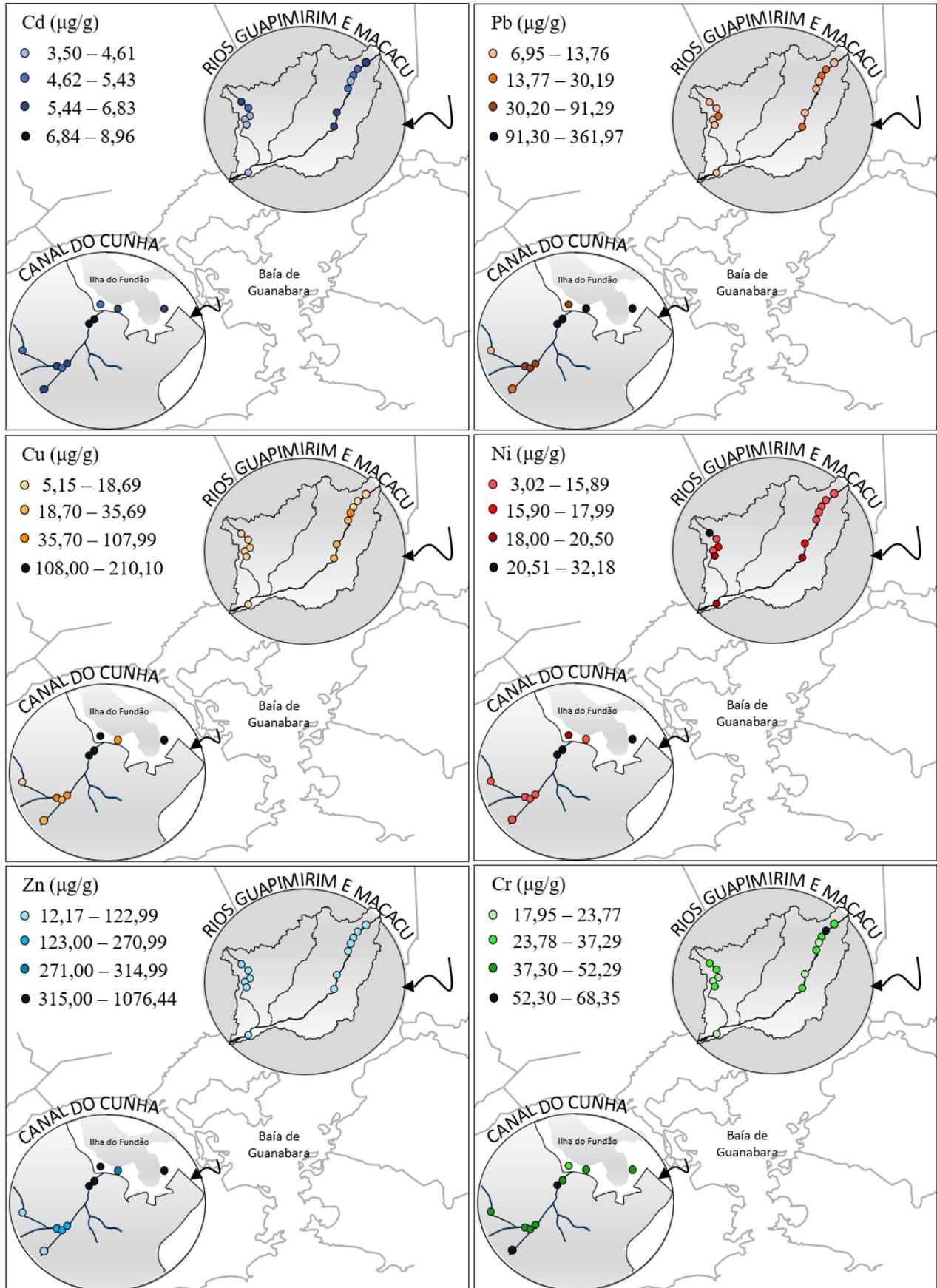


Figura 32 - Concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn detectados nas frações biodisponíveis (F1+F2+F3) em sedimentos superficiais dos rios Macacu, Guapimirim, Faria-Timbó e Canal do Cunha.

O rio Macacu aparece como o segundo rio com maiores concentrações biodisponíveis de Cu neste estudo, em que o maior valor para o elemento (MA4 - 44,06 $\mu\text{g.g}^{-1}$) foi cerca de cinco vezes menor do que o máximo encontrado no Canal do Cunha (P2 - 210,04 $\mu\text{g.g}^{-1}$) (Tabela 7). Neste rio, as concentrações biodisponíveis de Cu variaram de 5,34 a 44,06 $\mu\text{g.g}^{-1}$, estando as concentrações obtidas nos pontos MA4, MA5, MA6 e MA7 acima dos valores de nível de efeito limiar, o que reforça a importância do monitoramento dos efeitos do metal nestas concentrações para a biota. Os dados sugerem ainda um aumento no aporte do Cu para jusante, com destaque para o ponto MA4, localizado em região urbanizada do município. As concentrações biodisponíveis do Cu no rio Macacu foram muito superiores aos valores identificados na fração residual, indicando uma contribuição antropogênica superior à litogênica. Os valores pseudototais máximos de Cu identificados neste rio foram próximos ao valor pseudototal máximo do elemento encontrado por ABUCHACRA (2008) na APA do rio Guaxindiba, sendo também similar ao máximo encontrado por FONSECA *et al.*, 2014 no rio Guaxindiba (Tabela 8).

No rio Guapimirim, as concentrações biodisponíveis de Cu apresentaram valores pouco expressivos quando comparados às diretrizes de qualidade, variando de 6,08 a 12,78 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 7). As maiores concentrações biodisponíveis do metal foram encontradas nas porções superiores da bacia de drenagem, sendo GM6 o ponto de menor concentração de Cu (6,08 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Uma variação de 10,55 a 15,43 $\mu\text{g.g}^{-1}$, referente a concentrações pseudototais de Cu, foi encontrada para este rio, também inferior aos limiares de qualidade utilizados neste trabalho. Quando comparados às concentrações pseudototais encontradas na literatura da RH-V, os valores de Cu aqui identificados foram significativamente inferiores, o que sugere, portanto, menor aporte antropogênico do elemento (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021) (Tabela 8). A concentração pseudototal máxima encontrada neste estudo para o rio Guapimirim foi similar ao máximo encontrado por MONTEIRO (2008) na APA de Guapimirim e por REBELLO *et al.* (1986) (Tabela 8).

Tabela 8: Concentrações pseudototais dos metais na área de estudo, comparada aos valores de metal total ou pseudototal na literatura da Baía de Guanabara.

Local	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	Autor
Canal do Cunha a	9,84-13,26 (10,75±0,35)	8,69-228,09 (97,83±23,57)	46,14-58,25 (51,84±1,37)	14,42-384,23 (128,61±37,28)	15,57-57,42 (26,21±4,10)	54,85-1108,57 (382±106,67)	presente estudo
Rio Macacu a	9,49-11,68 (10,34±0,3)	8,83-45,45 (23,41±4,98)	25,63-78,98 (41,80±6,77)	11,46-34,83 (21,28±2,91)	9,03-33,90 (22,60±3,04)	21,05-47,98 (31,59±3,22)	presente estudo
Rio Guapimirim a	8,15-10,85 (9,3±0,39)	10,55-15,43 (13,7±0,74)	35,80-44,87 (40,2±1,68)	23,86-32,48 (29,6±1,51)	18,27-29,31 (23,1±1,70)	39,04-59,69 (51,02±3,05)	presente estudo
Porto de Niterói a	4,91-10,49	91,15-311,46	21,65-57,74	58,47-247,32	22,28-43,18	275,2-560,36	AGUIAR <i>et al.</i> (2021)
APA Guapimirim e Rio Guaxindiba a	-	7,78-34,81	20,73-33,26	8,61-36,51	3,29-33,35	35,14-186,20	ABUCHACRA (2018)
Baía de Guanabara a	-	20,25-117,40	3,52-561,35	1,94-194,99	5,58-32,56	73,14-460,91	AGUIAR <i>et al.</i> (2018)
Baía de Guanabara (ano 2008) b	-	18,00-423,00	18,00-297,00	18,00-287,00	11,00-41,00	23,00-698,00	AGUIAR <i>et al.</i> (2016)
Baía de Guanabara (ano 1999) b	-	5,00-188,00	1,72-272	2,00-193,00	2,00-38,00	12,00-755,00	AGUIAR <i>et al.</i> (2016)
Baía de Guanabara c	(0,419±0,362)	90,2 (valor máx.)	(44,6±46,1)	107 (valor máximo)	(8,61±7,23)	(145±136)	CORDEIRO <i>et al.</i> (2015)
Baía de Guanabara b *sed. em suspensão	(11,7)	-	(252,5)	(79,6)	-	(1039,5)	MELO <i>et al.</i> (2014)
Canal do Cunha b	1,00-6,90	20,00-200,00	-	10,00-70,00	5,00-48,00	38,00-2011,00	BORGES <i>et al.</i> (2014)
Rio Guaxindiba b	n.d.-0,30	n.d.-45,00	9,70-45,00	13,00-30,00	11,00-42,00	9,00-194,00	FONSECA <i>et al.</i> (2014)
Baía de Guanabara b *períod. seco e úmido	-	28,00-156,40	1,80-328,50	22,50-116,80	8,90-114,90	16,60-1178,80	FONSECA <i>et al.</i> (2013)
Enseada de Jurujuba b	-	18,00-190,00 (104)	55,00-430,00 (248)	35,00-120,00 (65)	55,00-70,00 (62)	50,00-190,00 (125)	BAPTISTA NETO <i>et al.</i> (2013)
Baía de Guanabara b	-	(7,90±3,3)	-	(20,3±7,3)	(8,4±0,7)	(84,3±10,6)	MONTEIRO <i>et al.</i> (2012)
Rio Estrtela b	-	10,00-75,50 (33,29)	8,44-100,01 (25,84)	45,80-121,40 (76,31)	26,00-95,90 (48,08)	42,50-351,00 (149,05)	RANGEL <i>et al.</i> (2011)
Rio Iguaçú	<0,01-1,12 (0,31)	47,00-126,00 (74,6)	-	31,00-77,00 (47,4)	8,90-21,20 (12,8)	201,00-661,00 (313,1)	MONTEIRO (2008)
APA Guapimirim	-	1,70-11,00 (7,9)	-	14,00-41,00 (20,3)	6,20-9,60 (8,4)	60,00-117,00 (84,3)	MONTEIRO (2008)
Baía de Guanabara b	-	55,00-900,00 (225,1)	72,50-222,50 (169,30)	55,00-450,00 (180,3)	47,50-137,00 (84,6)	125,00-1750 (657,8)	PEREIRA <i>et al.</i> (2007)
Baía de Guanabara b	-	2,00-18840	2,00-41364	2,00-19340	1,00-3515,50	5,00-755149	BAPTISTA NETO <i>et al.</i> (2006)
Porto de Niterói b	-	35,00-1450 (241)	75,00-230,00 (116)	45,00-120,00 (84)	30,00-110,00 (63)	115,00-850,00 (299)	BAPTISTA NETO <i>et al.</i> (2005)
Baía de Guanabara/Rio Iguaçú b *considerou-se os prim. 20cm do testemunho.	5,40-8,10	0,68-1,16	-	159,00-280,00	107,00-165,00	1,80-4,70	MACHADO <i>et al.</i> (2004)
APA Guapimirim	-	12,80-69,00	15,20-76,30	34,20-154,20	-	101,80-293,50	BOTELHO (2003)
Baía de Guanabara b prox. Jardim Gramacho	-	34,00-53,00	-	-	-	170,00-820,00	MACHADO <i>et al.</i> (2002b)
Manguezal de Guapimirim b	-	28,30	-	26,00	12,00	26,70	MACHADO <i>et al.</i> (2002a)
Manguezal de São Gonçalo b	-	18,00	-	20,00	8,7	610,00	MACHADO <i>et al.</i> (2002a)
Manguezal da Ilha do Governador b	-	80,00	-	130,00	6,00	263,00	MACHADO <i>et al.</i> (2002a)
Manguezal de Duque de Caxias b	-	46,70	-	86,70	10,3	53,30	MACHADO <i>et al.</i> (2002a)
Enseada de Jurujuba b	-	5,00-213,00 (51±40)	10,00-223,00 (89±57)	5,00-123,00 (61±35)	15,00-79,00 (48±19)	15,00-337,00 (158±97)	BAPTISTA NETO <i>et al.</i> (2000)
Rio Acari-São João de Meriti b	1,300-8,70	133,00-438,00	73,00-349,00	61,00-298,00	22,00-145,00	350,00-1025,00	REGO <i>et al.</i> (1993)
Noroeste da Baía de Guanabara b	0,01-0,16	0,30-18,80	-	0,30-6,00	-	-	REBELLO <i>et al.</i> (1986)
Rio Irajá e na Baía de Guanabara b	-	-	210,00-70.000	-	-	-	PFEIFFER <i>et al.</i> (1982)

** Unidade: µg.g-1/a: pseudototal /b: metal total/ (±) média e desvio padrão

Para o elemento Zn, concentrações biodisponíveis mais elevadas foram detectadas no Canal do Cunha, em oposição ao encontrado para os rios Macacu e Guapimirim que apresentaram valores pelo menos quatro vezes menores que TEL1 e TEL2 (Tabela 7). As concentrações biodisponíveis de Zn no Canal do Cunha representaram em média $88,7 \pm 1,90\%$ de todo o elemento detectado (Tabela 7), o que evidenciou uma considerável influência antropogênica no aporte do metal no meio. Estas concentrações variaram de 42,77 a 1076,44 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com 80% das amostras apresentando valores acima de TEL1 e TEL2, e, destas, 40% eram superiores a PEL2 (P1, P2, P3 e P4) e 50% a PEL1 (P1, P2, P3, P4 e P5). Comportamento similar foi observado para as concentrações pseudototais de Zn no Canal do Cunha, com valores variando de 54,85 a 1108,57 $\mu\text{g.g}^{-1}$. A maior concentração pseudototal aqui detectada para o Canal do Cunha foi cerca de 50% menor do que a encontrada por BORGES *et al.* (2014) também no Canal, o que pode estar associado a um aporte pontual do elemento. Valores similares de Zn foram encontrados na Baía de Guanabara (FONSECA *et al.*, 2013, PEREIRA *et al.*, 2007) (Tabela 8). Destaca-se o ponto P2, localizado próximo à ecobarreira ao lado da favela da Maré, com concentração pseudototal e biodisponível de Zn muito acima dos valores encontrados nos demais pontos estudados. A amplitude das variações nas concentrações de Zn no Canal do Cunha sugeriu variadas fontes de metais ao longo do curso d'água.

Por outro lado, todas as amostras dos rios Guapimirim e Macacu apresentaram concentrações biodisponíveis e pseudototais de Zn menores e abaixo dos valores de referência de qualidade utilizadas neste estudo, com as menores concentrações associadas ao rio Macacu (Tabela 7). BOTELHO (2003) descreve concentrações um pouco mais elevadas de Zn na APA de Guapimirim, ponto de deságue destes rios. Apesar de terem apresentado valores baixos, as concentrações biodisponíveis encontradas nos rios Macacu e Guapimirim representaram, respectivamente, 50,98 e 43,69% de todo o metal encontrado nos sedimentos, sugerindo a presença de fontes antropogênicas de Zn no meio, além das contribuições litogênicas no aporte do metal nos rios.

O ponto de maior concentração biodisponível de Cr neste estudo foi detectado no rio Macacu, no ponto MA2 ($68,34 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Tabela 7). Trata-se de um valor anômalo quando comparado aos encontrados em outros pontos deste rio, cerca de duas vezes maior que a média de concentração biodisponível para o elemento ($32,52 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Tabela 7). Essa elevação pontual pode estar relacionada ao uso de materiais agrícolas e fertilizantes, visto que o trecho se localiza próximo a áreas com uso de solo agrícola (Figura 7). Todos os outros pontos amostrais do rio Macacu apresentaram concentrações biodisponíveis abaixo de TEL1 e TEL2, com exceção de

MA2. Contudo, ao analisar as concentrações pseudototais no rio Macacu, observa-se que os pontos MA5 ($41,67 \mu\text{g.g}^{-1}$) e MA7 ($47,36 \mu\text{g.g}^{-1}$) também ultrapassaram TEL2, sendo importante o monitoramento e maior atenção nestes pontos. É relevante citar que as frações biodisponíveis de Cr nas amostras do rio Macacu representaram de 69,86 a 86,53% de todo o elemento detectado (Tabela 7), o que indica uma predominância das fontes antropogênicas no aporte do metal. A contribuição litogênica no aporte de Cr no rio Macacu se expressa em uma variação de 13,46 a 30,13% nos pontos amostrados.

No rio Guapimirim foram encontradas concentrações biodisponíveis e pseudototais de Cr variando de 20,11 a 31,29 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 35,80 a 44,87 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Os níveis de metais na fração biodisponível foram inferiores aos das referências de qualidade utilizadas no presente estudo, enquanto para as concentrações pseudototais, os pontos GM1 ($43,62 \mu\text{g.g}^{-1}$), GM2 ($43,16 \mu\text{g.g}^{-1}$), GM3 ($37,81 \mu\text{g.g}^{-1}$) e GM5 ($44,87 \mu\text{g.g}^{-1}$) ultrapassaram TEL2. Como já mencionado anteriormente, há ainda no meio científico incertezas sobre os efeitos de toxicidade na biota quando os metais se apresentam em concentrações intermediárias entre TEL e PEL. As maiores contribuições do metal no rio Guapimirim se apresentaram correlacionadas às frações biodisponíveis, evidenciando contribuições antropogênicas (variação de 53 a 70%) (Tabela 7). No entanto, as porcentagens da fração residual se apresentaram expressivas, variando de 30,25 a 46,81%, o que demonstrou uma importante fonte litogênica no aporte de Cr no meio.

No Canal do Cunha, para o elemento Cr, todas as amostras revelaram concentrações biodisponíveis acima do valor TEL2, com exceção de P4 ($28,10 \mu\text{g.g}^{-1}$), que, embora tenha apresentado concentração biodisponível baixa, mostrou concentração pseudototal acima do valor TEL2. Nesse sentido, mesmo que a concentração mais facilmente disponibilizada ao meio esteja abaixo dos padrões de referência de qualidade em P4, deve-se atentar para a presença do metal em sua totalidade (pseudototal), que se expressou em níveis intermediários de TEL e PEL. Segundo a diretriz proposta por MACDONALD *et al.* (1996), que possui maior valor de TEL para o elemento Cr, apenas duas amostras – considerando a fração biodisponível – estão acima desse valor: P2 ($55,94 \mu\text{g.g}^{-1}$) e P10 ($53,99 \mu\text{g.g}^{-1}$), localizadas próximas à ecobarreira e ao início do Canal do Cunha (a montante), respectivamente. Quando, contudo, foram avaliadas as concentrações pseudototais de Cr no Canal do Cunha, observou-se que 40% das amostras eram superiores a TEL1 (P2, P3, P5 e P10), sugerindo um considerável aporte do metal na área de estudo.

Ressalta-se, ainda, que no Canal do Cunha, 85,54% do elemento Cr encontrado nas amostras analisadas dispõem-se na fase prontamente disponível, indicando que a maior

proporção do metal está associada a fontes antropogênicas. Este metal, por apresentar resistência à oxidação, ao desgaste e atrito, é comumente utilizado em indústrias de ligas metálicas, galvanoplastia, construção civil etc. (SAMPAIO *et al.*, 2008; ATSDR, 2012; CETESB, 2017; MARONEZI *et al.*, 2019). Consequentemente, alterações nas propriedades do corpo hídrico do Canal do Cunha podem favorecer a remobilização de proporções consideráveis de todo o Cr encontrado nas amostragens, sendo, portanto, importante o monitoramento desta condição, com vistas à prevenção de problemas ambientais associados à toxicidade do Cr ao longo da cadeia alimentar.

Para o elemento Pb, o Canal do Cunha apresentou novamente os maiores níveis de metal, com concentrações biodisponíveis variando entre 6,95 (P7) e 361,97 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (P3), e 80% de suas amostras tiveram concentrações superiores a TEL1 e TEL2 (exceto P7 e P10). Desta porcentagem, 50% apresentaram concentrações biodisponíveis acima de PEL1 e PEL2 (P1, P2, P3 e P5), indicando a possibilidade de efeitos adversos à biota decorrente da elevada concentração do metal no meio. Suas frações biodisponíveis representaram entre 48,20 e 94,20% de todo o elemento detectado nas amostras analisadas, refletindo o expressivo aporte antropogênico no canal. Na avaliação das concentrações pseudototais do Canal do Cunha, em que é considerada a fração residual, observou-se que o ponto P10 (36,21 $\mu\text{g.g}^{-1}$) também apresentou valor superior a TEL1 e TEL2. Embora a fração residual seja mais difícil de ser remobilizada, o seu somatório com as outras frações atingiu concentrações intermediárias entre TEL e PEL, que são zonas com comportamentos toxicológicos pouco conhecidos, justificando, portanto, a necessidade de atenção aos valores registrados neste ponto. O maior valor pseudototal de Pb (384,23 $\mu\text{g.g}^{-1}$ - P3) no Canal do Cunha, cerca 3,4 vezes maior do que o valor PEL1, foi identificado em material coletado sob a Linha Vermelha, uma via que liga o município do Rio de Janeiro à rodovia Presidente Dutra e frequentemente apresenta intenso tráfego veicular. A elevada concentração de Pb no Canal do Cunha pode estar associada à intensa atividade industrial na região, já que o Pb é amplamente utilizado em diferentes ramos industriais (CETESB, 2017). A Tabela 8 reafirma o considerável aporte do metal no Canal do Cunha evidenciando valores muito expressivos quando comparados a outros estudos na Baía de Guanabara e seus rios associados.

Baixos valores de Pb na fração biodisponível foram encontrados no rio Macacu – entre 11,38 e 18,21 $\mu\text{g.g}^{-1}$ – e no rio Guapimirim – entre 8,73 e 16,37 $\mu\text{g.g}^{-1}$, todos abaixo dos valores estipulados pelas diretrizes sedimentares utilizadas neste estudo. Ao considerar, porém, as concentrações pseudototais de Pb, destacam-se os pontos MA7 no rio Macacu e todos os do

rio Guapimirim (à exceção de GM4 e GM5) acima de TEL1, levantando um alerta quanto à presença deste elemento nestes rios, visto que são valores superiores ao nível de efeito limiar à biota. Baixos valores de Pb, similares aos pseudototais detectados para os dois rios, também foram reportados na literatura da Baía de Guanabara em APAs e no rio Guaxindiba (MACHADO *et al.*, 2002a, 2002b, FONSECA *et al.*, 2014, ABUCHACRA, 2008).

Observou-se, portanto, que, embora os aportes antropogênicos sejam mais baixos quando comparados, por exemplo, ao Canal do Cunha, alguns pontos atingiram concentrações intermediárias de Pb entre TEL e PEL quando considerado o somatório das frações biodisponível e residual, o que demanda o monitoramento destes locais. De todo o elemento detectado nos sedimentos do rio Macacu, 46 a 100% (média de $71,57 \pm 7,44\%$) estiveram associados a fontes antropogênicas, o que pode estar associado à presença de atividade industrial próxima ao ponto de coleta, como observado em MA7 (Figura 8). No rio Guapimirim, essas porcentagens foram menos expressivas, variando de 27 a 51% (média de $40,80 \pm 4,07\%$), o que indica uma menor intervenção humana no aporte do metal no rio.

Quanto ao metal Ni, todos os rios apresentaram pontos com concentrações potencialmente biodisponíveis acima de TEL, não ultrapassando PEL em nenhuma delas. O Canal do Cunha e o rio Guapimirim foram os rios com os maiores valores de Ni nos sedimentos de fundo. A variação na concentração biodisponível de Ni no Canal do Cunha foi de 6,97 (P7) a $32,18 \mu\text{g.g}^{-1}$ (P2), com os valores encontrados em P1 ($28,86 \mu\text{g.g}^{-1}$), P2($32,18 \mu\text{g.g}^{-1}$), P3($24,33 \mu\text{g.g}^{-1}$) e P4 ($20,50 \mu\text{g.g}^{-1}$) acima de TEL1 e TEL2. As maiores concentrações foram registradas em sedimentos coletados próximo à desembocadura do Canal do Cunha (P1) e próximo à ecobarreira adjacente à favela da Maré (P2). Porcentagens entre 45 e 93% de todo Ni detectado nos sedimentos analisados estiveram associadas às frações biodisponíveis, evidenciando a predominância de fontes antropogênicas na adição do metal ao meio. Ao analisar as concentrações pseudototais de Ni detectadas no canal, observou-se comportamento similar ao descrito para as frações biodisponíveis, e apresentaram valores entre 15,57 e $57,42 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 7). AGUIAR *et al.* (2018) registrou concentrações pseudototais de Ni entre 17,69 e $24,26 \mu\text{g.g}^{-1}$, em ponto próximo ao P1($28,86 \mu\text{g.g}^{-1}$) do presente estudo, com valores inferiores aos aqui encontrados. Embora sejam concentrações elevadas e consideráveis do elemento, outros estudos na regiões encontraram valores ainda maiores (REGO *et al.*, 1993, BAPTISTA NETO *et al.*, 2000, 2005, 2006, MACHADO *et al.*, 2004, PEREIRA *et al.*, 2007) (Tabela 8).

No rio Macacu, as frações biodisponíveis do Ni representaram de 22 a 81% de todo o elemento detectado, sendo as amostras coletadas nas porções superiores da bacia hidrográfica as com menores contribuições antropogênicas. Esta observação se justifica pois o

desenvolvimento urbano do município de Cachoeiras de Macacu se dá de forma mais expressiva para jusante da cabeceira da bacia hidrográfica. As concentrações biodisponíveis detectadas no rio Macacu variaram de 3,02 a 18,41 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e apresentaram um gradativo aumento também em direção à jusante. Apenas MA6 (16,14 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e MA7 (18,41 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), pontos mais distantes da cabeceira do rio, apresentaram concentrações biodisponíveis de Ni acima de TEL1. As concentrações pseudototais de Ni encontradas no rio Macacu mostraram que apenas o valor identificado no ponto MA1 foi inferior ao valor TEL1, ao contrário do observado nas concentrações biodisponíveis em que apenas MA5, MA6 e MA7 apresentaram concentrações superiores a TEL, revelando uma significativa contribuição litológica desse elemento em alguns pontos. As concentrações pseudototais de Ni foram similares ao encontrado na APA Guapimirim e rio Guaxindiba por ABUCHACRA (2008).

Um comportamento diferente foi observado para as frações biodisponíveis de Ni encontradas no rio Guapimirim, expressas em porcentagens que variaram de 73 a 85% (76,25 \pm 1,79%), refletindo uma predominância no aporte antropogênico do metal. Esta fração apresentou concentrações de 13,51 a 24,84 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (17,72 \pm 1,63), com GM1, GM3, GM5 e GM6 superiores a TEL1. Ao analisar as concentrações pseudototais, observou-se que todas foram superiores a TEL1 e TEL2 e, embora a fração residual seja mais difícil de ser disponibilizada no meio, deve-se manter o monitoramento nos pontos para o entendimento da toxicidade do metal na biota.

