

Universidade Federal Fluminense
Instituto de Química
Programa de Geoquímica Ambiental

Christovam Barcellos

Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba

Niterói
1995

Christovam Barcellos

Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de doutor. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador: Luiz Drude de Lacerda

Niterói
1995

B242 Barcellos, Christovam

Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de
Sepetiba/Christovam Barcellos. Niterói:
[s.n.], 1995.

148 f.

Tese (Doutorado em geoquímica ambiental)

-

Universidade Federal Fluminense, 1995.

1. Poluição da água do
mar.2.Cádmio.3.Baía
de Sepetiba, RJ.4.Estuários.5.Sedimentos
I. Título

Folha de aprovação

Agradecimentos

Cumpro um dever adiado de agradecer àqueles que me auxiliaram em todas as etapas da minha formação. O título de doutor é mais uma destas etapas. O processo de formação continua e me aproveito desta oportunidade para lembrar aqueles que contribuíram para confecção desta tese ou participaram comigo de trabalhos anteriores.

Em primeiro lugar, não por uma formalidade, agradeço ao meu orientador, Luiz Drude de Lacerda, por tornar o processo de elaboração de tese um exercício prazeroso de discussão permanente de métodos e resultados e de troca de conhecimento. Produzir não pode constituir um castigo; é antes de tudo um ato de prazer.

Outros dois orientadores muito me influenciaram no caminho acadêmico. Haroldo Peixoto Azevedo, precocemente falecido, acompanhou meu estágio junto ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) e me ensinou a ser rigoroso e disciplinado sem perder a originalidade. Wolfgang Christian Pfeiffer, meu orientador de mestrado no Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (IBCCF^o/UFRJ), por sua precedência sempre foi para mim e vários outros de seus alunos um símbolo nos estudos ambientais.

Uma espécie de orientador que tive neste período foi Carlos Eduardo Rezende (Carlão), sempre pronto a discutir tendências na área científica e alternativas técnicas diante da escassez de recursos. Apreendi com ele a fazer pesquisa no Terceiro Mundo sem, no entanto, ceder à tentação da pobreza.

Ao corpo de professores do Curso de Geoquímica Ambiental da UFF devo vários momentos em que o debate multidisciplinar deixou os manuais e passou a fazer parte do cotidiano das chamadas Ciências Ambientais. Em especial agradeço a John Maddock, Bastian Knoppers, Edson Bidone, Júlio Wasserman, Emmanuel Silva Filho, Alfredo Benido, Álvaro R. Ovalle, Bruno Turcq, Jorge Abrão e Foster Brown.

Vários alunos contemporâneos a mim compartilharam as aflições técnicas e profissionais de se fazer pesquisa em condições adversas e ao mesmo tempo agradáveis. Dentre todos – sempre esquece alguém – agradeço especialmente a Cristina Souza (Cristal), Sandra Hacon, Bernadete, Clauser Leitão Filho (Paquetá), Aguinaldo Marques Junior (Cacá), Paulo Barrocas, Horst Fernandes, Carlos E. Carvalho (Carlinhos), Bruno Gueiros, Kenny Tanizaki, Marco Aguiar, Cláudio, Luis Fernando Silva, Ieda Silveira e Mário pela conversa sem cerimônia nos corredores e laboratórios que tem permitido uma revisão permanente de objetivos, de metodologias e conclusões.

Ringrazio tutti i collaboratori del CISE, Italia, che mi hanno aiutato nelle analisi dei sedimenti durante lo stage a Milano, in particolare a A. Zoboli e R. Barban nell'impiego della strumentazione di XRF e ICP-AAS; A S. Ceradini, E. Garofalo, M. Borgarello, I. Gacs, G. Ciceri, G. Brunetti, M. Cambiaghi, P. Emaldi ringrazio anche l'amicizia dimostrata durante il soggiorno in Italia. Fare scienza è anche imparare a percebere cio è diverso, fra elementi chimici, ambienti, tecnologie, persone.

Vários companheiros de trabalho na Fundação Oswaldo Cruz me incentivaram na elaboração deste trabalho, tratando com a compreensão necessária um metaleiro na saúde. Entre tantos, destaco a ajuda de Francisco Viacava, Francisco Inácio Bastos, Euclides Castilho, Oswaldo G. Cruz, Marília Sá Carvalho, Célia Landman, Fátima Pina, Marizete e Rute.

Ao Programa de Saúde do Trabalhador, da Secretaria de Estado de Saúde. Apesar da distância que separa este trabalho dos meus primeiros passos na construção de um sistema de segurança do risco químico, guardo uma relação estreita de amizade e admiração pela luta diuturna por melhores condições de vida para trabalhadores. Meus agradecimentos a Jorge Machado, Luis Carlos Fadel, Ana Inês Simões, Gilberto Araújo, Fátima Sueli, Lobão, Calissa, Clara, Claudia, Nelma e tantos. Este trabalho, e vários outros realizados no PST, são pequenas homenagens à figura inesquecível de José Augusto Lobão Marinho, falecido durante a fase de revisão desta tese.

Aos profissionais do laboratório do CESTEH (Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana) Josino Moreira, Fatima Pivetta e Fatima Moreira pela colaboração na análise de Cd em GF-AAS e pela cessão do laboratório para a pré-concentração de metais pesados.

A Lúcia, em último lugar porque é para sempre, agradeço a atenção e apoio que me ofereceu nesta angustiada fase de dissertação e a compreensão de tudo o que foi descrito acima.

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) através do projeto de pesquisa 404177/91-3

Numa caverna a poucos passos de Cadmo, que ainda não a descobrira, jazia o grande Zeus, inerte. Enroscando-se ao corpo dele, Tifeu conseguira arrancar-lhe a foice de diamante e lhe cortara os tendões das mãos e dos pés. Agora, arrancados ao corpo, os nervos de Zeus eram um feixe de hastes escuras e luzidas. Assemelhavam-se ao maço de raios que jazia ao lado, mas eram claros e fumegantes. O corpo de Zeus se deixava adivinhar na penumbra, como um saco abandonado. ... Era a derrota dos Olímpicos. A natureza, lentamente, degenerava. A única testemunha da cena era aquele viajante perdido num bosque com roupas de pastor.

Roberto Calasso, em
As Núpcias de Cadmo e Harmonia

Sumário

	página
Folha de aprovação	3
Agradecimentos	4
Epígrafe	6
Resumo	12
Abstract	13
1. Introdução	14
1.1. Comportamento de Cd e Zn em ambientes costeiros	14
1.2. Fontes de Cd e Zn para o ambiente	19
1.3. A Baía de Sepetiba e sua contaminação por metais pesados	22
2. Materiais e Métodos	28
2.1. Amostragem	28
2.1.1. Sedimento superficial	28
2.1.2. Material em suspensão	33
2.1.3. Água	35
2.2. Tratamento de amostras	36
2.2.1. Cádmio, zinco e fósforo	36
2.2.2. Macroelementos	37
3. Fontes de cádmio e zinco para a Baía de Sepetiba	38
4. Caracterização de processos biogeodinâmicos da Baía de Sepetiba	52
4.1 Compartimentação de águas da Baía de Sepetiba	52
4.2 Origem, transporte e deposição de sedimentos na Baía de Sepetiba	55
4.3 Fluxos de sedimentos na Baía de Sepetiba	65
5. Comportamento de cádmio e zinco na Baía de Sepetiba	71
5.1 Influência de fatores biogeodinâmicos no comportamento de cádmio e zinco na Baía de Sepetiba	71
5.2 Distribuição de Cd e Zn no sedimento de fundo da Baía de Sepetiba	75
5.3 Ciclagem de sedimentos e de Cd e Zn na Baía de Sepetiba	83
5.4 Fluxos de Cd e Zn na Baía de Sepetiba	96
6. Conclusões	114
7. Referências bibliográficas	116
Anexo A: Utilização de resina (CHELEX 100) para a pré-concentração de Cd e Zn em águas costeiras	133
Anexo B: Lista de dados secundários e primários	142
Anexo C	146
Trabalhos publicados	146

Lista de Tabelas

	página
Tabela 1: Comportamento de Cd e Zn em estuários segundo diversos autores e metodologias _____	17
Tabela 2: Concentração de Cd e Zn em materiais sólidos de referência não contaminados _____	20
Tabela 3: Localização de pontos de amostragem de areia de praia e sedimentos finos de planícies de maré ao longo do litoral da Baía de Sepetiba _____	31
Tabela 4: Principais atividades econômicas realizadas na região da Baía de Sepetiba _____	39
Tabela 5: Produção e perdas de Cd e Zn em diferentes períodos (1966 a 1989) da principal fonte destes metais na bacia de Sepetiba. _____	41
Tabela 6: Emissão de Cd na bacia de Sepetiba pelas principais atividades econômicas locais. _____	43
Tabela 7: Emissão de Zn na bacia de Sepetiba pelas principais atividades econômicas locais. _____	44
Tabela 8: Descarga natural (devido ao intemperismo) e industrial de Cd e Zn para os rios e Baía de Sepetiba _____	48
Tabela 9: Entradas atmosféricas, fluviais e emissões diretas de Cd e Zn para a Baía de Sepetiba _____	50
Tabela 10: Comparação entre as entradas de Cd e Zn para a Baía de Sepetiba, estuário de Firth of Forth, Mar do Norte e Mar Mediterrâneo ocidental, e seus impactos sobre a qualidade da água e sedimento _____	51
Tabela 11: Média e desvio padrão de salinidade (S), concentrações de material em suspensão (Cms), carbono orgânico particulado (COP) e clorofila-a (Cl-a) em regiões da Baía de Sepetiba. _____	54
Tabela 12: Concentração de macro-elementos e matéria orgânica (MO) em sedimentos da Baía de Sepetiba. _____	56
Tabela 13: Componentes da análise fatorial de macro-elementos de sedimentos da Baía de Sepetiba. _____	57
Tabela 14: Participação estimada das frações continentais, marinhas, biogênicas e litogênicas nos sedimentos da Baía de Sepetiba _____	64
Tabela 15: Taxas de sedimentação e deposição de sedimentos na Baía de Sepetiba e outras regiões costeiras. _____	67

Tabela 16: Intervalos de quartis de valores de concentração de Cd e Zn em sedimentos de fundo da bacia de Sepetiba	75
Tabela 17: Concentração de Zn, Cd e P em sedimentos estuarinos, litoral e depósitos de sedimento da Baía de Sepetiba e regiões não contaminadas da costa do Estado do Rio de Janeiro.	83
Tabela 18: Taxas de sedimentação e fluxos de sedimentação de Cd e Zn em três pontos em torno da Ilha da Madeira, Baía de Sepetiba.	104
Tabela 19: Taxas de sedimentação e deposição de Cd, Zn e sedimentos na Baía de Sepetiba	106
Tabela 20: Concentração de Cd e Zn particulado e dissolvido na região litorânea da Baía de Sepetiba	108
Tabela 21: Concentração de Cd e Zn dissolvido na coluna de água da Baía de Sepetiba, outras regiões costeiras e no oceano	111

Lista de Figuras

	página
Figura 1: A Baía de Sepetiba, principais rios afluentes, ilhas e enseadas _____	23
Figura 2: Pontos de amostragem de sedimentos em trabalhos realizados na Baía de Sepetiba e rios afluentes. _____	29
Figura 3: Litoral do Estado do Rio de Janeiro. Localização da bacia e baía de Sepetiba e dos pontos de amostragem de sedimento superficial no litoral do estado. _____	32
Figura 4: Localização dos pontos de amostragem de sedimento superficial e material em suspensão na Baía de Sepetiba _____	32
Figura 5: Localização dos pontos de amostragem de areia de praia do litoral da Baía de Sepetiba _____	33
Figura 6: Localização dos pontos de instalação de depositores de sedimento (“sediment traps”) _____	34
Figura 7: Esquema de montagem dos depositores de sedimento (“sediment traps”) _____	35
Figura 8: Localização das principais zonas de influência de massas de água na Baía de Sepetiba _____	52
Figura 9: Dendograma de formação de conglomerados de massas de água da Baía de Sepetiba segundo os parâmetros S, Cms, COP e Cl-a _____	53
Figura 10: Dendograma de formação de conglomerados de amostras de sedimento de fundo e em suspensão na Baía de Sepetiba _____	59
Figura 11: Variação de valores de F_1 (Ca, Si e K) e F_2 (Ti, Fe e Al) em amostras de sedimento de fundo e em suspensão na Baía de Sepetiba. _____	61
Figura 12: Variação de valores de P e F_2 (Ti, Fe e Al) em amostras de sedimento de fundo e em suspensão na Baía de Sepetiba. _____	63
Figura 13: Balanço de massa de sedimentos finos na Baía de Sepetiba _____	65
Figura 14: Taxas de deposição de sedimentos finos em diferentes profundidades da Baía de Sepetiba _____	68
Figura 15: Partição de Cd e Zn no sedimento de fundo de áreas da Baía de Sepetiba _____	73
Figura 16: Distribuição de concentrações de Cd em amostras de sedimento de fundo da bacia de Sepetiba. _____	77

Figura 17: Distribuição de concentrações de Zn em amostras de sedimento de fundo da bacia de Sepetiba.	78
Figura 18: Relação entre concentrações de Cd e Zn em sedimentos de diferentes origens na Baía de Sepetiba.	80
Figura 19: Relação entre concentrações de Cd e Zn em amostras de sedimento de fundo e em suspensão na Baía de Sepetiba	86
Figura 20: Variação da concentração de Cd e Zn em sedimentos em função da dinâmica de sedimentos na Baía de Sepetiba. Principais mecanismos atuantes sobre a acumulação de Cd e Zn em ambientes costeiros	87
Figura 21: Distribuição da razão Zn:Cd em amostras de sedimento de fundo da bacia de Sepetiba.	90
Figura 22: Perfil de concentração de Cd e Zn em uma planície de maré da Baía de Sepetiba.	91
Figura 23: Concentração de Cd em amostras de areia e sedimento fino de planícies de maré da Baía de Sepetiba	94
Figura 24: Concentração de Zn em amostras de areia e sedimento fino de planícies de maré da Baía de Sepetiba	94
Figura 25: Taxas de sedimentação de material particulado e metais na Baía de Sepetiba	97
Figura 26: Relação entre taxas de sedimentação de Cd e Zn e distância da costa.	98
Figura 27: Balanço de massa de Cd e Zn na Baía de Sepetiba.	99
Figura 28: Concentração de Cd e Zn em perfil de sedimento tomado no Saco do Engenho	101
Figura 29: Concentração de Cd e Zn em perfil de sedimento tomado na foz do Rio Cação	102
Figura 30: Concentração de Cd e Zn em perfil de sedimento tomado no Saco de Coroa Grande (ponta da Ilha da Madeira)	103
Figura 31: Fluxos de Cd e Zn na faixa litorânea da Baía de Sepetiba.	105

Resumo

A dinâmica de cádmio (Cd) e zinco (Zn) foi estudada na Baía de Sepetiba, localizada na porção oeste da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Foram estimadas as emissões destes metais para a atmosfera, solo e água pelas principais atividades econômicas desenvolvidas na bacia de drenagem. Trabalhos realizados anteriormente apontaram uma severa contaminação de sedimentos da baía. Através de técnicas de geoprocessamento, estes dados foram localizados e dispostos em forma de mapas temáticos, permitindo a identificação de fontes e áreas de acumulação preferencial de Cd. Este metal tende a se acumular em sedimentos da faixa litorânea norte da baía. A dinâmica de sedimentos, avaliada utilizando-se análise multivariada de elementos maiores, é controlada pela mistura entre os termos fonte marinho e continental, sendo este último a fonte predominante dos sedimentos depositados e em suspensão na baía. Observa-se, no entanto, um significativo enriquecimento de Cd e Zn nos sedimentos da baía em relação ao sedimento de origem continental. A acumulação destes metais na baía se deve à sua grande emissão na bacia e ao seu alto tempo de residência na coluna de água. Esta acumulação pode ser favorecida pelos ciclos de ressuspensão/deposição de sedimentos e produção/degradação de matéria orgânica na baía. A comparação entre fluxos de entrada de metais e de sedimentação mostrou que a retenção junto ao sedimento de fundo é a principal forma de retirada dos metais do sistema. Parte do Cd introduzido na baía pode ser exportado para o oceano devido a sua maior solubilidade na coluna de água e menor fluxo de sedimentação. Os principais processos de diferenciação entre os ciclos de Cd e Zn no ambiente podem, portanto, estar relacionados à capacidade de redissolução de Cd a partir de eventos de ressuspensão, bem como sua incorporação à matéria orgânica.

Palavras chave: Poluição da água do mar, Cádmio, Baía de Sepetiba-RJ, Estuários, Sedimentos

Abstract

“Cadmium and zinc geodynamics in the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, Brazil)”

Cadmium (Cd) and zinc (Zn) geodynamics was studied in the Sepetiba Bay, located in the westernmost area of the Rio de Janeiro metropolitan region. Atmospheric, soil and water metal emissions were estimated for the main economic activities in the drainage basin. Previous studies reported severe metal contamination of sediments. Geoprocessing techniques allowed the localization and graphical disposal of sediment quality data. The northern shore was pointed out as a preferential Cd accumulation site. Sediment dynamics is controlled by the mixing of marine and continental end-members. Fluvial materials are predominant in the bay's bottom and suspended sediments, as assessed by using multivariate major element analysis. However, an enrichment in Cd and Zn bay sediment concentrations compared to the continental end-member was observed. Metal accumulation in the bay is due to the large metal input and long residence time in the water column. This accumulation is to a large extent maintained by resuspension/deposition and organic matter production/degradation cycles. The comparison between the metal inputs and sedimentation output indicates that bottom sediment burial is the major mechanism of metal removal from the system. Part of Cd input may be exported to the ocean due the metal solubility in the environment and lower sedimentation flux. The main Cd and Zn cycling differentiation mechanisms can be related to the Cd mobilization to the water column and its incorporation to the organic matter.

Keywords: Seawater pollution, Cadmium, Sepetiba Bay, Estuaries, Sediments.

1. Introdução

Os metais pesados encontram-se presentes em maiores ou menores concentrações em todas as matrizes geológicas. Com o desenvolvimento humano, tem sido observado um incremento nos teores de metais de algumas destas matrizes. O possível impacto sobre a saúde humana e biota do lançamento destes metais para o ambiente depende basicamente de sua forma de lançamento, seu comportamento neste ambiente e capacidade de incorporação destes aos organismos vivos (Penna-Franca *et al.*, 1984).

Uma vez introduzidos no ambiente, os metais pesados estão sujeitos a processos que promoverão sua dispersão ou acumulação, dependendo de diversas condições do ambiente, e de características intrínsecas destes metais. Os estuários representam talvez ambientes sob maior risco ecológico e sanitário, já que concentram grande parte das atividades humanas e apresentam condições particulares para a retenção de metais. Dentre os metais de maior preocupação ambiental, o cádmio (Cd) destaca-se pela sua alta toxidez e uso tecnológico crescente (Yost, 1984). O zinco (Zn), por sua vez, é um metal de baixa toxidez mas de relevância do ponto de vista ambiental por sua ubiquidade. Cádmio e zinco aparecem associados na natureza principalmente devido às suas semelhantes estruturas atômicas e comportamento geoquímico.

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo do comportamento de Cd e Zn em ambientes costeiros tendo como campo de trabalho a Baía de Sepetiba, situada a cerca de 60 km a oeste da Cidade do Rio de Janeiro.

1.1. Comportamento de Cd e Zn em ambientes costeiros

Nos ambientes costeiros, os metais podem ser removidos da coluna de água por coagulação, precipitação, adsorção e pela formação de material particulado (Salomons, 1980). Martin *et al.* (1971) identificou quatro possíveis processos que afetam a mobilização de metais em sedimentos de estuários: a carga elétrica do meio aquoso atuando sobre a superfície do sedimento, a influência da matéria orgânica, o papel dos complexos orgânicos e a atuação de marés na mistura e ressuspensão de sedimentos.

A produção e degradação da matéria orgânica modifica o meio aquático, provocando mudanças qualitativas na água e material particulado, afetando os processos de incorporação dos metais ao material particulado.

Como regra geral, a maior parte dos metais de origem continental é retida em estuários pela adsorção ao material particulado em suspensão e subsequente sedimentação (Bewers & Yeats, 1989). Dentre os diversos metais, entretanto, Cd e Zn possuem maiores possibilidades de exportação para o oceano devido à facilidade de formação de cloro-complexos solúveis (Comans & Van Dijk, 1988; Sadiq, 1989) e à remobilização destes metais contidos na matéria orgânica de sedimentos (Alhf, 1983; Kersten & Forstner, 1987).

Alguns mecanismos de mobilização de Cd e Zn foram verificados no Mar do Norte (Kersten *et al.*, 1988; Nolting *et al.*, 1989), Mar Mediterrâneo (Martin *et al.*, 1989) e litoral leste do Canadá (Yeats & Bewers, 1983). Poucos trabalhos foram realizados em regiões tropicais, destacando-se, como exceção, levantamentos realizados na foz do Rio Amazonas (Boyle *et al.*, 1982) e em estuários da Tailândia (Hungspreugs *et al.*, 1990; Windom *et al.*, 1988).

O comportamento de Cd e Zn tem sido identificado como semelhante aos nutrientes em águas oceânicas (Boyle *et al.*, 1976) e estuarinas (Yeats, 1988; Windom *et al.*, 1991). No oceano, a semelhança entre perfis verticais de Zn e Si (Martin *et al.*, 1980) e de Cd e PO_4 (Boyle *et al.*, 1976) sugere a ciclagem destes metais conjuntamente a outros ciclos biogeoquímicos, através da incorporação destes ao fitoplâncton, e da sedimentação em direção ao fundo oceânico (Simpson, 1981). Na direção horizontal, esta relação pode ser evidenciada pelo enriquecimento de Cd em regiões de maior produtividade (Yeats, 1988; Nolting *et al.*, 1991). A distribuição de Cd na Baía de Funka foi explicada pela incorporação simultânea de Cd e PO_4 em períodos de alta produção primária (Abe & Matsunaga, 1988). Em diversos levantamentos realizados em águas oceânicas (revisados por Yeats, 1988) têm sido observadas razões entre concentrações de Cd e PO_4 de $3 \cdot 10^4$ (proporção molar). Esta relação é também observada na dimensão temporal, isto é, as variações de Cd na coluna de água são acompanhadas por variações proporcionais de PO_4 (Church, 1986). O Cd foi proposto, por isso, como traçador de produção primária em paleo-ambientes costeiros (Boyle, 1988). As mudanças de fase de Zn na coluna de água são explicadas pela atividade

fotossintética do fitoplâncton (Salomons & Forstner, 1984). A carência de dados sobre estes metais em regiões tropicais impede que estas relações sejam validadas globalmente.

Os estudos sobre o comportamento de metais em ambientes costeiros tropicais adquirem relevância se consideradas as maiores taxas e velocidades de produção e degradação de matéria orgânica nestas regiões.

As principais formas de transporte de Cd e Zn para as regiões costeiras são o material particulado de rios e a precipitação atmosférica (Yeats & Bowers, 1987). A participação das entradas atmosféricas e da fração dissolvida nos rios pode aumentar em função do grau de industrialização da região (Shiller & Boyle, 1985).

O sedimento tem sido indicado como um compartimento ambiental que melhor reflete o quadro geral de contaminação de áreas impactadas (Forstner & Schoer, 1984). Isto porque apresenta facilidades de amostragem, maiores concentrações, e integram grandes períodos da história de contaminação local, facilitando sua avaliação (Forstner & Wittmann, 1979). Além disso, o sedimento é um importante meio de transporte dos metais no sistema aquático (Salomons & Forstner, 1984) e pode atuar como reservatório destes para a biota e a coluna d'água (Harris, 1987; Chester, 1988). O sedimento fino, compreendido pelas frações silte e argila, tem maior capacidade de retenção destes poluentes devido à sua carga elétrica, maior superfície específica de contato, e é facilmente transportado por correntes (Forstner & Schoer, 1984). Por estes motivos, tem sido escolhido como melhor indicador da contaminação de ambientes aquáticos.

A adsorção de metais ao material particulado é favorecida com o aumento do pH, mas é revertida com o aumento da força iônica do meio. Além destes parâmetros, atuam sobre a capacidade de retenção de metais em estuários o aumento da turbidez e a formação de novas partículas na coluna de água (Salomons, 1980). Em ambientes estuarinos, onde estes processos são em geral verificados simultaneamente, o comportamento destes metais não se encontra plenamente esclarecido (Ahlf, 1983).

A tabela 1 mostra alguns dos estudos realizados em estuários buscando a avaliação da capacidade de retenção de Cd e Zn nos ambientes costeiros.

Tabela 1: Comportamento de Cd e Zn em estuários segundo diversos autores e metodologias

estuário (fonte)	comportamento observado	processos apontados	metodologia empregada
Bang Pakong (Tailândia) (Hungspreugs <i>et al.</i> , 1990)	mobilização de Cd e Zn	dessorção em contato com águas de OD elevado	curvas Me/S
Mae Klong (Tailândia) (Hungspreugs <i>et al.</i> , 1990)	conservativo para Cd e Zn	pequena dessorção de Cd devido a variações de pH	curvas Me/S
Rio Reno e Meuse (Holanda) (Nolting <i>et al.</i> , 1989)	conservativo para Cd e Zn	sedimentação e mistura, não há dessorção	traçadores naturais de sedimento
Gironde (França) (Jouanneau <i>et al.</i> , 1990)	retenção de pequena parte de Cd	exportação de Cd dissolvido sem interação com particulado	balanço de massa e curva Me/S
St Lawrence (Canadá) (Bewers & Yeats, 1979)	pequena mobilização de Zn retenção de Cd	dissolução dos Me adsorvidos sobre óxidos de Fe e Mn	perfil vertical e balanço de massa
Puget Sound (EUA) (Paulson <i>et al.</i> , 1988)	Zn conservativo ou imobilizado (não conclusivo)	—	inventário defontes e sumidouros
Baía de São Francisco (EUA) (Flegal <i>et al.</i> , 1991)	mobilização de Cd variável para Zn	mobilização de Me adsorvidos no sedimento de fundo	balanço de massa e curvas Me/S
Lago Ketelmeer (Holanda) (Hulsher <i>et al.</i> , 1992)	exportação de Cd e Zn	erosão do sedimento de fundo contendo Cd e Zn	balanço de massa de sedimento
Estuário Elba (Alemanha) (Ahlf, 1983)	mobilização de Cd e Zn dissolvido/particulado	ressuspensão de sedimento e formação de cloro-complexos	balanço de massa
Estuário Elba (Alemanha) (Kerner & Wallmann, 1992)	imobilização de Zn e Cd em sedimentos	precipitação de sulfetos (irreversíveis)	percolação em colunas de sed.
Baía Ansedônia (Itália) (Ciceri <i>et al.</i> , 1992)	mobilização de Cd retenção de Zn	difusão através do sedimento de fundo	câmara bêntica
obs. Me/S: relação entre concentrações de metais e salinidade OD: oxigênio dissolvido			

Grande parte dos estudos apontam uma mobilização de Cd e Zn nos ambientes estuarinos. Alguns destes trabalhos identificam como causa da pequena capacidade de retenção de Cd e Zn em estuários, a redissolução dos metais ligados à matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn. Estes processos são promovidos principalmente pela ressuspensão de sedimentos e pela difusão de metais através do sedimento de fundo. Na escala global, cerca de 43% de Cd e 52% de Zn ultrapassam a barreira de sedimentação representada pelos estuários e alcançam os oceanos (Yeats & Bewers, 1983). Esta proporção é bastante inferior para outros metais como Fe (6%), Ni (15%), Cu

(23%) e Co (26%). Cerca de 5% do sedimento fino transportado pelos rios chega ao oceano, o que demonstra a remobilização dos metais na forma particulada em estuários (Yeats & Bowers, 1983). Além disso, dentre os vários metais, somente Cd e Zn aumentam sua solubilidade (avaliada através do coeficiente de distribuição, K_d) durante a passagem de sistemas continentais para ambientes marinhos (Bowers & Yeats, 1989). No Mar do Norte, a maior solubilidade de Cd (em relação a outros metais como o Pb) se reflete numa maior uniformidade de valores de concentração de Cd dissolvido por toda a coluna de água (Dicke *et al.*, 1987).

Observa-se uma ampla gama de modelos aplicados para a análise do comportamento de metais em estuários. Vários estudos encontram-se apoiados sobre a covariação da concentração de metais dissolvidos e salinidade, conduzindo em geral a conclusões que apontam para a mobilização de Cd e Zn nos estuários. Os trabalhos baseados no sedimento de fundo ou em suspensão, ao contrário, muitas vezes apontam o caráter conservativo destes metais, ou mesmo sua imobilização junto ao sedimento.

A utilização de curvas de salinidade tem sido criticada pois desconsidera as possíveis variações temporais e verticais de espécies dissolvidas (Boyle *et al.*, 1974). Na Baía de Sepetiba, a utilização desta metodologia é impedida devido às diferentes fontes de metais para o corpo receptor, de forma quase independente dos rios. Além disso, a maioria destes modelos são baseados em hipóteses de equilíbrio ("steady state"), o que não é verificado em regiões com história recente de contaminação. A capacidade dos estuários de atuar como fontes ou sumidouros de metais pesados deve, portanto, ser compreendida também na escala temporal. Os estuários tropicais podem alcançar mais rapidamente um equilíbrio entre fluxos de entrada e saída de contaminantes que aqueles localizados em zonas temperadas (Duursma, 1995).

O tempo de residência de Cd em águas oceânicas profundas é de 10^5 anos, enquanto nas regiões costeiras e águas oceânicas superficiais pode se limitar a alguns anos (Bowers & Yeats, 1989). Por esta razão, mesmo na escala global, o ciclo do Cd não pode ser encarado como em equilíbrio. Ao contrário, a diferença entre tempos de residência tem sido apontada como responsável pela distribuição não uniforme de Cd no oceano (Bruland, 1980; Yeats & Bowers, 1983).

1.2. Fontes de Cd e Zn para o ambiente

Os metais pesados têm sido objeto de estudo de inúmeros trabalhos em ambientes costeiros (e.g., Warren, 1981). O despejo destes poluentes no meio aquático representa um risco potencial à biota e população humana da região, já que os metais podem se acumular em sítios bióticos e abióticos preferenciais. Dentre os metais mais tóxicos para o homem destacam-se o mercúrio, cádmio e arsênio. Acidentes envolvendo estes metais são conhecidos através de intoxicações crônicas e agudas (WHO, 1983; Fernicula, 1983). Outros eventos, não concentrados espacial e temporalmente, podem estar sendo processados sem que sejam percebidos pelo sistema de vigilância epidemiológica, ineficiente para a detecção de óbitos e casos de intoxicação de origem ambiental (Nriagu, 1988).

Entre os metais pesados que despertam maior preocupação do ponto de vista sanitário, o Cd tem sido incluído em listas de controle ambiental prioritário (Taylor, 1984). A proximidade entre o limite de exposição máxima tolerável (de $1\mu\text{g.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$, ou 500 μg por semana) e os valores estimados para populações não expostas (de 56 a 410 μg por semana) constitui um dos fatores agravantes da contaminação ambiental por Cd (Muller & Anke, 1994). A contaminação do solo e subsequente incorporação de Cd a plantas comestíveis foi comprovada de forma dramática através do chamado acidente de Toyama (Japão), onde o arroz irrigado concentrou parte do metal lançado pela mineração de Zn e Pb. Centenas de moradores da região sofreram danos ao sistema ósseo (Kasuya *et al.*, 1992). O cádmio se acumula no fígado e rins, onde provoca disfunções renais como a proteinúria (Kjellstrom, 1979).

O cádmio se destaca ainda dos demais metais pelo seu caráter eminentemente antropogênico, isto é, tem sido mobilizado de matrizes geológicas a partir de atividades humanas como a mineração e produção industrial. Cerca de 84% da entrada total de Cd para o ambiente – estimada em 30.000 t.ano⁻¹ – tem origem antropogênica (Nriagu, 1990). Além disso, somente uma pequena parte do Cd produzido é reciclado. Na Inglaterra, por exemplo, dentre 1311 t consumidas por ano, 1184 t são descartadas para o ambiente (Hutton & Symon, 1986a). Condições ainda piores podem ser esperadas em regiões de baixa renda e alta industrialização (Nriagu, 1988), como em vários países tropicais do Terceiro Mundo.

A contaminação ambiental por Cd tem sido verificada em solos e sedimentos em grande parte das regiões industrializadas do mundo. Um enriquecimento dos sedimentos superficiais tem sido verificado no Mar do Norte (Irion & Muller, 1987; Araújo *et al.*, 1988), Mar Báltico e ao longo de quase toda a costa leste norte americana (Yeats & Bewers, 1987; Lyons & Fitzgerald, 1980). Como valores de referência para a avaliação desta contaminação são utilizados materiais coletados em regiões fora da influência de fontes de metais ou de épocas remotas, pré-industriais. A tabela 2 mostra a concentração de Cd e Zn em materiais sólidos selecionados.

Tabela 2: Concentração de Cd e Zn em materiais sólidos de referência não contaminados (em $\mu\text{g.g}^{-1}$)

	Cd	Zn
sedimento oceânico ^a	0,05	30
rochas ígneas ^b	0,2	100
folhelho médio ^c	0,2	95
sedimento lacustre ^c	0,4	118
solo ^c	0,6	60
carvão ^d	0,2	52
sedimento anóxico ^e	7	2100
rochas fosfatadas ^f	15	300
minérios de zinco ^b	200-400	10-20%

referências: a) Turekian & Wedepohl, 1961 apud Salomons & Forstner, 1984; b) Fleischer *et al.*, 1974; c) Salomons & Forstner, 1984; d) Pires & Teixeira, 1991; e) Skei *et al.*, 1988; f) Hutton & Symon, 1986a

O cádmio é um elemento raro na natureza, como pode ser verificado pela baixa concentração observada em sedimentos e solos não contaminados. Os valores de concentração de Cd em sedimentos oceânicos têm sido contestados, a partir da revisão de trabalhos pioneiros (e.g., Mullin & Riley, 1956), que sitavam a concentração média de Cd em sedimentos oceânicos cerca de uma ordem de grandeza acima dos valores aceitos atualmente (Forstner, 1984).

Dentre os materiais naturalmente enriquecidos por Cd encontram-se as rochas fosfatadas, muitas vezes utilizadas como fertilizantes, os minérios sulfetados de zinco, e os sedimentos anóxicos, também sulfetados. Estes mesmos materiais são

enriquecidos em Zn, que mantém uma proporcionalidade geológica com Cd. A relação Zn:Cd nestes materiais pode variar de 100 a 600 (Fleischer *et al.*, 1974). Cádmio e zinco encontram-se associados em diversas matrizes geológicas devido aos seus semelhantes comportamentos geoquímicos.

Estes metais possuem, em geral, fontes naturais e antropogênicas comuns, sendo amplamente utilizados em indústrias metalúrgicas e químicas. Uma forte associação entre as concentrações de Cd e Zn na Laguna de Veneza foi explicada pela descarga destes metais por fontes coincidentes na bacia de drenagem, como uma indústria de beneficiamento de zinco e atividades de galvanização (Pavoni *et al.*, 1988). As atividades humanas (e.g. mineração, indústria) rompem as proporções naturais e introduzem diferenciadamente estes metais no ambiente. Minérios de Pb, Zn e Cu são ricos em Cd, e seu beneficiamento provoca uma grande mobilização de Cd, que é mais dificilmente recuperado ao longo de processos industriais (Fleischer *et al.*, 1974). As fundições destes metais emitem para a atmosfera grande parte do Cd contido no minério (Godin *et al.*, 1985; Zauke *et al.*, 1985).

Do ponto de vista sanitário, a acumulação seletiva de Cd no ambiente e organismos é apontado como um fator de risco para intoxicações (Elinder & Piscator, 1978). O estudo da diferenciação entre os ciclos de Cd e Zn, neste caso, constitui um importante passo para a análise de risco ambiental.

Desta maneira, o Cd tem se caracterizado como um metal eminentemente antropogênico e de utilização relativamente recente. A contaminação ambiental por Cd é, no entanto, antiga, sendo associada à utilização primitiva de minérios de Zn (Morgan, 1988). Ainda hoje, "cadmia" é a denominação da fuligem acumulada em chaminés de fornos de zinco (MEC, 1986), guardando o significado primitivo do material como resultado secundário do beneficiamento de Zn. Somente em 1817, o cádmio foi descoberto como elemento químico. Seu nome homenageia Cadmo, fundador de Tebas, rica em Zn e Cd e fundada por este deus, segundo a mitologia grega.

Além das metalúrgicas, as indústrias de baterias, de borracha e de pintura, resíduos com ligas de Cd e lodos de esgotos domésticos são fontes potenciais de Cd (UNEP, 1987; Stigliani & Anderberg, 1992). Os fertilizantes, esgotos sanitários,

fundições e galvanoplastias são fontes antropogênicas importantes de Zn (Cammarota, 1980).

1.3. A Baía de Sepetiba e sua contaminação por metais pesados

A Baía de Sepetiba é um estuário semi-aberto com 447 km² de área, localizada a cerca de 60 km a oeste da Cidade do Rio de Janeiro (figura 1). A baía é limitada pelos paralelos 22° 54' e 23° 04' Sul e pelos meridianos 43° 33' e 44° 02' Oeste. Sua bacia de drenagem compreende os municípios de Itaguaí, Mangaratiba, Queimados, Japeri, Paracambi e as regiões oeste dos municípios do Rio de Janeiro e de Nova Iguaçu, que representam a porção oeste da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Este território abriga cerca de 1,2 milhões de habitantes, numa área de 2.065 km².

Grande parte das atividades industriais da região encontram-se concentradas nos distritos industriais de Queimados, Itaguaí, Campo Grande e Santa Cruz, de implantação recente. Além das indústrias e núcleos urbanos a bacia hidrográfica contém uma crescente atividade agrícola (de frutas e hortaliças) e pesca, além de abrigar importantes resquícios de vegetação primária como a mata atlântica (na encosta da Serra do Mar), restinga (em Marambaia) e mangue (no litoral leste da baía) (IFIAS, 1988).

Figura 1: A Baía de Sepetiba, principais rios afluentes, ilhas e enseadas

As principais características hidrodinâmicas da Baía de Sepetiba foram estabelecidas através de modelagem matemática (Signorini, 1980); da medição direta de parâmetros indicadores de massas de água como salinidade, concentração de material em suspensão e carbono orgânico particulado (Azevedo *et al.*, 1995); e através de sensoriamento remoto (Argento & Vieira, 1988). Estes trabalhos indicam um padrão de circulação horário, influenciado pela maré e entradas de águas fluviais na região central da baía. A entrada anual de água doce para a Baía de Sepetiba foi calculada em $7,6 \cdot 10^9 \text{ m}^3$, o que corresponde a um tempo de residência de 4 dias (Watts, 1989). Cerca de 75% desta vazão ($5,7 \cdot 10^9 \text{ m}^3$) é originada no exterior da bacia de drenagem de Sepetiba, através da transposição de águas do Rio Paraíba do Sul para o abastecimento de água e geração de energia elétrica para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (CNEC, 1987). Esta contribuição diminui o efeito de chuvas locais sobre o regime hidrológico da bacia e, ao mesmo tempo, atenua as possíveis flutuações sazonais de aporte de água doce.

A geologia sedimentar da baía foi estudada através da comparação de mapas batimétricos (Borges, 1990; Leitão-Filho, 1995) e da análise granulométrica do sedimento de fundo (IPT, 1975; Ponçano *et al.*, 1976; PORTOBRÁS, 1977; Roncarati &

Barrocas, 1978; Patchineelam *et al.*, 1989). O transporte de sedimentos pelos rios e no interior da baía foi avaliado utilizando-se imagens de satélite (Argento & Vieira, 1988) e a distribuição de foraminíferos no sedimento de fundo (Suguio *et al.*, 1979; Bronniman *et al.*, 1981). Foi observada uma intensa deposição de sedimentos na área litorânea central da baía, junto às embocaduras dos rios da Guarda, Cação, e Canal de São Francisco, simultaneamente à erosão do sedimento de fundo da porção sul da baía, junto à Restinga de Marambaia. Os sedimentos finos de origem fluvial encontram-se restritos às áreas costeiras e à porção leste da baía. Grandes extensões de bancos de areia foram verificadas próximas às ilhas de Jaguanum e Itacurussá, bem como na região vizinha à Restinga de Marambaia. Uma região intermediária, dominada pela fração silte, ocupa o centro da baía.

A contaminação da Baía de Sepetiba por Zn, Cd, Pb, Cr e As foi observada pela análise de sedimento, utilizado como indicador de poluição (Lacerda, 1983; Lacerda *et al.*, 1987; Pfeiffer *et al.*, 1988; Patchineelam *et al.*, 1989; Barcellos *et al.*, 1992; Magalhães *et al.*, 1993). As principais fontes destes metais estão situadas em dois importantes pólos industriais, destacando-se a participação de usinas metalúrgicas produtoras ou consumidoras de Al, Fe e Zn (FEEMA, 1980). Trabalhos mais recentes avaliaram as principais vias de contaminação da baía como corpo receptor: através da precipitação atmosférica (Pedlowski, 1990); dos rios afluentes (Watts, 1990); e da descarga direta de rejeitos industriais (Barcellos, 1991). A bacia de drenagem da Baía de Sepetiba abriga grande parte dos rejeitos sólidos perigosos gerados no Estado do Rio de Janeiro (Pinho-Filho & Ferreira, 1987).