Por fim, para o elemento Cd, todas as amostras analisadas no presente estudo apresentaram concentrações da fração biodisponível e pseudototal acima do valor PEL das duas diretrizes aqui utilizadas, exceto duas amostras do rio Guapimirim, a saber: GM3 (3,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e GM4 (4,16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Embora GM3 e GM4 tenham sido inferiores a PEL1, apresentaram concentrações biodisponíveis e pseudototais superiores a PEL2, ultrapassando os limites de nível de efeito provável à ocorrência de efeitos adversos à comunidade biológica.

É importante ressaltar que os valores de PEL e TEL são referências de qualidade de sedimento estipuladas a partir da concentração de metais totais, e, mesmo que seja considerado o somatório F1+F2+F3, diversos pontos dos três rios analisados apresentaram o somatório das 3 primeiras frações acima de tais referências, reforçando a hipótese de aporte antropogênico destes elementos nos cursos d'água. Por este somatório representar as frações mais facilmente biodisponibilizadas ao meio, optou-se, neste estudo, pela comparação das concentrações desta fração com os valores de referência de qualidade em sedimentos. Destaca-se o Canal do Cunha como o curso hídrico sob maior influência antropogênica a partir de diversas fontes, haja vista as elevadas concentrações encontradas de forma recorrente para todos os elementos estudados.

É importante citar que, embora o Canal do Cunha esteja localizado em uma região de elevado grau de urbanização onde diferentes fontes poluentes de metais estão presentes, as elevadas concentrações de metais detectadas também são resultado de uma granulometria mais propícia à retenção de metais (maiores concentrações de lama) e de matéria orgânica. A análise de Spearman (Tabela 8) evidenciou uma correlação significativa e positiva entre a maioria dos metais e a MO e silte, sugerindo a possibilidade destas variáveis atuarem como os principais carreadores de metais no Canal do Cunha.

Observou-se ainda que o conjunto de pontos P1, P2, P3 e P4 no Canal do Cunha apresentou as maiores concentrações para os metais Zn, Cu, Pb e Ni (Figura 32), de forma pontual, o que reforça a proximidade da fonte poluidora para tais elementos e mostra a maior possibilidade do desencadeamento de efeitos adversos para a biota aquática da região. Estes elementos apresentam uma correlação positiva e significativa entre si, sugerindo a possibilidade de estarem vinculados às mesmas fontes (Tab. 4). A argila apresentou correlação significativa e positiva apenas com o Pb, podendo ser um possível carreador deste elemento.

Tabela 9 - Correlação de Spearman ($p < 0,05$) para os metais traços Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Cd, MO, carbonato e frações granulométricas encontrados no Canal do Cunha.

	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd	MO	Carbonato	Cascalho	Areia	Silte	Argila
Zn	1,00	0,98	0,99	0,98	-0,21	0,59	0,96	0,92	-0,54	-0,83	0,88	0,61
Cu		1,00	0,99	1,00	-0,22	0,65	0,97	0,93	-0,44	-0,78	0,82	0,56
Pb			1,00	0,99	-0,20	0,60	0,95	0,89	-0,53	-0,79	0,84	0,64
Ni				1,00	-0,22	0,65	0,97	0,93	-0,44	-0,78	0,82	0,56
Cr					1,00	0,22	-0,17	-0,20	0,04	0,07	-0,13	0,15
Cd						1,00	0,58	0,54	0,19	-0,45	0,42	0,26
MO							1,00	0,97	-0,52	-0,86	0,89	0,56
Carbonato								1,00	-0,43	-0,77	0,79	0,43
Cascalho									1,00	0,58	-0,66	-0,55
Areia										1,00	-0,99	-0,76
Silte											1,00	0,75
Argila												1,00

*Correlações significativas em negrito.

O aporte dos metais Cr, Cd, Cu e Pb no Canal do Cunha, parte advindo do Rio Faria-Timbó, foi identificado principalmente pelas elevadas concentrações em P8 (acima de TEL); Cu e Cd apresentaram correlação direta e significativa sugerindo uma fonte em comum (Tabela 8).

Em P10, ponto localizado na extremidade sudoeste do Canal do Cunha, foi identificada uma elevada concentração de Cr, o que sugere um aporte considerável do metal com fonte poluidora próximo à área, possivelmente associada a lançamentos de efluentes sem tratamento. Nota-se a presença de outra possível fonte de Cr no Canal do Cunha, a jusante,

evidenciada pela elevação pontual da concentração deste elemento em P2. O Cr não se correlacionou significativamente com nenhum dos metais, sugerindo uma fonte não associada a outros elementos traço. A partir das variações das concentrações dos metais analisados, torna-se evidente, portanto, a existência de diferentes fontes antropogênicas distribuídas ao longo da região, o que torna mais complexo o entendimento da dinâmica de distribuição destes metais no local.

Os rios Macacu e Guapimirim, embora tenham porções consideráveis de sua bacia hidrográfica em áreas de preservação, exibiram contribuições antropogênicas de metais com concentrações acima de TEL e, por vezes, acima de PEL. O rio Guapimirim apresentou sedimentos menos contaminados por metais traço quando comparado ao Canal do Cunha, ainda que tenha poluição considerável de Pb, Ni e Cd em seus sedimentos. Estes elementos não mostraram correlações significativas entre si, sugerindo fontes distintas (Tabela 9).

Tabela 10 - Correlação de Spearman ($p < 0,05$) para os metais traços Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Cd, MO, carbonato e frações granulométricas encontrados no rio Guapimirim.

	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd	MO	Carbonato	Cascalho	Areia	Silte	Argila
Zn	1,00	0,09	-0,49	-0,94	-0,77	-0,71	0,60	0,31	-0,03	-0,37	0,37	0,35
Cu		1,00	0,09	-0,26	0,14	0,43	-0,43	0,09	-0,15	0,54	-0,09	0,00
Pb			1,00	0,60	0,26	0,37	-0,43	-0,14	-0,15	0,71	-0,03	-0,09
Ni				1,00	0,71	0,49	-0,37	-0,37	0,09	0,26	-0,31	-0,35
Cr					1,00	0,43	-0,49	-0,77	0,58	0,09	-0,83	-0,81
Cd						1,00	-0,89	0,14	-0,39	0,77	-0,09	0,03
MO							1,00	0,14	0,09	-0,77	0,37	0,26
Carbonato								1,00	-0,94	0,26	0,94	0,99
Cascalho									1,00	-0,52	-0,88	-0,92
Areia										1,00	0,14	0,20
Silte											1,00	0,99
Argila												1,00

*Correlações significativas encontram-se em negrito.

Ao analisar a distribuição espacial das concentrações de metais encontradas no rio Macacu, observou-se a região próxima aos pontos MA6 e MA7 (Figura 32), área urbana do município de Cachoeira de Macacu (próximo ao bairro Japuíba), como importante local a ser monitorado, visto que lá possivelmente ocorre um aporte antropogênico mais considerável. A análise de Spearman revelou uma correlação direta e significativa entre Zn e Ni (comportamento oposto ao que ocorre no rio Guapimirim), e entre Zn e Cr, sugerindo o aporte desses metais a partir de fontes em comum, o que corrobora as variações das concentrações observadas nos dados brutos (Tabela 11).

Tabela 11 - Correlação de Spearman ($p < 0,05$) para os metais traço Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Cd, MO, carbonato e frações granulométricas do rio Macacu.

	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd	MO	Carb.	Casc.	Areia	Silte	Argila
Zn	1,00	0,14	0,64	0,93	0,82	0,21	0,25	0,57	-0,52	0,29	0,23	0,20
Cu		1,00	-0,14	-0,04	-0,25	-0,07	-0,25	-0,57	-0,07	0,29	-0,70	-0,60
Pb			1,00	0,71	0,46	0,75	-0,39	0,68	-0,41	0,32	0,13	0,18
Ni				1,00	0,75	0,32	0,25	0,64	-0,59	0,36	0,22	0,11
Cr					1,00	0,21	0,36	0,75	-0,48	0,18	0,45	0,40
Cd						1,00	-0,75	0,43	-0,48	0,57	-0,34	-0,25
MO							1,00	0,07	0,00	-0,29	0,56	0,35
Carbonato								1,00	-0,11	-0,14	0,61	0,60
Cascalho									1,00	-0,93	0,34	0,45
Areia										1,00	-0,65	-0,71
Silte											1,00	0,95
Argila												1,00

*Correlações significativas em negrito.

Segundo a análise de Spearman, nenhum dos metais analisados para os rios Macacu e Guapimirim apresentaram correlação significativa e positiva com MO, silte e argila, principais carreadores de metais em sedimentos (Tabela 9 e Tabela 10). Este resultado está associado ao fato de que os sedimentos coletados se constituíam de pouca quantidade destes materiais, por serem coletados nas porções mais superiores da bacia hidrográfica onde a hidrodinâmica fluvial é mais acentuada.

6.6. Fracionamento Geoquímico de metais

As concentrações dos metais analisados segundo o fracionamento geoquímico estão listadas na Tabela 12, e as distribuições dos metais em porcentagem nas suas diferentes frações são mostradas na descrição dos resultados para cada um dos rios.

- Canal do Cunha

O metal menos disponível na fase trocável para o Canal do Cunha foi o Cr, com média de $4,66 \pm 0,35\%$ para a fração F1 (Figura 33), que apresentou valor máximo de concentração de $3,09 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, próximo à passarela de Manguinhos, no rio Faria-Timbó (P7), e valor mínimo de $1,46 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em P4, no encontro do Canal do Cunha com o Canal do Fundão. A distribuição do mesmo elemento para as duas fases subsequentes, F2 e F3, apresentou valores significativamente maiores, com uma porcentagem superior a 58,13% associada à fração oxidável, o que sugere uma maior afinidade do Cr com a matéria orgânica e/ou sulfetos (Tabela 13). Nos pontos de amostragem P2, P6 e P10, por exemplo, mais de 65% do Cr está associado à fase oxidável (F3), com valor máximo registrado no ponto P2 ($40,84 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Tabela 12).

A associação preferencial do Cr à F3 indicou que a maior fração deste metal está retida nos sedimentos associados à MO, quando as amostras apresentaram teores de MO mais elevados. Essa associação geralmente ocorre porque o carbono contido na MO atua como importante agente redutor do Cr (VI) – tóxico e com maior mobilidade – para o Cr (III) – elemento essencial, menos tóxico e com menor mobilidade –, e promove a retenção do metal nos sedimentos (WITTBRODT; PALMER, 1996; MARONEZI *et al.*, 2019). No entanto, alterações nas condições hidrodinâmicas no Canal do Cunha, como chuvas intensas ou ações de dragagens próximas, podem promover a ressuspensão e oxidação dos sedimentos de fundo, com uma consequente mudança do estado redox do Cr, favorecendo então a liberação do metal para a fase aquosa ou mesmo a transformação na fase sólida para uma forma mais biodisponível.

Essa relação de maior afinidade do Cr com MO associada à fração oxidável em sedimentos de fundo é descrita na literatura em análises tanto na Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015, Aguiar *et al.*, 2018, 2021) quanto em outros corpos hídricos com algum nível de poluição (SAHUQUILLO *et al.*, 1994, SUNGUR *et al.*, 2014; SCHNEIDER *et al.*, 2014, EBONG *et al.*, 2019).

Ainda sobre a fração oxidável, é importante citar que em alguns dos pontos – como é o caso de P6, P7 e P10 – concentrações mais elevadas de Cr (variando de 32,6 a 39,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) estavam associadas a um baixo teor de MO (Figura 31). Presume-se, portanto, que parte das concentrações de Cr extraída em F3 no Canal do Cunha pode também estar associada a sulfetos, não havendo, neste trabalho, dados que corroborem esta hipótese, sendo necessária a realização da análise de sulfetos e de oxigênio dissolvido no meio para a confirmação desta possibilidade. De modo geral, as frações oxidáveis de Cr apresentaram concentrações entre 15,09 e 40,84 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, representando $58,13 \pm 3,80\%$ de todo Cr detectado. Destaca-se, ainda, a fração oxidável do Cr identificada nos sedimentos de fundo dos pontos P2 (40,84 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e P10 (39,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) – localizados, respectivamente, no Canal do Cunha próximo à favela da Maré e próximo à rua Leopoldo Bulhões, via de tráfego intenso – com concentrações mais elevadas quando comparadas às outras detectadas no Canal do Cunha.

Tabela 12 - Concentração de metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na área de estudo (mínimo-máximo) e comparação com os valores encontrados na literatura.

Estudo	Fração	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Cd
Rio Macacu (presente estudo)	F1	0,16 - 0,60	1 - 2,4	1,48 - 5,96	0 - 3,20	0 - 1,78	0,02 - 0,78
	F2	3,6 - 42,68	1,44 - 6,32	0 - 5,64	0,48 - 4,24	1,12 - 30,43	1,32 - 2,03
	F3	0,70 - 1,70	7,69 - 13,14	4,75 - 9,10	0,90 - 15,49	12,07 - 36,14	2,59 - 4,50
	F4	1,05 - 5,53	7,98 - 30,08	0 - 18,82	3,21 - 26,45	5,81 - 14,27	4,16 - 5,35
Rio Guapimirim (presente estudo)	F1	0,28 - 1,16	1,96 - 8,32	0,64 - 4,12	0,56 - 3,0	0 - 0,90	0
	F2	5,11 - 11,65	3,76 - 7,00	0,12 - 10,24	1,44 - 7,86	8,84 - 10,60	0 - 2,20
	F3	0,7 - 2,15	11,18 - 13,78	4,19 - 8,24	8,24 - 14,82	10,44 - 20,70	3,0 - 3,94
	F4	0,98 - 4,47	18,06 - 35,76	12,31 - 23,75	4,47 - 6,79	12,22 - 17,70	4,37 - 4,72
Canal do Cunha (presente estudo)	F1	2,67 - 20,94	23,14 - 645,87	2,52 - 9,07	1,99 - 10,84	1,46 - 3,09	1,66 - 3,46
	F2	4,07 - 89,95	5,62 - 379,08	0 - 348,42	0 - 20,20	11,07 - 13,20	0 - 2,60
	F3	1,94 - 125,57	14,01 - 51,49	0,40 - 18,50	0,65 - 5,94	15,09 - 40,84	2,45 - 3,29
	F4	0 - 18,06	12,08 - 41,34	3,78 - 31,91	2,38 - 28,55	0 - 18,05	3,88 - 4,93
Baía de Guanabara (AGUIAR <i>et al.</i>, 2018)	F1	0,55 - 8,37	18,44 - 220,40	2,28 - 21,50	2,73 - 13,75	0,26 - 11,35	n.a.
	F2	0,44 - 25,24	7,46 - 83,70	2,41 - 54,19	4,77 - 18,26	0,78 - 32,77	n.a.
	F3	1,61 - 53,32	5,88 - 85,21	1,58 - 32,51	3,05 - 15,70	0,29 - 125,22	n.a.
	F4	1,37 - 12,44	2,45 - 326,24	1,04 - 7,41	0,72 - 27,08	0,10 - 63,31	n.a.
Porto de Niterói (AGUIAR <i>et al.</i>, 2021)	F1	0,68-51,87	24,68-357,20	2,55-14,03	2,55-8,91	1,39-7,84	0,40-1,43
	F2	32,64-127,40	89,80-234,85	12,60-153,35	4,30-8,50	3,06-9,80	0,60-2,47
	F3	35,68-192,56	1,39-23,0	8,70-39,05	3,03-9,95	7,81-19,06	0,20-1,94
	F4	7,61-39,20	6,13-23,67	22,34-44,58	6,49-19,85	6,31-28,49	2,16-5,99
Rio Sinos, Brasil (SCHNEIDER <i>et al.</i>, 2014)	F1	0,77 - 25,1	1,17 - 124	<2	0,73 - 11	0,18 - 5,91	n.a.
	F2	<0,60 - 28,8	2,77 - 95,2	5,22 - 19,4	0,98 - 13,4	1,32 - 87,9	n.a.
	F3	4,24 - 29,1	10,1 - 36,8	4,06 - 9,48	1,31 - 9,12	12,3 - 1038	n.a.
	F4	46,6 - 65,8	66,3 - 97,6	10,6 - 34	10,2 - 47,9	68,1 - 154	n.a.
Captação rio Deba (UNDA-CALVO <i>et al.</i>, 2017)*	F1	0,30 - 0,51	720 - 903	1,8 - 2,3	31 - 52,6	6,4 - 6,8	n.a.
	F2	4,6 - 6,5	952 - 983	13,8 - 17	12,4 - 17,5	27,5 - 33	n.a.
	F3	112 - 146	576 - 579	31,4 - 55,7	14,4 - 15,7	146 - 190	n.a.
	F4	20,2 - 28,7	108 - 259	28,5 - 36,5	26,9 - 31,7	28,7 - 75,6	n.a.
Canal do rio Aba, Nigéria (EBONG <i>et al.</i>, 2019)*	F1	0,62	3,89	0,42	0,76	0,1	1,01
	F2	0,69	4,16	1,9	0,89	0,15	0,2
	F3	0,83	6,42	0,21	3,61	0,62	0,16
	F4	3,55	28,34	0,15	0,71	0,09	0,14
Rios com influência de resíduos urbanos e industriais - Espanha (GISMERA <i>et al.</i>, 2004)*	F1	51,1 (\pm 1,4)	200 (\pm 3)	2,72 (\pm 0,30)	n.a.	n.a.	7,81 (\pm 0,36)
	F2	120 (\pm 3)	104 (\pm 3)	120 (\pm 6)	n.a.	n.a.	3,45 (\pm 0,66)
	F3	60,4 (\pm 7,3)	40,2 (\pm 4,1)	7,9 (\pm 0,4)	n.a.	n.a.	0,29 (\pm 0,03)
	F4	30,4 (\pm 3,5)	91 (\pm 4)	10,3 (\pm 0,3)	n.a.	n.a.	0,094 (\pm 0,013)
Complexo Estuarino de Santos e São Vicente e canal de Bertioaga, Brasil (KIM <i>et al.</i>, 2020)	F1	0,1 - 3,1	1,5 - 376,4	0 - 1,4	0,5 - 3,0	0,1 - 0,9	n.a.
	F2	0,4 - 28,3	4,5 - 334,5	2,3 - 49,5	1,0 - 3,2	1,0 - 7,6	n.a.
	F3	1,5 - 17,1	3,8 - 33,1	0 - 7,6	1,7 - 4,9	5,4 - 15,5	n.a.
	F4	3,5 - 45,2	27,5 - 941,5	8,5 - 65,6	5,6 - 16,9	12,7 - 47,3	n.a.
Rios Sungai Boloh e Selat Melaka, Malásia (NEMATII <i>et al.</i>, 2011)	F1	0,72 - 2,37	13,16 - 44,03	0,98 - 2,04	1,19 - 2,43	0,21 - 0,38	0,05 - 0,15
	F2	1,96 - 10,69	18,86 - 58,74	11,44 - 15,99	1,02 - 3,68	0,49 - 3,84	0,03 - 0,20
	F3	8,20 - 23,67	13,36 - 28,22	10,17 - 13,76	2,52 - 11,0	7,65 - 21,52	0,03 - 0,09
	F4	8,96 - 18,73	12,67 - 28,73	8,89 - 12,62	4,38 - 6,23	23,21 - 28,73	0,05 - 0,13
Sub-bacia do Igarapé Educandos, Brasil (FERREIRA, 2012)	F1	7,6 - 64,6	157,4 - 447,2	n.a.	9,6 - 94,3	n.a.	n.a.
	F2	25,7 - 46,8	59,1 - 150,6	n.a.	6,5 - 50,4	n.a.	n.a.
	F3	4,8 - 22,4	31,2 - 55,6	n.a.	4,7 - 13,6	n.a.	n.a.
	F4	1,2 - 8,6	2,8 - 11,7	n.a.	1,2 - 8,9	n.a.	n.a.
Rio Sinos, Brasil (SAHUQUILLO <i>et al.</i>, 1994)	F1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,0 - 6,45	n.a.
	F2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0 - 5,59	n.a.
	F3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	18,4 - 414	n.a.
	F4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	119 - 322	n.a.
Rio Ergene, Turquia (SUNGUR <i>et al.</i>, 2014)	F1	2,08 - 14,21	0,66 - 338,27	0,12 - 3,29	2,55 - 14,72	0,14 - 9,67	0,17 - 0,91
	F2	2,82 - 12,11	5,75 - 273,34	3,16 - 7,58	3,5 - 18,63	0,66 - 84,42	0,1 - 0,59
	F3	3,77 - 87,98	4,15 - 29,15	4,31 - 18,86	6,56 - 30	8,53 - 575,04	0,07 - 0,66
	F4	12,8 - 75,46	33,67 - 108,63	6,89 - 37,38	19,06 - 54,41	28,89 - 93,02	0,87 - 1,11
Baía de Guanabara (CORDEIRO <i>et al.</i>, 2015)	F1	0,01 - 6,63	6,36 - 479	0,088 - 4895	0,091 - 18,4	0,019 - 2,12	0,015 - 0,869
	F2	0,01 - 4,56	4,49 - 181	3,69 - 81	<0,01 - 11,3	0,448 - 51,977	0,005 - 0,521
	F3	0,01 - 50,1	0,812 - 76	0,51 - 21,3	0,23 - 11,4	1,28 - 125	n.a.
	F4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Rio Uberabinha/MG (SILVA, 2009)	F1	6,5 \pm 0,4	3,0 \pm 0,1	34,3 \pm 1,6	-	3,8 \pm 2,8	< L.D.
	F2	9,9 \pm 0,4	4,4 \pm 0,2	48,7 \pm 2,7	-	6,4 \pm 2,4	< L.D.
	F3	9,2 \pm 1,5	9,9 \pm 0,2	42,9 \pm 5,1	-	11,9 \pm 2,6	< L.D.
	F4	18 \pm 0,1	7,1 \pm 0,4	40,1 \pm 2,9	-	7,8 \pm 0,3	< L.D.
Reservatório de Guarapiranga/SP (COSTA, 2007) *1	F1	0,2	14,57	-	-	< L.D.	-
	F2	2,1	58,9	-	-	1,5	-
	F3	10,53	37,03	-	-	18,34	-
	F4	13,73	44,31	-	-	56,38	-

* Valores médios; () desvio padrão; *1 considerou-se apenas o ponto em área protegida do reservatório

Os aumentos pontuais de Cr indicam a presença de fontes antropogênicas deste elemento à montante de P2 e P10, que podem estar associadas a atividades industriais no ramo de ligas metálicas, galvanoplastias e de pigmentos, ou mesmo ao lançamento de resíduos domésticos *in natura* decorrente do saneamento básico precário de comunidades locais. Para a fração redutível (F2), uma média de $22,75 \pm 0,61\%$ de Cr foi registrada, com valores variando de 11,07 a $13,20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 12). Apenas $14,46 \pm 3,86\%$ (Tabela 13) de Cr está associado à fração refratária dos sedimentos, o que sugere uma baixa contribuição litogênica deste elemento, sendo esta fração superior apenas à fração solúvel em ácido ($4,66 \pm 0,35\%$).

Tabela 13 - Média das porcentagens de metais traços extraídos nas frações trocável (F1), redutível (F2), oxidável (F3) e residual (F4).

Rio Macacu	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd
% F1	3,64-9,49 (6,56±0,74)	0,59-5,62 (2,03±0,68)	7,90-27,18 (15,06±2,45)	<L.D.-10,97 (5,76±1,75)	<L.D.-3,77 (1,87±0,54)	0,19-7,33 (4,74±1,09)
% F2	5,33-21,17 (10,06±2,09)	33,71-93,90 (70,44±8,83)	<L.D.-33,48 (17,6±4,46)	2,80-19,92 (11,92±2,44)	3,46-38,53 (18,48±4,15)	13,81-17,41 (15,66±0,43)
% F3	21,56-44,05 (34,37±2,93)	2,41-8,90 (5,79±0,96)	20,37-73,54 (38,92±6,25)	6,05-67,43 (37,93±8,96)	45,75-74,81 (55,99±4,05)	27,21-42,92 (33,78±1,81)
% F4	26,73-62,70 (49,01±4,49)	3,07-51,78 (21,74±7,37)	<L.D.-54,03 (28,42±7,44)	18,80-78,03 (44,39±8,46)	13,47-30,13 (23,66±2,37)	39,72-51,65 (45,83±1,83)
% Σ F1 - F3	37,30-73,26 (50,99±4,49)	48,22-96,93 (78,26±7,37)	45,97-100,00 (71,58±7,44)	21,96-81,20 (55,61±8,45)	69,86-86,53 (76,34±2,37)	48,35-60,27 (54,17±1,83)
Rio Guapimirim	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd
% F1	3,72-17,79 (7,82±2,08)	1,87-8,22 (4,93±1,06)	1,97-15,78 (8,64±1,80)	2,84-11,68 (7,88±1,26)	<L.D.-2,08 (0,48±0,33)	<L.D. -
% F2	7,13-14,96 (10,09±1,13)	48,39-77,97 (65,2±4,15)	0,37-31,60 (9,06±4,81)	5,61-26,83 (15,05±2,98)	20,31-28,93 (24,23±1,41)	<L.D.-20,23 (13,99±3,06)
% F3	23,09-28,09 (25,79±1,08)	5,67-17,21 (8,38±1,79)	13,24-34,53 (23,1±3,36)	45,11-58,63 (53,32±2,20)	28,02-46,12 (37,31±2,99)	31,68-42,92 (35,77±1,60)
% F4	38,61-65,17 (56,3±3,85)	7,85-42,34 (21,49±4,93)	49,46-73,12 (59,2±4,08)	15,25-27,10 (23,75±1,79)	30,26-46,81 (37,98±2,51)	43,45-57,08 (50,24±1,81)
% Σ F1 - F3	34,83-61,39 (43,7±3,85)	57,65-92,15 (78,51±4,9)	26,88-50,54 (40,8±4,07)	72,90-84,74 (76,25±1,79)	53,18-69,74 (62,5±2,51)	42,91-56,55 (49,76±1,81)
Canal do Cunha	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd
% F1	28,76-62,76 (49,34±3,08)	4,82-57,33 (16,78±5,22)	2,05-21,58 (9,03±2,25)	11,21-31,36 (20,09±2,01)	3,16-6,15 (4,66±0,35)	16,36-29,16 (21,23±1,26)
% F2	10,25-43,50 (26,94±3,22)	24,27-56,31 (38,81±3,55)	<L.D.-90,68 (64,62±8,29)	<L.D.-58,43 (26,27±5,61)	19,0-25,03 (22,75±0,61)	<L.D.-19,60 (9,65±1,94)
% F3	4,59-25,55 (12,44±2,21)	11,80-59,11 (37,45±5,20)	0,24-26,63 (7,7±2,34)	3,33-32,03 (14,9±3,35)	32,70-73,01 (58,13±3,8)	21,86-30,41 (27,39±0,86)
% F4	2,90-22,02 (11,28±1,91)	<L.D.-19,45 (6,96±1,69)	5,69-51,80 (18,65±4,59)	6,88-55,16 (38,75±4,9)	<L.D.-39,11 (14,46±3,86)	32,45-48,93 (41,73±1,66)
% Σ F1 - F3	77,98-97,10 (88,72±1,9)	80,55-100,00 (93,04±1,69)	48,20-94,31 (81,35±4,58)	44,84-93,11 (61,25±4,89)	60,89-100,00 (85,54±3,85)	51,06-67,54 (58,27±1,66)

Ao comparar os resultados do presente estudo com outros trabalhos de fracionamento sobre a Baía de Guanabara, observa-se que Cordeiro *et al.* (2015) e Aguiar *et al.* (2018) encontraram concentrações de Cr superiores às encontradas em cada uma das frações aqui analisadas. Outras baías e rios em contexto estuarino foram descritos na literatura com concentrações de Cr mais elevadas em todas as frações (SAHUQUILLO *et al.*, 1994; SCHNEIDER *et al.*, 2014, SUNGUR *et al.*, 2014, UNDA-CALVO *et al.*, 2017) (Tabela 12). Os menores níveis de Cr identificados no Canal do Cunha, quando comparados à literatura, podem indicar a possibilidade de que a contribuição antropogênica do canal é inferior à dos outros estudos e/ou a hidrodinâmica do canal é pontualmente mais ativa, favorecendo a menor retenção dos metais em comparação aos outros locais estudados.