A contaminação do pescado da baía por metais pesados foi levantada através de trabalhos que compararam as concentrações observadas na biota da Baía de Sepetiba com a de outras regiões menos impactadas por atividades poluidoras (Lima *et al.*, 1986a; Lacerda *et al.*, 1989; Carvalho *et al.*, 1990; Pfeiffer *et al.*, 1985; Carvalho *et al.*, 1991; Kurita & Pfeiffer, 1991). Apesar de raramente alcançar os valores máximos permitidos para o consumo humano, segundo a legislação brasileira, as concentrações observadas demonstraram inequívoca contaminação do pescado, quando confrontadas aos níveis verificados em outras regiões costeiras. O consumo de pescado contaminado foi apontado como uma via crítica de exposição da população local aos metais pesados, entre estes Cd, Zn e Cr (Lacerda, 1983; Penna-Franca *et al.*, 1984).

Ensaaios de laboratório procuraram simular condições de contaminação usualmente verificadas na Baía de Sepetiba, buscando identificar os possíveis impactos dos metais pesados sobre organismos ali presentes (Pedrosa *et al.*, 1993; Andrade *et al.*, 1993; Karez *et al.*, 1994; Amado-Filho, 1995).

Outros estudos têm sido realizados para verificar as concentrações destes elementos em diferentes componentes dos compartimentos biótico e abiótico (Karez *et al.*, 1990; Andrade *et al.*, 1990; Rezende *et al.*, 1991; Kurita *et al.*, 1990; Lacerda & Rezende, 1993), e em ecossistemas característicos da região tais como manguezais, bancos de gramíneas submersas, e costões rochosos (Lacerda & Rezende, 1985; Aragon *et al.*, 1986; Rezende, 1988; Lima *et al.*, 1986; Lacerda & Rezende, 1991; Silva *et al.*, 1991).

A sedimentação foi apontada por Barcellos *et al.* (1991) como a principal forma de retirada de Pb do sistema estuarino da Baía de Sepetiba, que recebe este metal através de deposição atmosférica, disposição de rejeitos industriais e aporte fluvial. O papel do mangue na retenção de metais foi verificado por Rezende (1988) e Lacerda & Rezende (1991). Os principais mecanismos atuantes neste caso são a adsorção de metais ao material particulado em condições sub-óxicas e sua imobilização por sedimentação. Entre os metais lançados na Baía de Sepetiba, Cd e Zn apresentam maiores mobilidades no meio estuarino e maiores possibilidades de exportação para o oceano (Barcellos & Pfeiffer, 1991).

Existe uma carência evidente de dados destes metais na forma dissolvida. Entre os trabalhos publicados destacam-se um levantamento realizado em uma área sob influência direta de efluentes industriais (Barcellos & Pfeiffer, 1991) e medidas de concentração total (fases dissolvida e particulada) realizadas em toda a baía pela FEEMA (1980). Mais recentemente, as concentrações de Zn dissolvido foram medidas por voltametria de redissolução anódica (ASV), chegando a resultados semelhantes às avaliações anteriores (Aguiar, 1994).

Na Baía de Sepetiba, a dinâmica destes metais possui peculiaridades que a distinguem dos demais ambientes. As entradas de sedimento fino por um lado, e de Zn e Cd por outro, são independentes e próximas. A coexistência destas fontes pode proporcionar o estudo de mecanismos de adsorção em meios salinos com maior

detalhe. Além disso, os níveis destes metais em sedimentos e águas são enriquecidos em relação à média do oceano, o que previne contra alguns problemas de contaminação de amostras e permite uma maior precisão de medidas analíticas. A forma de lançamento principal de Cd e Zn é como sulfato, em suportes geoquímicos inorgânicos (Barcellos, 1991), fato também incomum em estuários (Salomons & Kerdijk, 1986). Apesar da contaminação da Baía de Sepetiba por metais pesados, a baía tem relativamente um pequeno aporte de matéria orgânica derivada do lançamento de esgotos domésticos (IFIAS, 1988). A relativa proteção de áreas de vegetação nativa, combinada a uma grande concentração de atividades potencialmente poluidoras na bacia hidrográfica pode permitir o estudo da interação entre matéria orgânica, sedimentos e metais pesados na coluna de água de forma análoga às condições encontradas em outros estuários.

A complexidade dos processos ocorrentes no ambiente não pode ser simplificada por modelos que consideram o sedimento como um somatório de fases discretas (Santschi, 1988). Ensaio em laboratório têm utilizado artifícios, como a extração sequencial e a simulação de comportamento de metais face à mudança de parâmetros do meio, que não incorporam o inter-relacionamento entre as partes do modelo (Gargioni, 1991). Além disso, os estuários apresentam em geral uma complexa interação entre processos físicos e químicos, dificilmente reproduzíveis em condições de laboratório (Grieve & Fletcher, 1977).

O estudo do comportamento destes metais na Baía de Sepetiba pode, ainda, indicar problemas de controle ambiental em cenários globais futuros, onde coexistam a acumulação de matéria orgânica, acidificação de águas continentais e elevação da temperatura de águas. Estes fatores foram apontados como responsáveis pelo aumento da disponibilidade de Cd e Zn em solos e sedimentos da Finlândia (Lahermo & Vuorinen, 1988). Além disso, elevação do nível médio do mar pode colocar em contato sedimentos continentais ou estuarinos contaminados com águas salinas, o que provocaria uma mobilização de Cd para a coluna de água (Forstner, 1984).

Este trabalho tem como principais objetivos:

- Caracterizar fontes de emissão de Cd e Zn na bacia de Sepetiba e as formas de transporte destes metais para a baía;

- Apontar processos hidrodinâmicos e sedimentares que afetam a ciclagem de metais na Baía de Sepetiba;
- Compreender a dinâmica de Cd e Zn na Baía de Sepetiba, sua ciclagem e formas de retenção;
- Identificar fatores preponderantes na diferenciação destes metais no meio estuarino;

Estes objetivos foram abordados, primeiramente, com a consolidação de dados secundários sobre as principais atividades econômicas desenvolvidas na bacia de drenagem e a contaminação de sedimentos fluviais e estuarinos por metais pesados. Estes dados foram reunidos em bancos de dados georeferenciados que permitiram a confecção de mapas temáticos sobre as principais fontes e locais de acumulação de metais. Além disso, a estratégia de uso do geoprocessamento permitiu a interpolação espacial de dados, tratados como planilhas para o cálculo de massas de sedimento e metais na baía.

O transporte de sedimentos foi avaliado a partir da análise multivariada de elementos maiores no sedimento de fundo e em suspensão na baía. A comparação entre as fontes de sedimentos e metais permitiu reconhecer mecanismos de troca entre estes materiais na coluna de água. A sedimentação, que constitui um importante fluxo de retirada de metais do sistema estuarino, foi avaliada através da revisão de estimativas reportadas na literatura, da comparação entre mapas batimétricos e da coleta e análise de três perfis de sedimento coletados na faixa litorânea da baía. Foram utilizados depositores de sedimento (“sediment traps”) para a avaliação dos fluxos verticais de sedimentos na coluna de água.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostragem

2.1.1. Sedimento superficial

Foram revistos os trabalhos publicados que reportam níveis de metais pesados de diversas regiões da bacia e baía de Sepetiba. Alguns cuidados foram tomados para a análise conjunta dos resultados. Em primeiro lugar, através da seleção de trabalhos que procederam a uma padronização granulométrica de sedimentos, utilizando-se peneiramento em peneiras de poro 63 ou 74 μm . Em segundo, visando atenuar as possíveis flutuações temporais de concentrações, procurou-se selecionar trabalhos realizados no final da década de 1980. Finalmente, pela própria necessidade de geo-referenciar os dados, foram excluídos os trabalhos que não continham mapas ou descrição detalhada dos locais de coleta de amostras. Além disso, foi realizada análise de variância do resultados procurando identificar trabalhos com diferentes valores de concentração de metais. Todos os trabalhos mostraram valores médios semelhantes de concentração de Cd e Zn com exceção do levantamento realizado pelo órgão de controle ambiental do estado (FEEMA, 1980), que centrou os pontos de coleta em uma região de altos níveis de metais devido à disposição de rejeitos industriais. Com base nestes critérios foram selecionados 11 trabalhos que perfazem um total de 146 amostras de sedimento de fundo dos principais rios e da Baía de Sepetiba (FEEMA, 1980; Fiszman *et al.*, 1984; Pestana, 1989; Dib & Argento, 1989; Lima *et al.*, 1986; Patchineelam *et al.*, 1989; Barcellos, 1991; Kurita *et al.*, 1991; Watts, 1991; Rezende, 1993; Leitão Filho, 1995). De posse de um mapa digitalizado da bacia de Sepetiba localizou-se os pontos de amostragem em de mesa digitalizadora através do programa de geoprocessamento MapInfo (1989). Este procedimento permitiu o preenchimento de campos de coordenadas de latitude e longitude em banco de dados tipo DBF. Além destas variáveis, o banco de dados contém como atributos dos pontos de coleta as concentrações de Cd, Zn e Pb nas amostras, o ano e região de coleta de amostras. A figura 2 mostra a localização dos pontos de coleta dos trabalhos selecionados.

- a) Barcellos, 1991
- b) Dib & Argento, 1989
- c) FEEMA, 1980
- d) Kurita, 1991
- e) Leitão Filho, 1995
- f) Patchineelam, 1989
- g) Pestana, 1989
- h) Lima, 1986
- i) Rezende, 1993
- j) Watts, 1991

Figura 2: Pontos de amostragem de sedimentos em trabalhos realizados na Baía de Sepetiba e rios afluentes. As notações e valores reportados nos trabalhos são referenciados no anexo b.

O transporte de metais ao longo da costa da Baía de Sepetiba foi avaliado através da coleta e análise sedimentos característicos das planícies de maré. A linha de costa da baía tem sofrido a deposição de sedimentos finos e a erosão de areias ao longo das últimas décadas (Argento & Vieira, 1988). As marés de sizígia, que alagam periodicamente a faixa de areia, são responsáveis pela retirada de areia, enquanto as marés de menor amplitude depositam sedimentos finos na planície de maré (French & Clifford, 1992). A interface areia/sedimento fino marca portanto a separação entre a faixa costeira de alagamento diário e de alagamento menos frequente, representada pela praia.

Foram coletadas 9 amostras de areia de praia e 7 amostras de sedimentos finos superficiais de planícies de maré ao longo do litoral da Baía de Sepetiba (tabela 3 e figura 4). As amostras de areia foram coletadas com auxílio de uma pá plástica na faixa sujeita a inundação periódica de maré. Cada amostra foi composta por pelo menos 4 sub-amostras coletadas ao longo de 50 metros de praia.

As amostras de sedimento fino superficial foram coletadas nos 3 cm superficiais na planície de maré durante a baixa-mar. As amostras foram compostas por 5 sub-amostras colhidas num raio de 10 metros do ponto de coleta, de acordo com recomendações de Literathy *et al.* (1987). As amostras de sedimento de fundo dos rios da Guarda, Canal de São Francisco e Canal do Guandú foram compostas a partir de amostragem realizada ao longo dos trechos de baixo curso destes rios, acima do limite de intrusão salina (Rezende, 1993). Estes rios contribuem com 96% da vazão total de água doce e 98% do transporte de sedimento fino para a baía (Watts, 1989).

Tabela 3: Localização de pontos de amostragem de areia de praia e sedimentos finos de planícies de maré ao longo do litoral da Baía de Sepetiba

Ponto de coleta	Código da amostra	
	areia	sedimento fino
Barra de Guaratiba	A1	-
Pedra de Guaratiba	A2	L1
Enseada das Garças	A3	L2
Praia de Sepetiba	A4	L3
Coroa Grande	A5	L4
Itimirim	-	L5
Itingussú	-	L6
Itacurussá	A6	L7
Muriquí	A7	-
Praia Grande	A8	-
Ibicuí	A9	-

Outras amostras de sedimento de fundo foram coletadas na plataforma continental em frente ao delta do Rio Paraíba do Sul, nas lagoas costeiras de Itaipú, Maricá, Saquarema e Araruama no Estado do Rio de Janeiro, e na foz do Rio Doce (no litoral do Estado do Espírito Santo) e do Rio São Francisco (entre os estados de Sergipe e Alagoas), ambos a norte da região de estudo. Estas amostras foram gentilmente cedidas por Carlos E. Carvalho e Marcos Fernandez e foram consideradas como representativas de regiões estuarinas e marinhas não contaminadas.

Três testemunhos foram coletados utilizando-se tubos de acrílico de 10 cm de diâmetro. A profundidade de sedimento amostrado variou de 20 a 55 cm. O testemunho foi dividido em camadas de 3cm de espessura, tratadas e analisadas separadamente.

As figuras 3 e 4 mostram a localização dos pontos de amostragem de sedimento superficial e areias litorâneas na Baía de Sepetiba e outros ambientes costeiros do Estado do Rio de Janeiro (lagoas de Itaipú, Saquarema, Maricá e Araruama).

Figura 3: Litoral do Estado do Rio de Janeiro. Localização da bacia e baía de Sepetiba e dos pontos de amostragem de sedimento superficial no litoral do estado.

Figura 4: Localização dos pontos de amostragem de sedimento superficial e material em suspensão na Baía de Sepetiba

Figura 5: Localização dos pontos de amostragem de areia de praia do litoral da Baía de Sepetiba

2.1.2. Material em suspensão

O material em suspensão foi coletado na coluna de água através de depositores de sedimento ("sediment traps") dispostos em janeiro e dezembro de 1993 e junho de 1994 em três locais dentro da área de estudo. A localização dos pontos de instalação dos depositores de sedimento é mostrada na figura 6. O equipamento consiste em um tubo de PVC com 85 mm de diâmetro e 420 mm de altura, fechado no fundo e possuindo tampas acopláveis, preso a uma haste, também em PVC (figura 7). Nesta haste de 2 m de extensão foram fixados de um a dois outros tubos de 10 mm de diâmetro e 50 mm de altura. Para todos os tubos foi mantida uma relação entre altura e diâmetro (chamada "aspect ratio") de 5 (Blomqvist & Håkanson, 1981). Esta geometria isola o fundo dos tubos de fluxos turbulentos e impede a ressuspensão do material coletado. Por outro lado, permite a renovação da água dentro do tubo fazendo com que as condições externas sejam reproduzidas dentro do tubo (Håkanson *et al.*, 1984).

Figura 6: Localização dos pontos de instalação de depósitos de sedimento ("sediment traps")

O conjunto foi fixado no leito da baía através de mergulho, de modo a deixar uma altura livre de 0,5 a 1,5 metros entre a boca do tubo superior e a lâmina d'água. Foram selecionados, portanto, pontos de instalação dos depósitos que possuíam profundidades entre 2 e 4 metros.

Figura 7: Esquema de montagem dos depositores de sedimento (“sediment traps”)

O equipamento foi recuperado de 2 a 4 dias após sua instalação através de mergulho. Este período de tempo mostrou-se adequado para a coleta de material particulado com massa suficiente (de 1 a 5 g) para as análises desejadas. Ao mesmo tempo, evitou-se um tempo de exposição excessivo deste material no interior dos depositores. Tempos de exposição superiores a uma semana podem exigir o uso de preservantes das amostras, sob risco de uma degradação da matéria orgânica e perda do material depositado (Lee & Fisher, 1992).

Os tubos foram fechados ainda sob a água e levados a laboratório. Após decantação, o material particulado foi separado através de centrifugação a 3.000 rpm por 10 minutos.

2.1.3. Água

As amostras de água foram coletadas através de bombas plásticas de campo. A água coletada foi conduzida por meio de tubos plásticos a um equipamento de filtração de alumínio. A filtração foi realizada por empuxo em filtros de membrana de celulose Millipore de 0,45 μm de poro. A água filtrada foi acondicionada em frascos polipropileno de 1 l. As amostras de água e material particulado (retido no filtro) foram levadas a laboratório e tratadas num período máximo de 2 dias. A descrição da metodologia de tratamento de amostras de água é descrita no anexo a.

Foram tomados cuidados especiais de lavagem e descontaminação dos materiais utilizados na coleta de amostras. O sistema de bombeamento para coleta foi lavado através da circulação por uma hora de uma solução HCl 0,5N e mais uma hora com água deionizada. Os filtros, frascos de coleta e balão foram lavados com a mesma solução por três vezes consecutivas. Todo o material foi mantido acondicionado em sacos plásticos fechados até sua abertura nos locais de coleta. A água utilizada para a limpeza das recipientes e preparação de reagentes foi deionizada e descontaminada através de sistema Mili-Q.

2.2. Tratamento de amostras

2.2.1. Cádmio, zinco e fósforo

As amostras de areia foram secas em estufa a 60° C por 48 horas e peneiradas a seco em peneira plástica de 1 mm de abertura. Alíquotas de 30 g das amostras foram lixiviadas com 100 ml de HCl 0,5 N sob agitação por 16 horas. Este tratamento permite a solubilização da maior parte dos metais fixados na superfície dos grãos, principalmente aqueles ligados a óxidos de Fe e Mn (Lacerda *et al.*, 1985).

As amostras de sedimento fino foram peneiradas a úmido em peneira plástica de 63 µm de poro e secas em estufa ventilada a temperatura de 70° C até a secura. Em seguida as amostras foram masseradas em gral de ágata e analisadas por dois procedimentos distintos. Na abertura total da amostra, 0,5 g de sedimento foi atacada em uma mistura de 1:1:3:2ml de HF, HCl, HNO₃, aquecida em cadinhos de teflon a banho de areia a 80° C, por aproximadamente 12 horas, e evaporada até a secura. Logo após foram retomadas com HCl 0,5 N a um volume de 10 ml e filtradas. Num segundo procedimento, onde somente os metais fracamente ligados ao sedimento são mobilizados, 1 g das amostras foram tratados com 10 ml de HCl 0,5 N por 16 horas sob agitação mecânica. Todos os extratos finais foram filtrados em filtro Whatman 44 e armazenados para análise (Chester *et al.*, 1985).

Os metais nos estratos de sedimento da planície de maré foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica de chama convencional (FAAS). Foram medidas as concentrações de metais em alguns destes sedimentos (L2, L3, L5 e L8) e nas amostras de material em suspensão em aparelho espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS) para Cd e espectrofotômetro de emissão de plasma (ICP-AAS) para Zn. A comparação dos resultados mostrou pequenas diferenças, de -5 a 15%, entre concentrações medidas pelos diferentes equipamentos.

Foram medidos ainda os teores de fósforo nos mesmos extratos. A análise de fósforo foi realizada através de colorimetria com a adição de molibdato de amônia e leitura em espectrofotômetro de luz visível ao comprimento de onda de 650 nm. Testes de diluição e de adição padrão foram realizados com o objetivo de avaliar a interferência da matriz e reagentes.

2.2.2. Macroelementos

As concentrações de macroelementos (Fe, Mn, Ti, Ca, K, Si, Al, Mg) foram obtidas por fluorescência de raio X (XRF). As amostras secas foram misturadas a tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) numa proporção de 0,5:4,5 g e fundidas a 1250°C em cadinho de platina. As curvas de calibração da técnica foram obtidas pela comparação de pulsos contados pelo equipamento e as concentrações certificadas para amostras de referência internacional de sedimentos. Pelo menos 2 replicatas de brancos, amostras e padrões foram utilizadas no cálculo de concentração, apresentando desvios de reprodutibilidade de 2 a 5%. A fusão da amostra com tetraborato de lítio a altas temperaturas diminui consideravelmente a interferência de matrizes de sedimentos, o que tem sido apontado como uma limitação do método.

3. Fontes de cádmio e zinco para a Baía de Sepetiba *

A expansão urbana da Região Metropolitana do Rio de Janeiro trouxe à bacia de Sepetiba uma grande diversidade de atividades econômicas. Esta bacia, de 2.065 km² possui cerca de 1.200.000 habitantes da zona oeste da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Ao longo das três últimas décadas vêm se instalando na região algumas das principais indústrias do estado, localizadas em quatro grandes pólos industriais (Queimados, Santa Cruz, Campo Grande e Itaguaí), atraídas pela oferta de água, energia e portos. A região contém ainda atividades de pesca na Baía, agricultura voltada para hortaliças e banana, além do turismo na costa oeste e ilhas. A tabela 4 lista as principais atividades econômicas desenvolvidas na região, o número de trabalhadores envolvidos e a produção anual.