O Pb, assim como o Cr, mostrou pouca associação com a fase trocável (F1) ($9,03 \pm 2,25\%$) no Canal do Cunha, com concentrações baixas variando de 2,52 a $9,07 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 12). A porcentagem mais expressiva do elemento foi encontrada na fase redutível (F2) ($64,62 \pm 8,29\%$), estando a maior parte deste metal, portanto, associada aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, o que corrobora os estudos anteriormente realizados na Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021). Também na fase redutível foram encontradas as maiores concentrações de Pb, com destaque para os pontos P1 ($185,36 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), P2 ($172,97 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), P3 ($348,42 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e P5 ($142,86 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), que apresentaram valores anômalos e muito elevados, superiores aos níveis de efeito provável à ocorrência de danos adversos à comunidade biológica, de modo a evidenciar uma expressiva poluição de Pb nos sedimentos do Canal do Cunha.

O ponto P3, ponto de maior concentração de Pb em F2, apresentou um valor cerca de 1,8 vezes maior que a segunda concentração mais elevada para a fração, e aproximadamente 3 vezes maior que PEL1 e PEL2 (Tabela 7). A coleta de sedimentos do ponto P3 se deu sob a Linha Vermelha, via de intenso tráfego veicular, indicando, portanto, a presença de fontes antropogênicas próximas responsáveis pelo intenso aporte do metal na região; este elevado nível de Pb pode estar associado ao lançamento de esgoto sem tratamento diretamente no canal e até mesmo ao escoamento superficial urbano. Apenas P6, P7 e P8 apresentaram valores de Pb na fração redutível abaixo dos valores de referência de qualidade utilizados neste trabalho (TEL e PEL). O presente estudo identificou, ainda, concentrações de Pb na fração F2 superiores às encontradas por Cordeiro *et al.* (2015) e Aguiar *et al.* (2018, 2021). Em condições redutoras, todo o Pb associado à F2 pode ser liberado no meio em caso de redução dos elementos Fe e Mn, já que a decomposição de óxidos de Fe e Mn resulta na remobilização subsequente de Fe^{3+} e Mn^{4+} no sistema aquático e, conseqüentemente, dos metais traço que podem estar associados a eles (BOUGHRIET *et al.*, 2006; PASSOS *et al.*, 2010).

Outros estudos de fracionamento também citam a ocorrência de uma associação preferencial do Pb com a fração redutível (F2), embora este elemento também se associe frequentemente com a fração oxidável (F3) (LI *et al.*, 2009; DUNDAR *et al.*, 2012; SCHNEIDER *et al.*, 2014). DÍAZ-DE-ALBA *et al.* (2011) descrevem os óxidos secundários associados à fração F2 como importantes elementos na remoção de metais traço através de mecanismos como adsorção, troca iônica, co-precipitação e formação de complexos, sendo estes elementos prioritariamente encontrados em sedimentos de granulometria fina e na forma de revestimentos superficiais de alguns minerais. Destaca-se ainda o potencial dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn no sequestro de metais traço, principalmente do Pb, devido ao seu elevado número atômico e, conseqüentemente, sua maior área de superfície de contato para adsorção, o que possibilita a formação de complexos estáveis a partir da interação do Pb com estes óxidos (RAMOS *et al.*, 1994; BOUGHRIET *et al.*, 2006; LIU *et al.* 2009; PASSOS *et al.*, 2010; AGUIAR *et al.*, 2018). Por outro lado, a associação do Pb com a fração oxidável foi pouco expressiva, cerca de $7,7 \pm 2,34\%$, com concentrações baixas variando de 0,40 a 18,50 $\mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto uma maior contribuição litogênica de Pb nesta área foi identificada (F4), com percentual da concentração média do elemento de $18,65 \pm 4,59\%$ (Tabela 13) e valores entre 3,78 e 31,91 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 12).

A análise do fracionamento do Ni revelou predominância na fase residual (F4), com média de $38,75 \pm 4,90\%$ da concentração total do metal. Por ser quimicamente estável, decorrente de sua associação com a estrutura cristalina dos minerais, todo o Ni associado à F4 apresenta baixa mobilidade. Concentrações variando de 2,38 a 28,55 $\mu\text{g.g}^{-1}$ foram encontradas nas frações residuais, sendo P1 (28,55 $\mu\text{g.g}^{-1}$) o ponto de maior concentração, muito superior aos outros valores detectados neste canal, o que sugere uma fonte do elemento próxima a este local e/ou possibilidade de variações litológicas. As maiores concentrações de Ni encontradas por AGUIAR *et al.* (2018 e 2021) na Baía de Guanabara também estiveram associadas à fração refratária (F4).

A segunda fração a concentrar os maiores valores de Ni foi a redutível (F2), com $26,27 \pm 5,61\%$ de toda a concentração do metal associada a óxidos e hidróxidos de Mn e Fe. Os pontos P1 (16,88 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e P2 (20,20 $\mu\text{g.g}^{-1}$) apresentaram concentrações de Ni mais elevadas em F2, estando estes pontos localizados, respectivamente, no encontro Canal do Cunha com a Baía de Guanabara e próximo à ecobarreira ao lado da favela da Maré. Como já descrito aqui anteriormente, os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são capazes de formar complexos metálicos a partir da interação com metais traço, e a alteração do meio para uma condição redutora poderia remobilizar tais elementos. A possibilidade de alteração das

condições de oxigenação do meio aquoso e a consequente possibilidade de uma biodisponibilização do Ni a partir da fração F2 nos pontos P1 e P2 acende um alerta para o Canal do Cunha, visto que as concentrações nestes pontos são superiores a TEL1 e TEL2, o que pode gerar efeitos adversos à comunidade biológica.

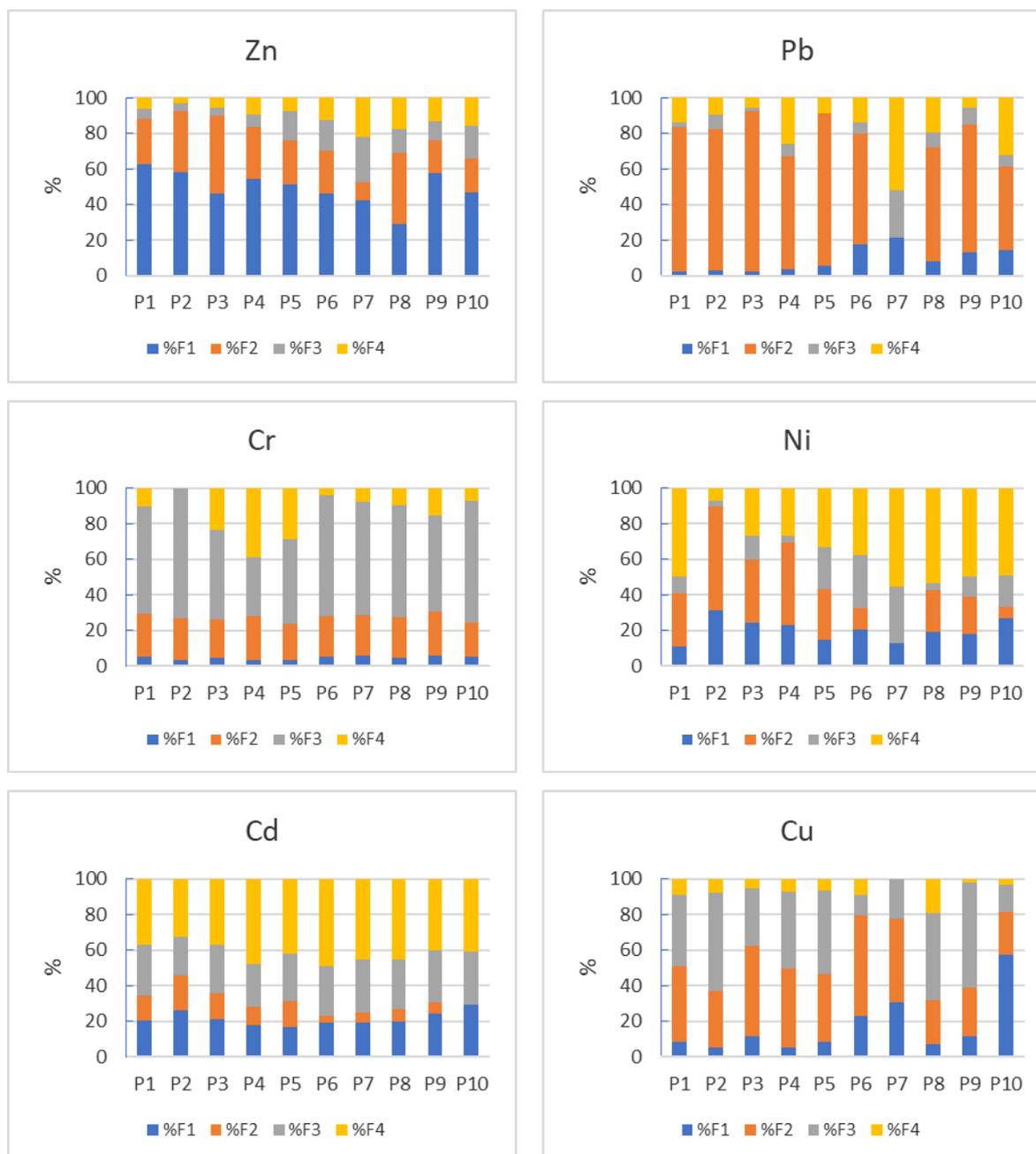


Figura 33 - Fracionamento dos elementos Cu, Cr, Cd, Ni, Pb e Zn associados a sedimentos de fundo do Canal do Cunha.

A fração trocável, que apresenta o maior potencial de biodisponibilidade, foi pouco expressiva ($20 \pm 2,01\%$), com concentrações de Ni variando de $1,99$ a $10,84 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, seguida pela fração oxidável ($14,9 \pm 3,35\%$) com concentrações entre $0,65$ e $5,94 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. As

concentrações obtidas a partir da extração de Ni no Canal do Cunha foram bem próximas àquelas encontradas por Aguiar *et al.* (2018) na Baía de Guanabara, com exceção da fração oxidável que, no presente trabalho, apresentou valores inferiores aos do referido estudo. Essa semelhança entre os dados corrobora a poluição do Canal do Cunha quanto ao metal Ni. Em contrapartida, os valores de Ni encontrados por CORDEIRO *et al.* (2015) na Baía de Guanabara foram, em sua maioria, mais elevados do que os obtidos por este trabalho, enquanto AGUIAR *et al.* (2021) encontrou valores de Ni inferiores aos aqui detectados para a região do porto de Niterói, com exceção da fração oxidável.

O fracionamento do elemento Cd revelou importantes contribuições litogênicas no canal, similar ao encontrado por Aguiar *et al.* (2021) no porto de Niterói, com $41,73 \pm 1,66\%$ da concentração média do elemento associada à fração residual. Embora os valores de Cd encontrados em F4 estejam acima de PEL (todas as amostras do Canal do Cunha), não há risco iminente de biodisponibilidade, já que essa fração se refere aos elementos associados à estrutura cristalina dos minerais, apresentando, portanto, baixa mobilidade. No entanto, destacam-se as concentrações de Cd acima das referências de qualidade encontradas nas frações biodisponíveis F1, F2 e F3. Dentre as frações biodisponíveis, a fração oxidável foi a mais expressiva na retenção do metal ($27,39 \pm 0,86\%$), com concentrações elevadas variando de $2,45$ a $3,29 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, todas superiores às concentrações de nível de efeito limiar. A fração trocável representou $21,23 \pm 1,26\%$ de toda concentração média de Cd encontrada no Canal do Cunha, também com concentrações superiores às de nível de efeito limiar, entre $1,66$ e $3,46 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Por fim, a fração menos expressiva para o Cd foi a redutível (F2), que representa $9,65 \pm 1,94\%$ da concentração média do Cd nos sedimentos de fundo deste corpo hídrico. Cordeiro *et al.* (2015) encontram uma distribuição diferente para o Cd, com as maiores frações associadas à fração trocável, seguida pela redutível e oxidável, respectivamente, de modo a indicar maior mobilidade do elemento. No entanto, as concentrações presentes nas frações F1 e F2 do referido estudo foram menores do que as aqui encontradas para o Canal do Cunha. Os valores de Cd obtidos pelo presente trabalho também foram superiores àqueles encontrados por Aguiar *et al.* (2021) na região do porto de Niterói.

O Cu foi encontrado principalmente em associação com a fração redutível ($38,81 \pm 3,55\%$) e com a fração oxidável ($37,45 \pm 5,20\%$), evidenciando maior afinidade deste elemento com os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e com a matéria orgânica nos sedimentos amostrados no Canal do Cunha. Esta última relação foi corroborada pela análise de Spearman, em que correlações significativas e diretas entre o Cu e a MO (Tabela 04) e entre o Cu em F3 e a MO (Anexo 1) foram observadas. O Cu é fortemente complexado por grupos funcionais contidos

na MO tais quais os carboxílicos (-COOH), fenólicos (-Ar-OH), aminídicos (-NH₂) entre outros (KARLSSON *et al.*, 2006; ANJOS, 2006). Estes grupos desempenham papel importante na complexação do Cu (SMITH *et al.*, 2002; GIROTTO *et al.*, 2010), visto que a presença destes promove um comportamento polieletrólítico da MO, o que leva ao desenvolvimento de uma elevada capacidade de formar complexos estáveis com íons metálicos (LOMBARDI, 1995).

Embora seja predominante na literatura descrições em que o Cu se associa preferencialmente à fração oxidável, diferentes estudos avaliaram influências antropogênicas e evidenciaram correlações significativas do Cu com as frações redutíveis (DAVIDSON *et al.* 1994, KUBOVÁ *et al.* 2008; LI *et al.* 2009, VYMAZAL *et al.* 2010, DAVUTLUOGLU *et al.* 2011; SCHNEIDER *et al.*, 2013; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021). PEDROSO (2003) *apud* SCHNEIDER *et al.*, 2013 e KARLSSON *et al.* (2006) mostram a relação entre a biodisponibilidade do Cu e a formação de complexos ou a ocorrência de absorção do metal a partir da matéria orgânica e oxi-hidróxidos de Fe e Mn. Em estudos realizados na Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018) assim como no porto de Niterói (AGUIAR *et al.*, 2021), a predominância da associação de Cu com MO, evidenciada pela maior presença do elemento nesta fração, é bem mais expressiva em comparação ao encontrado no presente estudo.

Por outro lado, as concentrações de Cu na fração oxidável (F3) para o Canal do Cunha foram muito superiores às relatadas por CORDEIRO *et al.* (2015) e AGUIAR *et al.* (2018). As concentrações de Cu mais elevadas foram aqui encontradas na fração oxidável, onde observou-se uma variação entre 1,94 e 125,57 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, com o valor máximo registrado no ponto P2, localizado próximo à ecobarreira ao lado da favela da Maré. Na fração redutível, os valores variaram de 4,07 a 89,95 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. A fração trocável (F1) apresentou baixa associação com o Cu na área de estudo ($16,78 \pm 5,22\%$), seguida pela fração residual (F4), com menos de 10% da concentração média do elemento ($6,96 \pm 1,69\%$).

Os resultados do fracionamento do Zn no Canal do Cunha sugeriram uma poluição recente do elemento, evidenciada pela maior associação do metal com a fase trocável ($49,34 \pm 3,08\%$) e pelas concentrações elevadas, entre 23,14 e 645,87 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. A análise de Spearman corroborou esta associação a partir da correlação significativa e positiva entre o Zn e o carbonato (Tabela 9) e entre o Zn em F1 e o carbonato (Anexo 1). A fração trocável está relacionada a associações mais fracas entre o metal e minerais carbonáticos, pois seu mecanismo de adsorção se dá por trocas eletrostáticas, ou seja, ligações de menor resistência. Desta forma, variações físico-químicas, como salinidade e pH, podem favorecer a liberação dos metais em consequência do deslocamento dos íons metálicos por outros íons (DÍAZ-DE-ALBA

et al., 2011). SALEM *et al.* (2014) destaca ainda a possibilidade de precipitação do zinco a partir da formação de carbonato de zinco.

As maiores concentrações de Zn também foram detectadas na fração trocável (F1), com as mais expressivas acima do limiar de efeito provável e vinculadas aos dois pontos mais próximos à Baía de Guanabara, P1 e P2 (428,31 e 645,87 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente). A fração redutível (F2), segunda fração mais significativa para o elemento, representou cerca de 26,94% da concentração média do Zn, apresentando concentrações que variaram de 5,62 a 379,08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Esta fração também teve seus maiores valores associados aos pontos amostrais mais próximos à Baía de Guanabara. Alguns trabalhos citam a associação do Zn com oxi-hidróxidos de Fe e Mn nos sedimentos (FERNANDEZ, 1997; RAMOS *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2009; MASOUD *et al.*, 2010; DUNDAR *et al.* 2012) e descrevem o carreamento preferencial do Zn por estes compostos (FERNANDEZ, 1997).

A afinidade entre o Zn e os oxi-hidróxidos de Fe e Mn pode ser entendida a partir da semelhança entre os raios atômicos dos elementos envolvidos, o que favorece a reação de troca entre eles (MASOUD *et al.*, 2010). As associações do Zn com as frações oxidável (F3) e residuais (F4) encontradas no presente estudo foram pouco expressivas, representando $12,44 \pm 2,21\%$ e $11,28 \pm 1,91\%$, respectivamente. Os resultados de fracionamento de Zn no Canal do Cunha foram similares aos encontrados na literatura para a Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.* 2018, 2021). Embora concentrações elevadas de Zn associadas à fração trocável também tenham sido encontradas por esses autores, o valor máximo encontrado na área de estudo (P2 - 645,87 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) foi bem superior aos encontrados nos estudos pretéritos.

- Rio Macacu

No rio Macacu, o elemento menos biodisponível associado à fração trocável foi o Cr ($1,87 \pm 0,54\%$) (Figura 34), assim como observado no Canal do Cunha. As concentrações mais elevadas de Cr associadas à fração F1 foram encontradas nas porções mais a montante da bacia de drenagem, em MA1 (1,22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e MA2 (1,78 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), embora sejam concentrações relativamente baixas quando comparadas aos padrões de referência de qualidade utilizados no presente estudo (Tabela 7). Concentrações ainda mais baixas de Cr associadas à fração F1 foram encontradas em outros pontos do rio, não sendo detectadas nos pontos MA6 e MA7. Associada à fração oxidável (F3), encontrou-se um percentual de $55,99 \pm 4,05\%$ de concentração média do Cr, e também foram registradas as maiores concentrações do metal no rio Macacu, evidenciando novamente a maior afinidade deste elemento com a matéria orgânica,

recorrentemente descrita na literatura (SAHUQUILLO *et al.*, 1994, SUNGUR *et al.*, 2014; SCHNEIDER *et al.*, 2014, COR DEIRO *et al.*, 2015, AGUIAR *et al.*, 2018, 2021; EBONG *et al.*, 2019). Observou-se, no entanto, que os sedimentos coletados ao longo do rio Macacu apresentaram teores baixos de MO (Figura 29), sendo esta uma possível justificativa para os baixos teores de Cr detectados em F3.

A maior concentração do metal Cr em F3, por exemplo, foi encontrada no ponto MA2 ($36,14 \mu\text{g.g}^{-1}$), que apresentou um valor inferior aos estipulados pelas referências de qualidade utilizadas neste trabalho. Contribuições litogênicas do elemento foram detectadas, embora menos expressivas ($23,66 \pm 2,37\%$) e com concentrações baixas, assim como observado para a fração redutível ($18,48 \pm 4,15\%$) (Tabela 13). Foi constatado ainda que todas as concentrações máximas de Cr para cada uma das frações extraídas estão vinculadas a MA2 (F1: $1,78 \mu\text{g.g}^{-1}$; F2: $30,43 \mu\text{g.g}^{-1}$; F3: $36,14 \mu\text{g.g}^{-1}$; F4: $19,64 \mu\text{g.g}^{-1}$), ponto localizado em região menos urbanizada segundo a malha amostral do rio Macacu. Sugere-se, portanto, uma fonte poluente do metal Cr próximo a MA2, possivelmente associada ao uso de materiais agrícolas e fertilizantes, corroborando a hipótese anteriormente descrita na análise das frações pseudototais e biodisponíveis (Sub-capítulo 6.5).

Comparadas aos valores publicados na literatura da Baía de Guanabara por Aguiar *et al.* (2018) e Cordeiro *et al.* (2015), as concentrações de Cr identificadas no presente trabalho para o rio Macacu foram inferiores em todas as frações. Ao comparar os resultados do presente estudo com os dados do porto de Niterói (AGUIAR *et al.*, 2021), notou-se que todos os pontos do rio Macacu apresentavam valores de Cr inferiores aos máximos detectados pelos autores, à exceção do ponto MA2, em F2, e de 71% das amostras em F3. Por outro lado, ao comparar os resultados aqui descritos com aqueles encontrados por COSTA (2017), em áreas protegidas do reservatório de Guarapiranga (SP), e por SILVA (2009), no Rio Uberabinha (MG) a montante da cidade de Uberlândia, percebeu-se que as concentrações de Cr em F1, F2 e F3 foram ligeiramente maiores no rio Macacu (Tabela 12), ainda que esta diferença seja pouco expressiva, o que sugere uma maior similaridade do comportamento do metal nestes corpos hídricos. Assim, os valores de Cr associados ao rio Macacu aqui detectados foram semelhantes àqueles descritos em locais mais preservados, porém com algum grau de poluição advindo de atividades antropogênicas (SILVA, 2009; COSTA, 2017). As concentrações de metais em F4 descritas em estudos de locais fora do contexto da Baía de Guanabara não foram aqui comparadas por estarem vinculadas a cenários litológicos distintos.

A presença de Pb na fração solúvel em ácido foi a menos expressiva ($15,06 \pm 2,45\%$), apresentando valores baixos, entre $1,48$ e $5,96 \mu\text{g.g}^{-1}$. Um resultado similar foi

encontrado para a fração redutível, com apenas $17,6 \pm 4,46\%$ da concentração média do elemento associada a esta fase, o que destoa, portanto, de trabalhos anteriormente realizados na Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021) e do que foi encontrado no Canal do Cunha neste trabalho. A maior porcentagem de Pb no rio Macacu foi registrada na fração oxidável (Figura 34), com valor médio de $38,92 \pm 6,25\%$, e concentrações variando de 4,75 a $9,10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Além da recorrente associação do Pb com F2, alguns estudos descrevem a ocorrência preferencial de Pb nas fases oxidáveis a partir da formação de um complexo metálico com substâncias húmicas e/ou sulfetos metálicos em sedimentos (LI *et al.*, 2009; DAVUTLUOGLU *et al.*, 2011; DUNDAR *et al.*, 2012; SCHNEIDER *et al.*, 2014). Em decorrência dos baixos teores de MO encontrados no rio Macacu, e a predominância do metal em F3, sugere-se que a baixa concentração detectada no rio pode estar associada não somente a um pequeno aporte do metal no local mas também a uma menor presença dos potenciais adsorventes, impossibilitando a retenção do metal em maiores concentrações.

A fração residual representa $28,42 \pm 7,44\%$ de toda a concentração média de Pb encontrada para o rio, o que evidencia uma considerável contribuição litogênica deste elemento no rio Macacu. As duas maiores concentrações de Pb nos sedimentos foram encontradas nesta fração (F4), nos pontos MA6 ($13,12 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e MA7 ($18,82 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), sendo muito superiores aos demais valores encontrados ao longo do rio para a mesma fração. A considerável variação da concentração de Pb em MA6 e MA7 associada à fração residual se relaciona, provavelmente, às variações litológicas pontuais na região. As concentrações de Pb detectadas nos sedimentos do rio Macacu foram consideradas baixas.

A análise do fracionamento do Ni revelou predominância deste elemento na fase residual, semelhante ao que AGUIAR *et al.* (2018, 2021) descreveu para Baía de Guanabara e Porto de Niterói, com média de $44,39 \pm 8,46\%$ da concentração total do metal. Ainda nesta fração (F4), foi encontrada a maior concentração de Ni no ponto MA2 ($26,45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), consideravelmente mais elevada que as demais, o que pode indicar possíveis variações litológicas próximas a esse ponto. O ponto MA2 dispõe-se sobre a litologia sillimanita-biotita gnaisse com camadas mapeáveis de anfíbolito (HEILBRON *et al.*, 2016) que, por serem rochas metamórficas de médio a alto grau, apresentam bandamentos de variação composicional decorrentes da fusão parcial sofrida, sem quaisquer padrões. Nesse sentido, a presença pontual de porções melanocráticas e/ou anfíbolitos – porções mais ricas em minerais ferromagnesianos e, conseqüentemente, com maior possibilidade da presença do Ni – podem justificar a variação local do metal em F4. Dentre as três frações biodisponíveis, a oxidável exibiu a maior porcentagem de Ni ($37,93 \pm 8,96\%$), e concentrações variando de 0,90 a $15,49 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

As concentrações na fração oxidável apresentaram uma tendência de aumento gradativo para jusante da cabeceira, sendo o ponto MA7 ($15,49 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) o de maior concentração do metal. Este comportamento sugere um aumento progressivo do aporte de Ni, seguindo a variação de ocupação na cidade de Cachoeiras de Macacu, atravessada pelo rio, o que pode estar associado ao lançamento de efluentes sem tratamento. A contribuição das frações redutível ($11,92 \pm 2,44\%$) e trocável ($5,76 \pm 1,75\%$) foram pouco expressivas no rio Macacu. Observou-se ainda que o comportamento das frações biodisponíveis (F1, F2 e F3) do Ni foram similares ao encontrado por CORDEIRO *et al.* (2015) na Baía de Guanabara, segundo a relação $F3 > F2 > F1$, embora as concentrações de Ni encontradas pelos referidos autores tenham sido superiores às detectadas para o rio Macacu.

O fracionamento do Cd também evidenciou maiores contribuições litogênicas do elemento, com a fração residual de $45,83 \pm 1,83\%$ de sua concentração média. Dentre as frações biodisponíveis, a fração oxidável destacou-se pela maior porcentagem de Cd ($33,78 \pm 1,81\%$), e concentrações que variaram de $2,59$ a $4,50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, todas superiores às de nível de efeito limiar. A fração redutível representou $15,66 \pm 0,43\%$ de toda concentração média de Cd encontrada no rio, com concentrações mais baixas entre $1,32$ e $2,03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Por fim, a fração menos expressiva para o elemento foi a trocável, representada por $4,74 \pm 1,09\%$ da concentração média do Cd nos sedimentos de fundo desse corpo hídrico, além de ter revelado as menores concentrações deste elemento ($0,18$ a $0,78 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Todos os valores de Cd encontrados no rio Macacu, em todas as frações analisadas, foram superiores aos valores de nível de efeito limiar, exceto em F1 de MA1, MA2 e MA3 (pontos mais próximos a cabeceira da bacia hidrográfica).

Para o elemento Cu, a maior biodisponibilidade foi observada na fração redutível com valor médio de $70,44 \pm 8,83\%$, sugerindo intensa afinidade do metal com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Este comportamento difere-se do encontrado na literatura da Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021), em que o Cu foi detectado predominantemente na fração oxidável. Isso não ocorre no rio Macacu provavelmente porque as amostras de sedimentos coletadas apresentaram baixos teores de sedimentos finos e de matéria orgânica, não favorecendo a ocorrência desta relação. No entanto, outros autores que discorrem sobre o fracionamento geoquímico de metais ou mesmo sobre o comportamento do Cu citam a importante associação do Cu com oxihidróxidos de Fe e Mn (DAVIDSON *et al.* 1994, KUBOVÁ *et al.* 2008; LI *et al.* 2009, VYMAZAL *et al.* 2010, DAVUTLUOGLU *et al.* 2011; SCHNEIDER *et al.*, 2013; PEDROSO, 2003; KARLSSON *et al.*, 2006). Ainda na fração redutível foram encontrados os teores mais elevados de Cu no compartimento sedimentar do rio, com a concentração mais elevada registrada no ponto MA4 ($42,68 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). A segunda fração

mais relevante foi a residual ($21,74 \pm 7,37\%$), que evidencia uma contribuição litogênica do metal na região. Para as frações trocáveis e oxidáveis, pouca associação do Cu foi observada, sendo caracterizadas, respectivamente, por $2,03 \pm 0,68\%$ e $5,79 \pm 0,96\%$ de todo o metal detectado. As concentrações de Cu aqui encontradas para cada uma das frações analisadas foram muito inferiores às encontradas na Baía de Guanabara em estudos pretéritos (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021) (Tabela 12).

O comportamento do Zn no rio Macacu apresentou características totalmente diferentes quando comparadas aos trabalhos de CORDEIRO *et al.* (2015) e AGUIAR *et al.* (2018, 2021) para a Baía de Guanabara. A fração residual ($49,01 \pm 4,49\%$) foi a mais expressiva e apresentou as concentrações mais elevadas, variando de 7,98 a $30,08 \mu\text{g.g}^{-1}$. Diferentemente do comportamento de Zn visto até então neste trabalho, observa-se nesse rio uma menor contribuição antropogênica do elemento no meio, ao mostrar menores porcentagens associadas às frações biodisponíveis. A segunda fração mais expressiva foi a oxidável ($34,37 \pm 2,93\%$), com valores variando entre 7,69 e $13,14 \mu\text{g.g}^{-1}$. Em seguida aparece a fração redutível, com $10,06 \pm 2,09\%$ da concentração média do elemento, e a fração trocável, com $6,56 \pm 0,74\%$. Todas as concentrações de Zn encontradas no rio foram relativamente baixas, com os valores mais elevados associados às contribuições litogênicas, ou seja, pouco biodisponíveis.

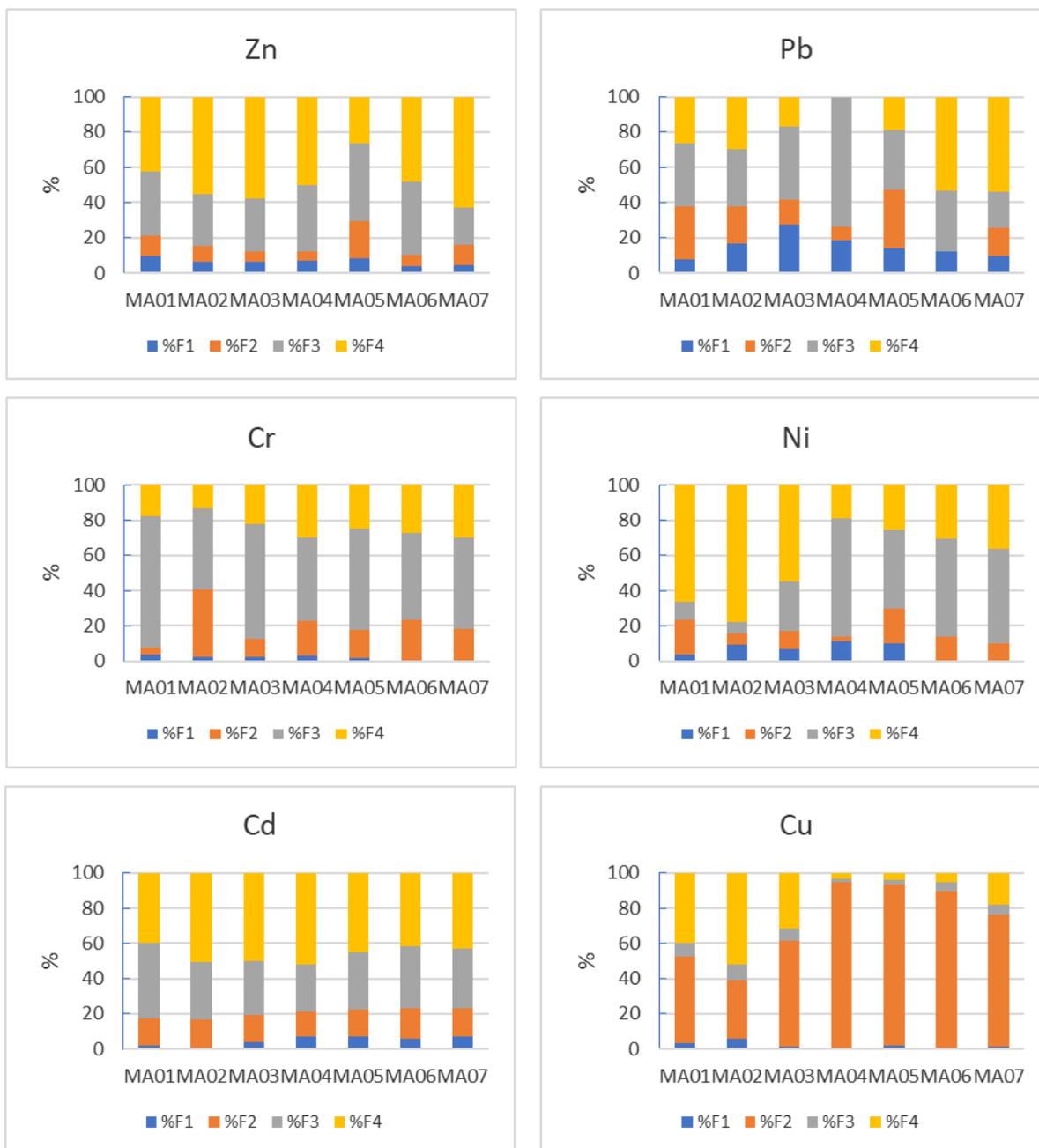


Figura 34 - Fracionamento dos elementos Cu, Cr, Cd, Ni, Pb e Zn associados a sedimentos de fundo do rio Macacu.

As concentrações de Zn na Baía de Guanabara registradas na literatura apresentam concentrações muito mais elevadas às detectadas no rio Macacu no presente estudo, evidenciando, portanto, a pequena poluição por Zn sob influência antropogênica no rio.

- Rio Guapimirim

O comportamento de alguns dos metais observado a partir das frações extraídas para o rio Guapimirim foi muito similar ao do rio Macacu, anteriormente descrito, exceto em algumas frações associadas aos elementos Pb, Ni e Cr, conforme será descrito a seguir.

Para o Cr, em comparação às referências de qualidade, foram detectadas concentrações baixas nas quatro frações geoquímicas, com valor máximo de $20,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ encontrado no ponto GM5 associado à fração oxidável. As menores concentrações estiveram associadas à fração trocável, que representou cerca de $0,48 \pm 0,33\%$ de toda concentração média do elemento, com concentrações variando de n.d. a $0,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 12). A presença do Cr foi mais expressiva na fração residual ($37,98 \pm 2,51\%$), seguida da oxidável ($37,31 \pm 2,99\%$), evidenciando uma maior contribuição litológica na região e a provável associação do metal com MO.

Similar ao observado no rio Macacu, as maiores concentrações biodisponíveis de Cr estiveram associadas a F3, mesmo com baixos teores de MO, o que provavelmente justifica os baixos teores de Cr detectados nesta fração. Na fração residual, as concentrações de Cr também foram expressivas quando comparadas às outras frações identificadas no rio Guapimirim, variando de $12,22$ a $17,70 \mu\text{g.g}^{-1}$. A associação do Cr com a fração redutível apresentou valor médio de $24,23 \pm 1,41\%$ e concentrações entre $8,84$ e $10,60 \mu\text{g.g}^{-1}$. Ao comparar as concentrações de Cr em cada uma das frações com outras regiões da Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021), foi observado que o rio Guapimirim apresentou níveis muito inferiores (Tabela 12), com concentrações similares às encontradas por COSTA (2017) e SILVA (2009), que estudaram áreas caracterizadas por maior preservação do meio aquático e pouco aporte de poluente de fontes antropogênicas.

Para o metal Pb, observou-se que a fração solúvel em ácido foi a menos expressiva ($8,64 \pm 1,79\%$) (Figura 35), com concentrações variando de $0,64$ a $4,12 \mu\text{g.g}^{-1}$. Por outro lado, destaca-se a fração residual neste rio que representou mais de $59,2 \pm 4,07\%$ de todo o Pb detectado, revelando maiores contribuições litogênicas nesta área. As concentrações mais elevadas desse metal também foram encontradas nesta fração, na qual as três maiores foram identificadas nos pontos GM1 ($23,75 \mu\text{g.g}^{-1}$), GM2 ($20,43 \mu\text{g.g}^{-1}$) e GM6 ($20,66 \mu\text{g.g}^{-1}$), todas inferiores às referências de qualidade para este elemento. Assim, a observação de uma maior contribuição de Pb associada a F4 sugere baixo aporte antropogênico deste metal na área de estudo. Além disso, todo o Pb detectado em F4 está ligado à estrutura cristalina dos minerais constituintes dos sedimentos analisados, o que os torna quimicamente estáveis e,

consequentemente, com baixa mobilidade, sendo improvável a disponibilização deste metal para a biota.

Mesmo com baixos teores de MO associados aos pontos do rio Guapimirim, a fração oxidável foi a segunda fração mais expressiva para o Pb neste rio, correspondente a $23,10 \pm 3,36\%$, e com concentrações variando de 4,19 a $8,24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. A fração redutível teve pouca representatividade no fracionamento geoquímico do Pb ($9,06 \pm 4,81\%$) (Tabela 13), diferentemente do comportamento encontrado em trabalhos anteriormente realizados na Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021). Cita-se, ainda em F2, o ponto GM3 ($10,24 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) com concentração destoante dos demais valores encontrados para a fração, sendo este um valor anômalo e indicativo de uma possível fonte pontual do Pb nas proximidades de GM3.

Ao avaliar o fracionamento do Ni no rio Guapimirim, observou-se um diferente padrão de comportamento do metal quando comparado aos outros rios estudados. Dessa vez, ele esteve associado predominantemente à fração oxidável ($53,32 \pm 2,20\%$), sugerindo, assim, um maior aporte antropogênico do elemento na área de estudo. As maiores concentrações também foram identificadas nesta fração, variando de 8,24 a $14,82 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Posteriormente, a segunda maior fração vinculada à retenção de Ni no rio Guapimirim foi a fração residual, constituindo $23,75 \pm 1,79\%$ da concentração média encontrada para este elemento, o que sugere uma contribuição litogênica local com baixas concentrações do metal e pouca variação ($4,47$ a $6,70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). As frações redutível e solúvel em ácido representaram, respectivamente, $15,05 \pm 2,98\%$ e $7,88 \pm 1,26\%$ da porcentagem média para este elemento, sendo as frações de menor retenção do Ni, similares ao encontrado por Cordeiro *et al.* (2015) na Baía de Guanabara. Comparados aos níveis de Ni registrados em estudos pretéritos na Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021), os teores do rio Guapimirim foram mais baixos em todas as frações, exceto na fase oxidável.

O Cd apresentou a maior porcentagem associada à fração residual ($50,24 \pm 1,81\%$), estando vinculadas à ela as concentrações mais elevadas deste elemento no rio Guapimirim (variação de 4,37 a $4,72 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). A segunda fração com maior afinidade com Cd foi a fração oxidável, com porcentagem média de $35,77 \pm 1,60\%$, e concentrações variando de 3,00 a $3,94 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. A fração redutível representou $13,99 \pm 3,06\%$ de todo Cd detectado no rio Guapimirim, o que evidencia as concentrações mais baixas de Cd, que variaram de n.d. a $2,20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. O Cd não foi detectado no ponto GM3 para a fração oxidável, assim como não foi identificado na fração trocável em nenhum dos pontos amostrados.

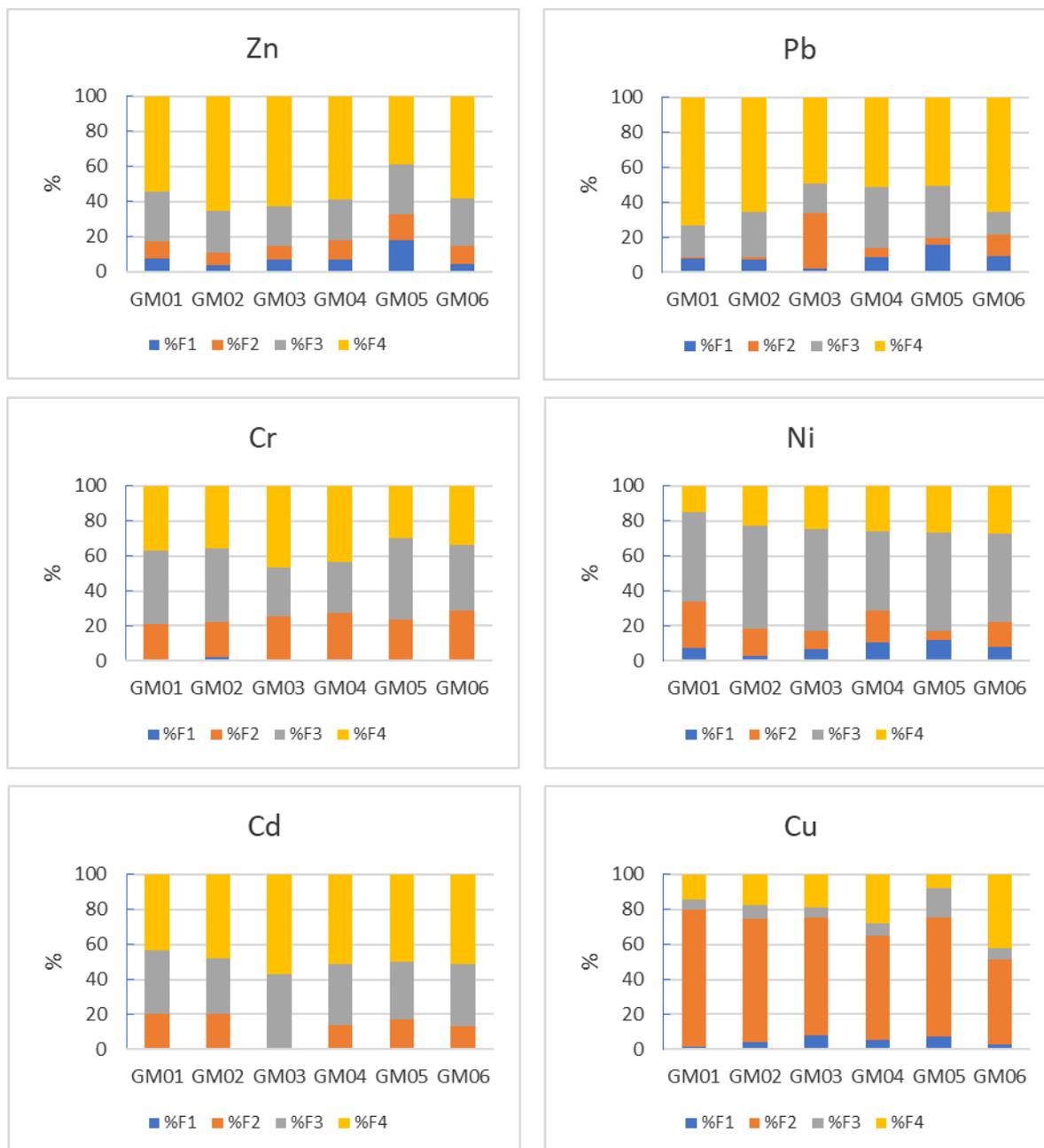


Figura 35 - Fracionamento dos elementos Cu, Cr, Cd, Ni, Pb e Zn associados a sedimentos de fundo do rio Guapimirim.

A biodisponibilidade do Cu no rio Guapimirim foi maior na fração redutível ($65,20 \pm 4,14\%$), o que reflete a importante relação deste metal com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, semelhante ao detectado no rio Macacu. Este comportamento diverge do observado em estudos de fracionamento geoquímico realizados na Baía de Guanabara (CORDEIRO *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2018, 2021), provavelmente porque os sedimentos coletados apresentaram baixos teores de grãos finos e de matéria orgânica, de modo a não favorecer a ocorrência desta

relação. Contudo, como já descrito anteriormente, a associação do Cu com oxihidróxidos de Fe e Mn também é apresentada na literatura, como outra possibilidade de associação do metal (DAVIDSON *et al.* 1994, KUBOVÁ *et al.* 2008; LI *et al.* 2009, VYMAZAL *et al.* 2010, DAVUTLUOGLU *et al.* 2011; SCHNEIDER *et al.*, 2013; PEDROSO, 2003; KARLSSON *et al.*, 2006). As suas maiores concentrações também foram encontradas nesta fração (F2), entre 5,11 e 11,65 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, sugerindo um aporte antropogênico de Cu nesta região.

Em seguida destaca-se a fração residual com porcentagem média de $21,49 \pm 4,93\%$, o que reforça novamente a influência litogênica de Cu na região nordeste da Baía de Guanabara. As concentrações na F4 foram baixas quando comparadas a F2, variando entre 0,98 e 4,47 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Destaca-se o ponto GM5 (0,98 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) com valor de Cu em F4 bem abaixo da média dos demais ($2,83 \pm 0,51 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), o que pode ser explicado pela granulometria predominantemente arenosa e cascalhenta deste ponto. As frações trocável e oxidável foram as menos expressivas para o Cu, correspondendo, respectivamente, a $4,93 \pm 1,06\%$ e $8,38 \pm 1,79\%$ da concentração média do elemento encontrada nos sedimentos de fundo deste rio. A usual associação do Cu com a fase oxidável descrita na literatura não foi observada no rio Guapimirim, similar ao que ocorreu com o rio Macacu, provavelmente devido ao baixo teor de MO e sedimentos finos nas amostras analisadas. Em comparação aos níveis de Cu detectados em estudos realizados na Baía de Guanabara, observa-se que as concentrações de Cu no rio Guapimirim foram consideravelmente inferiores, evidenciando menor poluição por Cu neste curso hídrico.

O Zn apresentou a seguinte distribuição de fracionamento no rio Guapimirim: F4 ($56,30 \pm 3,85\%$) > F3 ($25,79 \pm 1,08\%$) > F2 ($10,09 \pm 1,13\%$) > F1 ($7,82 \pm 2,07\%$) (Tabela 13), de modo a reforçar uma maior contribuição da litologia local quanto à presença deste elemento nos sedimentos de fundo do curso hídrico. Nenhum ponto apresentou concentrações elevadas a ponto de superar os valores referências de qualidade, com as de maior valor detectadas (18,06 a 35,76 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) associadas à fração residual.

6.7.Comparação entre os rios - análise estatística

Como observado nos capítulos anteriores, os metais traço associados aos rios Guapimirim, Macacu e ao Canal do Cunha manifestaram concentrações diferentes nas diversas frações geoquímicas extraídas dos sedimentos. Ao analisar a mobilidade dos metais nestes três rios, como descrito no Subcapítulo 6.5, foram observados padrões diferentes, que evidenciaram as características singulares das sub-bacias nas quais os rios estão inseridos, assim como suas

contribuições em relação ao aporte dos metais nos compartimentos sedimentares de seus corpos hídricos.

Os dados de mobilidade do Canal do Cunha, por exemplo, apontaram que o metal com maior potencial de mobilidade foi o Zn, estando a ele associado a predominância de fontes antropogênicas e poluições recentes ($49,34 \pm 3,08\%$ vinculado à fase trocável). A inserção do Zn a partir de fontes antropogênicas está relacionada, em geral, a produções de ligas e galvanizações, indústria de borrachas, farmacêuticas, de baterias, tintas e lubrificantes, as atividades relacionadas a construção civil, dentre outras muito presentes nas atividades relativas ao Canal do Cunha. Ainda no Canal, o aporte antropogênico do Zn também pode estar associado ao uso de revestimentos anti-incrustantes marinhos e de pinturas primer na região portuária do Rio de Janeiro, área muito próxima ao canal em estudo. Nos rios Macacu e Guapimirim, no entanto, este mesmo metal não exibiu um potencial de mobilidade tão expressivo, pois os sedimentos apresentaram maiores níveis do metal associados à contribuição litogênica, o que limita, portanto, a sua mobilidade. Para o rio Macacu, o Zn foi o terceiro metal com maior potencial de mobilidade, mesmo com sua predominância na fase residual ($49,01 \pm 4,49\%$), enquanto para o rio Guapimirim o metal foi o segundo com maior mobilidade, ainda que com $56,30 \pm 3,85\%$ na fração residual.

Considerando a relação dada de forma comparativa entre os níveis de metal encontrados nos sedimentos de determinado rio, os resultados do presente estudo demonstraram que, embora o Zn seja um dos metais com maior potencial de mobilidade nos rios Guapimirim e Macacu, pouco desse comportamento esteve atrelado ao elemento nesses compartimentos, visto que o aporte mesmo a partir de fontes antropogênicas é considerado reduzido.

O Cr foi evidenciado como o metal de maior potencial de mobilidade nos rios Guapimirim e Macacu, embora a sua biodisponibilidade seja diferente para cada um deles. No rio Macacu, esse potencial de mobilidade esteve associado à predominância de aporte antropogênico do metal, detectada principalmente na fração oxidável, e à pequena contribuição litogênica de Cr. Já no rio Guapimirim, embora o Cr tenha sido predominante na fração residual ($37,98 \pm 2,51\%$), uma maior mobilidade esteve vinculada ao metal, visto que foram identificados importantes aportes antropogênicos, principalmente em relação às frações oxidável e redutível. Para as áreas do nordeste da RH-V, as fontes de Cr provavelmente estão mais vinculadas ao uso de fertilizantes e algumas modalidades industriais e, ao comparar as concentrações biodisponíveis de Cr atreladas a esses usos, sugere-se um maior aporte do metal no rio Macacu quando comparado ao rio Guapimirim, entendendo, ainda, que as características

sedimentares e de MO analisadas nos dois rios foram bem similares. Para o Canal do Cunha, o Cr é o quarto metal com maior mobilidade, com sua adição antropogênica no meio associada, provavelmente, a atividades muito diversificadas tais quais: resíduos industriais associados ao refino de metais, combustão de gás natural, petróleo e carvão, incineração de resíduos, dentre outros.

O Cd, elemento com as menores concentrações detectadas nos três rios, apresentou-se como o metal de menor potencial de mobilidade tanto no Canal do Cunha quanto nos rios Macacu e Guapimirim.

Outras variáveis associadas à interação de metais com sedimentos também apresentaram diferenças nos três rios. Embora esteja bem estabelecido na literatura a vinculação de matéria orgânica, silte e argila como importantes controladores da retenção de metais traço nos sedimentos, a correlação de Spearman não evidenciou essas características para os rios Guapimirim e Macacu, possivelmente por estes apresentarem elevada proporção de sedimentos arenosos nas amostras analisadas. No entanto, para o Canal do Cunha, os metais Zn, Cu, Pb e Ni apresentaram correlação significativa e positiva com MO (Tabela 4), e na análise de Spearman para cada fração geoquímica, o Zn e Cu em F3 também apresentaram correlação significativa com MO, silte e/ou argila, indicando que estes podem ser os carreadores geoquímicos desses elementos no corpo hídrico embora maior parte destes metais não esteja predominantemente associada a fração oxidável (Anexo 1). Tanto o Cu quanto o Pb se apresentaram predominantemente vinculados aos oxihidróxidos de Fe e Mn, o Ni à estrutura cristalina de minerais constituintes dos sedimentos analisados e Zn aos íons trocáveis e carbonatos (corroborada pela correlação significativa e direta do Zn em F1 com carbonatos – Anexo 1).

O teste estatístico Kruskal-Wallis identificou que sete das doze variáveis analisadas são significativamente distintas entre os três rios (Tabela 13), o que confirma as diferenças observadas nos dados brutos.

Quanto à granulometria, observa-se o silte como o componente que acarreta a diferença entre os rios ($p < 0,05$), se apresentando de forma muito mais expressiva nos pontos de coleta da bacia do Canal do Cunha, curso com maior contribuição de sedimentos finos. Isso porque o Canal é muito influenciado por sua localização na bacia hidrográfica e por sua morfologia, onde é esperada uma maior afinidade dos metais com os sedimentos quando contrastado com os rios Guapimirim e Macacu. A análise de comparação múltipla evidenciou

essa diferença de maneira mais marcante entre o rio Guapimirim, onde sedimentos constituíam-se de materiais mais grossos, e o Canal do Cunha, com sedimentos apresentando as maiores proporções de silte encontradas neste estudo.

Tabela 14 - Resultados do teste estatístico Kruskal-Wallis($p < 0,050$) com análise entre os rios Macacu, Guapimirim e Canal do Cunha.