Grande parte dos empregados residentes na bacia trabalham em indústrias, principalmente metalúrgicas, químicas e de papel. As indústrias de papel e gráfica possuem maior concentração de trabalhadores por instalação industrial, seguidas por metalúrgicas e siderúrgicas. Do ponto de vista do controle ambiental, este perfil permite caracterizar estes setores como os de maior risco, tanto para trabalhadores quanto para moradores da região, uma vez que estas indústrias também manipulam grande quantidade de matérias primas e possuem grande potencial de contaminação por metais pesados. Outras atividades, como a agricultura, caracterizam-se pela dispersão de mão de obra e pequeno uso de agentes químicos em extensas áreas, acarretando um menor risco ambiental em relação a metais pesados.

Este quadro, tendo como base dados relativos ao final da década de 1980, tende a se alterar com a intensificação da atividade industrial na região. Dois fatores contribuem para este processo: os projetos de instalação do pólo petroquímico de Itaguaí e de uma zona de processamento de exportação (ZPE) em torno do Porto de Sepetiba.

* Este capítulo contém trechos dos seguintes artigos:

- Barcellos, C.; Rezende, C.E. & Pfeiffer, W.C. (1991) Zinc and cadmium production and pollution in a Brazilian coastal region. *Marine Pollution Bulletin*. 22 (11): 558-561
- Barcellos, C. & Lacerda, L.D. (1994) Cadmium and zinc source assessment in the Sepetiba Bay and basin region. *Environmental Monitoring and Assessment* 29: 183-199

Tabela 4: Principais atividades econômicas realizadas na região da Baía de Sepetiba (número de empresas, produção anual e número de trabalhadores diretamente envolvidos)

	empresas ^a	produção ^a (t.ano ⁻¹)	trabalhadores ^b
Ind. metalúrgicas			
Fe	3	1102000	4053
Al	2	98500	925
Zn	1	36000	438
Outras indústrias			
Gráficas	5	534000	4041
Químicas	16	176900	3887
Mecânicas	19	33370	4372
Plásticas	3	30900	1722
Alimentícias	8	16700	1645
Outras ^c	13	7200	1996
Usinas elétricas	1	160 MW ^d	250 ^g
Agricultura e pesca	-	10500 ^e	14000
Portos	1	19000000 ^f	300 ^g
Total	72	-	37879

Notas

a) FEEMA, dados cadastrais não publicados (FEEMA, 1991)

b) somente indústrias com mais de 60 empregados (FIRJAN, 1986)

c) inclui indústrias de materiais elétricos, não-metálicos e de construção

d) capacidade nominal instalada

e) produção de banana, mandioca e batata - Censo Agropecuário (IBGE, 1980a)

f) importação de carvão e exportação de minério de ferro e aço (FEEMA-FUNDREM, 1977)

g) dados obtidos através do sindicatos de trabalhadores

A baía contém ainda outras atividades econômicas ligadas à pesca e turismo, que têm papéis importantes na geração de renda e arrecadação, além de fornecer emprego a trabalhadores locais. Nestas atividades estão envolvidos 60 barcos turísticos e 200 traineiras de pesca. O movimento do Porto de Sepetiba, que chega a um máximo de 200 navios cargueiros por ano (IFIAS, 1988), tende a aumentar com a instalação da ZPE na região de Itaguaí.

A principal fonte de Cd e Zn para a Baía de Sepetiba tem sido apontada como uma indústria e beneficiamento de zinco (Companhia Mercantil Industrial Ingá). A indústria foi instalada na Ilha da Madeira, Município de Itaguaí, no início dos anos 60, a partir de uma pequena atividade de galvanoplastia, que evoluiu rapidamente para a produção de zinco em 1966, e de cádmio, a partir de 1974. Como matéria-prima é utilizada a Calamina ($\text{Zn}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$) proveniente de Vazante (Minas Gerais) ou, mais recentemente, a Willemita (SiO_4Zn_2), importada. Ambos minérios são silicatados, sendo seu processo de beneficiamento pouco conhecido e desenvolvido, ao contrário do beneficiamento de Zn e Cd a partir de sulfetos metálicos (Almeida *et al.*, 1989; Hopkin, 1991).

A evolução dos volumes de produção acompanharam o aumento da eficiência global do processo, dada pela capacidade de extração e aproveitamento de Zn e Cd a partir do minério. Este desenvolvimento foi obtido pela mudança de equipamentos, do minério fonte, e de alterações de procedimento de modo a reduzir perdas atmosféricas, líquidas ou através de rejeitos sólidos.

As emissões de Cd e Zn provenientes desta fonte foram avaliadas baseado em taxas de produção e eficiência do processo, segundo metodologia proposta por Simpson (1981). A tabela 5 resume as taxas de produção e emissão e a metodologia de cálculo.

Tabela 5: Produção e perdas de Cd e Zn em diferentes períodos (1966 a 1989) da principal fonte destes metais na bacia de Sepetiba.

anos	produção de Zn (t.ano ⁻¹)	produção de Cd (t.ano ⁻¹)	perdas de Zn (%)	perdas de Zn (t.ano ⁻¹)	mobilização de Zn (t.ano ⁻¹)	mobilização de Cd (t.ano ⁻¹)	perdas de Cd (t.ano ⁻¹)
1966-73	4.000	0	25	1.000	5.000	20	20
1974-79	10.000	12	22	2.200	12.200	49	37
1980-83	13.000	30	20	2.600	15.600	62	32
1984-86	20.000	40	15	3.000	23.000	92	52
1987-90	30.000	48	10	3.000	33.000	132	84
1990-94	36.000	52	8	2.900	38.900	155	103
obs.	a	b	c	d	e	f	g

a, b: dados da indústria e Secretaria de Estado de Saúde (SES, 1988)

c: percentagem de Zn perdido no processo, estimado através de dados da indústria

d: perdas médias anuais de Zn = (a).(c)/100

e: Zn mobilizado pelo processo industrial = (a)+(d)

f: Cd mobilizado pelo processo industrial = (e)/250

g: perdas médias anuais de Cd = (f)-(b)

As emissões de metais para o ambiente encontram-se relacionadas às perdas destes no processo industrial, sendo uma função das quantidades dos materiais mobilizados e da eficiência global do processo produtivo. Neste sentido, a utilização de matérias primas corresponderiam a uma mobilização de metais e a produção destes metais representaria sua imobilização, evitando a contaminação ambiental (Andreottola & Bressi, 1991). Observa-se pela tabela 5 que as perdas de Zn para o ambiente se estabilizaram na década de 1980, compensando o aumento da importação de minério com uma maior eficiência de beneficiamento. O aproveitamento de Cd, como subproduto do processo, não acompanhou a crescente utilização do minério. As perdas de Cd cresceram neste mesmo período, representando uma mobilização do metal anteriormente contido no minério.

A massa total de Cd e Zn perdidos no processo industrial, calculada pela acumulação dos valores de emissão desde sua instalação, foi de 910 e 49.000 toneladas, respectivamente. Segundo as características do sistema de produção industrial, uma hidrometalurgia baseada na solubilização de Zn e Cd e na precipitação e filtração de materiais indesejáveis presentes no minério, prevê-se que a maior parte das

perdas se verifiquem através de rejeitos sólidos (FEEMA, 1986; Barcellos, 1991). O minério utilizado contém cerca de 25% de Zn, enquanto os rejeitos possuem 4% de Zn. Um inventário realizado pelo órgão estadual de controle ambiental (FEEMA, 1986) estimou que o depósito do principal rejeito da indústria continha 200 toneladas de Cd e 50.000 toneladas de Zn. Estes valores coincidem com os cálculos aqui realizados de perda industrial de Zn mas encontra-se abaixo das perdas acumuladas de Cd. Outras possíveis formas de perda de Cd podem ser responsáveis por esta diferença, tais como a emissão atmosférica e outros rejeitos industriais. Existem evidências, em camadas profundas de testemunhos tomados próximos ao Saco do Engenho, da liberação de Cd em grandes proporções, coincidentes com um período em que a usina de beneficiamento de Zn não produzia Cd (Barcellos *et al.*, 1991).

As tabelas 6 e 7 apresentam estimativas de emissões de Cd e Zn para o solo, atmosfera e sistema aquático a partir de dados sobre características de produção das principais atividades econômicas de potencial poluidor da bacia. Dados sobre produção foram obtidos através de cadastros do órgão de controle ambiental do estado (FEEMA, 1991) e da Secretaria Estadual de Saúde (SES-RJ) e detalhados com informações sobre matérias primas e taxas de produção (ABIQUIM, 1987; Química & Derivados, 1988). As emissões de metais foram calculadas utilizando-se fatores de descarga ("waste factors", quantidade de efluentes líquidos, rejeitos sólidos e material particulado atmosférico gerado por unidade consumida ou produzida) e fatores de poluição ("pollution factors", quantidade de um poluente emitido por unidade produzida ou consumida) (WHO, 1982). Estes fatores são dificilmente encontrados na literatura técnica. Os valores reportados em trabalhos nacionais ou regionais são ainda mais raros mas têm maior validade para esta avaliação uma vez que as características culturais e tecnológicas podem significar uma maior emissão proporcional de poluentes no Terceiro Mundo (Nriagu, 1988). Esta metodologia tem permitido a estimativa de emissões de metais a nível global (Nriagu & Pacyna, 1988) e continental (Pacyna & Munch, 1987).

Tabela 6: Emissão de Cd na bacia de Sepetiba (em toneladas por ano) pelas principais atividades econômicas locais.

Atividades	Solo	Atmosfera	Água
Produção de metais			
Al	0,03 ¹	0,01 ²	0,001 ³
Zn	14 ⁴	9 ⁵	1 ⁶
Fe	1,0 ⁷	0,33 ⁸	0,1 ⁹
Geração de energia	0,05 ¹⁰	0,02 ¹¹	0,01 ¹²
Descarga de esgotos	-	-	0,05 ¹³
Aterros de lixo	0,4 ¹⁴	-	0,02 ¹⁵
Agricultura	0,01 ¹⁶	0,001 ¹⁷	0,001 ¹⁸
Drenagem urbana	0,3 ¹⁹	-	0,03 ²⁰
Porto e navegação	0,5 ²¹	-	0,05 ²²
Indústrias			
Papel	0,3 ²³	0,001 ²⁴	0,012 ²⁵
Química	0,4 ²⁶	0,004 ²⁷	0,004 ²⁸
Plásticos	0,04 ²⁹	0,9 ³⁰	0,001 ³¹
Total	17,3	10,25	1,28

Memória de cálculo e referências

- 1) 25% da emissão para atmosfera e 75% para o solo (Hutton & Symon, 1986a)
- 2) 0,1 g.t⁻¹ . 98.500 t.ano⁻¹ (Nriagu & Pacyna, 1988)
- 3) 3% das perdas para o solo (Fleischer *et al.*, 1974)
- 4) Baseado na geração de rejeitos e dados de produção (Barcellos *et al.*, 1991)
- 5) 20% da produção de Cd (Fleischer *et al.*, 1974; Simpson, 1981) e baseado no balanço de massa de produção (Barcellos, 1991)
- 6) Diretamente descarregado para a baía. Baseado em ciclos de maré no Saco do Engenho (Barcellos & Pfeiffer, 1991), ou 9 t.ano⁻¹ antes de medidas de controle (FEEMA, 1980)
- 7) 25% da emissão para atmosfera e 75% para o solo (Hutton & Symon, 1986a)
- 8) 0,3 g.t⁻¹ . 1.100.000 t.ano⁻¹ (Fleischer *et al.*, 1974)
- 9) 10% das perdas para o solo (Fleischer *et al.*, 1974)
- 10) 0,1 g Cd. t⁻¹ no óleo (Fleischer *et al.*, 1974)
- 11) 100 MW. 5h.d⁻¹. 365 d.ano⁻¹. 0,3t óleo.MWh⁻¹. 0,3g Cd.t⁻¹ óleo, ou 15 µg.MJ⁻¹ (Fleischer *et al.*, 1974; Nriagu & Pacyna, 1988)
- 12) 20% das perdas para o solo (Fleischer *et al.*, 1974)
- 13) 1,2 milhões de habitantes . 10 µg.l⁻¹ de esgoto . 200 l.hab⁻¹.d⁻¹ . 70% (Metcalf-Eddy, 1981; Macnicol & Beckett, 1989) ou 100 µg.hab⁻¹.d⁻¹ (Moriyama *et al.*, 1989)
- 14) 850.000 habitantes (usuários em Santa Cruz e Campo Grande) . 0,45 kg.hab⁻¹.d⁻¹ . 3 mg.kg⁻¹ (ABES, 1983; Philippi Junior, 1988; Rousseaux *et al.*, 1989) (peso úmido)
- 15) 5% do Cd sujeito a lixiviação, ligado a plásticos e baterias (Rousseaux *et al.*, 1989)
- 16) 15 g.t⁻¹ . 500 kg P₂O₅. ha⁻¹.ano⁻¹ . 1000 ha (Nriagu & Pacyna, 1988; Hutton & Symon, 1986a; IBGE, 1980a)
- 17) Fertilizantes: 1g.t⁻¹ para a atmosfera . 500 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ . 1000 ha (Nriagu & Pacyna, 1988). Queimadas: considerando 0,2 g.t⁻¹ na vegetação queimada (Pacyna & Munch, 1987) florestas primárias e secundárias: 50 m³.ha⁻¹. 2 km².ano⁻¹, áreas de pastagem: 0,3 m³.ha⁻¹. 10 km².ano⁻¹ (Uhl & Buschbacher, 1988)
- 18) 10% do Cd presente em fertilizantes (Hutton & Symon, 1986a).
- 19) 100 ha . 3 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ (Randall & Grizzard, 1983; Hewitt & Rashed, 1988)
- 20) 100 ha . 0,3 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ (Hewitt & Rashed, 1988; Luca *et al.*, 1990)

- 21) $0,5 \text{ g.t}^{-1} \cdot 19.000.000 \text{ t.ano}^{-1}$. 5% do carvão e minério de ferro perdidos na estocagem e transporte (Fleischer *et al.*, 1974; CDRJ, 1988)
 22) Diretamente descarregado na baía. 10% das perdas na estocagem e transporte
 23) 54 m^3 de rejeitos. t^{-1} de papel produzido . $0,01 \text{ g.m}^{-3}$. $534.000 \text{ t.ano}^{-1}$ (WHO, 1982)
 24) 123 g de particulado. t^{-1} de papel produzido . $534.000 \text{ t.ano}^{-1}$. $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ (WHO, 1982)
 25) 23 kg de sólidos em suspensão . t^{-1} de papel . 1 mg.kg^{-1} . 534.000 (WHO, 1982)
 26) 2 m^3 de rejeito. t^{-1} de produto . $177.000 \text{ t.ano}^{-1}$. 5 g.m^{-3} (WHO, 1982)
 27) igual a perdas para água (Fleischer *et al.*, 1974)
 28) 2.2 kg de sólidos em suspensão . t^{-1} . $177.000 \text{ t.ano}^{-1}$. 2 mg.kg^{-1} (WHO, 1982) ou menor que $0,036 \text{ t.ano}^{-1}$ (FEEMA, 1980)
 29) $12,5 \text{ m}^3.\text{t}^{-1}$. $30.900 \text{ t.ano}^{-1}$. 0.1 g.m^{-3} (WHO, 1982)
 30) $1.846.000 \text{ pneu.ano}^{-1}$. $0,5 \text{ g.pneu}^{-1}$ (Nriagu & Pacyna, 1988)
 31) 12 kg de sólidos em suspensão . t^{-1} . $30.900 \text{ t.ano}^{-1}$. 3 mg.kg^{-1} (WHO, 1982)

Tabela 7: Emissão de Zn na bacia de Sepetiba (em toneladas por ano) pelas principais atividades econômicas locais.

Atividades	Solo	Atmosfera	Água
Produção de metais			
Al	$1,6^1$	$1,1^2$	$0,03^3$
Zn	3.000^4	600^5	60^6
Fe	168^7	30^8	17^9
Geração de energia	$3,0^{10}$	$0,5^{11}$	$0,6^{12}$
Descarga de esgotos	-	-	12^{13}
Aterros de lixo	42^{14}	-	$2,1^{15}$
Agricultura	$0,15^{16}$	$0,01^{17}$	$0,01^{18}$
Drenagem urbana	$6,0^{19}$	-	$0,6^{20}$
Porto e navegação	95^{21}	-	10^{22}
Indústrias			
Papel	58^{23}	$0,03^{24}$	$2,4^{25}$
Química	35^{26}	$0,2^{27}$	$0,2^{28}$
Plásticos	$3,9^{29}$	$8,3^{30}$	$0,26^{31}$
Metalúrgicas	10^{32}	$1,0^{33}$	$1,1^{34}$
Total	3.423	641	106

Memória de cálculo e referências

- 1) 16 g.t^{-1} . $98.500 \text{ t.ano}^{-1}$ (WHO, 1982)
 2) 11 g.t^{-1} . $98.500 \text{ t.ano}^{-1}$ (Nriagu & Davidson, 1986)
 3) 2% das perdas para o solo
 4) 10 % da produção total. Baseado na geração de rejeitos e dados de produção (Barcellos *et al.*, 1991)
 5) 2% da produção de Zn (Wilber *et al.*, 1980) e baseado no balanço de massa de produção (Barcellos, 1991)
 6) Diretamente descarregado para a baía. Baseado em ciclos de maré no Saco do Engenho (Barcellos & Pfeiffer, 1991), ou 923 t.ano^{-1} antes de medidas de controle (FEEMA, 1980)
 7) 15% da emissão para atmosfera e 85% para o solo (Hutton & Symon, 1986a)
 8) 27 g.t^{-1} . $1.100.000 \text{ t.ano}^{-1}$ (Nriagu & Davidson, 1986)
 9) 10% das perdas para o solo ou 35 t.ano^{-1} (FEEMA, 1980)
 10) 15% da emissão par atmosfera, 85% para o solo (Hutton & Symon, 1986a)

- 11) 100 MW. 5h.d⁻¹. 365 d.ano⁻¹. 0,3t óleo.MWh⁻¹. 10g Zn.t⁻¹ óleo, ou 100 µg.MJ⁻¹ (Nriagu & Pacyna, 1988)
- 12) 20% das perdas para o solo
- 13) 1,2 milhões de habitantes . 200 µg.l⁻¹ de esgoto . 200 l.hab⁻¹.d⁻¹ . 70% (Metcalf-Eddy, 1981; Macnnicol & Beckett, 1989) ou 40 mg.hab⁻¹.d⁻¹ (Moriyama *et al.*, 1989)
- 14) 850.000 habitantes (usuários em Santa Cruz e Campo Grande) . 0,45 kg.hab⁻¹.d⁻¹ . 300 mg.kg⁻¹ (ABES, 1983; Philippi Junior, 1988; Rousseaux *et al.*, 1989) (peso úmido)
- 15) 5% do Zn sujeito a lixiviação, ligado a matéria orgânica e plásticos (Rousseaux *et al.*, 1989)
- 16) 300 g.t⁻¹ . 500 kg P₂O₅. ha⁻¹.ano⁻¹ . 1000 ha (Hutton & Symon, 1986a; IBGE, 1980)
- 17) Fertilizantes: 15 g.t⁻¹ para a atmosfera . 500 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ . 1000 ha (Nriagu & Davidson, 1986). Queimadas: considerando 5 g.t⁻¹ na vegetação queimada (Nriagu & Pacyna, 1988) florestas primárias e secundárias: 50 m³.ha⁻¹. 2 km².ano⁻¹, áreas de pastagem: 0,3 m³.ha⁻¹. 10 km².ano⁻¹ (Uhl & Buschbacher, 1988)
- 18) 7% do Cd presente em fertilizantes (Hutton & Symon, 1986a).
- 19) 100 ha . 6 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ (Randall & Grizzard, 1983)
- 20) 100 ha . 0,62 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ (Randall & Grizzard, 1983; Luca *et al.*, 1990)
- 21) 100 g.t⁻¹ . 19.000.000 t.ano⁻¹ . 5% do carvão e minério de ferro perdidos na estocagem e transporte (Nriagu & Pacyna, 1988; CDRJ, 1988)
- 22) Diretamente descarregado na baía. 10% das perdas na estocagem e transporte
- 23) 54 m³ de rejeitos. t⁻¹ de papel produzido . 2 g.m⁻³. 534.000 t.ano⁻¹ (WHO, 1982)
- 24) 123 g de particulado.t⁻¹ de papel produzido . 534.000 t.ano⁻¹ . 500 µg.g⁻¹ (WHO, 1982)
- 25) 23 kg de sólidos em suspensão .t⁻¹ de papel . 200 mg.kg⁻¹ . 534.000 (WHO, 1982)
- 26) 2 m³ de rejeito.t⁻¹ de produto . 177.000 t.ano⁻¹ . 100 g.m⁻³ (WHO, 1982)
- 27) igual a perdas para água (Fleischer *et al.*, 1974)
- 28) 2.2 kg de sólidos em suspensão .t⁻¹ . 177.000 t.ano⁻¹ . 500 mg.kg⁻¹ (WHO, 1982) ou 0,7 t.ano⁻¹ (FEEMA, 1980)
- 29) 12,5 m³.t⁻¹ . 30.900 t.ano⁻¹ . 10 g.m⁻³ t.ano⁻¹ (WHO, 1982)
- 30) 1.846.000 pneu.ano⁻¹ . 4,5 g.pneu⁻¹ (Nriagu & Pacyna, 1988)
- 31) 12 kg de sólidos em suspensão .t⁻¹ . 30.900 t.ano⁻¹ . 700 mg.kg⁻¹ (WHO, 1982)
- 32) 5.000 t.ano⁻¹ de galvanoplastia com Zn . 2 kg.t⁻¹ (Nriagu & Pacyna, 1988)
- 33) 5.000 t.ano⁻¹ .0,2 kg.t⁻¹ (Nriagu & Pacyna, 1988)
- 34) 5.000 t.ano⁻¹ .0,224 kg.t⁻¹ (WHO, 1982; Nriagu & Pacyna, 1988)

O solo é o principal destino, provavelmente provisório, das emissões industriais. A possível transferência dos metais contidos em rejeitos para águas superficiais e subterrâneas deve ser investigada. Além disso, a eliminação de emissões atmosféricas e o tratamento de efluentes líquidos tendem a aumentar a contaminação do solo através da geração de rejeitos sólidos. Da mesma maneira, as emissões atmosféricas de metais representam parcela considerável da entrada total de Cd, Zn e Pb para a Baía de Sepetiba através de sua deposição seca e úmida (Pedlowski, 1990; Barcellos *et al.*, 1991). A atmosfera não pode ser considerada, portanto, um destino definitivo de metais no ambiente.

O zinco apresentou uma maior diversidade e dispersão de fontes potenciais de contaminação para o meio aquático, representadas por indústrias químicas, metalúrgicas e esgotos domésticos) devido ao seu amplo uso em atividades industriais e urbanas. O cádmio possui menor número de fontes significativas para a baía.

A produção primária de Zn é a maior fonte de Cd e Zn para a baía, sendo responsável por 24 t.ano⁻¹ de Cd e 3660 t.ano⁻¹ de Zn emitidos na bacia hidrográfica de Sepetiba. A emissão de Cd por esta fonte é semelhante ao valor encontrado para usinas de Zn em toda a Inglaterra, um país grande produtor do metal (Hutton & Symon, 1986a). Os altos fatores de emissão são consequência da baixa eficiência de produção (comparar quantidade mobilizada e produzida na tabela 5), causada em parte pela singularidade do processo de produção, uma hidrometalúrgica que utiliza minério silicatado de zinco (Barcellos, 1991; Hopkin, 1991). As emissões totais de Cd e Zn na Europa são estimadas em 1270 e 81000 t.ano⁻¹, respectivamente, sendo as indústrias metalúrgicas responsáveis por mais da metade destes valores (Pacyna & Munch, 1987).

Algumas fontes, apesar de importantes em termos de taxa de emissão, podem ser desconsideradas do ponto de vista da contaminação por Cd e Zn, tanto pela forma inerte em que estes metais são lançados no ambiente quanto pelo pequeno enriquecimento dos despejos sólidos em relação ao nível de base dos metais no ambiente. O transporte de minério de ferro é um destes casos, já que as concentrações de Cd e Zn neste material situam-se próximas aos níveis pré-industriais destes metais no sedimento. Por outro lado, as indústrias químicas e metalúrgicas produzem rejeitos fortemente contaminados por metais, em formas químicas que permitem sua mobilização no ambiente.

A contribuição da agricultura para a contaminação por metais pesados por ser considerada desprezível devido ao uso não intensivo de insumos químicos, como os fertilizantes fosfatados. A importação de fertilizantes fosfatados através do porto do Rio de Janeiro é de 13.000 toneladas anuais (CDRJ, 1988) e seu uso na bacia de Sepetiba é estimado em cerca de 500 t.ano⁻¹. Na bacia do Rio Reno, o uso de fertilizantes fosfatados é responsável pela disposição de cerca de 30 toneladas de Cd por ano (Stigliani & Anderberg, 1992). O enriquecimento de minerais fosfatados por Cd é mostrado na tabela 2. A atividade agrícola tem uma importante participação na renda local, empregando 14.000 trabalhadores de total de 30.000 habitantes de zonas rurais (Mendes & Moreira, 1976; IBGE, 1990b).

O impacto da disposição de lixo doméstico deve ser considerado devido à sua proximidade a cursos de água e aos teores de Cd e Zn, facilmente lixiviado dos materiais originalmente descartados. Na Inglaterra, 74% do Cd presente no lixo se encontra ligado a pigmentos, 19% em estabilizadores, e 7% em baterias de Ni/Cd (Hutton & Symon, 1986a). Na França, a participação das baterias e pilhas sobre a carga total de Cd no lixo é maior devido à ausência de programas de reciclagem e educação ambiental (Rousseaux *et al.*, 1989). Situação semelhante deve ser verificada no Brasil. O aterro sanitário de Santa Cruz iniciou suas atividades em 1978 e em 1983 compreendia aproximadamente 105.000 m² de área, sendo dispostos 300 t.dia⁻¹ de lixo urbano (ABES, 1983). Este aterro pode contribuir com 0,4 e 42 t.ano⁻¹ de Cd e Zn, respectivamente para o solo. As frações de metais fracamente ligadas ao material aterrado podem alcançar as águas subterrâneas e superficiais através de lixiviação e percolação. As baterias e ligas de Cd podem liberar o metal para o solo e água, enquanto os plásticos, como pigmentos ou estabilizantes, são mais dificilmente lixiviados (Stigliani & Anderberg, 1992). Outras formas de disposição final do lixo, como a queima, encontram-se proibidas por legislação federal de 1977. Esta medida resultou numa diminuição das emissões atmosféricas de Cd – mas não de Zn – na Cidade do Rio de Janeiro (Trindade *et al.*, 1981).

Os sistemas de esgoto doméstico têm pequeno impacto sobre a poluição da baía por metais pesados, sendo responsável por cerca de 4% da entrada total de Cd para a baía. O tratamento de esgotos domésticos por métodos convencionais pode retirar a maior parte dos metais presentes em águas de esgotos (Metclaf-Eddy, 1981). Por outro lado, gera resíduos sólidos enriquecidos em Cd e Zn que devem ser dispostos no solo, constituindo um grave problema de manejo ambiental na Europa, por exemplo (Davis, 1984; Hutton & Symon, 1986b). A ausência de tratamento de esgotos domésticos na bacia ironicamente elimina a fonte potencial de contaminação representada pelo lodo de estações de tratamento. O esgoto doméstico representa 11% da entrada total de Zn para a Baía de Sepetiba. O zinco é amplamente usado em detergentes e outros insumos domésticos, sendo um poluente comumente verificado em bacias urbanas. A distribuição de Zn no sistema de drenagem da bacia de Jacarepaguá, por exemplo – imediatamente a leste da Baía de Sepetiba – foi explicada pela descarga de esgotos domésticos *in natura* (Azevedo *et al.*, 1988).

As fontes difusas de metais são de importância secundária na Baía de Sepetiba, comparadas à participação das indústrias na entrada total de Cd e Zn. Na bacia do Rio Reno, no entanto, as fontes industriais representam 22% da carga total de Cd e Zn ($8,5$ e 2.800 t.ano^{-1}) e as fontes antropogênicas difusas possuem grande participação neste total (Malle, 1990).

A tabela 8 apresenta as descargas totais de Cd e Zn extraídas das tabelas 6 e 7. As entradas naturais de metais na baía foram calculadas pelo produto da entrada de sedimentos em épocas pré-industriais com as concentrações de Cd e Zn em materiais geológicos de referência (Salomons & Forstner, 1984).

Tabela 8: Descarga natural (devido ao intemperismo) e industrial de Cd e Zn para os rios e Baía de Sepetiba (em toneladas por ano)

	Descargas industriais		Entradas naturais
	para os rios	para a baía	
Cd	0,23	1,05	0,18
Zn	36	70	42

Obs. carga de sedimentos para a baía: $600.000 \text{ t.ano}^{-1}$
 concentração pré-industrial de Cd: $0,3 \mu\text{g.g}^{-1}$
 concentração pré-industrial de Zn: $70 \mu\text{g.g}^{-1}$

Os produtos de intemperismo são responsáveis por 14 e 39% da entrada de Cd e Zn para a Baía de Sepetiba, respectivamente. O transporte de metais contidos nos sedimentos é assumido frequentemente como uma contribuição "natural" ou "não antropogênica" ao ambiente. No caso da Baía de Sepetiba, devido à história recente da utilização de recursos hídricos da bacia, estas expressões devem ser evitadas. A entrada atual de sedimentos pelos principais rios da bacia, estimada em $600.000 \text{ t.ano}^{-1}$ (IFIAS, 1988), é resultado do aumento de $10 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ em 1903 para $180 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ em 1953, da vazão do Rio Guandú. Este incremento de volume de água foi causado pela transposição de águas do Rio Paraíba do Sul, usadas primeiramente para a geração de energia hidroelétrica e posteriormente para o abastecimento de água da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (CNEC, 1987). Além disso, as atividades urbanas

geram um aumento no transporte de sedimentos em rios devido à mudança de padrões de cobertura do solo (Randall & Grizzard, 1983). Utilizando-se uma função exponencial que relaciona as descargas sólidas e líquidas em rios (Linsley *et al.*, 1975), calcula-se que a carga pré-industrial de sedimentos seja cerca de 300 vezes menor que a atual.

A produção primária de Zn e atividades portuárias, que despejam diretamente Cd e Zn para a baía, representam 80 e 62% da entrada total destes metais. Esta característica traz peculiaridades quanto à ciclagem destes metais na Baía de Sepetiba, uma vez que na maior parte dos estuários já estudados do mundo (e.g., Reno, Hudson, São Lourenço), a principal entrada de metais está associada à descarga fluvial.

A soma das emissões industriais e do intemperismo estimadas para a bacia corresponde a uma descarga de $0,4 \text{ t Cd.ano}^{-1}$ e 78 t Zn.ano^{-1} para os rios da região. Estes valores encontram-se abaixo das cargas medidas em seções dos principais rios da bacia, respectivamente $0,9$ e 330 t.ano^{-1} (Lacerda, 1983; Watts, 1990). Esta diferença pode demonstrar a importância de processos cruzados de emissão de poluentes, fazendo com que as descargas atmosféricas e para o solo contribuam para o aumento da carga real de metais nos rios através de mecanismos de mobilização. Além disso, a diferença entre descargas potenciais e medidas destes metais pode ser justificada pelo uso de baixos fatores de emissão para o cálculo das descargas potenciais, obtidos tendo como referência tecnologias mais “limpas”, com maiores eficiências de produção e melhores tratamentos de efluentes.

As principais vias de entrada de Cd e Zn para a Baía de Sepetiba são comparadas na tabela 9.

Tabela 9: Entradas atmosféricas, fluviais e emissões diretas de Cd e Zn para a Baía de Sepetiba (em toneladas por ano)

	Atmosfera ^a	Rios e ^b descarga direta	Total
Cd	0,2	1,46	1,66
Zn	56	148	204

a) Pedlowski, 1990

b) este estudo, consolidado a partir das tabelas 6 e 7

As entradas por rios e descarga direta de metais na baía é consideravelmente maior que a contribuição atmosférica, que corresponde a 12% da entrada total de Cd e 27% de Zn). Para áreas maiores, a atmosfera desempenha papel relevante sobre a entrada total de metais. A entrada total de Cd para os oceanos é estimada em 1260 t.ano⁻¹. Considerando que a maior parte da entrada fluvial de Cd (5120 t.ano⁻¹) é retida próximo à costa (4.300 t.ano⁻¹), a deposição atmosférica de Cd nos oceanos (440 t.ano⁻¹) equivale a 34% da entrada total deste metal (Yeats & Bewers, 1987). Para o Mar do Norte, 67% do Cd é transportado por rios e 8,6% é introduzido através do despejo de esgotos domésticos (Hutton & Symon, 1986b; Krell & Roeckner, 1987). A entrada de Cd na região oeste do Mar Mediterrâneo se encontra em torno de 100 t.ano⁻¹, sendo 85% desta representados pela deposição atmosférica.

A tabela 10 apresenta uma comparação entre entradas de Cd e Zn na Baía de Sepetiba e outros estuários e mares, bem como os níveis destes metais na água e sedimento destas regiões.

Tabela 10: Comparação entre as entradas de Cd e Zn para a Baía de Sepetiba, estuário de Firth of Forth, Mar do Norte e Mar Mediterrâneo ocidental, e seus impactos sobre a qualidade da água e sedimento

	Área (km ²)	Entrada (t.ano ⁻¹)		Conc. água (ng.l ⁻¹)		Conc. sedimento (µg.g ⁻¹)	
		Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
Baía de Sepetiba (ref. 1, 2, 3)	447	1,6	200	3.000	40.000	2,1	634
Firth of Forth (ref. 4)	800	2	-	30-250	-	3	-
Mar do Norte (ref. 5, 6, 7, 8)	760.000	200	25.000	7-36	250-2.000	0,47	99
Mediterrâneo (ref. 9, 10, 11, 12)	1.000.000	100	9.500	5-10	250	0,1-2,3	80

Referências

- | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1) Lacerda, 1983 | 6) Irion & Muller, 1987 | 10) UNEP, 1987 |
| 2) FEEMA, 1980 | 7) Kersten <i>et al.</i> , 1988 | 11) Ruiz-Pino <i>et al.</i> , 1991 |
| 3) Patchineelam <i>et al.</i> , 1989 | 8) Araújo <i>et al.</i> , 1988 | 12) Femex <i>et al.</i> , 1986 |
| 4) Balls & Topping, 1987 | 9) Martin <i>et al.</i> , 1989 | (-) informações não disponíveis |
| 5) Dicke <i>et al.</i> , 1987 | | |

Verifica-se através desta comparação os altos valores de entrada destes metais para a Baía de Sepetiba, considerando a relação entre área e descarga de metais como indicadora da capacidade de diluição e assimilação da carga de poluentes pelos ambientes costeiros. Como consequência disto, são observadas concentrações elevadas de Cd e Zn nos sedimentos e água da Baía de Sepetiba.

4. Caracterização de processos biogeodinâmicos da Baía de Sepetiba

4.1 Compartimentação de águas da Baía de Sepetiba *

As zonas de influência das principais massas de água da Baía de Sepetiba foram determinadas utilizando-se os parâmetros de salinidade (S), concentração de material em suspensão (Cms), de carbono orgânico particulado (COP) e de clorofila-a (Cl-a), medidos por Azevedo *et al.* (1995) em junho de 1987 em 18 pontos de coleta. A distribuição espacial das quatro variáveis foi avaliada através de análise de conglomerados ("cluster") pelo método de Ward, após normalização das variáveis. A figura 8 mostra a localização das principais zonas de influência de massas de água na Baía de Sepetiba, enquanto a figura 9 indica a similaridade entre conglomerados formados.

Figura 8: Localização das principais zonas de influência de massas de água na Baía de Sepetiba

* Este capítulo encontra-se parcialmente publicado em: Barcellos, C.& Lacerda, L.D (1993) Cadmium behaviour in a tropical estuary. In: CEP Consultants, *Heavy Metals in the Environment*, vol. 1 p. 169-172, Toronto

As fronteiras entre estes conglomerados não podem ser assumidas como permanentes ou fixas. Ao contrário, se deslocam ao longo da baía em função de pulsos mais ou menos energéticos de águas de origem marinha ou fluvial, isto é da variação de marés, regime de ventos e vazão dos rios. O zoneamento de massas de água presentes na Baía de Sepetiba serve, antes de tudo, para a caracterização de regiões de influência de entradas externas de água doce, nutrientes e sedimento, bem como de sua dinâmica interna.

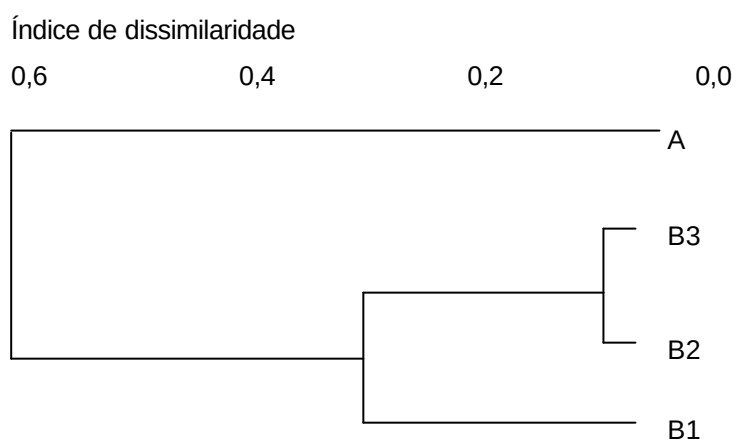


Figura 9: Dendrograma de formação de conglomerados de massas de água da Baía de Sepetiba segundo os parâmetros S, Cms, COP e CI-a (método Ward)

A maior dissimilaridade foi observada entre os conglomerados "A" e "B", respectivamente de influência marinha e continental. Dentre os conglomerados "B", verifica-se a existência dos subgrupos "B1", na região mais interna da Baía de Sepetiba; "B2", que domina a zona litorânea da baía e a desembocadura dos principais rios da região; e "B3", na área central da baía, com características variáveis. As concentrações médias dos parâmetros analisados nas quatro regiões estabelecidas são mostradas na tabela 11.

Tabela 11: Média e desvio padrão de salinidade (S), concentrações de material em suspensão (Cms), carbono orgânico particulado (COP) e clorofila-a (Cl-a) em regiões da Baía de Sepetiba.

Região	Área (km ²)	S	Cms (mg.l ⁻¹)	COP (mg.l ⁻¹)	Cl-a (mg.l ⁻¹)
A	225	31,3 ± 0,1*	9,5 ± 0,3	377 ± 7*	7,4 ± 0,2
B1	31	24,7 ± 0,7	7,0 ± 0,0*	1170 ± 75*	20,2 ± 0,5*
B2	101	27,8 ± 0,9	10,5 ± 0,6*	696 ± 27*	15,4 ± 0,9
B3	93	26,5 ± 1,2	9,4 ± 0,4	579 ± 18*	12,8 ± 0,9
Total	450	29,1 ± 0,3	9,5 ± 0,2	546 ± 9	11,2 ± 0,3

* Significativamente diferente dos demais grupos segundo análise de variância ($\alpha < 5\%$)
 Dados de Azevedo *et al.*, 1995

Observa-se uma diferença significativa entre salinidades dos conglomerados "A" e "B". A região "B1" apresenta os menores valores médios de salinidade que, no entanto, não diferem significativamente dos demais valores do grupo "B". O conglomerado "B2" possui concentrações médias de material em suspensão acima dos valores verificados para outras regiões da baía, como reflexo da entrada fluvial de sedimentos finos. Medidas realizadas próximas à foz dos principais rios da região registraram concentrações de material em suspensão entre 8 e 145 mg.l⁻¹, superior à média observada na região aberta da baía na mesma campanha em torno de 3 mg.l⁻¹ (Aguiar, 1994).

Observa-se, no entanto, que é na região "B1" onde se verificam os maiores valores de COP e Cl-a. Esta região foi caracterizada por Argento e Vieira (1988), através de sensoriamento remoto, como uma célula hidrodinâmica independente. O grande tempo de residência das águas na região pode promover a acumulação de nutrientes e uma intensa produção de matéria orgânica na coluna d'água. Nesta área foram verificadas concentrações de oxigênio dissolvido acima do nível de saturação (Aguiar, 1994), indicando a intensa produtividade primária.

A separação observada entre áreas de transporte de sedimentos ("B2") e de acumulação de matéria orgânica ("B1"), bem como a ausência de correlação significativa ($r=0,23$ por teste de regressão linear) entre Cms e Cl-a ou COP, podem

indicar uma diferenciação entre a dinâmica de sedimentos e de matéria orgânica. Por outro lado, o alto coeficiente de correlação ($r=0,85$) observado entre COP e Cl-a demonstra a importância de fontes autóctones de matéria orgânica.

A região "A" apresentou os menores valores médios de COP e Cl-a, como resultado da intensa renovação de águas e influência marinha. Estes valores, no entanto, se encontram em patamares superiores àqueles reportados para águas oceânicas, demonstrando a influência das águas da baía e demais regiões costeiras no enriquecimento destas águas por matéria orgânica.