Variável	p
Zn*	0,0001
Cu*	0,0113
Pb*	0,0017
Ni	0,9923
Cr*	0,0045
Cd*	0,0382
MO*	0,0041
Carbonato	0,156
Cascalho	0,846
Areia	0,0881
Silte*	0,0328
Argila	0,1102

* **significativamente diferente**

A concentração de matéria orgânica também foi significativamente diferente entre os rios, sendo muito mais elevada no Canal do Cunha, em comparação aos rios Guapimirim e Macacu, que apresentaram concentrações de MO similares entre si. Isso reforça a importância do silte e MO no carreamento dos metais no Canal do Cunha, vide as expressivas concentrações de metais detectadas nos sedimentos do canal, e a correlação significativa e direta da maioria deles com MO e silte (Tabela 14). É importante citar que, além da maior proporção de sedimentos finos e de MO no Canal do Cunha, seu curso fluvial apresenta maior aporte antropogênico advindo não somente das grandes áreas industriais – que o margeiam e se implementam ao longo de toda a Bacia do Canal –, mas também do restante da contribuição da bacia hidrográfica, tendo em vista os diferentes usos do solo e a ampla ocupação urbana. Também é importante citar que mesmo com baixos teores de lama e MO, alguns dos metais detectados nos rios Guapimirim e Macacu possivelmente são carreados por estes componentes sedimentares já que apresentam associações com a fração oxidável. As reduzidas concentrações de metal detectadas nestes rios podem estar relacionadas ao baixo teor de lama e MO nesses rios e, claro, ao menor aporte destes elementos na região.

O Ni se destacou como o único metal com comportamento similar entre os três rios; ou seja, sem diferenças significativas entre as concentrações deste elemento nos corpos hídricos (Tabela 14). Uma hipótese para este dado é a presença de fontes de Ni com concentrações similares chegando para os três rios, estando, por vezes, com concentrações do metal acima das referências de qualidade. Uma possibilidade para o aporte similar do metal em áreas totalmente distintas é a associação ao trânsito de veículos automotores já que combustíveis a diesel e óleos lubrificantes são descritos como fontes potenciais de Ni, além da própria pavimentação das ruas pois pavimento asfáltico também é considerado como fonte potencial de Ni (POLETO; CASTILHOS, 2008). Considerando esta hipótese, o escoamento superficial seria um importante condutor dos metais aos corpos hídricos, com posterior associação dos mesmos aos sedimentos de fundo. A região do Canal do Cunha apresenta um fluxo automobilístico de região urbanizada, com fluxos intensos e recorrentes enquanto a região nordeste da RH-V, onde inserem-se os rios Guapimirim e Macacu, é cortada por importantes e movimentadas rodovias, como por exemplo a RJ-116 que, segundo o Departamento de Estradas de Rodagem do Rio de Janeiro (DER-RJ), é a maior rodovia estadual do estado do Rio de Janeiro, e apresenta extrema importância para o desenvolvimento econômico da região Noroeste Fluminense visto que é a principal via de transporte de hortifrutigranjeiros das regiões produtoras para a capital do estado.

Ainda a partir do teste estatístico Kruskal-Wallis, associado ao teste posterior de correlação múltipla, foi identificado que tanto o elemento Zn quanto o Pb apresentaram comportamentos significativamente diferentes entre o rio Macacu e o Canal do Cunha. As maiores concentrações pseudototais do Zn foram encontradas no Canal do Cunha, em que a menor concentração detectada (P7: $54,83 \mu\text{g.g}^{-1}$) foi superior a maior concentração do mesmo elemento no rio Macacu (MA7: $47,98 \mu\text{g.g}^{-1}$). A concentração pseudototal média de Zn no Canal do Cunha ($382,35 \pm 106,67 \mu\text{g.g}^{-1}$) também foi superior aos valores obtidos para o rio Macacu ($31,59 \pm 3,22 \mu\text{g.g}^{-1}$). Um resultado similar foi observado para o Pb, com a concentração pseudototal média encontrada no Canal do Cunha ($128,61 \pm 37,28 \mu\text{g.g}^{-1}$) sendo cerca de seis vezes maior do que a encontrada no rio Macacu ($21,28 \pm 2,91 \mu\text{g.g}^{-1}$). O rio Guapimirim apresentou valores intermediários entre os obtidos no Canal do Cunha e no rio Macacu, tanto para Zn quanto para Pb.

Para o Cu e Cd, pôde-se observar que as concentrações pseudototais foram significativamente diferentes entre o Canal do Cunha e o rio Guapimirim; já o rio Macacu apresenta concentrações intermediárias em relação aos dois corpos hídricos. Esta diferença é

evidenciada pelos dados brutos, visto que no Canal do Cunha as concentrações dos metais Cu e Cd são consideravelmente superiores às detectadas no rio Guapimirim.

Acerca das concentrações de Cr detectadas em seus sedimentos de fundo, uma relação peculiar foi observada no Canal do Cunha. Quando comparado aos outros dois rios, as concentrações pseudototais do canal se mostraram bem mais elevadas, corroborando os dados brutos. Ainda sobre o metal Cr, foram identificadas concentrações similares nos rios Macacu e Guapimirim.

6.8. Código de Avaliação de Risco (RAC- Risk Assessment Code)

A avaliação dos sedimentos por meio do RAC, em concomitância com as informações de biodisponibilidade observadas para o Canal do Cunha, mostrou que o elemento Zn é o que apresenta maior risco deletério na área, pois 50% e 40% dos pontos apresentaram risco muito alto e alto, respectivamente, de se tornarem biodisponíveis. Embora seja um elemento essencial para o organismo, quando em elevadas concentrações o Zn torna-se tóxico (RIBEIRO, 2008; PESSOA, 2011). É comum a presença de concentrações um pouco mais elevadas deste elemento em meios aquáticos naturais quando associado à presença de rochas graníticas no terreno, como é o caso da bacia do Canal do Cunha. No entanto, as concentrações deste metal detectadas no Canal do Cunha foram elevadas, sendo estes valores não somente associados às litologias presentes na área. Outro fator relevante a ser citado, considerando-se a presença do metal nos sedimentos do canal, é a influência estuarina na dinâmica fluvial do Canal do Cunha e a proximidade dos pontos de coleta da Baía de Guanabara. AGUIAR *et al.* (2018) evidenciaram um elevado risco de biodisponibilidade do zinco vinculado aos sedimentos coletados na Baía de Guanabara, em local próximo à campanha de coleta deste estudo. Vários autores associam elevadas concentrações de Zn à presença de portos, estaleiros e marinas, sendo recorrente a presença deste elemento em sedimentos próximos a suas fontes de origem (AGUIAR *et al.*, 2018 *apud* CALLENDER; RICE, 2000; DONG *et al.*, 2012).

Riscos alto e muito alto também foram detectados para o elemento Cu no Canal do Cunha, de forma pontual, em P7 e P10, respectivamente. A presença de altas concentrações deste elemento pode estar associada à implementação de indústrias do ramo elétrico na região; à realização de canalização do curso d'água; à atividades que utilizam certos corantes, bactericidas e fungicidas (REIMANN; CARITAT, 1998; PESSOA, 2011); e ao uso de Cu em tratamento de água e confecção de objetos ornamentais (BRANCO, 2014). O metal também é amplamente utilizado em pinturas anti-incrustantes de barcos e navios (VERA *et al.*, 2015), o

que, considerando-se a área de estudo, seria uma fonte muito significativa, dada a proximidade com a região portuária.

Ainda no Canal do Cunha foi detectado um risco alto associado ao Ni no ponto P2, onde a drenagem de efluentes industriais na região possivelmente influenciou a ocorrência deste valor anômalo. Em geral, a presença de níquel está associada à produção de ligas na indústria de galvanoplastia, além da fabricação de baterias de níquel e cádmio, e de subprodutos de petróleo, pigmentos e catalisadores (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984; BAPTISTA NETO *et al.*, 2012). Segundo IARC (1990), altas quantidades de resíduos contendo níquel são geradas pela queima de combustíveis fósseis e por processos industriais todos os anos. Desse modo, a adição do elemento nos sedimentos de fundo de corpos hídricos também pode ocorrer a partir do escoamento pluvial superficial. Para o cádmio, 100% das amostras apresentaram risco médio, segundo o RAC; para chumbo, 60% com risco baixo e 40% risco médio e, por fim, para o Cr, todos os pontos foram considerados de baixo risco.

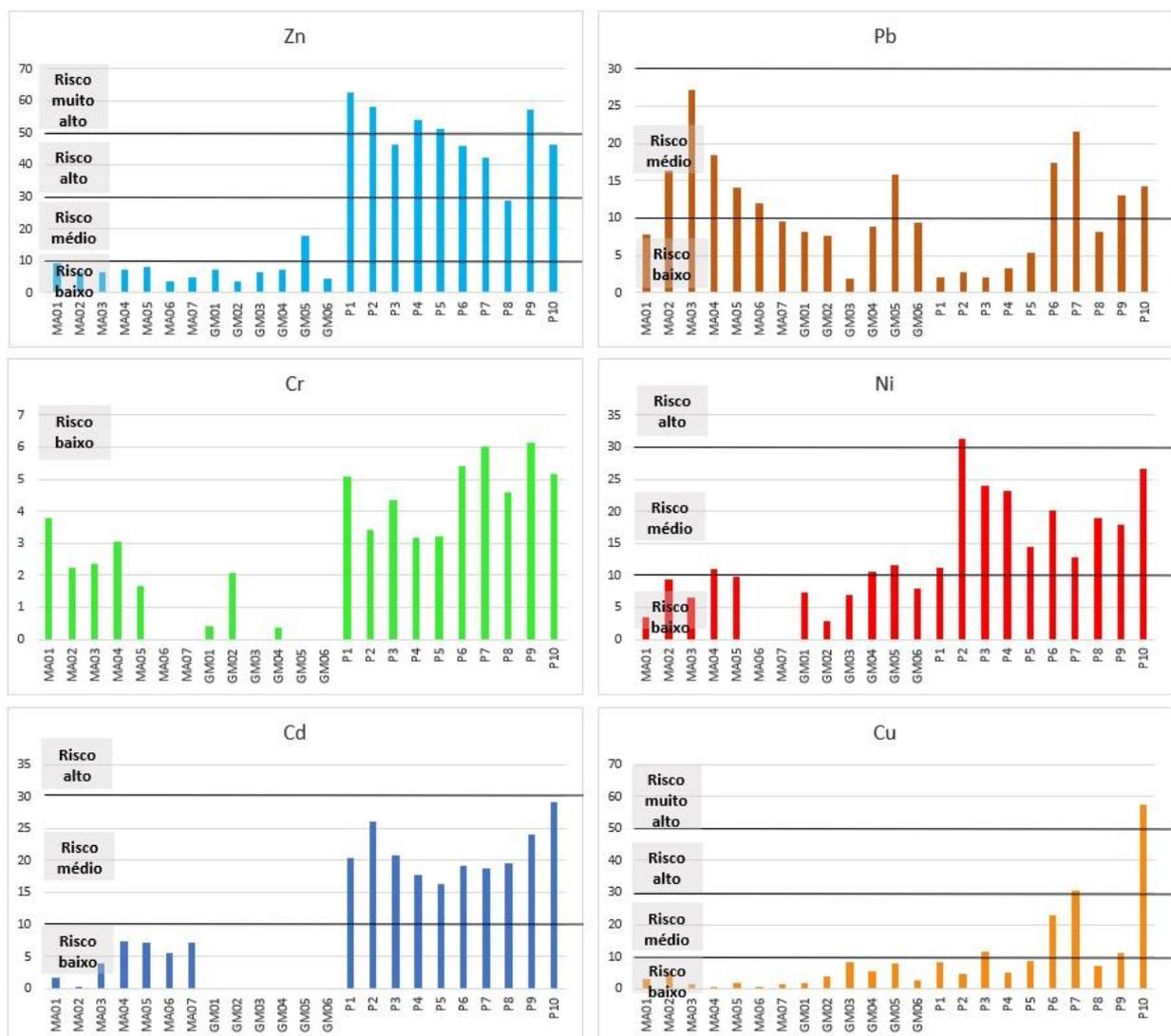


Figura 36 - Valores de RAC encontrados para os rios Macacu, Guapimirim e Canal do Cunha, separados por metal analisado.

Diferentemente do Canal do Cunha, os rios Macacu e Guapimirim apresentaram riscos ecológicos mais baixos, estando os maiores valores associados aos metais chumbo e zinco.

Para o rio Guapimirim, todos os metais apresentaram risco ecológico baixo, à exceção do metal Ni no ponto GM4 e GM5, e do Zn e Pb no ponto GM5, todos com risco ecológico médio. É importante citar que estes pontos possuem localização próxima entre si, e a jusante de indústrias mecânicas, metalúrgicas, de confecção de brinquedos e de produção de papel. ABRAHIM & PARKER (2002) e PESSOA (2011) citam que quase 95% do chumbo emitido no meio ambiente está associado às atividades humanas, o que indica atividades veiculares e descartes de esgotos no meio ambiente como importantes fontes antropogênicas. O chumbo é um metal tóxico e pode, ainda, estar associado a indústrias de plásticos, vidros, ligas especiais entre outros (BRANCO, 2014; PESSOA, 2011).

A avaliação dos sedimentos por meio do RAC no rio Macacu revelou que o metal de maior risco nesta área é o chumbo, apresentando risco médio em 71% das amostras coletadas. Destaca-se o ponto MA3, onde foi registrado um pico de sua concentração e foi observado, em campo, o despejo *in natura* de esgoto doméstico. Todos os outros metais analisados no rio apresentam baixo risco de biodisponibilidade, à exceção do ponto MA4, com a porcentagem mais alta de Ni (10,97% - risco médio).

7. CONCLUSÃO

A avaliação comparativa dos sedimentos de fundo do Canal do Cunha e dos rios Macacu e Guapimirim através do método BCR revelou que os maiores níveis de poluição de metal estão relacionados aos sedimentos coletados na bacia do Canal do Cunha, região de maior densidade populacional, reforçando um maior impacto antropogênico advindo de fontes industriais e domésticas. Junto a esses fatores, cita-se ainda uma hidrodinâmica de menor energia do canal, quando comparada aos outros dois rios localizados nas porções superiores de suas bacias hidrográficas, que favorece a maior presença de sedimentos finos e assim propicia condições favoráveis para o acúmulo dos metais poluentes que chegam na área do Canal do Cunha. A matéria orgânica e a fração silte dos sedimentos foram evidenciadas como importantes carreadores dos metais Zn, Cu, Pb e Ni no Canal do Cunha.

Pôde-se identificar ainda que em algumas das amostras analisadas no Canal do Cunha as concentrações de metais pseudototais e até algumas biodisponíveis foram superiores aos índices de qualidade utilizados no presente trabalho (TEL e PEL) para todos os metais. Além das regiões onde foram identificadas concentrações biodisponíveis e/ou pseudototais acima de PEL, deve-se ressaltar também a detecção de concentrações intermediárias entre os valores de TEL e PEL em que os efeitos biológicos de toxicidade são incertos, sendo importante, nas duas situações, o monitoramento das áreas de estudo. A maior parte dos metais identificados no Canal esteve associada às frações geoquímicas potencialmente móveis extraídas sequencialmente, podendo se tornar biodisponíveis no ambiente aquático em função de alterações físico-químicas do meio. Em ordem decrescente, os metais mais biodisponíveis no Canal do Cunha foram $Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd$. Destaca-se, ainda no Canal do Cunha, os pontos P2 e P3 que apresentaram de forma pontual as maiores concentrações da maioria dos metais, sugerindo o local próximo a estes pontos como sendo uma região de maior proximidade com as fontes destes elementos.

Por outro lado, a região dos rios Macacu e Guapimirim, embora apresente um menor grau de urbanização e atividade industrial, e porções de suas áreas inseridas em APA, mantém um sistema de coleta e tratamento de seus resíduos de forma precária, o que influencia na adição de metais a partir de fontes antropogênicas em seus copos hídricos, mesmo que em menores quantidades. Os metais traços detectados nos sedimentos de fundo destes rios apresentaram concentrações pseudototais ligeiramente elevadas, por vezes acima dos índices de qualidade de nível de efeito limiar como por exemplo o Pb, Cu, Ni e Cr no rio Macacu e Pb, Ni e Cr no rio Guapimirim. A predominância destes elementos foi identificada nas frações

geoquímicas consideradas biodisponíveis, evidenciando a contribuição dos processos de urbanização no aumento da concentração destes elementos nos sedimentos de fundo. É importante citar a relevante contribuição litológica de metais para os sedimentos nestes dois rios, com maior expressão no rio Guapimirim, em termos de proporção entre a fração biodisponível e residual. Cita-se ainda o metal Cd encontrado em ambos os rios com concentrações biodisponíveis e pseudototais acima dos níveis de efeito limiar, sugerindo, portanto, não apenas o enriquecimento dos níveis naturais do elemento, mas também uma ameaça potencial à biota. No entanto, é importante citar que a maior parte da concentração de Cd encontrada estava associada à fração residual, considerada de baixa mobilidade. Em ordem decrescente, os metais mais biodisponíveis no rio Guapimirim e Macacu foram, respectivamente, $Cr > Zn > Ni > Pb > Cu > Cd$ e $Cr > Cu > Zn > Pb > Ni > Cd$.

Apesar das diferentes características observadas nas duas regiões estudadas, pôde-se identificar a presença de concentrações pseudototais de Ni similares ao longo dos três rios, alimentando a hipótese de que o aporte do metal pode estar associado a fontes similares mesmo que em regiões diferentes, possivelmente associadas ao trânsito intenso de veículos automotores movidos a diesel e pavimento asfáltico já que as três regiões apresentam fluxos intensos de veículos automotores: cidade do Rio de Janeiro, região urbanizada e de intenso fluxo e municípios de Guapimirim e Macacu cortados pela RJ-116, rodovia de extrema importância para o desenvolvimento econômico da região Noroeste Fluminense.

O Zn representou o maior risco ecológico para o Canal do Cunha considerando-se sua biodisponibilidade com valores de RAC acima de 40% em quase todas as estações, estando 50% das amostras classificadas com risco muito alto, 40% com risco alto e 10% com risco intermediário. Os demais elementos apresentaram em sua maioria risco médio quanto à biodisponibilidade mais imediata através da fração trocável, com alguns dos metais apresentando pontualmente baixo risco, à exceção de Cu em P7 e P10 (risco alto e muito alto, respectivamente) e de Ni em P2 (risco alto). Diferentes resultados foram encontrados para o rio Macacu onde a maioria dos sedimentos analisados apresentou risco baixo considerando-se a biodisponibilidade dos metais avaliados, a exceção pontual do Ni em MA4 e de Pb em 57% das amostras (amostras coletadas nas porções mais superiores da bacia hidrográfica), todas classificadas como de risco médio. No rio Guapimirim, a predominância do risco de metais se tornarem biodisponíveis também foi baixa, a exceção Pb, Zn e Ni no ponto GM5 (risco médio para os três elementos nesse ponto). Os resultados do presente estudo mostram a importância da aplicação do fracionamento geoquímico de metais em conjunto com uma avaliação

comparativa utilizando diretrizes de qualidade dos sedimentos, somados a uma avaliação de risco ecológico, para que dessa maneira haja maior robustez de dados para melhor caracterização da qualidade dos sedimentos.

Pelos procedimentos de fracionamento geoquímico, verificou-se, portanto, que todos os metais avaliados se apresentaram em concentrações expressivas nas frações potencialmente mobilizáveis (F1+F2+F3) tanto no Canal do Cunha, região altamente urbanizada e povoada, quanto na região do rio Macacu e, ainda menos expressiva, no rio Guapimirim, regiões de menor urbanização.

A distribuição dos metais nas amostras de sedimentos de fundo de cada um dos cursos d'água também apresentou características diferentes. Nenhum dos metais foi identificado de forma predominante na fração trocável, fração mais facilmente mobilizada, em nenhum dos três rios, salvo o Zn no Canal do Cunha; nos rios Guapimirim e Macacu o Zn foi predominante nas fases residual e oxidável. O Cu, embora seja mais frequentemente associado à matéria orgânica e, ou seja, a fração oxidável, foi identificado no presente estudo com maior associação à fração redutível, associação também recorrentemente reportada na literatura. Por outro lado, também nos três cursos d'água, identificou-se o Cd como principal elemento presente na fração inerte. Os metais Pb, Ni e Cr foram identificados no Canal do Cunha principalmente vinculados as frações redutível, residual e oxidável, respectivamente, enquanto que para o rio Macacu e Guapimirim estes metais se associaram predominantemente à F4 e F3.

A granulometria encontrada nos sedimentos de fundo dos cursos hídricos aqui estudados também foi um fator crucial de diferenciação do acúmulo de metais poluentes, sendo a fração mais fina (silte e argila) pouco expressiva nos rios Guapimirim e Macacu, desfavorecendo, portanto, o acúmulo destes poluentes. O mesmo pode ser dito para o ter o de MO. Estas indicações possibilitam uma hipótese de que pode haver um maior aporte de poluentes metálicos chegando nos rios Guapimirim e Macacu e, por ser pouco expressiva a presença de lama e MO, importantes carreadores de metais, há pouco registro dos poluentes nos sedimentos. Dessa maneira, as reduzidas concentrações de metal detectadas nestes rios podem estar relacionadas não somente ao menor aporte destes elementos na região, mas também ao baixo teor de lama e MO nos sedimentos.

Os teores de matéria orgânica mostraram-se consideravelmente mais elevados ao longo da Bacia do Canal do Cunha, quando comparados ao detectado na Bacia do Rio Guapi-Macacu, evidenciando, novamente, uma maior influência do aporte antrópico.

Torna-se evidente, portanto, a importância de um monitoramento das atividades antropogênicas que causam intensas alterações na dinâmica ambiental dos ecossistemas aquáticos tanto no Canal do Cunha, onde intensos aportes de metais são realizados recorrentemente, quanto nos rios Guapimirim e Macacu, corpos hídricos menos poluídos, porém com importantes acréscimos de cargas metálicas antropogênicas em seus sedimentos de fundo. Sugere-se neste trabalho, como forma de um entendimento ainda mais aprofundado sobre a inserção dos metais nos cursos hídricos aqui estudados, a realização de estudos com malhas amostrais menos espaçadas, ao longo de toda a vertente principal dos corpos hídricos, com coletas em tempo úmido e seco, e complementação de informações das condições físico-químicas durante as amostragens. Devido a limitações externas, técnicas e de situação emergencial pandêmica, estes itens inicialmente propostos não puderam ser realizados.

8. BIBLIOGRAFIA

ABRAHIM, G., PARKER, R., 2002. **Heavy-metal contaminants in Tamaki Estuary: impact of city development and growth, Auckland, New Zealand.** *Environmental Geology*, 42(8), 883–890. DOI:10.1007/s00254-002-0593-0

ABUCHACRA, P.F.F. **Reconstituição ambiental da planície costeira do nordeste da Baía de Guanabara (RJ) a partir do Holoceno médio e novas contribuições ao debate do Antropoceno.** 2018. Tese (Doutorado em Geografia), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018.

AGEVAP, 2021. **Atlas da região hidrográfica V (livro eletrônico): Baía de Guanabara e sistemas lagunares de Maricá e Jacarepaguá.** Organização: João Paulo Paulino Coimbra. -1 ed. Resende.

AGUIAR, V.M. DE C., ABUCHACRA, P.F.F, BAPTISTA NETO, J.A., DE OLIVEIRA, A.S., 2018. **Environmental assessment concerning trace metals and ecological risks at Guanabara Bay, RJ. Brazil.** *Environ Monit Assess* 190:448. DOI: 10.1007/s10661-018-6833-x

AGUIAR, V.M. DE C., BAPTISTA NETO, J. A., DA FONSECA, E. M., 2021. **Assessment of bottom sediment quality in Niterói harbor (Brazil, South America) through ecological indexes concerning nutrients and trace metals.** *Environmental Science and Pollution Research*. DOI:10.1007/s11356-021-15173-x

AGUIAR, V.M. DE C., LIMA, M.N, ABUCHACRA, R.C., 2016. **Ecotoxicology and environmental safety ecological risks of trace metals in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil: an index analysis approach.** *Ecotoxicol Environ Saf* 133:306–315. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.07.012

AKCAY, H., OGUZ, A., KARAPIRE, C., 2003. **Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments.** *Water Research*, 37(4), 813–822. DOI:10.1016/s0043-1354(02)00392-5

ALLOWAY, B.J., JACKSON, A.P., MORGAN, H., 1990. **The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources.** *Science of The Total Environment*, 91, 223–236. DOI:10.1016/0048-9697(90)90300-j

ALONSO CASTILLO, M.L., SÁNCHEZ TRUJILLO, I., VEREDA ALONSO, E., GARCÍA DE TORRES, A., CANO PAVÓN, J. M., 2013. **Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain).** *Mar. Pollut. Bull.* 76, 427–434

ALVES MARTINS, M.V, RODRIGUES, R., PEREIRA, E., MIRANDA, P., LAUT, L., BELART, P., VILLENA, H.H., GERALDES, M.C., MELO E SOUZA, S.H., DULEBA, W., BERGAMASHI, S., 2018. **Organic pollution in the NE sector of Guanabara Bay (SE, Brazil).** *Journal of Sedimentary Environments*, 3, 138-154. DOI: 10.12957/jse.2018.37826

ALVES, C.M.R.F., 2002. **Especificação de metais pesados em sedimentos: Aplicação à Bacia Hidrográfica do Rio Ave Universidade do Porto.** Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

AMADOR, E.D.S., 2012. **Bacia da Baía de Guanabara: Características Geoambientais, Formação e Ecossistemas.** Interciência, Rio de Janeiro, 432 p.