Este zoneamento coincide com a distribuição da dominância de foraminíferos no sedimento da baía, de acordo com Suguio *et al.* (1979). Neste trabalho foi estabelecida uma zona de influência continental ao longo do litoral leste da baía, uma zona de influência marinha em torno das ilhas de Itacurussá e Jaguanum em direção ao oceano. Uma zona de mistura entre águas de origem continental e marinha se situa numa diagonal noroeste-sudeste, abrangendo as ilhas da Madeira e Itacurussá até a Restinga de Marambaia. Através da distribuição de frequência de foraminíferos calcários hialinos em sedimento, estes autores verificaram que a região de maior influência marinha não ultrapassa a linha norte-sul imediatamente a oeste da desembocadura dos principais rios afluentes à baía.

4.2 Origem, transporte e deposição de sedimentos na Baía de Sepetiba*

Através da análise de macro-elementos foi avaliada a origem dos sedimentos depositados em suspensão na baía. A composição elementar ou mineralógica de sedimentos tem sido utilizada na avaliação do transporte de sedimentos em estuários (Salomons *et al.*, 1988). Foram considerados inicialmente três principais termos fontes ("end members") de sedimentos: **1)** dos rios locais (R1, R2 e R3); **2)** da região de influência do lançamento de rejeitos sólidos industriais da indústria Ingá (S1, S2, S3, S4, S5 e S6); **3)** da plataforma continental do litoral do Estado do Rio de Janeiro

* Este capítulo foi integralmente submetido para publicação na revista *Environmental Geology* sob o título "Sediment origin and budget in Sepetiba Bay - a multielemental analysis"

(M1, M2 e M3). Outros sedimentos foram coletados em regiões de mistura no interior da baía: na planície de lama litorânea (L2, L3, L4, L5 e L6) e em torno da Ilha da Madeira através de depositores instalados na coluna d'água (T1,T2,T3 e T4). A localização dos pontos de amostragem é mostrada nas figuras 3 e 4.

A concentração de macro-elementos nas matrizes de sedimentos foi analisada por fluorescência de raio X (XRF) após ignição a 500^o C. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 12.

Tabela 12: Concentração de macro-elementos e matéria orgânica (MO) em sedimentos da Baía de Sepetiba. Todos os valores em % com exceção de Mn e P em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (peso seco)

Amostra	Fe	Mn	Ti	Ca	K	Si	Al	Mg	P	MO
R1	4,93	793	0,60	0,30	1,07	19,0	7,99	0,79	-	13,2
R2	5,41	910	0,62	0,31	1,11	15,2	8,41	0,82	313	16,6
R3	4,34	705	0,82	0,34	1,67	18,4	6,45	0,61	244	8,9
L2	4,39	2327	0,66	0,50	1,38	18,5	6,51	1,66	399	14,3
L3	4,68	3310	0,63	0,39	1,38	17,6	7,37	1,23	624	14,2
L4	3,79	463	0,68	0,50	1,67	17,1	6,68	1,33	456	15,8
L5	3,60	367	0,63	0,50	1,74	19,1	6,47	1,35	361	13,6
L6	3,11	305	0,57	0,44	1,66	18,0	5,22	0,79	187	15,7
S1	5,25	520	0,76	0,30	1,30	19,1	8,43	0,84	-	12,7
S2	4,47	380	0,77	0,28	1,31	18,6	7,85	0,82	-	13,0
S3	3,90	320	0,61	0,31	1,51	20,9	6,09	1,32	-	10,1
S4	7,31	320	0,56	0,32	1,16	16,3	5,60	1,29	334	12,3
S5	6,27	280	0,67	0,30	1,33	16,9	6,88	1,16	100	12,7
S6	4,48	448	0,75	0,35	1,34	18,4	7,81	0,81	205	14,5
T1	3,43	769	0,55	0,50	1,56	19,7	6,03	1,23	580	15,3
T2	3,88	570	0,67	0,39	1,79	21,1	7,09	1,12	650	12,6
T3	3,54	439	0,56	0,52	2,17	21,4	6,12	0,98	740	11,6
T4	4,83	592	0,62	0,57	1,64	20,0	6,43	0,92	448	17,2
M1	1,64	390	0,37	0,44	1,54	31,3	3,00	0,30	165	2,9
M2	1,47	350	0,43	0,35	1,13	32,9	2,42	0,23	230	2,4
M3	1,79	400	0,78	0,42	0,91	32,7	1,92	0,29	116	2,7

As amplas faixas de concentrações verificadas demonstram a possível mistura de sedimentos de diversas origens no interior da baía. As concentrações dos macro-elementos situam-se próximas aos valores observados para sedimentos da Lagoa dos Patos (Baisch *et al.*, 1989). As concentrações de Ca encontram-se consideravelmente abaixo dos valores verificados no estuário dos Rios Reno e Meuse

(Nolting *et al.*, 1990), costa do Mar do Norte (Araújo *et al.*, 1988) e em baías das Antilhas Francesas (Pons *et al.*, 1988), o que pode ser explicado pela maior influência marinha reportada para estas regiões e pelo transporte de sedimentos de regiões calcárias. O Ca foi utilizado por estes autores como traçadores da deposição de sedimentos marinhos. Maiores concentrações de Al e K foram verificadas na Baía de Sepetiba em relação às outras regiões. A variação de concentrações de macro-elementos no sedimento foi avaliada através de análise estatística multivariada.

Através de análise fatorial foram estabelecidos três fatores de maior influência sobre a composição geral dos sedimentos. A tabela 13 apresenta os elementos componentes dos três principais fatores obtidos.

Tabela 13: Componentes da análise fatorial de macro-elementos de sedimentos da Baía de Sepetiba.

Fator	1	2	3
Fe	-0,88	-0,02	0,06
Mn	0,03	-0,01	0,84
Ti	0,02	0,82	-0,08
Ca	0,70	-0,54	0,18
K	0,85	-0,24	-0,21
P	-0,28	-0,11	0,74
Si	0,79	0,00	-0,10
Al	-0,29	0,79	0,38
Mg	0,07	-0,67	0,40

Sobre o primeiro fator influem positivamente os elementos Ca, K e Si, de importância biogênica e marinha, e negativamente o Fe. O segundo fator é controlado pelos teores de Al e Ti, identificado como traçador de origem continental. As concentrações de Ca e Ti foram utilizadas, por exemplo, ao longo da foz do Rio Paraíba do Sul como traçadores de sedimentos de origem respectivamente marinhas e continentais (Carvalho *et al.*, 1993).

O terceiro fator sofre influência de P e Mn e pode representar mudanças pós-deposicionais ocorridas no sedimento devido à sensibilidade destes elementos aos processos de oxi-redução (Paulson *et al.*, 1988; Sundby *et al.*, 1992). A

redissolução de P particulado foi observada em sedimentos depositados em uma franja de mangue da Baía de Sepetiba (Silva, 1992). Os primeiros dois fatores, que explicam 60% da variância na composição das amostras, estão relacionados à origem de sedimentos, enquanto 13% desta variância é explicada por processos de retrabalhamento do sedimento, através do terceiro fator. A origem de Mg não é precisamente estabelecida segundo a análise fatorial já que este elemento não influi sobre a composição do primeiro fator e possui uma forte correlação negativa com o segundo. O Mg se encontra normalmente enriquecido em argilas de origem continental mas possui importante papel na formação de matéria orgânica marinha (Baisch *et al.*, 1989).

A origem dos sedimentos de fundo e em suspensão na Baía de Sepetiba foi avaliada através de análise de conglomerados ("cluster analysis"), após normalização das concentrações de macro-elementos, utilizados variáveis de análise. O dendograma resultante da análise é mostrado na figura 10.

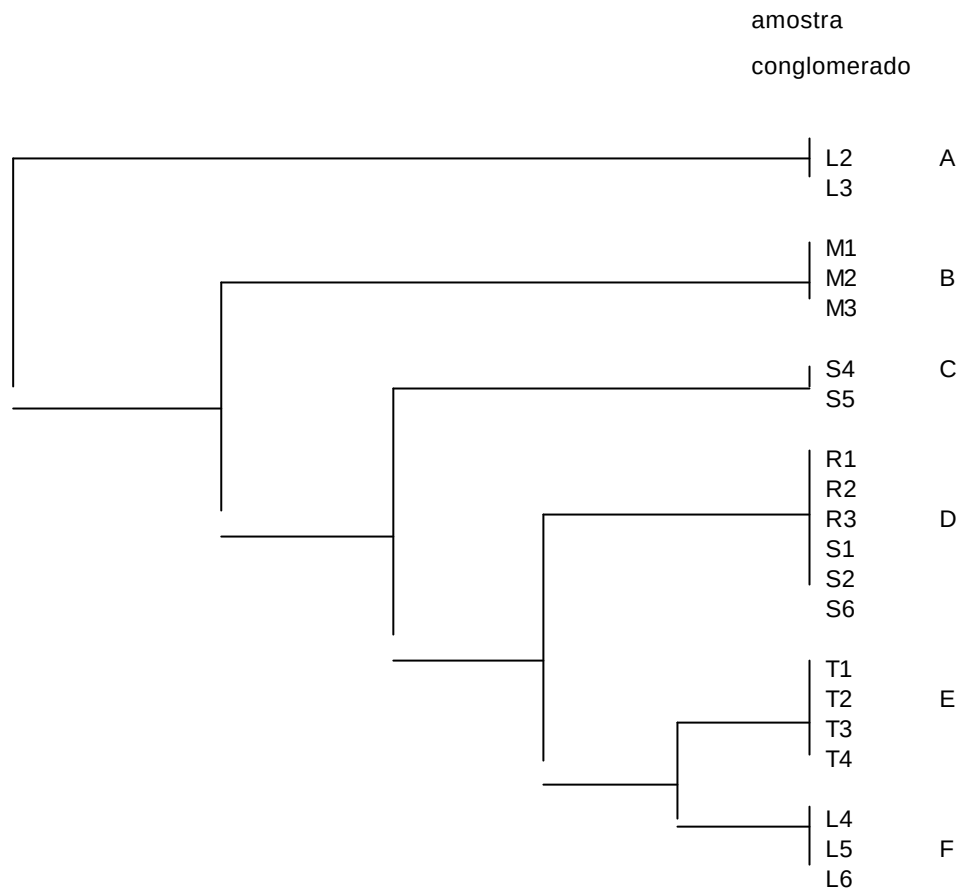


Figura 10: Dendograma de formação de conglomerados de amostras de sedimento de fundo e em suspensão na Baía de Sepetiba, obtido pela análise de macro-elementos, método das médias. A escala horizontal é arbitrária. Localização das amostras nas figuras 3 e 4.

Observa-se a formação de 6 conglomerados de amostras. Os últimos dois grupos (conglomerados E e F) possuem as características de influência marinha citadas acima (e.g., maiores concentrações de Si e Ca). Pequenas diferenças em composição são verificadas entre o material em suspensão (conglomerado E) e as amostras de sedimento de fundo coletadas na porção oeste do litoral da Baía de Sepetiba (conglomerado F). O conglomerado E apresenta relativamente maiores concentrações de P, Mn e Fe. Estes elementos podem ser afetados pela dinâmica de deposição/ressuspensão de sedimentos. Sua similaridade, no entanto, evidencia a presença de sedimentos ressuspensos no material coletado através de depositores de sedimento (“sediment traps”).

As amostras representativas do termo fonte marinho (conglomerado B) formam um grupo separado caracterizado por maiores concentrações de Si e menor Fe.

A dispersão de rejeitos industriais sólidos a partir do Saco do Engenho (termo fonte industrial) demonstrou-se restrita a algumas amostras coletadas nesta região (conglomerado C). As demais amostras da porção central da baía (S1, S2 e S6) mostraram composições similares aos sedimentos fluviais (R1, R2 e R3), formando um só grupo segundo a análise (conglomerado D). Observa-se ainda um isolamento do grupo formado por amostras de sedimento de fundo coletadas no litoral leste da baía (conglomerado A), caracterizado por concentrações significativamente superiores de Mn e Mg. Este padrão de distribuição é coerente com a hidrodinâmica da baía, mostrando a separação entre as regiões leste e oeste da baía, sob influência respectivamente continental e marinha (Suguio *et al.*, 1979).

Dois fatores foram compostos a partir da análise fatorial apresentada separando-se os elementos que maior pressão exercem sobre a variância total de composição das amostras. Estes fatores foram normalizados somando-se os valores de concentração divididos pelas respectivas médias dos elementos nas amostras de acordo com as equações 1 e 2.

$$F_{1i} = \frac{1}{3} \left(\frac{Ca_i}{Ca} + \frac{Si_i}{Si} + \frac{K_i}{K} \right) \quad \text{equação 1}$$

$$F_{2i} = \frac{1}{3} \left(\frac{Ti_i}{Ti} + \frac{Fe_i}{Fe} + \frac{Al_i}{Al} \right) \quad \text{equação 2}$$

Pela sua própria definição, os fatores calculados são variáveis contínuas de média 1 mas não possuem desvio padrão conhecido. Como estes dois fatores representam grande parte da variação total de composição das amostras, supõe-se, a princípio, que estas variáveis são complementares, isto é, o aumento de um fator deve corresponder a uma diminuição de outro. A variação destes fatores demonstra uma maior ou menor influência marinha, continental, biogênica ou litogênica.

A figura 11 mostra a distribuição das amostras segundo eixos que representam os dois fatores. Os dois extremos do gráfico correspondem aos termos fonte marinho (M1, M2 e M3) e continental (R1, R2 e R3).

Figura 11: Variação de valores de F_1 (Ca, Si e K) e F_2 (Ti, Fe e Al) em amostras de sedimento de fundo e em suspensão na Baía de Sepetiba. A linha pontilhada representa uma curva teórica de mistura ligando os termos fonte marinho e fluvial.

A maioria das amostras encontra-se acima de uma hipotética linha de diluição que liga os dois termos fonte, indicando a mistura de sedimentos ocorrente na baía. Os maiores desvios desta linha são verificados para os sedimentos em suspensão coletados através de depositores de sedimento (T1, T2, T3 e T4), representados na figura por quadrados vazados ($\square$). Este enriquecimento se deve à incorporação de Ca, Si e K pelos sedimentos na baía, que pode ser considerado biogênico, isto é, não pode ser explicado pela mistura de sedimentos das duas origens principais. Através da relação

gráfica entre elementos e o fator F_1 , calculou-se o enriquecimento relativo de P (600%), Mg (50%), K (40%) e Ca (30%). Outros elementos como Fe, Si, Mn, Ti e Al apresentaram enriquecimento insignificante em relação à linha de diluição, sendo regulados basicamente pela mistura entre os dois termos fonte.

Apesar da importância do Si para organismos aquáticos (e.g., diatomáceas), seu comportamento na baía coincide com a tendência conservativa observada em outros estuários, conforme revisão realizada por Boyle *et al.* (1974). Neste caso, a presença de Si no sedimento atua principalmente como um diluente de materiais continentais.

A proximidade no gráfico entre os pontos relativos às amostras de sedimento de fundo e de sedimentos em suspensão indica a similaridade de composição (e origem) entre estes dois materiais e demonstra a importância de eventos de ressuspensão na formação da massa de material particulado da baía.

A soma dos enriquecimentos individuais dos elementos analisados representa um aumento de 4,4% sobre a massa esperada, considerando-se somente a mistura entre termos fonte. Outros elementos como C, O, N e S podem contribuir grandemente para o aumento de massa de sedimento no interior da baía, já que possuem importantes papéis na formação de matéria orgânica. A concentração destes elementos no sedimento não pôde ser avaliada devido a limitações do método analítico. Os sedimentos de fundo da Baía de Sepetiba contêm em torno de 10% de carbono orgânico que tem sua origem no continente ou na própria coluna de água da baía (Rezende, 1993). O aumento de massa de sedimentos na baía foi avaliado utilizando-se uma relação entre estes principais nutrientes na matéria orgânica oceânica de 106 C: 16 N: 1 P (Redfield, 1958).

O fósforo, que possui grande importância na ciclagem biogeoquímica de matéria orgânica, apresenta o maior enriquecimento nas amostras de sedimentos em suspensão e de fundo na Baía de Sepetiba, evidenciado pela distância entre os valores de F_1 da curva teórica de mistura e os valores medidos. A relação entre as concentrações de P particulado e o fator F_2 é mostrada na figura 12.

Figura 12: Variação de valores de P e F_2 (Ti, Fe e Al) em amostras de sedimento de fundo (+) e em suspensão (•) na Baía de Sepetiba. A linha de base representa uma curva teórica de mistura ligando os termos fonte marinho e fluvial.

A partir da distância calculada entre as amostras e os termos fonte, isto é, a diferença entre valores do fator F_1 , calculou-se a participação de sedimentos de origem continental e marinha. Da mesma maneira, a distância entre a posição das amostras e a linha de diluição (diferença entre valores do fator F_2) foi utilizada para o cálculo da participação de sedimentos de origem biogênica sobre as amostras. Os resultados destas estimativas são apresentados na tabela 14.

Tabela 14: Participação estimada das frações continentais, marinhas, biogênicas e litogênicas nos sedimentos da Baía de Sepetiba (em percentagem do total).

	continental	marinha	biogênica	litogênica
Sedimento de fundo				
Área fechada (leste)	79	21	8	92
Área aberta (oeste)	50	50	10	90
Sedimento em suspensão				
Depositores	64	36	20	80

Os sedimentos das porções leste e oeste da baía apresentam diferenças significativas de origem, como verificado pela tabela. Na região fechada predominam sedimentos de origem continental, enquanto na região aberta esta participação é diminuída. Em relação a outros estuários como os dos rios Savannah (Mulholland & Olsen, 1992), Elba (Schoer, 1990; Salomons *et al.*, 1988) e Reno (Salomons & Mook, 1987), a Baía de Sepetiba apresenta uma maior participação de sedimentos de origem continental. Os estuários com maior capacidade de retenção de sedimentos de origem continental ("inverse estuaries") possuem em geral uma pequena entrada de água doce em relação à área total do corpo hídrico. Estes estuários caracterizam-se pelo grande tempo de residência de águas e podem reter todos os sedimentos transportados por rios e uma parte de sedimentos marinhos, transportados por correntes costeiras (Biggs & Howell, 1984). A Baía de Sepetiba tem características similares a este tipo de estuário.

Para sedimentos em suspensão, coletados por meio de depositores, nota-se um incremento da fração biogênica em relação às amostras de sedimento de fundo. A contribuição da fração biogênica sobre a massa total de sedimentos coincide com os valores de matéria orgânica, estimados através de ignição a 500° C, de 8 a 16% (tabela 12).

A maior parte da matéria orgânica vegetal depositada em sedimentos da Baía de Sepetiba tem origem autóctone, segundo análise realizada através de biomarcadores (Rezende, 1993).

4.3 Fluxos de sedimentos na Baía de Sepetiba

A entrada total de sedimento para a Baía de Sepetiba foi calculada considerando-se as estimativas de entrada fluvial de sedimentos de $0,6 \cdot 10^6 \text{ t.ano}^{-1}$ realizadas por IFIAS (1988) e Rezende (1993), e a participação desta fração sobre a composição nos sedimentos depositados na baía (tabela 14). A contribuição marinha é estimada em $0,32 \cdot 10^6 \text{ t.ano}^{-1}$ (30% da contribuição total) e a fração biogênica em $0,09 \cdot 10^6 \text{ t.ano}^{-1}$ (9% da contribuição total de sedimentos). A soma destas entradas, em torno de $1 \cdot 10^6 \text{ t.ano}^{-1}$, se aproxima do valor de sedimentação média anual verificada através da comparação entre cartas batimétricas de 1934 e 1981 realizada por Leitão-Filho (1995). A figura 13 mostra os fluxos de sedimento fino estimados na Baía de Sepetiba.

memória de cálculo e referências

entrada fluvial: IFIAS (1988) e Rezende (1993)

entrada oceânica: 30% da entrada total de sedimentos ($1 \cdot 10^6 \text{ t.ano}^{-1}$)

contribuição biogênica: 9% da entrada total de sedimentos ($1 \cdot 10^6 \text{ t.ano}^{-1}$)

sedimentação e erosão: comparação de mapas batimétricos (Leitão-Filho, 1995)

Figura 13: Balanço de massa de sedimentos finos na Baía de Sepetiba, em 10^6 t.ano^{-1}

As diferenças entre os fluxos de sedimentação e erosão, assim como entre deposição e ressuspensão de sedimentos são equivalentes aos fluxos de entrada de sedimento de origens continental, marinha e biogênica, convergindo para valores em torno de $1.10^6 \text{ t.ano}^{-1}$.

As taxas de deposição para a baía são estimadas em $17.10^6 \text{ t.ano}^{-1}$, considerando os fluxos médios medidos através dos depósitos de sedimento ($4 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$). A diferença entre as taxas de deposição e de sedimentação de material particulado equivalem aos fluxos de ressuspensão na baía (Sanford, 1992), avaliados em $15.10^6 \text{ t.ano}^{-1}$. Estes fluxos de sedimentos se situam uma ordem de grandeza acima dos valores de entrada e produção de sedimentos, o que caracteriza o longo tempo de residência das partículas finas no sistema. A dinâmica dos sedimentos finos é condicionada pela frequência de eventos de ressuspensão de sedimentos, pelas características hidrodinâmicas das partículas (Migniot, 1984; Sanford, 1992).

Trabalhos realizados na Baía de Sepetiba estimaram, através de diversos métodos, taxas de sedimentação variando de 0,8 a $1,3 \text{ cm.ano}^{-1}$. A tabela 15 consolida as taxas de sedimentação e deposição reportadas para a Baía de Sepetiba, comparadas com outras regiões costeiras.

Tabela 15: Taxas de sedimentação e deposição de sedimentos na Baía de Sepetiba e outras regiões costeiras.

	taxa de sedimentação (cm.ano ⁻¹) (mg.cm ⁻² .ano ⁻¹)		taxa de deposição (mg.cm ⁻² .ano ⁻¹)
Baía de Sepetiba			
Porção oeste (área aberta)	0 ^a	0	2.700 ^b
Coroa Grande	1,2 ^c	720 ^d	7.500 ^b
Mangue	0,8-1,0 ^e	400-600 ^d	4.400 ^b
Delta do Canal de São Francisco	3 - 5 ^a	3.300 ^d	-
Saco do Engenho	1,3 ^f	650 ^f	-
Porção leste	0,5 ^a	300 ^d	-
Outras regiões			
Baía de Guanabara	0,9 ^g	-	-
Baía de Hong Kong	0,30-0,56 ^h	-	-
Costa do Rio de Janeiro	-	-	36-475 ⁱ
Mar do Japão	-	1,7 ^j	5,1 ^j

Observações

- a) comparação de mapas batimétricos (Leitão-Filho, 1995)
- b) baseado em medições com depositores de sedimento (este trabalho)
- c) registro de pesticidas em testemunhos (Japenga *et al.*, 1988)
- d) assumindo-se densidade aparente do sedimento de 0,5 g.cm⁻³
- e) registro de metais pesados em testemunho na Enseada das Garças (Quevauviller *et al.*, 1992)
- f) registro de metais pesados em testemunhos (Barcellos *et al.*, 1991)
- g) comparação de mapas batimétricos (Amador, 1988)
- h) Lo & Fung (1992)
- i) baseado na deposição de carbono orgânico (Knoppers & Pollehene, 1991)
- j) Masuzawa *et al.* (1989)

As elevadas taxas de sedimentação observadas na Baía de Sepetiba estão acima das verificadas em outras regiões costeiras. Esta sedimentação aumentou a partir da década de 60, quando da transposição de parte do fluxo de água do Rio Paraíba do Sul para o Sistema Guandú e Canal de São Francisco (CNEC, 1987; Argento & Vieira, 1988). Simultaneamente tem sido observado o avanço da linha de costa na região da foz dos principais rios ao norte da baía (Nogueira, 1982).

Grande parte do fluxo sedimentação pode ter se reduzido ao longo dos últimos anos, com a estabilização do fluxo dos rios afluentes. A comparação de mapas batimétricos tende a superestimar as taxas de sedimentação recentes na baía, uma vez que consideram uma média ao longo de várias décadas em que ocorreram severos

impactos sobre a gestão dos recursos hídricos na bacia de drenagem. Além disso, grande parte do material erodido dos canais construídos tem caráter arenoso, o que representa um risco menor na contaminação por metais pesados da Baía de Sepetiba.

Uma diferença de uma ordem de grandeza é verificada entre as taxas de sedimentação e de deposição, esta última avaliada através de medidas em campo com depositores de sedimento. Esta diferença é resultante da remobilização de sedimentos de fundo através de eventos de ressuspensão e da atividade biológica (Sanford, 1992). Conclui-se que uma partícula é remobilizada cerca de dez vezes antes de seu enterramento no leito da Baía de Sepetiba. O intenso fluxo vertical de sedimentos verificado terá influências marcantes sobre o fluxo de metais e nutrientes presentes na coluna de água.

A figura 14 mostra a distribuição de taxas de deposição medidas em diversas profundidades na coluna de água na baía, que variam de 7 a 65 mg.cm⁻².d⁻¹.

Figura 14: Taxas de deposição de sedimentos finos em diferentes profundidades da Baía de Sepetiba

Maiores taxas de deposição são verificadas nos pontos de instalação situados próximos à costa norte e nos manguezais, onde o fundo é composto por sedimentos fluidos sujeitos à ação remobilizadora de ondas e marés. Em locais onde o leito é arenoso (áreas abertas da Baía de Sepetiba), as taxas de deposição permanecem uniformes ao longo da coluna de água. Na figura 14 encontram-se dados de três estações de amostragem e de diferentes épocas de coleta. A profundidade de instalação dos depositores de sedimento, no entanto, manifesta-se como fator principal de variabilidade das taxas de deposição medidas. A variação vertical das taxas de deposição evidencia o papel da ressuspensão local no transporte de sedimentos. Como a distância entre estes pontos de instalação é da ordem de algumas centenas de metros, verifica-se que parte dos sedimentos remobilizados são depositados localmente. No entanto, observa-se um nível de base de taxas de deposição entre $5 \text{ e } 15 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ($2 \text{ a } 4 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$) comum a todos os pontos de instalação dos depositores para alturas acima do fundo superiores a 1,5 m. Para esta deposição, que pode ser observada em pontos diversos da baía, contribuem o transporte a longas distâncias de sedimentos finos e a produção primária ocorrentes na coluna de água.

Na costa do Rio de Janeiro, a taxa de deposição de carbono orgânico foi medida entre $0,1 \text{ e } 1,3 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ (Knoppers & Pollehnne, 1991), o que corresponde a uma taxa de deposição total de material particulado de cerca de $0,6 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ($220 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$), assumindo que o carbono orgânico represente 10% da massa total de sedimentos. Segundo os autores, a deposição de carbono corresponde de 7 a 50% da produção primária local.

Além da taxa de deposição, dada em quantidade de massa por área e tempo, a velocidade de deposição, em distância vertical por tempo, é um importante parâmetro ambiental de regulação da dinâmica de metais e sedimentos na coluna de água. A velocidade de deposição de sedimentos foi calculada pela razão entre a taxa de deposição e a concentração material em suspensão (Cms). Durante a terceira coleta de sedimentos em suspensão estes parâmetros foram medidos, permitindo uma avaliação da velocidade de deposição de sedimentos em três pontos de coleta na porção oeste da Baía de Sepetiba.

Os valores de velocidade de deposição se situam em torno de 4 m.d^{-1} ($2,4 \text{ a } 6,9 \text{ m.d}^{-1}$). Este parâmetro está relacionado mais à natureza do material em

suspensão que à sua quantidade na coluna de água. Na região do Canal de Itacurussá, onde foram verificadas as maiores velocidades de deposição, as correntes de água são estranguladas, aumentando as velocidades horizontais de advecção de água e sedimento em suspensão e, portanto, a capacidade de transporte de sedimentos. Foi verificada a presença de areias de granulometria média a alta em diversas amostras coletadas através de depositores nesta área. Nos pontos de coleta mais próximos ao litoral, as velocidades de deposição são menores, demonstrando a menor densidade e diâmetro hidráulico das partículas em suspensão, segundo a Lei de Stokes (Linsley *et al.*, 1975). Esta velocidade de deposição é largamente influenciada pela salinidade (que provoca a floculação de partículas), pela temperatura do meio (que altera a viscosidade da água) e pela própria concentração de material em suspensão. A faixa de velocidades de deposição encontradas para a Baía de Sepetiba é característica de sedimentos finos não floculados ou plâncton (Migniot, 1984), ou esferas artificiais de baixa densidade ($1,3 \text{ g.cm}^{-3}$), com de $15\mu\text{m}$ de diâmetro (Santschi *et al.*, 1983).

Como a velocidade de deposição de sedimentos se encontra na ordem de m.d^{-1} e as velocidades de advecção horizontais são da ordem de 10^3 a 10^4 m.d^{-1} (Signorini, 1980), o material particulado pode ser transportado alguns quilômetros antes de sua deposição. Esta estimativa justifica a dispersão de sedimentos finos na baía e seu transporte ao longo da região litorânea, conforme caracterizado neste e em outros trabalhos (Argento & Vieira, 1988; Rezende, 1993; Barcellos & Lacerda, 1993).

5. Comportamento de cádmio e zinco na Baía de Sepetiba

5.1 Influência de fatores biogeodinâmicos no comportamento de cádmio e zinco na Baía de Sepetiba *

Com base na hidrodinâmica e ciclagem de sedimentos e matéria orgânica na Baía de Sepetiba, levantados nas seções anteriores, são enumerados os possíveis mecanismos atuantes sobre o comportamento de Cd e Zn na Baía de Sepetiba. Estes processos, no entanto, são diferenciados espacialmente, considerando-se a Baía de Sepetiba como um estuário de importantes gradientes laterais.

Cabe, antes disso, salientar as diferenças entre esta baía e outros estuários estudados. Grande parte dos estuários é formada por reentrâncias costeiras de mistura de águas de origem continental e marinha. Esta mistura, em geral, é realizada ao longo de fortes gradientes longitudinais, onde a salinidade é uma variável dominante, englobando em si os demais parâmetros da mistura de águas. Isto explica sua ampla utilização em modelos de comportamento de nutrientes e metais em estuários. Este é o caso, por exemplo, da foz de rios como São Lourenço, Elba e Mississipi. A presença de estratificação horizontal de águas continentais e marinha, no entanto, prejudica o uso de curvas de salinidade na avaliação do comportamento de espécies químicas dissolvidas (Boyle *et al.*, 1974).

Em algumas lagunas costeiras pode haver uma independência de fontes de água doce, metais e matéria orgânica o que obriga a introdução do eixo transversal no estudo do comportamento de metais e nutrientes. Este é o caso da Baía de Sepetiba, onde os gradientes horizontais são mais intensos que os verticais, devido à ausência de estratificação na coluna de água (Azevedo *et al.*, 1995). A existência de áreas onde predominam uma ou outra fonte, permitem, no entanto, o estabelecimento de processos de interação entre estes materiais. Como verificado em seção anterior (ver tabela 11), alguns dos parâmetros indicadores da distribuição e origem de massas de água (S, Cms, COP) não estão correlacionados na Baía de Sepetiba, evidenciando áreas onde as entradas de matéria orgânica e água doce são predominantes. Além

* Este capítulo foi publicado em Barcellos, C.& Lacerda, L..D. (1993) Cadmium behaviour in a tropical estuary. In: CEP Consultants, *Heavy Metals in the Environment*,. vol. 1 p. 169 172, Toronto

disso, a entrada de Cd na baía não coincide com a descarga dos principais rios, como é verificado na maior parte dos estuários (Bewers & Yeats, 1989).

São listadas a seguir as principais características de células hidrodinâmicas presentes na baía (representadas na figura 8) e indicados os possíveis mecanismos atuantes sobre a dinâmica dos metais nas sub-áreas da baía.

- A) predominância de água e sedimentos de origem marinha: transporte de formas solúveis de metais; incorporação de metais por partículas biogênicas.
- B1) produção e acumulação intensiva de matéria orgânica: ressuspensão e mistura de sedimentos de diversas origens; formação de sulfetos.
- B2) mistura estuarina: adsorção de metais em partículas inorgânicas; transporte ao longo da costa; deposição seletiva de partículas de baixo tempo de residência.
- B3) mistura de águas de origem marinha e continental: formação de cloro-complexos; deposição de partículas de maior tempo de residência.

Estes processos determinam não só a quantidade de metais que se acumulam nas regiões, mas também sua forma de acumulação. A figura 15 mostra a partição de Cd e Zn em frações reativas do sedimento de fundo das regiões “A”, “B1” e “B2”, obtidas através de extração sequencial, segundo dados de Fiszman *et al.* (1984). De acordo com pressupostos operacionais assumidos por esta técnica, a fração residual representa uma parcela dos metais fortemente ligados ao sedimento, muitas vezes fazendo parte da formação cristalina da matriz geológica. A fração redutível dos metais pode ser solubilizada através de processos redutores do meio, representando por isso, grande parte dos metais ligados a óxidos de Fe e Mn. A fração oxidável é mobilizada do sedimento pela oxidação do sedimento, liberando preferencialmente a parcela dos metais ligados a sulfetos e matéria orgânica. A fração fracamente ligada ao sedimento é removida pela adição de reagentes que promovam a competição por sítios de troca iônica, representando metais adsorvidos ao sedimento. Vários procedimentos analíticos têm sido utilizados de modo a garantir a especificidade e seletividade da técnica. Estes procedimentos não são, no entanto, consensuais entre instituições de pesquisa e controle ambiental (Forstner & Schoer, 1984).

Cd

Zn

Figura 15: Partição de Cd e Zn no sedimento de fundo de áreas da Baía de Sepetiba (extraído de Fiszman *et al.*, 1984)

Na região "A" predominam as frações residuais de Cd e Zn, o que pode indicar o caráter pouco antropogênico dos metais nesta região (Chester, 1982), se consideradas também as baixas concentrações observadas. A participação desta fração diminui nas regiões "B1" e "B2", onde os metais se encontram potencialmente mais móveis, isto é, passíveis de serem solubilizados em função de variações físico-químicas do meio. Na região "B2", os metais encontram-se fracamente ligados ao sedimento, enquanto na região "B1" a fração oxidável assume uma grande parcela do total dos metais fixados ao sedimento. A fração redutível é desprezível para Cd em todas as amostras e representa menos de 10% do conteúdo total de Zn nas amostras das regiões "B1" e "B2".

Esta distribuição coincide com a compartimentação da baía em regiões biogeoquímicas, mostrando que a acumulação de matéria orgânica na região "B1" promove a fixação do metal em formas reduzidas (como os sulfetos) ou a complexação dos metais pela própria matéria orgânica. Na região "B2", com altas taxas de sedimentação e a maior concentração de particulado em suspensão, o metal é adsorvido na superfície deste e retido numa fração fracamente ligada ao sedimento de fundo. Resultados similares foram encontrados para Zn na planície de maré da Enseada

das Garças (Aragon, 1987), na região “B1” e na foz dos rios afluentes à baía, na região “B2” (Souza *et al.*, 1986).

A ciclagem conjunta de Cd, Zn e matéria orgânica não implica necessariamente que estes metais se encontrem ligados a uma fração orgânica do sedimento. Uma forte correlação estatística entre concentrações de Zn e de carbono orgânico foi verificada para sedimentos do estuário do Rio Gironde, França. Uma pequena parte do Zn, no entanto, encontra-se ligada à matéria orgânica, segundo análises por extração sequencial (Boust *et al.*, 1981).

A partição de Cd em outras regiões estuarinas contaminadas, apresenta padrões similares aos encontrados na Baía de Sepetiba por Fiszman *et al.* (1984). A fração residual representa menos de 10% do conteúdo total de Cd no sedimento, enquanto as frações potencialmente móveis constituem mais da metade do Cd contido no sedimento. A fração redutível pode representar de 2 a 45% do Cd no sedimento dependendo do papel desempenhado pela ciclagem de Fe e Mn na coluna de água (Forstner, 1984).

5.2 Distribuição de Cd e Zn no sedimento de fundo da Baía de Sepetiba

Diversos trabalhos têm levantado níveis de metais pesados em sedimentos na Baía de Sepetiba. Principalmente durante a década de 80 houve um grande avanço na busca de estabelecer, através da análise de sedimentos, áreas de maior contaminação, fontes de metais para a baía e mecanismos envolvidos na dinâmica destes metais no ambiente. Este esforço teve como objetivos o monitoramento ambiental e a fiscalização de atividades poluidoras, realizado pela FEEMA (1980). Paralelamente, no campo acadêmico introduziu-se metodologias advindas da área de poluição radioativa visando a avaliação de riscos da contaminação chamada "convencional", isto é, causada por elementos estáveis (Lacerda, 1983). Esta pesquisa foi realizada no Laboratório de Radioisótopos (UFRJ) e inaugurou uma série de trabalhos também desenvolvidos no Departamento de Geoquímica (UFF) em biogeoquímica ambiental nesta região (Fizman *et al.*, 1984; Pestana, 1989; Dib & Argento, 1989; Lima *et al.*, 1986; Patchineelam *et al.*, 1989; Barcellos, 1991; Kurita *et al.*, 1991; Watts, 1991; Rezende, 1993, Leitão Filho, 1995).

Os levantamentos realizados na bacia de Sepetiba reportam valores de concentração e a localização de 146 amostras de sedimento de fundo dos principais rios e da Baía de Sepetiba. Como critério para normalização dos resultados, dividiu-se o universo de amostras em quartis. A tabela 16 apresenta os intervalos de quartis observados para concentrações de sedimento fundo da bacia de Sepetiba.

Tabela 16: Intervalos de quartis de valores de concentração de Cd e Zn em sedimentos de fundo da bacia de Sepetiba (em $\mu\text{g.g}^{-1}$).

	Cd	Zn
1º quartil	0,1 - 0,3	10 - 277
2º quartil	0,3 - 1,2	277 - 480
3º quartil	1,2 - 5,1	480 - 715
4º quartil	5,1 - 396	715 - 37.300

As figuras 16 e 17 mostram a distribuição de Cd e Zn em sedimentos de fundo na bacia de Sepetiba. Comparando-se os valores de concentração verificados na bacia de Sepetiba com os níveis destes metais em sedimentos não contaminados (tabela 2), observa-se a acumulação de Cd e Zn na baía como resultado das atividades industriais da região. O último intervalo de concentrações, que contém 25% das amostras coletadas nos diversos levantamentos realizados na região, se encontra nos mesmos níveis verificados nos solos irrigados pelo Rio Jinzu (Japão), onde a contaminação por Cd provocou a doença Itai-itai (Kasuya *et al.*, 1992). Este intervalo contém amostras com concentrações de Cd e Zn superiores aos valores permissíveis na Holanda, Finlândia e Dinamarca para o disposição de rejeitos sólidos (Kirk, 1987).

No primeiro quartil encontram-se amostras que podem ser consideradas pouco ou nada contaminadas, sendo seus níveis de metais semelhantes aos sedimentos não contaminados (ver tabela 2). Os pontos de coleta foram classificados segundo quartis definidos na tabela 16.

Figura 16: Distribuição de concentrações de Cd (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em amostras de sedimento de fundo da bacia de Sepetiba. Dados de FEEMA (1980), Fiszman *et al.* (1984); Pestana (1989); Dib & Argento, (1989); Lima *et al.* (1986); Patchineelam *et al.* (1989); Barcellos (1991); Kurita *et al.* (1991); Watts (1991); Rezende (1993), Leitão Filho (1995)

Figura 17: Distribuição de concentrações de Zn (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em amostras de sedimento de fundo da bacia de Sepetiba. Dados de FEEMA (1980), Fiszman *et al.* (1984); Pestana (1989); Dib & Argento, (1989); Lima *et al.* (1986); Patchineelam *et al.* (1989); Barcellos (1991); Kurita *et al.* (1991); Watts (1991); Rezende (1993), Leitão Filho (1995)

Observa-se uma concentração de pontos de maiores valores (no intervalo do quarto quartil) de ambos metais na região litorânea próxima à Ilha da Madeira, onde são dispostos os rejeitos da indústria de beneficiamento de zinco – Ingá. Outras áreas onde predominam sedimentos altamente contaminados por Cd e Zn são a Enseada de Coroa Grande e a costa leste da baía, próxima à vila de Sepetiba. Na região

fechada a leste da baía (“B1”) observa-se uma redução de concentrações de Zn, formando um bolsão de baixas concentrações destes metais. Nesta área, bem como na foz dos principais rios afluentes, o grande volume de sedimentos depositados pelos rios pode atuar como diluente de sedimentos mais ricos em metais transportados por correntes da baía. A região central da baía (região “B3”) possui concentrações de Zn acima da mediana. Este padrão não é seguido por Cd que apresenta concentrações elevadas em apenas alguns dos pontos da região.

O continente apresenta concentrações de Cd e Zn menores que a baía, sendo pouco frequentes os pontos de maior concentração de metais nos sedimentos de fundo dos rios. Dentre estes pontos destacam-se os baixos cursos dos rios Caçã, da Guarda e Canal do São Francisco. Vários destes pontos podem ser considerados como contaminados por Zn. Ao contrário, as concentrações de Cd em todo o continente se apresentam baixas, com a exceção de pontos próximos à principal fonte dos metais, na Ilha da Madeira. A figura 18 relaciona as concentrações de Cd e Zn reportadas nos trabalhos realizados na bacia de Sepetiba.