- AMADOR, E.D.S., 2013. **Baía de Guanabara: ocupação histórica e avaliação ambiental**. 1.a ed. Interciência, Rio de Janeiro, 510 p.
- AMADOR, E.S., 1980. **Assoreamento da Baía de Guanabara – taxas de sedimentação**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 52 (4), 723–742.
- AMADOR, E.S., 1997. **Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos – Homem e Natureza**. Rio de Janeiro, Retroarte Gráfica e Editora, 539 p.
- AMARAL, L.C.P., 2006. **Degradação ambiental e perspectivas de saúde: um olhar retrospectivo sob a sub-bacia hidrográfica do canal do Cunha**. 2006. 179 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2006.
- ANDRADE FILHO, A., CAMPOLINA, D., DIAS, M.B., 2013. **Toxicologia na Prática Clínica**. Belo Horizonte: 2.ed. Ed. Folium, 2013.
- ANDREATTA, V., CHIAVARI, M. P., REGO, H., 2009. **O Rio de Janeiro e sua orla: história, projetos e identidade carioca**. In: Instituto Municipal de Urbanismo Pereira Passos (IPP). Coleção Estudos Cariocas. Rio de Janeiro, 16 pp.
- ANDREWS, S., SUTHERLAND, R., 2004. **Cu, Pb and Zn contamination in Nuuanu watershed, Oahu, Hawaii**. Science of The Total Environment, 324(1-3), 173–182. DOI:10.1016/j.scitotenv.2003.10.032
- ANJOS, V.E., 2006. **Especiação de cobre e arsênio no complexo estuarino da Baía de Paranaguá**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.
- ARRUTI, A., FERNÁNDEZ-OLMO, I., IRABIEN, Á., 2010. **Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM2.5 and PM10 in the Cantabria region (Northern Spain)**. Journal of Environmental Monitoring, 12(7), 1451. DOI:10.1039/b926740a
- ARTAXO, P.V., 2014. **Uma nova era geológica em nosso planeta: o Antropoceno?** Rev. USP 13. DOI:10.11606/issn.2316-9036.v0i103p13-24.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2012. **Toxicological profile for chromium**. U.S. Department of Health and Human Services, 502 p. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=62&tid=1>>
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease. Registry, 2005. **Toxicological profile for nickel**. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>>
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease. Registry, 2020. **Toxicological profile for lead**. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp13-p.pdf>>
- BACON, J.R., DAVIDSON, C.M., 2008. **Is there a future for sequential chemical extraction? The Analyst**. 133(1), 25–46. DOI:10.1039/b711896a
- BAPTISTA FILHO, L.S., BAPTISTA NETO J.A, MARTINS, M.V.A., GERALDES, M.C., 2020. **O histórico das intervenções humanas na Baía de Guanabara (Brasil) e o registro do Antropoceno em quatro períodos sedimentares**. Journal of Human and Environment of Tropical Bays. 1: 46-80. DOI:10.12957/jheotb.2020.49099
- BAPTISTA NETO, J. A., BARRETO, C. F., MARTINS DA SILVA, M. A., SMITH, B. J., MCALLISTER, J. J., VILELA, C. G., 2013. **Nearshore sedimentation as a record of landuse**

change and erosion: Jurujuba Sound, Niterói, SE Brazil. *Ocean & Coastal Management*, 77, 31–39. DOI:10.1016/j.ocecoaman.2012.04.022

BAPTISTA NETO, J. A., BARRETO, C. F., VILELA, C. G., DA FONSECA, E. M., MELO, G. V., BARTH, O. M., 2016. **Environmental change in Guanabara Bay, SE Brazil, based in microfaunal, pollen and geochemical proxies in sedimentary cores.** *Ocean & Coastal Management*, 143, 4–15. DOI:10.1016/j.ocecoaman.2016.04.010

BAPTISTA NETO, J. A., CRAPEZ, M., MCALISTER, J.J., VILELA, C.G., 2005. **Concentration and Bioavailability of Heavy Metals in Sediments from Niterói Harbour (Guanabara Bay/S.E. Brazil).** *Journal of Coastal Research*, 214, 811–817. DOI:10.2112/012-nis.1

BAPTISTA NETO, J. A., GINGELE, F. X., LEIPE, T., BREHME, I., 2006. **Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil.** *Environmental Geology*, 49(7), 1051–1063. DOI:10.1007/s00254-005-0149-1

BAPTISTA NETO, J. A., SMITH, B. J., MCALLISTER, J. J., 2000. **Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil.** *Environmental Pollution*, 109, 1–9. DOI: 10.1016 /S0269-7491(99)00233-

BARCELOS, E., 2019. **Antropoceno ou Capitaloceno: da simples disputa semântica à interpretação histórica da crise ecológica global.** *Revista Iberoamericana e Economia Ecológica*, v. 31, nº 1, p. 1-17.

BARROCAS, P.R., WASSERMAN J.C., 1995. **O mercúrio na Baía de Guanabara: uma revisão histórica.** *Geochimica Brasiliensis*, 9(2), 115-127. DOI: 10.21715/gb.v9i2.86

BARTH, O.M., BARRETO, C.F., COELHO, L.G., LUZ, C.F.P., 2004. **Pollen record and paleoenvironment of 4210 years B.P. old sediment in the Bay of Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil.** *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 76, 549–551. DOI: 10.1590/S0001-37652004000300009

BARTON, C.M., ULLAH, I.I.T., BERGIN, S.M., SARJOUGHIAN, H.S., MAYER, G.R., BERNABEU-AUBAN, J.E., HEIMSATH, A.M., ACEVEDO, M.F., RIEL-SALVATORE, J.G., ARROWSMITH, J.R., 2016. **Experimental socioecology: Integrative science for anthropocene landscape dynamics.** *Anthropocene* 13, 34–45. doi:10.1016/j.ancene.2015.12.004

BASTI, S., SAHU, C., SAHU, S.K., 2015. **Seasonal variation in physicochemical and biochemical parameters of pond waters in Bhawanipatna town, Kalahandi, Odisha.** *Int J Emerg Res Manag Technol*. 4(11):44–52

BENITO-GARZÓN, M., LEADLEY, P.W., FERNÁNDEZ-MANJARRÉS, J.F., 2014. **Assessing global biome exposure to climate change through the Holocene-Anthropocene transition.** *Glob. Ecol. Biogeogr.* 23, 235–244. doi:10.1111/geb.12097

BEVILACQUA, J.E., SILVA, I.S., LICHTIG, J., MASINI, J.C., 2009. **Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo.** *Química Nova*. DOI: 10.1590/S0100-40422009000100005

BIZZI, L.A., SCHOBENHAUS, C., VIDOTTI, R.M., GONÇALVES, J.H. (Org), 2003. **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas & SIG.** Brasília: CPRM - Serviço Geológico do Brasil. 692 p.

BLOTT, S.J., PYE, K., 2001. **Gradistat: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments**. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, 1237-1248. DOI: 10.1002/esp.261

BOCHNER, J. K., 2010. **Proposta metodológica para identificação de áreas prioritárias para recomposição florestal - Estudo de caso: bacia hidrográfica do rio Macacu/RJ**. 2010. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

BOHRER, C.B.A, 2008. **Estudo integrado da bacia hidrográfica do Rio Guapiaçu no Município de Cachoeiras de Macacu, sub-bacia Leste da Baía de Guanabara, Estado do Rio de Janeiro (Brasil)**. *Mundo & Vida (UFF): alternativas em estudos ambientais*. Ano 9, v. 9, n. 2, 2008.

BORGES, A.C., SANDERS, C.J., SANTOS, H.L.R., ARARIPE, D.R., MACHADO, W., PATCHINEELAM, S.R., 2009. **Eutrophication history of Guanabara Bay (SE Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area**. *Marine Pollution Bulletin*, 58(11), 1750–1754. DOI:10.1016/j.marpolbul.2009.07.025

BORGES, R.C., CALDAS, V.G., FILHO, F.F.L.S., FERREIRA, M.M., LAPA, C.M.F., 2014. **Use of GIS for the evaluation of heavy metal contamination in the Cunha Canal watershed and west of the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, RJ**. *Marine Pollution Bulletin*, 89(1-2), 75–84. DOI:10.1016/j.marpolbul.2014.10.033

BOTELHO, A.L.M., 2003. **ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO POR ÓLEO NA APA DE GUAPIMIRIM – RJ: Aspectos Geoquímicos e Sócioambientais**. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.

BOUGHRIET, A., PROIX, N., BILLON, G., RECOURT, P., OUDDANE, B., 2006. **Environmental Impacts of Heavy Metal Discharges from a Smelter in Deûle-canal Sediments (Northern France): Concentration Levels and Chemical Fractionation**. *Water, Air, and Soil Pollution*, 180(1-4), 83–95. DOI:10.1007/s11270-006-9252-5

BRADL, H., 2002. **Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation**. Vol 6. Academic, London.

BRANCO. M.P., 2014. **Utilidade dos minerais**. CPRM, 2014. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Utilidade-dos-Minerais-1105.html>>

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). 2020. **Painel de Informações sobre Saneamento**. Disponível em: <<http://snis.gov.br/painel-informacoessaneamento-brasil/web/painel-setor-saneamento>>

BRIFFA, J., SINAGRA, E., BLUNDELL, R., 2020. **Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans**. *Heliyon*, 6(9), e04691. DOI:10.1016/j.heliyon.2020.e04691

BURTON, G.A., SCOTT, K.J., 1992. **Sediment toxicity evaluations**. *Environmental Science & Technology*, 26(11), 2068–2075. DOI:10.1021/es00035a002

BUSS, D.F., BAPTISTA, D.F., SILVEIRA, M.P., NESSIMIAN, J.L., & DORVILLÉ, L.F.M., 2002. **Influence of water chemistry and environmental degradation on macroinvertebrate assemblages in a river basin in south-east Brazil**. *Hydrobiologia*, 481, 125–136

BUSS, D.F., BAPTISTA, D.F., SILVEIRA, M.P., NESSIMIAN, J.L., DORVILLÉ, L.F.M., 2002. **Influence of water chemistry and environmental degradation on macroinvertebrate assemblages in a river basin in south-east Brazil.** *Hydrobiologia* 481, 125–136 (2002). DOI:10.1023/A:1021281508709

BUSS, D.F., SALLES, F.F., 2007. **Using Baetidae Species as Biological Indicators of Environmental Degradation in a Brazilian River Basin.** *Environmental Monitoring and Assessment*, 130(1-3), 365–372. DOI:10.1007/s10661-006-9403-6

CALLENDER, E., RICE, K.C., 2000. **The urban environmental gradient: anthropogenic influences on the spatial and temporal distributions of lead and zinc in sediments.** *Environmental Science and Technology*, 34, 232–238. DOI: 10.1021/es990380

CAMPBELL, P.G.C., 2006. **Cadmium—A Priority Pollutant.** *Environmental Chemistry*. 3(6), 387. DOI:10.1071/en06075

CANFIELD, D.E., GLAZER, A.N., FALKOWSKI, P.G., 2010. **The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle.** *Science* (80). 330, 192–196. DOI: 10.1126/science.1186120

CANUTO, F.A.B., GARCIA, C.A.B., ALVES, J.P.H., PASSOS, E.A., 2013. **Mobility and ecological risk assessment of trace metals in polluted estuarine sediments using a sequential extraction scheme.** *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7), 6173–6185. DOI:10.1007/s10661-012-3015-0

CARREIRA, R.S., WAGENER, A.L.R., READMAN, J.W., FILEMAN, T.W., MACKO, S.A., VEIGA, Á., 2002. **Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach.** *Marine Chemistry*, 79(3-4), 207–227. DOI:10.1016/s0304-4203(02)00065-8

CARVALHO, L.F. M., 2015. **O tempo da ruptura do mundo: Antropoceno e Capital. Dissertação (Mestrado em Ciências da Comunicação).** Faculdade de Ciências Sociais e Humanas. Universidade Nova de Lisboa. Portugal.

CBH-BG - Comitê da Bacia Hidrográfica da Baía de Guanabara, 2015. **Relatório de Situação da Região Hidrográfica V - Baía de Guanabara.** 137 p.

CCME, 1999. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection aquatic life.** Canadian Council of Ministers of the Environment.

CCME, 1999. **Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Lead (1999).** In: Canadian Environmental Quality Guidelines 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment.

CEMPEL, M., NIKEL, G., 2006. **Nickel: A review of its sources and environmental toxicology.** *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(3), 375–382.

CEPERJ. 2020. **Fundação Centro Estadual de Estatísticas, Pesquisas e Formação de Servidores Públicos do Rio de Janeiro.** Disponível em: <<http://www.ceperj.rj.gov.br/>>

CERHI – RJ, CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS – RJ, 2013. **Resolução CERHI nº 107 de 22 de maio de 2013.** Aprova nova definição das regiões hidrográficas do Estado do Rio de Janeiro e revoga a Resolução CERHI n.18 de 08 de novembro de 2006, CERHI – RJ, 2013.

- CERTINI, G., SCALENGHE, R., 2011. **Anthropogenic soils are the golden spikes for the Anthropocene**. *The Holocene* 21, 1269–1274. doi:10.1177/0959683611408454
- CETESB, 2017. **Qualidade das Águas Doces no Estado de São Paulo: Apêndice E**.
- CHANDRA, R., BHARAGAVA, R.N., KAPLEY, A., PUROHIT, H.J., 2011. **Bacterial diversity, organic pollutants and their metabolites in two aeration lagoons of common effluent treatment plant (CETP) during the degradation and detoxification of tannery wastewater**. *Bioresource Technology*, 102(3), 2333–2341. DOI:10.1016/j.biortech.2010.10.08
- CHANG, A.C., PAGE, A.L., WARNEKE, J.E., GRGUREVIC, E., 1984. **Sequential Extraction of Soil Heavy Metals Following a Sludge Application**. *Journal of Environment Quality*, 13(1), 33. DOI:10.2134/jeq1984.00472425001300010006x
- CHATTERJEE, M., SILVA FILHO, E.V., SARKAR, S.K., SELLA, S.M., BHATTACHARYA, A., SATPATHY, K.K., BHATTACHARYA, B.D., 2007. **Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance**. *Environment International*, 33(3), 346–356. DOI:10.1016/j.envint.2006.11.013
- COHEN, K.M., FINNEY, S.C., GIBBARD, P.L., FAN, J., 2018. (2013; updated) **The ICS 187 International Chronostratigraphic Chart**. *Episodes* 36: 199-204.
- CORAL, M.N.U., KORKMAZ, H., ARIKAN, B., CORAL, G., 2005. **Plasmid mediated heavy metal resistance in Enterobacter spp. Isolated from Sofulu landfill, in Adana, Turkey**. *Ann. Microbiol.* 55. 175–179.
- CORDEIRO, R.C., MACHADO, W., SANTELLI, R.E., FIGUEIREDO, A.G.J., SEOANE, J.C.S., OLIVEIRA, E.P., FREIRE, A.S., BIDONE, E.D., MONTEIRO, F.F., SILVA, F.T., MENICONI, M.F.G., 2015. **Geochemical fractionation of metals and semimetals in surface sediments from tropical impacted estuary (Guanabara Bay, Brazil)**. *Environ Earth Sci* 74:1363–1378. DOI: 10.1007/s12665-015-4127-y
- CORTECCI, G. 2001. **Geologia e saúde**. Trad. Wilson Scarpelli. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/pgagem/artigoind.htm>>
- COSTA, C.M.M., 2007. **Extração sequencial na interpretação das concentrações de elementos traços nos sedimentos do reservatório Guarapiranga São Paulo - SP**. Dissertação (Mestrado em Ciências). IPEN- AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO DOI: 10.11606/D.85.2017.TDE-07122017-083612
- COSTA, L.A. DE A.C., PESSOA, D.M.M., CARREIRA, R. S., 2018. **Chemical and biological indicators of sewage river input to an urban tropical estuary (Guanabara Bay, Brazil)**. *Ecological Indicators*, 90, 513–518. DOI:10.1016/j.ecolind.2018.03.046
- COTTA, J.A.O., REZENDE, M.O.O., PIOVANI, M.R., 2006. **Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira: PETAR, São Paulo, Brasil**. *Química Nova*, 29(1), 40–45. DOI:10.1590/s0100-40422006000100009
- CRUTZEN, P. J., 2002. **Concepts: Geology of mankind**. *Nature*, 415, 23.
- CRUTZEN, P.J., STOERMER, E.F., 2000. **The “Anthropocene”**. *IGBP Global Change Newsletter*, 41, 17 - 18.
- CRUZ, C.B.M., ARGENTO, M.S.F., MAYR, L.M., 1996. **Um modelo de eutrofização para a Baía de Guanabara**. *Geociências*, 15(1), 115-128.

CUNHA, B.C.A., ROCHA, D.S., GERALDES, M.C., PEREIRA, S.D., ALMEIDA, A.C., 2009. **Pb isotopic signatures in sediments of a sub-tropical coastal lagoon: Anthropogenic sources for metal contamination in the Sepetiba Bay (SE – Brazil).** *Journal of Coastal Research*, 56, 797–801.

CUOMO, C.J., 2017. **Against the Idea of an Anthropocene Epoch: Ethical, Political and Scientific Concerns.** *Biogeosystem Tech.* 4, 4–8. doi:10.13187/bgt.2017.1.4

DANTAS, J.R.C.; LINS, G.A. 2007. **Impactos ambientais na bacia hidrográfica de Guapi/Macacu e suas consequências para o abastecimento de água nos municípios do leste da Baía de Guanabara.** Rio de Janeiro: CETEM (Série Gestão e Planejamento Ambiental, 10).

DAS, A., 1995. **Metal speciation in solid matrices.** *Talanta*, 42(8), 1007–1030. DOI:10.1016/0039-9140(95)01557-r

DAVIDSON, C.M., THOMAS, R.P., MCVEY, S.E., PERALA, R., LITTLEJOHN, D., URE, A.M., 1994. **Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments.** *Analytica Chimica Acta*, 291(3), 277–286. DOI:10.1016/0003-2670(94)80023-5

DAVUTLUOGLU, O.I., SECKIN, G., ERSU, C.B., YILMAZ, T., SARI, B., 2011. **Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey.** *Journal of Environmental Management*, 92(9), 2250–2259. DOI:10.1016/j.jenvman.2011.04.013

DELGADO, J., NIETO, J.M., BOSKI, T., 2010. **Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 88(1), 71–83. DOI:10.1016/j.ecss.2010.03.011

DEVESA-REY, R., DÍAZ-FIERROS, F., BARRAL, M.T., 2010. **Trace metals in river bed sediments: An assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis.** *Journal of Environmental Management*, 91(12), 2471–2477. DOI:10.1016/j.jenvman.2010.06.024

DÍAZ-DE ALBA, M., GALINDO-RIAÑO, M.D., CASANUEVA-MARENCO, M.J., GARCÍA-VARGAS, M., KOSORE, C.M., 2011. **Assessment of the metal pollution, potential toxicity and speciation of sediment from Algeciras Bay (South of Spain) using chemometric tools.** *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 177-187. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.03.020

DIXIT, R., WASIULLAH, MALAVIYA, D., PANDIYAN, K., SINGH, U., SAHU, A., PAUL, D., 2015. **Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes.** *Sustainability*, 7(2), 2189–2212. DOI:10.3390/su7022189

DONG, C.D., CHEN, C.F., CHEN, C.W., 2012. **Contamination of zinc in sediments at river mouths and channel in northern Kaohsiung Harbor, Taiwan.** *International Journal of Environmental Science and Development*, 3, 517–521. DOI: 10.7763/IJESD.2012.V3.278.

DOUGHTY, C.E., WOLF, A., FIELD, C.B., 2010. **Biophysical feedbacks between the Pleistocene megafauna extinction and climate: The first human-induced global warming?** *Geophys. Res. Lett.* 37, 1–5. doi:10.1029/2010GL043985

DU LAING, G., RINKLEBE, J., VANDECASTEELE, B., MEERS, E., TACK, F.M.G., 2009. **Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review.**

Science of The Total Environment. 407(13), 3972–3985.
DOI:10.1016/j.scitotenv.2008.07.025

DUFFUS, J. H., (2002) **‘Heavy metals’ a meaningless term?** IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 74, 793–807 (2002).

DUNDAR, M. S., ALTUNDAG, H., EYUPOGLU, V., KESKIN, S.C., TUTUNOGLU, C., 2012. **Determination of heavy metals in lower Sakarya river sediments using a BCR-sequential extraction procedure.** Environmental Monitoring and Assessment, 184(1), 33–41. DOI:10.1007/s10661-011-1944-7

DUZGOREN-AYDIN, N.S., WONG, C.S.C., AYDIN, A., SONG, Z., YOU, M., LI, X.D., 2006. **Heavy Metal Contamination and Distribution in the Urban Environment of Guangzhou, SE China.** Environmental Geochemistry and Health, 28(4), 375–391. DOI:10.1007/s10653-005-9036-7

EBONG, G.A., ETUK, H.S., DAN, E.U., ONUKWUBIRI, M.A., 2019. **Waste management: impact on metal accumulation and speciation in Aba River channel, Nigeria, Geosystem Engineering.** DOI: 10.1080/12269328.2019.1663278

ECOLOGUS-AGRAR, 2003. **Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara. Relatório final – síntese.** Rio de Janeiro: Consórcio Ecologus-Agrar. 203 p.

ELLIS, B., REVITT, D.M., 1982. **Incidence of heavy metals in street surface sediments: Solubility and grain size studies.** Water, Air, and Soil Pollution, 17(1), 87–100. DOI: 10.1007/bf00164094

ELLIS, E., MASLIN, M., BOIVIN, N., BAUER, A., 2016. **Involve social scientists in defining the Anthropocene.** Nature, 540(7632), 192–193. DOI:10.1038/540192a

ELTURK, M., ABDULLAH, R., MOHAMAD ZAKARIA, R., ABU BAKAR, N.K., 2019. **Heavy metal contamination in mangrove sediments in Klang estuary, Malaysia: Implication of risk assessment.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, 106266. DOI:10.1016/j.ecss.2019.106266

ELTURK, M., ABDULLAH, R., MOHAMAD ZAKARIA, R., ABU BAKAR, N.K., 2019. **Heavy metal contamination in mangrove sediments in Klang estuary, Malaysia: Implication of risk assessment.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, 106266. DOI:10.1016/j.ecss.2019.106266

FEEMA. 1990. **Projeto de recuperação gradual da Baía de Guanabara.** Vol. 1. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 203 p.

FERGUSON, J. E., 1982. **Inorganic Chemistry and the Earth.** Pergamon Press., 221–228.

FERGUSON, J. E., 1990. **The Heavy Elements, In: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects.** Oxford, Pergamon Press., 211–212.

FERNANDES, H.M., 1997. **Heavy Metal Distribution in Sediments and Ecological Risk Assessment: The Role of Diagenetic Processes in Reducing Metal Toxicity in Bottom Sediment.** Environmental Pollution, 97, 317–325. DOI: 10.1016/S0269-7491(97)00004-3

- FERNANDES, M., FONSECA, E.M., LIMA, L.S., SICHEL, S.E., DELGADO, J.F., CORREA, T.R., BAPTISTA NETO, J.A., 2020. **Assessment of trace metal contamination and bioavailability in an Environmental Protection Area: Guaxindiba estuarine system (Guanabara Bay, Rio de Janeiro Brazil)**. *Regional Studies in Marine Science*, 35, 101143. DOI:10.1016/j.rsma.2020.101143
- FERNANDEZ, M.A.S., WAGENER, A.D.L.R., LIMAVERDE, A.M., SCOFIELD, A.L., PINHEIRO, F.M., RODRIGUES, E., 2005. **Imposex and surface sediment speciation: A combined approach to evaluate organotin contamination in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil**. *Marine Environmental Research*, 59 (5), 435-452. DOI: 10.1016/j.marenvres.2004.07.001
- FERREIRA, P.R.G., 2012. **Avaliação ambiental de sedimentos de fundo da Sub-bacia do Igarapé Educandos (Manaus – AM) usando uma técnica de extração sequencial**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2012.
- FICHET, D., RADENAC, G., MIRAMAND, P., 1998. **Experimental studies of impacts of harbour sediments resuspension to marine invertebrates larvae: Bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and toxicity**. *Marine Pollution Bulletin*, 36(7), 509–518. DOI:10.1016/s0025-326x(97)00190-2
- FIDALGO, E.C.C.; PEDREIRA, B.C.C.G.; ABREU, M.B.; MOURA, I.B.; GODOY, M.D.P., 2008. **Uso e cobertura da terra na bacia hidrográfica do rio Guapi - Macacu**. Embrapa solos. Série Documentos 105:1–32.
- FIGUEIREDO, A.G., DE TOLEDO, M.B., CORDEIRO, R.C., GODOY, J.M.O., DA SILVA, F.T., VASCONCELOS, S.C., DOS SANTOS, R.A., 2014. **Linked variations in sediment accumulation rates and sea-level in Guanabara Bay, Brazil, over the last 6000years**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 415, 83–90. DOI:10.1016/j.palaeo.2014.08.027
- FILGUEIRAS, A.V., LAVILLA, I., BENDICHO, C., 2002. **Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples**. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(6), 823–857. DOI:10.1039/b207574c
- FISCHER, G., TUBIELLO, F.N., VAN VELTHUIZEN, H., WIBERG, D.A., 2007. **Climate change impacts on irrigation water requirements: Effects of mitigation. 1990–2080**. *Technological Forecasting and Social Change*, 74(7), 1083–1107. DOI:10.1016/j.techfore.2006.05.021
- FISTAROL, G.O., COUTINHO, F.H., MOREIRA, A.P.B., VENAS, T., CÁNOVAS, A., DE PAULA, S.E.M., THOMPSON, F. L., 2015. **Environmental and Sanitary Conditions of Guanabara Bay, Rio de Janeiro**. *Frontiers in Microbiology*, 6. DOI:10.3389/fmicb.2015.01232
- FLORA, S.J., FLORA, G., SAXENA, G., 2007. **Arsenic and lead induced free radical generation and their reversibility following chelation**. *Cell Mol Biol (Noisy-le-grand)* 53: 26–47. DOI:10.1170/T773
- FLORSHEIM, J.L., CHIN, A., GAFFNEY, K., SLOTA, D., 2013. **Thresholds of stability in incised “Anthropocene” landscapes**. *Anthropocene*, 2, 27–41. DOI:10.1016/j.ancene.2013.10.006
- FÖRSTNER, U., WITTMANN, G.T.W., 1981. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Springer Verlag, New York.

FOLEY, S.F., GRONENBORN, D., ANDREAE, M.O., KADEREIT, J.W., ESPER, J., SCHOLZ, D., CRUTZEN, P.J., 2013. **The Palaeoanthropocene – The beginnings of anthropogenic environmental change.** *Anthropocene*, 3, 83–88. DOI:10.1016/j.ancene.2013.11.002

FOLK, R.L., WARD, W.C., 1957. **A Study in the Significance of Grain-Size Parameters.** *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3-26. DOI: 10.1306/74D70646-2B21-11D7-8648000102C1865D.

FONSECA, E.M., BAPTISTA NETO, J.A., PEREIRA, M.P.S., SILVA, C.G., ARANTES JUNIOR, J.D., 2014. **Study of pollutant distribution in the Guaxindiba Estuarine System – SE Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, 82(1-2), 45–54. DOI:10.1016/j.marpolbul.2014.03.025

FONSECA, E.M., BAPTISTA NETO, J.A., SILVA, C.G., MCALISTER, J.J., SMITH, B.J., FERNANDEZ, M.A., 2013. **Stormwater impact in Guanabara Bay (Rio de Janeiro): Evidences of seasonal variability in the dynamic of the sediment heavy metals.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 161–168. DOI:10.1016/j.ecss.2013.04.022

FORGET, J., BELIAEFF, B., BOCQUENÉ, G., 2003. **Acetylcholinesterase activity in copepods (*Tigriopus brevicornis*) from the Vilaine River estuary, France, as a biomarker of neurotoxic contaminants.** *Aquatic Toxicology*, 62(3), 195–204. DOI:10.1016/s0166-445x(02)00084-x

FOSTER, S., HIRATA, R., 2002. **Groundwater Quality Protection: A Guide for Water Service Companies, Municipal Authorities and Environment Agencies.** The International Bank for Reconstruction and Development/The World Bank, 2002.

FRANCIONI, E., WAGENER, A. DE L.R., SCOFIELD, DE L. DEPLEDGE, M.H., CAVALIER, B., SETTE, C.B., CARVALHOSA, L., LOZINSKY, C., MARIATH, R., 2007. **Polycyclic aromatic hydrocarbon in inter-tidal mussel *Perna perna*: Space-time observations, source investigation and genotoxicity.** *Science of the Total Environment*, 372 (2-3), 515-531. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.08 .046

FRIZZO, S.J., 2006. **Elementos químicos (metais pesados) em águas de abastecimento público no estado do Ceará.** CPRM/Serviço Geológico do Brasil, Fortaleza. 64 p. Anexos. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br>>

GATEHOUSE, S., RUSSELL, D.W. AND VAN MOORT, J.C., 1977. **Sequential soil analysis in exploration geochemistry.** *J. Geochem. Explor.*, 8 : 483--494. DOI: 10.1016/B978-0-444-41653-7.50037-8

GIAGINIS, C., GATZIDOU, E., THEOCHARIS, S., 2006. **DNA repair systems as targets of cadmium toxicity.** *Toxicology and Applied Pharmacology*, 213(3), 282–290. DOI:10.1016/j.taap.2006.03.008

GILLINGS, M. R., & HAGAN-LAWSON, E. L., 2014. **The cost of living in the Anthropocene.** *Earth Perspectives*, 1(1), 2. doi:10.1186/2194-6434-1-2

GIROTTO, E., CERETTA, C.A., SANTOS, D.R., BRUNETTO, G., ANDRADE, J.G., ZALAMENA, J., 2010. **Formas de perdas de cobre e fósforo em água de escoamento superficial e percolação em solo sob aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos.** *Ciência Rural*, 40(9), 1948–1954. DOI:10.1590/s0103-84782010005000141

- GISMERA, M.J., LACAL, J., DA SILVA, P., GARCÍA, R., TERESA SEVILLA, M., PROCOPIO, J. R., 2004. **Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures.** *Environmental Pollution*, 127(2), 175–182. DOI:10.1016/j.envpol.2003.08.004
- GLEYZES, C., TELLIER, S., ASTRUC, M., 2002. **Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures.** *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(6-7), 451–467. DOI:10.1016/s0165-9936(02)00603-9
- GODOY, J.M., MOREIRA, I., BRAGANÇA, M.J., WANDERLEY, C., MENDES, L. B., 1998. **A study of Guanabara Bay sedimentation rates.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 227(1-2), 157–160. DOI:10.1007/bf02386450
- GODOY, J.M., OLIVEIRA, A.V, ALMEIDA, A.C., GODOY, M.L.D.P., MOREIRA, I., WAGENER, A.R., FIGUEIREDO JR, A.G., 2012. **Guanabara Bay Sedimentation Rates based on Pb-210 Dating: Reviewing the Existing Data and Adding New Data.** *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 1265–1273. DOI:10.1590/S0103-50532012000700010
- GONÇALVES, A.C., LUCHESE, E.B., LENZI, E., 2000. **Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais.** *Quim. Nova.* 23. 173-177. DOI: 10.1590/S0100-40422000000200006
- GUERRA, A.T.; GUERRA, A.J.T. 2011. **Novo Dicionário Geológico – Geomorfológico.** 9. ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2011. 648p.
- HAMELINK, J.L., LANDRUM, P.F., HAROLD, B.L., WILLIAM, B.H., 1994. **Bioavailability: physical, chemical, and biological interactions.** CRC, Boca Raton, FL.
- HAN, J., MA, D., QUAN, X., WANG, J., YAN, Q., 2005. **Bioavailability of zinc in the sediment to the estuarine amphipod *Grandidierella japonica*.** *Hydrobiologia*, 541(1), 149–154. DOI:10.1007/s10750-004-5289-x
- HE, Z.L., YANG, X.E., STOFFELLA, P.J., 2005. **Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment.** *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2-3), 125–140. DOI:10.1016/j.jtemb.2005.02.010
- HEILBRON, M., EIRALDO, L.G., ALMEIDA, J.C.H. (orgs), 2016. **Texto explicativo dos mapas geológico e de recursos minerais do Estado do Rio de Janeiro, escala 1:400.000.** CPRM, Belo Horizonte, 168p.
- HELTAI, G., PERCSICH, K., HALÁSZ, G., JUNG, K., FEKETE, I., 2005. **Estimation of ecotoxicological potential of contaminated sediments based on a sequential extraction procedure with supercritical CO₂ and subcritical H₂O solvents.** *Microchemical Journal*, 79(1-2), 231–237. DOI:10.1016/j.microc.2004.05.007
- HIRNER, A.V., KRITSOTAKIS, K., TOBSCHALL, H.J., 1990. **Appl. Geochem.**, 5 (1990) 491.
- HLAVAY, J., PROHASKA, T., WEISZ, M., WENZEL, W.W., STINGEDER, G.J., 2004. **Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions (IUPAC Technical Report).** *Pure and Applied Chemistry*, 76(2), 415–442. DOI:10.1351/pac200476020415
- HORA, A.F., HWA, C.S., HORA, M.A.G.M., 2010. **Planejamento Estratégico da Região Hidrográfica dos Rios Guapi-Macacu e Caceribu-Macacu.** Niterói: UFF/FEC. 544 p.

- HOROWITZ, A., 1991. **A primer on sediment- trace element chemistry**. 2nd ed., Lewis Publishers, 1991.
- HORTELLANI, M.A., SARKIS, J.E.S., ABESSA, D.M.S., SOUSA, E.C.P.M., 2008. **Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos - São Vicente**. *Química Nova*, 31(1), 10–19. DOI:10.1590/s0100-40422008000100003
- HOUSE, W.A., 2003. **Geochemical cycling of phosphorus in rivers**. *Applied Geochemistry*, 18(5), 739–748. DOI:10.1016/s0883-2927(02)00158-0
- HOWELL, D.G., 1989. **Tectonic of suspect terranes: Mountain building and continental growth**. London, Chapman and Hall, 232 pp.
- IARC, 1990. **Chromium, nickel and welding. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Pharmaceutical Drugs**. International Agency for Research on Cancer. Lyon, pp. 47. 65 and 123.
- IBGE, 2017. **Cidades**. Inst. Bras. Geogr. e Estatística.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Posição ocupada pelos 100 maiores municípios em relação ao Produto Interno Bruto**. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br>>
- IRFAN, M., HAYAT, S., AHMAD, A., ALYEMENI, M.N., 2013. **Soil cadmium enrichment: Allocation and plant physiological manifestations**. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 20(1), 1–10. DOI:10.1016/j.sjbs.2012.11.004
- ISLAM, M.S., HAN, S., AHMED, M.K., MASUNAGA, S., 2014. **Assessment of Trace Metal Contamination in Water and Sediment of Some Rivers in Bangladesh**. *Journal of Water and Environment Technology*, 12(2), 109–121. DOI:10.2965/jwet.2014.109
- JAIN, C.K., MALIK, D.S., YADAV, R., 2007. **Metal Fractionation Study on Bed Sediments of Lake Nainital, Uttaranchal, India**. *Environmental Monitoring and Assessment*, 130(1-3), 129–139. DOI:10.1007/s10661-006-9383-6
- JALOWSKA, A.M., RODRIGUEZ, A.B., MCKEE, B.A., 2015. **Responses of the Roanoke Bayhead Delta to variations in sea level rise and sediment supply during the Holocene and Anthropocene**. *Anthropocene* 9, 41–55. DOI:10.1016/j.ancene.2015.05.002
- JAMES, L.A., 2013. **Legacy sediment: Definitions and processes of episodically produced anthropogenic sediment**. *Anthropocene* 2, 16–26. DOI:10.1016/j.ancene.2013.04.001
- JEFFERSON, A.J., WEGMANN, K.W., CHIN, A., 2013. **Geomorphology of the anthropocene: Understanding the surficial legacy of past and present human activities**. *Anthropocene* 2, 1–3. doi:10.1016/j.ancene.2013.10.005
- JICA - JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY, 1994. **The Study on Recuperation of the Guanabara Bay Ecosystem**. Vol. 2, Main Report, p. 7.2.
- KARLSSON, T., PERSSON, P., SKYLLBERG, U., 2006. **Complexation of Copper(II) in Organic Soils and in Dissolved Organic Matter – EXAFS Evidence for Chelate Ring Structures**. *Environmental Science & Technology*, 40(8), 2623–2628. DOI:10.1021/es052211f
- KASEMODEL, M.C., PAPA, T.B.R., SÍGOLO, J.B., RODRIGUES, V.G.S., 2019. **Assessment of the mobility, bioaccessibility, and ecological risk of Pb and Zn on a**

dirt road located in a former mining area—Ribeira Valley—Brazil. Environmental Monitoring and Assessment, 191(2). DOI:10.1007/s10661-019-7238-1

KATSAOUNOS, C.Z., GIOKAS, D.L., LEONARDOS, I.D., KARAYANNIS, M.I., 2007. **Speciation of phosphorus fractionation in river sediments by explanatory data analysis.** Water Research, 41(2), 406–418. DOI:10.1016/j.watres.2006.10.028

KELLER, C., VÉDY, J.C., 1994. **Distribution of Copper and Cadmium Fractions in Two Forest Soils.** Journal of Environment Quality, 23(5), 987. DOI:10.2134/jeq1994.00472425002300050020x

KERSTEN, M. AND FÖRSTNER, U.: 1986, **Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments.** Water Science and Technology 18, 121–130.

KFOURI, P.B.P., FIGUEIRA, R.C.L., FIGUEIREDO, A.M.G., SOUZA, S.H.M., EICHLER, B.B., 2005. **Metal levels and foraminifera occurrence in sediment cores from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 265(3), 459–466. DOI:10.1007/s10967-005-0849-8

KHODADOUST, A.P., REDDY, K.R., MATURI, K., 2004. **Removal of Nickel and Phenanthrene from Kaolin Soil Using Different Extractants.** Environmental Engineering Science, 21(6), 691–704. DOI:10.1089/ees.2004.21.691

KIBRIA, G., HOSSAIN, M.M., MALLICK, D., LAU, T.C., WU, R., 2016. **Trace/heavy metal pollution monitoring in estuary and coastal area of Bay of Bengal, Bangladesh and implicated impacts.** Marine Pollution Bulletin, 105(1), 393–402. DOI:10.1016/j.marpolbul.2016.02.021

KIM, B.S.M., FERREIRA, P.A.L., ANGELI, J.L.F., TRAMONTE, K.M., DE MAHIQUES, M.M., FIGUEIRA, R.C.L., 2020. **Geochemical behavior and remobilization potential of trace elements in surface sediments from the baixada santista industrial area, Southeastern Brazilian coast.** Journal of Sedimentary Environments, 5(4), 505–518. DOI:10.1007/s43217-020-00032-5

KJERFVE, B., RIBEIRO, C.H.A., DIAS, G.T.M., FILIPPO, A.M., SILVA QUARESMA, V., 1997. **Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil.** Continental Shelf Research, 17(13), 1609–1643. DOI:10.1016/s0278-4343(97)00028-9

KLEIN, G.D., 2015. **The «ANTHROPOCENE»: What is its Geological Utility?** (Answer: It has None!). Episodes 218.

KRAUSKOPF, K.B., BIRD, D.K., 1995. **Introduction to Geochemistry.** 3rd Edition, McGraw Hill, New York, 227 p.

KRISHNAMURTI, G.S.R., HUANG, P.M., VAN REES, K.C.J., KOZAK, L.M., ROSTAD, H.P.W., 1995. **Speciation of particulate-bound Cadmium of soils and its bioavailability.** The Analyst, 120(3), 659. DOI:10.1039/an9952000659

KRUSKAL, W.H., WALLIS, W.A., 1952. **Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis.** Journal of the American Statistical Association, 47(260), 583–621. DOI:10.1080/01621459.1952.10483441

KRYC, K., MURRAY, R., MURRAY, D., 2003. **Elemental fractionation of Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mn, P, and Ba in five marine sedimentary reference materials: results from sequential extractions.** *Analytica Chimica Acta*, 487(1), 117–128. DOI:10.1016/s0003-2670(03)00492-6

KUBOVÁ, J., MATÚŠ, P., BUJDOŠ, M., HAGAROVÁ, I., MEDVED', J., 2008. **Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil–plant metal transfer predictions in contaminated lands.** *Talanta*, 75(4), 1110–1122. DOI:10.1016/j.talanta.2008.01.002

KUMAR, A., BISHT, B.S., JOSHI, V.D., DHEWA, T., 2011. **Review on bioremediation of polluted environment: A management tool.** *International Journal of Environmental Sciences*, 1(6), 1079–1093.

LÃ, O.R., BARRA, C.M., AMARAL SOBRINHO, N.M.B., MAZUR, N., VELLOSO, A. C.X., 2003. **Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo.** *Química Nova*, 26(3), 323–330. DOI:10.1590/s0100-40422003000300007

LACERDA, L.D., 2007. **Biogeoquímica de contaminates no Antropoceno.** *Oecologia Brasiliensis*, v. 11, p. 297-301, 2007. Disponível em: <dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2685337.pdf>

LASAT, M., 2000. **The uses of plants for removal of toxic metals from contaminated soils.** Washington, DC; U.S. Environmental Protection Agency.

LEWIS, S.L., MASLIN, M.A., 2015. **Defining the Anthropocene.** *Nature*, 519(7542), 171–180. DOI:10.1038/nature14258

LI, L.Y., HALL, K., YUAN, Y., MATTU, G., MCCALLUM, D., CHEN, M., 2009. **Mobility and Bioavailability of Trace Metals in the Water-Sediment System of the Highly Urbanized Brunette Watershed.** *Water, Air, and Soil Pollution*, 197(1-4), 249–266. DOI:10.1007/s11270-008-9808-7

LIU, C., XU, J., LIU, C., ZHANG, P., DAI, M., 2009. **Heavy Metals in the Surface Sediments in Lanzhou Reach of Yellow River, China.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(1), 26–30. DOI:10.1007/s00128-008-9563-x

LOMBARDI, A.T., 1995. **Caracterização fluorimétrica da matéria orgânica de origem natural e sua complexação com íons cobre.** Campinas, 1995. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

LONG, E.R., MORGAN, L.G., 1990. **The Potential for Biological Effects of Sediment-sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program.** Seattle, WA: National Oceanic and Atmospheric Administration.

LONG, E.R., ROBERTSON, A., WOLFE, D.A., HAMEEDI, J., SLOANE, G.M., 1996. **Estimates of the Spatial Extent of Sediment Toxicity in Major U.S. Estuaries.** *Environmental Science & Technology*, 30(12), 3585–3592. DOI:10.1021/es9602758

LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., SAHUQUILLO, A., FIEDLER, H.D., RUBIO, R., RAURET, G., MUNTAU, H., QUEVAUVILLER, P., 1998. **CRM 601, A stable material for its extractable content of heavy metals.** *The Analyst*. 123(8), 1675–1677. DOI:10.1039/a802720j

MACDONALD, D.D., CARR, R.S., CALDER, F.D., LONG, E.R., INGERSOLL, C.G., 1996. **Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters.** *Ecotoxicology*, 5(4), 253–278. DOI:10.1007/bf00118995

MACDONALD, D.D., SMITH, S.L., WONG, M.P., MUDROCH, P., 1992. **The Development of Canadian Marine Environmental Quality Guidelines.** Ottawa: Ecosystem Sciences and Evaluation Directorate, Conservation and Protection, Environment Canada.

MACHADO, W., CARVALHO, M., SANTELLI, R., MADDOCK, J.E., 2004. **Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, 49(1-2), 89–92. DOI:10.1016/j.marpolbul.2004.01.012

MACHADO, W., MOSCATELLI, M., REZENDE, L.G., LACERDA, L.D., 2002B. **Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil.** *Environmental Pollution*, 120(2), 455–461. DOI:10.1016/s0269-7491(02)00108-2

MACHADO, W., SILVA-FILHO, E., OLIVEIRA, R., LACERDA, L., 2002a. **Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, 44(11), 1277–1280. DOI:10.1016/s0025-326x(02)00232-1

MARINO, I.K., 2011. **Caracterização do registro sedimentar quaternário da Baía de Guanabara.** Monografia (Bacharelado em Geofísica), Departamento de Geologia, LAGEMAR, Universidade Federal Fluminense.

MARKERT, B., WAPPELHORST, O., WECKERT, V., HERPIN, U., SIEWERS, U., FRIESE, K., BREULMANN, G., 1999. **The use of bioindicators for monitoring the heavy-metal status of the environment.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 240(2), 425–429. DOI:10.1007/bf02349387

MARONEZI, V., SANTOS, M.M.A., FARIA, D., ROSAM M.I.G., 2019. **Mecanismos de remoção de Cromo (VI) do solo pela interação entre matéria orgânica e Ferro (III).** *Revista do Instituto Geológico* 40(2):17-33. DOI:10.33958/revig.v40i2.645

MARSCHNER, B., HENKE, U., WESSOLEK, G., 1995. **Effects of meliorative additives on the adsorption and binding forms of heavy metals in a contaminated topsoil from a former sewage farm.** *Zeitschrift Für Pflanzenernährung Und Bodenkunde*, 158(1), 9–14. DOI:10.1002/jpln.19951580104

MARSH, G.P., 1885. **The Earth as Modified by Human Action: a last revision of “Man and nature”.** New York, 629 p.

MASOUD, M.S., SAID, T.O., EL ZOKM, G., SHREADAH, M.A., 2010. **Speciation of Fe, Mn and Zn in surficial sediments from the Egyptian Red Sea coasts.** *Chemical Speciation & Bioavailability*, 22(4), 257–269. DOI:10.3184/095422910x12894975123773

MCKNIGHT, P.E., NAJAB, J., 2010. **Mann-Whitney U Test.** *The Corsini Encyclopedia of Psychology.* DOI:10.1002/9780470479216.corpsy0524

MCKNIGHT, P.E., NAJAB, J., 2010. **Mann-Whitney U Test.** *The Corsini Encyclopedia of Psychology.* DOI:10.1002/9780470479216.corpsy0524

MELO, G.V., BAPTISTA NETO, J.A., MALM, O., DOS SANTOS FERNANDEZ, M. A., PATCHINEELAM, S.M., 2014. **Composition and behaviour of heavy metals in suspended sediments in a tropical estuarine system.** *Environmental Earth Sciences*, 73(3), 1331–1344. DOI:10.1007/s12665-014-3491-3

MEURER, E.J. 2008. **Fundamentos de química do solo.** 3ª em. Porto Alegre: editado por Egon José Meurer, 285 pp.

MILLER, G. T., 2007. **Ciência Ambiental.** São Paulo: Thomson Learning, 2007. 123p.

MILLER, W.P., MC FEE, W.W., 1983. **Distribution of Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in Soils of Industrial Northwestern Indiana**1. *Journal of Environment Quality*, 12(1), 29. DOI:10.2134/jeq1983.00472425001200010004x

MISHRA, S., BHARAGAVA, R.N., MORE, N., YADAV, A., ZAINITH, S., MANI, S., CHOWDHARY, P., 2018. **Heavy Metal Contamination: An Alarming Threat to Environment and Human Health.** *Environmental Biotechnology: For Sustainable Future*, 103–125. DOI:10.1007/978-981-10-7284-0_5

MITCHELL, G., 2005. **Mapping hazard from urban non-point pollution: a screening model to support sustainable urban drainage planning.** *Journal of Environmental Management*, 74(1), 1–9. DOI:10.1016/j.jenvman.2004.08.002

MONTEIRO, F.F. 2008. **Histórico de acumulação de metais-traço em sedimentos estuarinos do rio Iguaçu e da região da área de Proteção Ambiental de Guapimirim, Baía de Guanabara, RJ.** 2008. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental), Universidade Federal Fluminense, Niterói.

MONTEIRO, F.F., CORDEIRO, R.C., SANTELLI, R.E., MACHADO, W., EVANGELISTA, H., VILLAR, L.S., BIDONE, E.D., 2012. **Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality.** *Environmental Earth Sciences*, 65(6), 1661–1669. DOI:10.1007/s12665-011-1143-4

MONTEIRO, F.F., CORDEIRO, R.C., SANTELLI, R.E., MACHADO, W., EVANGELISTA, H., VILLAR, L. S., BIDONE, E.D., 2011. **Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality.** *Environmental Earth Sciences*, 65(6), 1661–1669. DOI:10.1007/s12665-011-1143-4

MONTERROSO, P., PATO, P., PEREIRA, E., VALE, C., DUARTE, A., 2003. **Distribution and accumulation of metals (Cu, Cd, Zn and Pb) in sediments of a lagoon on the northwestern coast of Portugal.** *Marine Pollution Bulletin*, 46(9), 1200–1205. DOI:10.1016/s0025-326x(03)00243-1

MOORE, J. W., RAMAMOORTHY, S., 1984. **Heavy Metals in Natural Waters.** Springer Series on Environmental Management. DOI:10.1007/978-1-4612-5210-8

MULDER, E.F.J., 1996. **Urban geoscience.** In: McCall GJH, De Mulder EFJ, Marker BR (eds) **Urban Geoscience.** Association for Geoscience in Development (AGID) Special Publication Series, No 20. A.A. Balkema, Rotterdam, pp 1–11

NEGREIROS, D.H., ARAÚJO, F.P., COREIXAS, M.A., 2002. **Nossos Rios.** 1.a ed. Instituto Baía de Guanabara, Rio de Janeiro.

NEMATI, K., BAKAR, N.K.A., ABAS, M.R., SOBHANZADEH, E., 2011. **Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia.** Journal of Hazardous Materials. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.05.039

NIENCHESKI, L.F., MOORE, W.S., WINDOM, H.L., 2014. **History of human activity in coastal southern Brazil from sediment.** Marine Pollution Bulletin, 78(1-2), 209–212. DOI:10.1016/j.marpolbul.2013.10.042

NRIAGU, J.O., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279(5712), 409–411. DOI:10.1038/279409a0

NRIAGU, J.O., 1989. **A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals.** *Nature*, 338(6210), 47–49. DOI:10.1038/338047a0

NRIAGU, J.O., 1996. **A History of Global Metal Pollution.** *Science*, 272(5259), 223–0. DOI:10.1126/science.272.5259.223

NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M., 1988. **Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals.** *Nature*, 333(6169), 134–139. DOI:10.1038/333134a0

OLIVEIRA A.M.S., PELOGGIA, A.U.G., 2014. **The Anthropocene and the Technogene: stratigraphic temporal implications of the geological action of humankind.** *Quaternary and Environmental Geosciences*, v.5, n.2, p.103-111.

OLIVEIRA, M.S.R. 2006. **Estudo da especiação de metais traço em sedimentos de um tanque de cultivo de camarão marinho do município de Santa Rita-PB.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, João Pessoa.

OLIVEIRA, R.C.B.; MARINS, R.V., 2011. **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*, v. 3, n. 2, p. 88-102. DOI: [10.5935/1984-6835.20110014](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110014)

OLIVER, S.V., BROOKE, B.D., 2018. **The effect of metal pollution on the life history and insecticide resistance phenotype of the major malaria vector *Anopheles arabiensis* (Diptera: Culicidae).** *PLOS ONE*, 13(2), e0192551. DOI:10.1371/journal.pone.0192551

OLLITRAULT-FICHET, R., RIVET, J., FLAHAUT, J., DAHER, H., & KHANAFER, M., 1988. **Description du système ternaire AgSnSe.** *Journal of the Less Common Metals*, 138(2), 241–261. DOI:10.1016/0022-5088(88)90113-0

OSCAR-JÚNIOR, A.C., 2021. **Precipitation Trends and Variability in River Basins in Urban Expansion Areas.** *Water Resour Manage* 35, 661–674. DOI: 10.1007/s11269-020-02749-4

PACYNA, J.M., 1996. **Monitoring and assessment of metal contaminants in the air.** In: Chang LW, Magos L, Suzuli T (eds) *Toxicology of metals*. CRC, Boca Raton, FL, pp 9–28.

- PAGLIOSA, P., FONSECA, A., BARBOSA, F., BRAGA, E., 2006. **Urbanization impact on subtropical estuaries: a comparative study of water properties in urban areas and in protected areas.** J. Coast. Res. Spec. Issue No. 39. Proc. 8th Int. Coast. Symp. (ICS 2004) II. Winter, 731–735.
- PAGNANELLI, F., MOSCARDINI, E., GIULIANO, V., TORO, L., 2004. **Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series.** Environmental Pollution, 132(2), 189–201. DOI:10.1016/j.envpol.2004.05.002
- PANT, H.K., REDDY, K.R., 2001. **Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions.** J. Environ. Qual, 30:1474-1480.
- PASSOS E.A., ALVES JC, SANTOS, I.S, 2010. **Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis.** Microchem J 96:50–57. DOI: 10.1016/j.microc.2010.01.018
- PATRA, R.C., MALIK, S., BEER, M., MEGHARAJ, M., NAIDU, R., 2010. **Molecular characterization of chromium (VI) reducing potential in Gram positive bacteria isolated from contaminated sites.** Soil Biology and Biochemistry, 42(10), 1857–1863. DOI:10.1016/j.soilbio.2010.07.005
- PAULA, A.H. GERALDES, M.C., 2006. **Holocene Pb isotope chronological standard curve: The record of the anthropogenic activity in the last 6,000 years.** Terrae, 2(1-2), 55-60.
- PDRH-BG - Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara. 2004. PR-3- **Relatório de Diagnóstico.** 2004.
- PEDROZO MFM. 2003. **Cobre.** In: DE AZEVEDO FA (Ed), Metais - Gerenciamento da Toxicidade, São Paulo: Alheneu, p. 143-184.
- PEREIRA, C.D., QUINÁIA, S.P., 2007. **Estudo do coeficiente de distribuição do Cr em águas naturais.** *Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais.* 3, 27–37.
- PEREIRA, E., DUARTE, A. C., MILLWARD, D. E., ABREU, S. N., VALE, C., 1998. **An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal).** Water Science and Technology, 37(6-7). DOI:10.1016/s0273-1223(98)00191-7
- PEREIRA, F.C.S., 2012. **Análise da disposição do material dragado no Canal do Fundão e no Canal do Cunha – Rio de Janeiro / RJ.** Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2012.
- PERHI - GOVERNO DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO, 2014. **Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro-PERHI.** Secretaria do Estado do Ambiente. Fundação Coppetec. Rio de Janeiro-RJ, 2014. 135 pg (verão digital)
- PERIN, G., CRABOLEDDA, L., LUCCHESI, M., CIRILLO, R., DOTTA, L., ZANETTA, M.L., ORO, A.A., 1985. **Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination.** In: Lakkas TD (ed) Heavy metals in the environment, vol 2. CEP Consultants, Edinburg
- PERIN, G., FABRIS, R., MANENTE, S., WAGENER, A.R., HAMACHER, C., SCOTTO, S., 1997. **A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de**

Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Water Research*, 31(12), 3017–3028. DOI:10.1016/s0043-1354(97)00171-1

PESSOA, A.P.L. 2011. **Estudo da Remobilização de Metais de Sedimentos Contaminados na Bacia Hidrográfica do Rio Minho.** Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2011.

PFEIFFER, W.C., FISZMAN, M., DRUDE DE LACERDA, L., VAN WEERELT, M., CARBONELL, N., 1982. **Chromium in water, suspended particles, sediments and biota in the Irajá River estuary.** *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 4(3), 193–205. DOI:10.1016/0143-148x(82)90052-0

PICKERING, W.F., SHUMAN, L.M., 1981. **Selective Chemical Extraction of Soil Components and Bound Metal Species.** *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 12(4), 233–266. DOI:10.1080/10408348108542747

POLETO, C.; CASTILHO, Z.C., 2008. **Impacto por poluição difusa de sedimentos em bacias urbanas.** In: POLETO, C. (Org.) *Ambiente e Sedimentos*. Porto Alegre: Ed. ABRH, p. 193 – 227, 2008.

POTRATZ, G., GERALDES, M.C., BIZZ, S., NOGUEIRA, L. MARTINS, M.V.A., 2019. **Using lead isotopes and potentially toxic elements to trace pollutant sources in the northern region of Guanabara Bay, southeastern Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, 144, 216-223.

PROJETO MACACU, 2010. **Planejamento estratégico da região hidrográfica dos Rios Guapi-Macacu e Caceribu-Macacu.** Niterói: UFF/FEC, 2010. 544p.

PSENNER, R., PUCSKO, R., SAGER, M., 1984. **Die fraktionierung organischer und anorganischer phosphorverbindungen von sedimenten.** *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 70 Vol. 1: 111–155.

QUEVAUVILLER, P., VAN DER SLOOT, H.A., URE, A., MUNTAU, H., GOMEZ, A., RAURET, G., 1996. **Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment.** *Science of The Total Environment*, 178(1-3), 133–139. DOI:10.1016/0048-9697(95)04805-7

RAGHUNANDAN, K., KUMAR, A., KUMAR, S., PERMAUL, K., SINGH, S., 2018. **Production of gellan gum, an exopolysaccharide, from biodiesel-derived waste glycerol by *Sphingomonas* spp.** *3 Biotech*, 8(1). DOI:10.1007/s13205-018-1096-3

RAMOS, L., GONZÁLEZ, M.J., HERNÁNDEZ, L.M., 1999. **Sequential Extraction of Copper, Lead, Cadmium, and Zinc in Sediments from Ebro River (Spain): Relationship with Levels Detected in Earthworms.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62(3), 301–308. DOI:10.1007/s001289900874

RAMOS, L., HERNANDEZ, L.M., GONZALEZ, M. J., 1994. **Sequential Fractionation of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Soils from or near Doñana National Park.** *Journal of Environment Quality*, 23(1), 50. DOI:10.2134/jeq1994.00472425002300010009x

RANGEL, C.M.A., 2006. **O Aporte de Metais Pesados e Hidrocarbonetos- Poli-Aromáticos (HPAS) na Baía de Guanabara Através do Rio Estrela-RJ.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

RANGEL, C.M.A., BAPTISTA NETO, J.A., FONSECA, E.M., MCALISTER, J., SMITH, B.J., 2011. **Study of heavy metal concentration and partitioning in the Estrela River:**

implications for the pollution in Guanabara Bay - SE Brazil. Anais Da Academia Brasileira de Ciências, 83(3), 801–816. DOI:10.1590/s0001-37652011005000020

RAURET G., LÓPEZ-SÁNCHEZ J.F., LÜCK D., YLI-HALLA M., MUNTAU H., QUEVAUVILLER PH., 2001. **The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701.** [BCR-information: Reference materials Volume 19775 de EUR / European Commission](#), Bruxelas, Bélgica, 76p

REBELLO, A.L., HAEKEL, W., MOREIRA, J., SANTELLI, R., SCHROEDER, F., 1986. **The fate of heavy metals in an estuarine tropical system.** Marine Chemistry, 18(2-4), 215–225. DOI:10.1016/0304-4203(86)90009-5

REGO, V.S., PFEIFFER, W.C., BARCELLOS, C.C., REZENDE, C. E., MALM, O., SOUZA, C.M.M., 1993. **Heavy metal transport in the Acari-São João do Meriti river system, Brazil.** Environmental Technology 14, 167-174. DOI: 10.1080/095933393093852 76

REIMANN, C., CARITAT, P., 1998. **Chemical elements in the environment, factsheets for the geochemist and environmental scientist.** Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York: 368 pp.

RENAUD, F.G., SYVITSKI, J.P.M., SEBESVARI, Z., WERNERS, S.E., KREMER, H., KUENZER, C., RAMESH, R., JEUKEN, A.D., FRIEDRICH, J., 2013. **Tipping from the Holocene to the Anthropocene: How threatened are major world deltas?** Curr. Opin. Environ. Sustain. 5, 644–654. doi:10.1016/j.cosust.2013.11.007

REZENDE, P.S. 2009. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da Bacia Hidrográfica do São Francisco.** Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

RIBEIRO, C.M.C.M., 2008. **Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região.** Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente). Minho, Universidade do Minho: 182 p.

RIO DE JANEIRO. **Lei Complementar nº 87, de 16 de dezembro de 1997.** Dispõe sobre a região metropolitana do Rio de Janeiro, sua composição, organização e gestão, e sobre a microrregião dos lagos, define as funções públicas e serviços de interesse comum e dá outras providências. Rio de Janeiro, 1997. Disponível em: < <https://gov-rj.jusbrasil.com.br/legislacao/87484/lei-complementar-87-97> > Acesso em: 10 janeiro 2021.

RODRIGUES, G.A., MACHADO, G.E.M., 2020. **Estado de ocupação das margens do Rio Macacu – Rio de Janeiro (Brasil): diagnostico preliminar.** Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza. V.4, 2020 p.1-14.

ROSALES-HOZ, L., CUNDY, A.B., BAHENA-MANJARREZ, J. L., 2003. **Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, 58(1), 117–126. DOI:10.1016/s0272-7714(03)00066-0

RUDDIMAN, W.F., 2003. **The Anthropogenic Greenhouse Era Began Thousands of Years Ago.** Clim. Change 61, 261–293. doi:10.1023/B:CLIM.0000004577.17928.fA

RUDDIMAN, W.F., 2013. **The Anthropocene.** Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 41, 45–68. DOI:10.1146/annurev-earth-050212-123944

- SAHU, C., BASTI, S., 2020. **Trace metal pollution in the environment: a review.** International Journal of Environmental Science and Technology. DOI:10.1007/s13762-020-02779-w
- SAHUQUILLO, A., LOPEZ-SANCHEZ, J.F., RUBIO, R., RAURET, G., HATJE, V., 1995. **Sequential extraction of trace metals from sediments.** Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 351(2-3), 197–203. DOI:10.1007/bf00321637
- SALEM, D.M.S.A., KHALED, A., EL NEMR, A., EL-SIKAILY, A., 2014. **Comprehensive risk assessment of heavy metals in surface sediments along the Egyptian Red Sea coast.** The Egyptian Journal of Aquatic Research, 40(4), 349–362. DOI:10.1016/j.ejar.2014.11.004
- SALOMONS, W., FORSTNER, U., 1980. **Trace Metalanalysis on Polluted Sediments. II: Evaluation of Environmental Impact.** Environment Technology Letters, 1, 506-517. DOI: 10.1080/09593338009384007
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U., 1984. **Sediments and the Transport of Metals.** Metals in the Hydrocycle, 63–98. DOI :10.1007/978-3-642-69325-0_3
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U., 1984. **Sediments and the Transport of Metals.** Metals in the Hydrocycle, 63–98. DOI:10.1007/978-3-642-69325-0_3
- SAMPAIO, J.A., ANDRADE, M.C; PAIVA, P.R.P., 2008. **Cromita.** In: A.B. Luz, F.A.F. Lins (eds.) Rochas e minerais industriais: Uso e especificações. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2ª ed., cap. 18: 403-426.
- SANTOS, C., FONSECA, J., 2012. **Zinco: fisiopatologia, clínica e nutrição.** Associação Portuguesa de Nutrição Entérica e Parentérica. Vol. VI – N.º 1 – Julho 2012. ISSN: 1646-7183.
- SARTORETTO, J.R., 2019. **Resposta do Estuário de Santos e São Vicente às pressões naturais e antropogênicas dos últimos 200 anos.** Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo. São Paulo, 2019
- SCHELL-YBERT, R., 2001. **Man and vegetation in Southeastern Brazil during the Late Holocene.** Journal of Archaeological Science, 28, 471–480.
- SCHNEIDER, I.L., TEIXEIRA, E.C., RODRIGUES, M.L.K., ROLIM, S.B.A., 2013. **Assessment of heavy metals in sediments of the Sinos river basin, southern Brazil.** E3S Web of Conferences. Volume 1, 2013. doi: 10.1051/e3sconf/20130133010
- SCHNEIDER, I.L., TEIXEIRA, E.C., RODRIGUES, M.L.K., ROLIM, S.B.A., 2014. **Metal content and distribution in surfasse sediments in an industrial region.** Anais Da Academia Brasileira de Ciências, 86(3), 1043–1062. DOI:10.1590/0001-3765201420130137
- SCHOER, J., 1985. **Iron-oxo-hydroxides and their significance to the behaviour of heavy metals in estuaries.** Environmental Technology Letters, 6(1-11), 189–202. DOI:10.1080/09593338509384336
- SCHUMACHER, B.A., 2002. **Methods for the determination of the total organic carbon (TOC) in soils and sediments.** U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- SEABRA, L.S. 2019. **Avaliação da qualidade ambiental da região nordeste da Baía de Guanabara, com base em bioindicadores (foraminíferos).** 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geografia) - UERJ / FEBF.

SHALLARI, S., SCHWARTZ, C., HASKO, A., MOREL, J.L., 1998. **Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania.** Science of The Total Environment, 209(2-3), 133–142. DOI:10.1016/s0048-9697(98)80104-6

SHUMAN, L.M., HARGROVE, W.L., 1985. **Effect of Tillage on the Distribution of Manganese, Copper, Iron, and Zinc in Soil Fractions¹.** Soil Science Society of America Journal, 49(5), 1117. DOI:10.2136/sssaj1985.03615995004900050009x

SILVA, L.A., 2009. **Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha (Uberlândia Minas Gerais).** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia.

SILVA, L.I.D., YOKOYAMA, L., MAIA, L.B., MONTEIRO, M.I.C., PONTES, F.V.M., CARNEIRO, M.C., NETO, A.A., 2015. **Evaluation of bioaccessible heavy metal fractions in PM₁₀ from the metropolitan region of Rio de Janeiro city, Brazil, using a simulated lung fluid.** Microchemical Journal, 118, 266–271. DOI:10.1016/j.microc.2014.08.004

SINDERN, S., TREMÖHLEN, M., DSIKOWITZKY, L., GRONEN, L., SCHWARZBAUER, J., SIREGAR, T.H., IRIANTO, H.E., 2016. **Heavy metals in river and coast sediments of the Jakarta Bay region (Indonesia) — Geogenic versus anthropogenic sources.** Marine Pollution Bulletin, 110(2), 624–633. DOI:10.1016/j.marpolbul.2016.06.003

SINGH, K.P., MOHAN, D., SINGH, V.K., MALIK, A., 2005. **Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India.** J Hydrol 312:14–27

SKALAK, K.J., BENTHEM, A.J., SCHENK, E.R., HUPP, C.R., GALLOWAY, J.M., NUSTAD, R.A., WICHE, G.J., 2013. **Large dams and alluvial rivers in the Anthropocene: The impacts of the Garrison and Oahe Dams on the Upper Missouri River.** Anthropocene 2, 51–64. DOI:10.1016/j.ancene.2013.10.002

SMITH, B.D., ZEDER, M.A., 2013. **The onset of the Anthropocene.** Anthropocene 4, 8–13. DOI:10.1016/j.ancene.2013.05.001

SMITH, D.S., BELL, R.A., KRAMER, J.R., 2002. **Metal speciation in natural waters with emphasis on reduced sulfur groups as strong metal binding sites.** Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 133(1-2), 65–74. DOI:10.1016/s1532-0456(02)00108-4

SNIS - SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO, 2020. **25º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2019.** Brasil. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Brasília: SNS/MDR, 2020. 183 p.: il. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnosticos>>

SOARES, R., MACHADO, W., 2021. **O programa científico do Antropoceno.** Estudos Avançados, 35(101), 289-294. DOI: 10.1590/s0103-4014.2021.35101.018

SOARES-GOMES, A., DA GAMA, B.A.P., BAPTISTA NETO, J.A., FREIRE, D.G., CORDEIRO, R.C., MACHADO, W., BERNARDES, M.C., COUTINHO, R., THOMPSON, F., PEREIRA, R.C., 2016. **An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro.** Regional Studies in Marine Science. DOI: 10.1016/j.rsma.2016.01.009

SODRÉ, F.F., 2012. **Fontes Difusas de Poluição da Água: Características e métodos de controle.** Artigos Temáticos do AQQUA (2012). 1:9-16.

SOUZA, A.K.R., MORASSUTI, C.Y., DEUS, W.B., 2018. **Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores.** Acta Biomédica Bras. 9, 95 (2018). DOI:10.18571/acbm.189

SPOSITO, G., LUND, L.J., CHANG, A.C., 1982. **Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases1.** Soil Science Society of America Journal, 46(2), 260. DOI:10.2136/sssaj1982.03615995004600020009x

STEFFEN, W., BROADGATE, W., DEUTSCH, L., GAFFNEY, O., LUDWIG, C., 2015. **The trajectory of the Anthropocene: The Great Acceleration.** The Anthropocene Review, 2(1), 81–98. DOI:10.1177/2053019614564785

STEFFEN, W., CRUTZEN, P.J., MCNEILL, J.R., 2007. **The Anthropocene: Are Humans Now Overwhelming the Great Forces of Nature.** AMBIO: A Journal of the Human Environment, 36(8), 614–621. DOI: 10.1579/0044-7447(2007)36[614:taahno]2.0.co;2

STEFFEN, W., GRINEVALD, J., CRUTZEN, P., MCNEILL, J., 2011. **The Anthropocene: conceptual and historical perspectives.** Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 369, 842–867. doi:10.1098/rsta.2010.0327

STEVENSON, F.J., 1994. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions.** New York: Wiley; 1994

SUGUIO, K. 2003. **Geologia sedimentar.** São Paulo, Edgard Blücher, 400p.

SUGUIO, K., 1973. **Introdução à sedimentologia.** São Paulo: Edgard Blücher. . Acesso em: 20 set. 2022.

SUNGUR, A., SOYLAK, M., YILMAZ, S., ÖZCAN, H., 2014. **Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method.** Environmental Earth Sciences, 72(9), 3293–3305. DOI:10.1007/s12665-014-3233-6

SUTHERLAND, R.A., 2010. **BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses.** Analytica Chimica Acta, 680(1-2), 10–20. DOI:10.1016/j.aca.2010.09.016

TCHOUNWOU, P.B., YEDJOU, C.G., PATLOLLA, A.K., SUTTON, D.J., 2012. **Heavy Metal Toxicity and the Environment.** Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, 133–164. DOI:10.1007/978-3-7643-8340-4_6

TEÓDULO, M. J. S., LIMA, E. S., NEUMANN, V. H. M. L., LEITE, P. R. B., SANTOS, M. L. F. S., 2003. **Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco Brasil.** Estudos Geológicos, 13: 23-34.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., 1979. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.** Analytical Chemistry, 51(7), 844–851. DOI:10.1021/ac50043a017

THIELE, D.J., 1995. **Metal detoxification in eukaryotic cells.** Washington, DC: CRISP database of National Institute of Health.

TORRECILHA, J.K., 2014. **Extração sequencial aplicada à lama negra de Peruíbe.** Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

TUPINAMBÁ M., 1999. **Evolução tectônica e magmática da Faixa Ribeira na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro.** Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 221 p.

TUPINAMBÁ M., HEILBRON M., DUARTE B.P., NOGUEIRA J.R., VALLADARES C., ALMEIDA J., SILVA L.G.E., MEDEIROS S.R., ALMEIDA C.G., MIRANDA A., RAGATKY C.D., LUDKA I., 2007. **Geologia da Faixa Ribeira Setentrional: estado da arte e conexões com a Faixa Araçuaí.** Geonomos, 15:67-79.

TUPINAMBÁ M., HEILBRON M., OLIVEIRA A., PEREIRA A.J., CUNHA E.R.S.P., FERNANDES G.A., FERREIRA J., CASTILHO G., TEIXEIRA W., 1996. **Complexo Rio Negro - uma unidade estratigráfica relevante no entendimento da evolução da Faixa Ribeira.** In: SBG, Congr. Bras. Geol., 39, Anais, vol. 6, p. 104-106

TUPINAMBÁ M., PENHA H.M., JUNHO, M.C.B., 2003. **Arc related to post-collisional magmatism at Serra dos Órgãos region, Rio de Janeiro State, Brazil: products of Gondwana assembly, during the Brailiano-Pan African Orogeny.** In: IUGS, Field trips/ International Geological Congress, 31, CD-ROM.

TUPINAMBÁ, M., TEIXEIRA W., HEILBRON M., 2000. **Neoproterozoic Western Gondwana assembly and subduction-related plutonism: the role of the Rio Negro Complex in the Ribeira Belt, Southeastern Brazil.** Rev. Bras. Geoc., 30: 7-11.

TURPIN, E., FEDERIGHI, V., 2012. **A new element, a new force, a new input: Antonio Stoppani's Anthropozoic.** In E. Ellsworth & J. Kruse (Eds.), Making the Geologic Now (pp. 34-41). Brooklyn, United States: Punctum Books.

UDDEN, J.A., 1914. **Mechanical Composition of Clastic Sediments.** Geological Society of America Bulletin. 25, 655-744. DOI: 10.1130/GSAB-25-655

UNDA-CALVO, J., MARTÍNEZ-SANTOS, M., RUIZ-ROMERA, E., 2017. **Chemical and physiological metal bioaccessibility assessment in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment: Harmonization of PBET, TCLP and BCR sequential extraction methods.** Ecotoxicology and Environmental Safety, 138, 260–270. DOI:10.1016/j.ecoenv.2016.12.029

UNDP - UNITED NATIONS DEVELOPMENT, 2001. **The State of World Population 2001.** United Nations Publications. Disponível em: <<http://www.unfpa.org/swp/2001>>

URE, A.M., DAVIDSON, C.M., 2001. **Chemical Speciation in the Environment.** Blackie Glasgow, 265 – 321.

URE, A.M., QUEVAUVILLER, P., MUNTAU, H., GRIEPINK, B., 1993. **Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities.** International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 51(1-4), 135–151. DOI:10.1080/03067319308027619

USDHHS, 1999. **Toxicological profile for lead.** Atlanta: United States Department of Health and Human Services.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and soils.** EPA method 3051A. 30p.

V. MASINDI, K.L. MUEDI, 2018. **Environmental contamination by heavy metals.** in: Heavy Metals, InTech.

VERA, R., DUARTE, C., PINILLA, E., MURILLO, V., OYARZUN, M., AROCA, G., 2015. **Determinacion y evaluacion de los componentes presentes en las pinturas anti incrustantes utilizadas en la acuicultura y sus posibles efectos en sedimentos marinos del sur de Chile.** Latin American Journal of Aquatic Research, 351–366. DOI:10.3856/vol43-issue2-fulltext-12

VERKLEJI, J.A.S., 1993. **The effects of heavy metals stress on higher plants and their use as biomonitors.** In B. Markert (Ed.), Plant as bioindicators: Indicators of heavy metals in the terrestrial environment (pp. 415–424). New York: VCH.

VIEIRA, I.C.G., TOLEDO, P.M., HIGUCHI, H., 2018. **A Amazônia no antropoceno.** Ciência e Cultura. 70, 56–59. DOI: 10.21800/2317-66602018000100015

VIRGA, R.H.P., GERALDO, L.P., SANTOS, F.H., 2007. **Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, 27(4), 779–785. DOI:10.1590/s0101-20612007000400017

VOLKMAN, J. K., REVILL, A. T., BONHAM, P. I., CLEMENTSON, L. A., 2007. **Sources of organic matter in sediments from the Ord River in tropical northern Australia.** Organic Geochemistry, 38(7), 1039–1060. DOI:10.1016/j.orggeochem.2007.02.017

VYMAZAL, J., SVEHLA, J., KRÖPFELOVÁ, L., NEMCOVÁ, J., SUCHY, V., 2010. **Heavy metals in sediments from constructed wetlands treating municipal wastewater.** Biogeochemistry 101: 335-356.

WARREN, L.A., HAACK, E.A., 2001. **Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments.** Earth-Science Reviews, 54(4), 261–320. DOI:10.1016/s0012-8252(01)00032-0

WASSERMAN, J.C., WASSERMAN, M.A.V., 2008. **Comportamento de metais em sedimentos,** em: Baptista Neto, J.A., Wallner-Kersanach, M., Patchineelam, S.M. (Eds.), Poluição Marinha. Interciência, Rio de Janeiro, pp. 197–236.

WATERS, C.N., ZALASIEWICZ, J., SUMMERHAYES, C., BARNOSKY, A.D., POIRIER, C., GA, A., CEARRETA, A., EDGEWORTH, M., ELLIS, E.C., ELLIS, M., JEANDEL, C., LEINFELDER, R., MCNEILL, J.R., RICHTER, D., STEFFEN, W., SYVITSKI, J., VIDAS, D., WAGREICH, M., WILLIAMS, M., ZHISHENG, A., GRINEVALD, J., ODADA, E., ORESKES, N., WOLFE, A.P., 2016. **The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene.** Science (80-.). 351, aad2622-1-aad2622-10. DOI:10.1126/science.aad2622

WATERS, C.N., ZALASIEWICZ, J.A., WILLIAMS, M., ELLIS, M.A., SNELLING, A.M., 2014. **A stratigraphical basis for the Anthropocene?** Geol. Soc. London, Spec. Publ. 395, 1–21. doi:10.1144/SP395.18

WENTWORTH, C.K., 1922. **A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments.** Journal of Geology, 30, 377-392. DOI: 10.1086/622910

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1996. **Trace elements in human nutrition and health.** International Atomic Energy Agency and Food and Agriculture Organization of

the United Nations. World Health Organization. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/37931>>

WILLEMANN, E., 2013. **Violência, clientelismo e mandonismo de longa duração: traços da formação sócio-histórica e geopolítica da Baixada Fluminense como território periférico.** Recôncavo: Revista de História da UNIABEU. Ano 3. Número 4.

WILLIAMS, M., MILLWARD, G., NIMMO, M., FONES, G., 1998. **Fluxes of Cu, Pb and Mn to the north-eastern Irish Sea: The importance of sedimental and atmospheric inputs.** Marine Pollution Bulletin, 36(5), 366–375. DOI:10.1016/s0025-326x(98)00199-4

WITTBRODT, P.R., PALMER, C.D., 1996. **Effect of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes, and Fe(III) on the Reduction of Hexavalent Chromium by Soil Humic Substances.** Environmental Science & Technology, 30(8), 2470–2477. DOI:10.1021/es950731c

WU, Y.L., DAVIDSON, C.I., DOLSKE, D.A., SHERWOOD, S.I., 1992. **Dry Deposition of Atmospheric Contaminants: The Relative Importance of Aerodynamic, Boundary Layer, and Surface Resistances.** Aerosol Science and Technology, 16(1), 65–81. DOI:10.1080/02786829208959538

XIA, F., QU, L., WANG, T., LUO, L., CHEN, H., DAHLGREN, R.A., HUANG, H., 2018. **Distribution and source analysis of heavy metal pollutants in sediments of a rapid developing urban river system.** Chemosphere, 207, 218–228. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.05.090

ZALASIEWICZ, J., WATERS, C.N., IVAR DO SUL, J.A., CORCORAN, P.L., BARNOSKY, A.D., CEARRETA, A., YONAN, Y., 2016. **The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene.** Anthropocene, 13, 4–17. DOI:10.1016/j.ancene.2016.01.002

ZALASIEWICZ, J., WILLIAMS, M., HAYWOOD, A., ELLIS, M., 2011. **The Anthropocene: a new epoch of geological time?** Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 369(1938), 835–841. DOI:10.1098/rsta.2010.0339

ZEIEN, H., BRIIMMER, G.W., 1989. **Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden.** Mitt Dt Bodenkundl Ges, 59: 505–510

ZHITKOVICH, A., 2005. **Importance of chromium-DNA adducts in mutagenicity and toxicity of chromium (VI).** Chemical Research in Toxicology, 18(1), 3–11. DOI: 10.1021/tx049774+

ANEXOS

Anexo 1: Correlação de Spearman (p<0,05) para os metais traço Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Cd, MO, carbonatos e frações granulométricas no Canal do Cunha, segundo as diferentes frações extraídas.

	Zn F1	Zn F2	Zn F3	Zn F4	Cu F1	Cu F2	Cu F3	Cu F4	Pb F1	Pb F2	Pb F3	Pb F4	Ni F1	Ni F2	Ni F3	Ni F4	Cr F1	Cr F2	Cr F3	Cr F4	Cd F1	Cd F2	Cd F3	Cd F4	MO	Zn-carbonato	Cascaho %	Areia %	Site %	Argila %				
Zn F1	1,00																																	
Zn F2	0,94	1,00																																
Zn F3	0,88	0,88	1,00																															
Zn F4	0,82	0,82	0,64	1,00																														
Cu F1	0,81	0,81	0,64	0,81	1,00																													
Cu F2	0,47	0,47	0,25	0,22	0,85	1,00																												
Cu F3	0,95	0,95	0,83	0,85	0,92	0,92	1,00																											
Cu F4	0,81	0,81	0,64	0,81	0,81	0,81	0,81	1,00																										
Pb F1	0,76	0,76	0,68	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	1,00																									
Pb F2	0,76	0,76	0,68	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	1,00																								
Pb F3	0,61	0,61	0,54	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	1,00																							
Pb F4	0,82	0,82	0,68	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	1,00																						
Ni F1	0,76	0,76	0,68	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	1,00																					
Ni F2	0,76	0,76	0,68	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	1,00																				
Ni F3	0,76	0,76	0,68	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	1,00																			
Ni F4	0,76	0,76	0,68	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	1,00																		
Cr F1	0,15	0,15	0,12	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	1,00																	
Cr F2	0,15	0,15	0,12	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	1,00																
Cr F3	0,15	0,15	0,12	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	1,00															
Cr F4	0,15	0,15	0,12	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	1,00														
Cd F1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00													
Cd F2	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00												
Cd F3	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00											
Cd F4	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00										
MO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00									
Carbonato	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00								
Cascaho %	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00							
Areia %	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00						
Site %	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00					
Argila %	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	1,00				

Anexo 2: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) para os metais traço Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Cd, MO, carbonatos e frações granulométricas no rio Macacu, segundo as diferentes frações extraídas.

	Zn F1	Zn F2	Zn F3	Zn F4	Cu F1	Cu F2	Cu F3	Cu F4	Pb F1	Pb F2	Pb F3	Pb F4	Ni F1	Ni F2	Ni F3	Ni F4	Cr F1	Cr F2	Cr F3	Cr F4	Cd F1	Cd F2	Cd F3	Cd F4	MO	Carbonato %	Cascalho %	Área %	Site %	Argila %				
Zn F1	1,00																																	
Zn F2	0,89	1,00																																
Zn F3	0,39	1,00	1,00																															
Zn F4	0,11	0,00	0,18	1,00																														
Cu F1	0,14	0,29	0,36	0,14	1,00																													
Cu F2	0,14	0,36	0,36	0,14	0,64	1,00																												
Cu F3	0,14	0,36	0,36	0,14	0,64	0,36	1,00																											
Cu F4	0,14	0,36	0,36	0,14	0,64	0,36	0,36	1,00																										
Pb F1	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	1,00																									
Pb F2	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																								
Pb F3	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																							
Pb F4	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																						
Ni F1	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																					
Ni F2	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																				
Ni F3	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																			
Ni F4	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																		
Cr F1	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																	
Cr F2	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00																
Cr F3	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00															
Cr F4	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00														
Cd F1	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00													
Cd F2	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00												
Cd F3	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00											
Cd F4	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00										
MO	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00									
Carbonato	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00								
Cascalho	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00							
Área %	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00						
Site %	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00					
Argila %	0,11	0,00	0,18	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00				