Figura 18: Relação entre concentrações de Cd e Zn em sedimentos de diferentes origens na Baía de Sepetiba. As linhas diagonais representam uma proporcionalidade entre concentrações de Zn e Cd entre 100 e 300. Dados de FEEMA (1980), Fiszman *et al.* (1984); Pestana (1989); Dib & Argento, (1989); Lima *et al.* (1986); Patchineelam *et al.* (1989); Barcellos (1991); Kurita *et al.* (1991); Watts (1991); Rezende (1993), Leitão Filho (1995)

Observa-se uma concentração de pontos na faixa de proporcionalidade entre valores de Cd e Zn no sedimento dentro de uma ampla faixa de variação. A maioria dos pontos dispostos no gráfico situa-se entre as linhas diagonais, que representam razões de concentração de 1:100 e 1:300 entre estes elementos.

Três extremos do gráfico identificam os termos fonte de entrada destes metais para a baía. O primeiro ocupa o quadrante superior direito do gráfico, representando sedimentos mais ricos em ambos metais ($400 \mu\text{gCd.g}^{-1}$, $50.000 \mu\text{gZn.g}^{-1}$), sob a influência da descarga de rejeitos sólidos industriais da usina de zinco. No extremo inferior esquerdo estão localizados valores de pontos representativos do termo fonte marinho, coletados na plataforma continental do Estado do Rio de Janeiro, com baixos valores de concentração de metais ($0,3 \mu\text{gCd.g}^{-1}$, $80 \mu\text{gZn.g}^{-1}$).

O terceiro termo fonte se situa numa ampla área abaixo das linhas diagonais (com concentrações de Cd entre 0,05 e 1,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$, e concentrações de Zn entre 20 e 1.200 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e é composto por amostras obtidas em rios da região de Sepetiba. Sua localização no gráfico indica um enriquecimento desproporcional de Zn em relação a Cd devido à descarga de efluentes domésticos e industriais contendo Zn (Barcellos & Lacerda, 1994). Semelhante padrão de contaminação por Zn foi observado na adjacente Bacia de Jacarepaguá, explicado pela descarga de esgotos domésticos nos rios (Azevedo *et al.*, 1986). O transporte de Zn em rios é grandemente afetado por mudanças de pH (Shiller & Boyle, 1985) e o aumento de pH ao longo dos rios pode reter o metal junto ao sedimento.

A região no gráfico correspondente à mistura de sedimentos é composta pela soma vetorial destes três termos fontes, ponderada pela sua respectiva participação. A possível diluição de Cd e Zn pela influência da granulometria do sedimento deve também se verificar mantendo a proporcionalidade entre os metais. Este efeito pode ocorrer com a mistura de sedimentos finos, ricos em metais, com sedimentos arenosos, com menor concentração de ambos metais. Como todas as amostras selecionadas foram peneiradas e normalizadas para a fração silte e argila, esta diluição deve ter pequenas consequências sobre a posição dos dados no gráfico.

A maior parte dos valores de pontos de amostragem no interior da baía se situa dentro da área prevista de mistura entre os três termos fonte. No entanto, alguns destes pontos estão localizados acima desta área evidenciando um enriquecimento desproporcional de Cd em relação a Zn. Este padrão não pode ser explicado por processos físicos de mistura e diluição de sedimentos contendo diferentes concentrações de metais, ao contrário, é resultado de uma deposição preferencial de Cd em algumas regiões da baía. Entre estas regiões se destacam a área "B2" (marcada pelo encontro de águas continentais e marinhas) e a faixa litorânea norte da baía (mangues e área "B1").

Na primeira região alguns fatores podem contribuir para a adsorção e deposição de Cd no sedimento de fundo, entre eles a existência de grande quantidade de material particulado em suspensão, um intenso fluxo vertical de sedimentos e o aumento de pH ao longo da foz dos rios. Na área "B1", onde ocorrem maiores enriquecimentos relativos de Cd, contribuem para sua retenção a alta produtividade primária local e a acumulação de matéria orgânica. A primeira região materializa as condições necessárias para a formação da **barreira geoquímica** (geochemical barrier) para o

transporte de metais enquanto na segunda se verificam condições para a existência de um **filtro biológico** (nutrient pump) de metais. Ambos processos têm sido apontados como eficientes para a retenção de metais em ambientes costeiros.

5.3. Ciclagem de sedimentos e de Cd e Zn na Baía de Sepetiba *

A tabela 17 mostra as concentrações médias de Cd, Zn e P em amostras de sedimento de fundo e em suspensão (coletados através de depositores) tomadas na Baía de Sepetiba e outras regiões costeiras brasileiras.

Tabela 17: Concentração de Zn, Cd e P (em $\mu\text{g.g}^{-1}$, peso seco) em sedimentos estuarinos, litoral e depositores de sedimento da Baía de Sepetiba e regiões não contaminadas da costa do Estado do Rio de Janeiro.

	Zn	Cd	P
Baía de Sepetiba			
Rios afluentes	204 ± 32	$0,52 \pm 0,11$	278 ± 34
Litoral	824 ± 129	$4,24 \pm 0,43$	405 ± 71
Depositores	1087 ± 106	$4,10 \pm 0,42$	605 ± 48
Outras regiões costeiras			
Estuários ^a	61 ± 10	$0,15 \pm 0,05$	174 ± 41
Lagoas costeiras ^b	86 ± 9	$0,23 \pm 0,01$	231 ± 57

obs. a- plataforma continental em frente aos rios Paraíba do Sul, Doce e São Francisco
b- lagoas de Itaipú, Saquarema, Maricá e Araruama, Estado do Rio de Janeiro

São observados enriquecimentos significativos de Cd, Zn e P nas amostras da Baía de Sepetiba em relação às demais regiões costeiras. Estes enriquecimentos são da ordem de 20 vezes para Cd, 15 vezes para Zn e apenas 2 vezes para P. Esta diferenciação mostra a importância de fontes locais de contaminação por metais pesados e a pequena acumulação de matéria orgânica na baía, que tem no fósforo particulado um indicador.

Apesar da dispersão dos pontos de coleta de amostras, da diversidade das matrizes geoquímicas e das condições ambientais, as concentrações de Cd no

* Parte deste capítulo será submetido para publicação em revista científica sob o título "Metal scavenging and cycling in a tropical coastal region"

sedimento se situaram em um patamar estável acima de $2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ em todas as amostras coletadas na baía. Este valor é significativamente alto em relação a outros ambientes costeiros brasileiros e sedimentos de referência (ver tabela 2).

Cádmio e zinco possuem concentrações significativamente mais altas em amostras de sedimentos em suspensão da baía que nos principais rios afluentes. Este fato, pouco frequente em estuários, é consequência da descarga direta destes metais para a baía, independente dos rios, bem como da incorporação de metais dissolvidos ao sedimento em suspensão na coluna de água da baía. A acumulação destes metais na baía não pode ser atribuída à deposição de metais transportados por rios. Ao contrário, esta diferença evidencia a presença de mecanismos atuantes no interior da baía que favorecem a adsorção e incorporação de metais ao material em suspensão.

Como visto em seção anterior, este material tem sua principal origem na ressuspensão de sedimentos de fundo e, em menor escala, na produção primária na coluna de água. O enriquecimento de Cd e Zn no material em suspensão em plataformas continentais foi observado no Mar do Norte (Kersten *et al.*, 1988) e Mar da Liguria (Fabiano *et al.*, 1988). Nestas regiões, a produção de material particulado novo, devido à produção primária, foi responsabilizada pela incorporação de Cd e Zn ao fitoplâncton num processo chamado “nutrient pump”. A abundância de nutrientes em regiões costeiras favorece a produção de matéria orgânica, que por sua vez tem grande facilidade de adsorver metais dissolvidos (Davies-Colley *et al.*, 1984; Fu & Allen, 1992). A acumulação de Cd e P em retículos celulares de algas foi demonstrada por Walsh e Hunter (1992). Estes elementos são incorporados e estocados simultaneamente por alguns vegetais. A acumulação de Zn em algas presentes na Baía de Sepetiba pode se restringir à parede celular, que tem grande capacidade de bloqueio da entrada do metal no interior da célula (Amado Filho, 1995). Qualquer que seja o mecanismo predominante na incorporação de metais à matéria orgânica, têm sido observadas semelhanças nos ciclos de nutrientes e alguns metais pesados (como Cd e Zn) em estuários e oceanos (Windom *et al.*, 1991; Boyle *et al.*, 1976), o que é corroborado neste trabalho. Através de análise fatorial, Rezende (1993) mostrou uma associação espacial entre as concentrações de Cd e Zn e compostos orgânicos nitrogenados. Outros metais – como Fe, Cr e Ni – mostraram correlação com suportes inorgânicos, como consequência de possíveis fontes litológicas destes metais para a baía.

A concentração média de Cd e Zn no fitoplâncton da Baía de Sepetiba, coletado através de redes, está em torno de 2,0 e 422 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente (Andrade *et al.*, 1990) o que se situa pouco abaixo dos valores observados para o material em suspensão. Como a massa de fitoplâncton representa uma pequena parte do material em suspensão, presume-se que a concentração destes metais nas demais matrizes em suspensão (argilo-minerais, areais finas, zooplâncton, restos de vegetais etc.) seja em média mais alta que os valores observados para o fitoplâncton.

As concentrações de Zn no material em suspensão são significativamente superiores (segundo teste de variância) às verificadas para o sedimento de fundo. Para o Cd não são observadas diferenças significativas entre concentrações. O material em suspensão conserva uma razão Zn:Cd de 265 ± 6 , significativamente superior aos valores encontrados para amostras de sedimento de fundo (190 ± 16). Uma razão em torno de 250:1 foi identificada em diversas matrizes geológicas (Suzuki *et al.*, 1979; Simpson, 1981) e nos rejeitos da principal fonte destes metais para a baía (Barcellos, 1991; Barcellos & Lacerda, 1994). Para outras regiões costeiras brasileiras esta relação é maior e apresenta uma grande dispersão em torno de 400:1. A prevalência da relação Zn:Cd na mesma faixa do principal termo fonte pode indicar que a incorporação de Cd pelo material em suspensão é regulada pela sua abundância relativa no meio.

A figura 19 mostra a variação de concentrações de Zn e Cd em amostras de sedimento de fundo e em suspensão da Baía de Sepetiba.

Figura 19: Relação entre concentrações de Cd e Zn em amostras de sedimento de fundo (ž) e em suspensão (!) na Baía de Sepetiba

As concentrações de Cd em amostras de sedimento em suspensão (na figura indicadas por quadrados preenchidos) mostram uma variação entre 1 e 4 $\mu\text{g.g}^{-1}$. As amostras de sedimento em suspensão apresentam uma correlação significativa entre valores de concentração de Cd e Zn, situando-se ao longo da linha de proporcionalidade Zn:Cd de 250. Todas as amostras de sedimento de fundo (no gráfico representadas por quadrados vazados) se encontram acima desta linha, indicando um enriquecimento de Cd em relação ao sedimento em suspensão. Após a deposição, o sedimento perde tanto Zn quanto P, possivelmente indicando uma ressolubilização da matéria orgânica (Silva, 1992) e elementos associados.

Como a maior parte dos sedimentos em suspensão tem origem na remobilização do sedimento de fundo e este, por sua vez, é formado basicamente por sedimentos de origem continental, é possível estabelecer mecanismos que atuam sobre

a dinâmica de Cd e Zn durante seu trânsito na Baía de Sepetiba. A figura 20 esquematiza os principais mecanismos atuantes sobre a relação entre os metais e a dinâmica de sedimentos na baía.

Figura 20: Variação da concentração de Cd e Zn em sedimentos em função da dinâmica de sedimentos na Baía de Sepetiba. Principais mecanismos atuantes sobre a acumulação de Cd e Zn em ambientes costeiros

Os sedimentos de origem fluvial são introduzidos na baía com baixas concentrações de Cd e Zn. A estes sedimentos são adsorvidos os metais, abundantes na coluna de água. Este processo atua igualmente sobre Cd e Zn presentes no ambiente estuarino, mantendo a proporcionalidade destes metais no meio. Após sua deposição, o sedimento pode perder Zn. O Cd incorporado permanece ligado ao sedimento e sua concentração pode mesmo aumentar depois da sedimentação. A ressuspensão do sedimento favorece a incorporação de Zn ou perda de Cd. Considerando o Zn como um traçador estável de Cd – o que certamente é uma hipótese conservadora – em torno de 20% do Cd ligado ao material particulado pode ser solubilizado na coluna de água, o que pode representar um acréscimo de até $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ na concentração de Cd na água durante episódios de ressuspensão.

A reversibilidade das reações de adsorção de Cd e Zn ao material em suspensão tem sido investigada através de ensaios em laboratório e de campo. A reversibilidade completa da adsorção de Cd foi observada por Comans (1987) em sedimentos estuarinos devido à competição de outros íons presentes nos estuários e à formação de cloro-complexos solúveis estáveis. O Zn, no entanto, pode ocupar sítios no material particulado que garantam sua oclusão definitiva (Hegeman *et al.*, 1992). Ambos experimentos foram realizados com amostras de argila tomadas em estuários. A sua validade é portanto restrita pelo papel desempenhado pelas argilas na retenção de Cd e Zn em estuários. Outros trabalhos, que procuraram estudar a interação de superfícies de adsorção através de ensaios em laboratório, mostraram que as coberturas orgânicas e a presença de óxidos de Fe e Mn na superfície representam uma barreira para a absorção de metais às argilas ou, ao menos, um passo intermediário para esta absorção (Davies-Colley *et al.*, 1984; Schoer, 1985; Fu & Allen, 1992).

No material em suspensão, coletado através de depositores de sedimento, a maior parte dos metais encontra-se numa fração reativa, lixiviável com HCl 0,5 N. Em média 59% de Zn e 63% de Cd são solubilizados através deste procedimento. Para o sedimento de fundo, esta parcela é aumentada, correspondendo a 74% de Zn e 88% de Cd. A incorporação dos metais ao material em suspensão pode ser efetivada, portanto, através de mecanismos que garantam uma maior imobilização de Cd e Zn na coluna de água. No sedimento de fundo, a associação dos metais ao material particulado é mais fraca. Deve-se ressaltar que a metodologia utilizada para a avaliação da intensidade da ligação entre sedimento e metais não reproduz as condições comumente verificadas nos meios estuarinos, que apresentam em geral pequenas variações de pH. Operacionalmente, este procedimento demonstra uma possível absorção dos metais pelo material em suspensão, e uma forma química mais resistente a variações físico-químicas do meio.

Os principais mecanismos de absorção de Cd ao material particulado são sua incorporação pelo plâncton de forma ativa e paralela à estocagem de P (Abe & Matsunaga, 1988; Walsh & Hunter, 1992), e sua oclusão pela substituição de Ca e formação de fosfatos e carbonatos. Estas espécies são termodinamicamente estáveis e insolúveis (Sadiq, 1989). A incorporação de Cd e Zn ao plâncton pode ser revertida com a degradação de matéria orgânica (Lee & Fisher, 1992). Ambos mecanismos explicam a ciclagem conjunta de Cd e PO_4 na coluna de água de estuários e oceanos. Estes

processos são ainda estimulados pelos ciclos de ressuspensão/deposição de sedimentos (Grieve & Fletcher, 1977; Salomons, 1980).

A dinâmica de deposição/ressuspensão de sedimentos pode favorecer, portanto, a diferenciação entre os ciclos de Cd e Zn em estuários. Estes mecanismos explicam a configuração de amostras no gráfico que relaciona as concentrações de Cd e Zn no sedimento de fundo (figura 18), no qual são apontadas regiões de acumulação seletiva de Cd no interior da Baía de Sepetiba. A figura 21 mostra a distribuição da razão Zn:Cd, favorecendo a identificação das regiões de enriquecimento relativo de Cd.

Observa-se que os maiores enriquecimentos relativos de Cd se situam em sedimentos ao longo da costa norte da baía, mais especificamente no Saco de Coroa Grande, na foz dos principais rios afluentes e na região de Guaratiba e Sepetiba, a leste da baía. Estas áreas foram já caracterizadas pelo intenso transporte costeiro de sedimentos e pela presença de mangues. A região costeira ao norte da baía está sujeita a maiores concentrações de energia de ondas, situando-se na direção dos ventos dominantes e em locais de baixas profundidades. A probabilidade de ressuspensão de sedimentos de fundo é uma função da pista ("fetch") ao longo da qual se dá a formação de ondas, do conteúdo de água do sedimento e da profundidade da coluna de água (Håkanson, 1980). A região litorânea norte da baía reúne, portanto, condições favoráveis que contribuem para uma maior intensidade dos ciclos de ressuspensão/deposição de sedimentos.

Figura 21: Distribuição da razão Zn:Cd em amostras de sedimento de fundo da bacia de Sepetiba. Dados de FEEMA (1980), Fiszman *et al.* (1984); Pestana (1989); Dib & Argento, (1989); Lima *et al.* (1986); Patchineelam *et al.* (1989); Barcellos (1991); Kurita *et al.* (1991); Watts (1991); Rezende (1993), Leitão Filho (1995)

Além dos efeitos da ressuspensão, o alagamento periódico de sedimentos através da ação de marés em regiões litorâneas foi apontado como um processo concentrador de Cd, já que favorece a percolação de águas intersticiais por camadas anóxicas de sedimentos de planícies de maré, onde a presença de matéria orgânica induz a formação de sulfetos (Kerner & Wallmann, 1992). Estes autores observaram uma defasagem de 25 a 72 horas entre a oxidação do sedimento de planícies de maré e a solubilização do Cd contido no sedimento. O mesmo não ocorre para Zn, que é mais rapidamente mobilizado do sedimento. Os sulfetos de Cd possuem maior estabilidade que os sulfetos de Zn, podendo ser considerados irreversíveis dentro da escala de tempo das marés. O enriquecimento de sedimentos anóxicos por Cd e Zn foi observado em um fiorde da Noruega, apresentando concentrações 57 e 17 vezes

respectivamente superiores aos valores encontrados em camadas profundas de sedimento (Skei *et al.*, 1988).

A hipótese de enriquecimento relativo de Cd na região litorânea foi verificada através da análise de um perfil de sedimento de planície de maré periodicamente alagado. A figura 22 mostra as concentrações de Cd e Zn em três profundidades da planície de maré no litoral norte da Baía de Sepetiba, próximo a Itacurussá. Estes sedimentos encontram-se recobertos por macro-algas filamentosas, sendo que a camada superficial (primeiro centímetro do perfil) contém alto teor de matéria orgânica (38% de perda de massa após ignição).

Figura 22: Perfil de concentração de Cd e Zn em uma planície de maré da Baía de Sepetiba.

A camada correspondente aos 30 cm de profundidade apresenta concentrações de metais próximas aos níveis considerados pré-industriais (0,5 e 76 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cd e Zn, respectivamente). Nas camadas superficiais, de sedimentação mais recente, as concentrações de metais observadas situam-se uma ordem de grandeza acima dos níveis pré-industriais ou outros reportados para regiões não contaminadas

(Lacerda *et al.*, 1982). Na camada de 1 a 10 cm de profundidade observa-se um enriquecimento do sedimento por Cd e Zn, que apresentam concentrações de 5,1 e 724 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Esta camada é contemporânea à instalação das principais indústrias da região, refletindo por isso o aumento da descarga de metais para a baía.

A acumulação dos metais nesta camada pode ser influenciada pela formação de ambientes anóxicos ou sub-óxicos e consequente precipitação de sulfetos. Foi observado em planícies de maré a presença de camadas anóxicas de sedimento a profundidades maiores que 5 cm (Lima *et al.*, 1986). A presença de sulfetos pode controlar a mobilidade e toxicidade de Cd na água intersticial (DiToro *et al.*, 1990; Gargioni, 1991).

Na camada superficial (primeiro centímetro), as concentrações de Cd e Zn foram medidas em 4,8 e 428 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente. Observa-se, nesta camada uma menor concentração de ambos metais em relação à camada imediatamente inferior. Estes valores são, no entanto, elevados em relação aos valores médios verificados na baía. A diminuição dos valores de concentração de Zn na camada superficial, em quase 50%, não é acompanhada por Cd, que mantém concentrações entre 4 e 5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no sedimento. A razão Zn:Cd na camada de 1 a 10 cm se encontra em 120 e na camada superficial em 60, demonstrando uma acumulação seletiva de Cd nesta camada.

Os metais contidos na camada superficial do sedimento podem ter origem na incorporação de metais dissolvidos na coluna de água pela vegetação superficial, na adsorção de metais ascendentes por difusão em camadas mais profundas de sedimento, e na sedimentação de material particulado formado ou ressuspenso na coluna de água. Esta última componente não pode explicar o enriquecimento seletivo de Cd no sedimento superficial, uma vez que o material em suspensão contém quantidades proporcionais de Cd e Zn (a relação Zn:Cd no material em suspensão situa-se em torno de 250, conforme verificado em seção anterior).

O enriquecimento de Cd e outros metais no sedimento superficial do Mar Mediterrâneo foi explicado pela degradação de matéria orgânica em camadas mais profundas de sedimento e a precipitação de óxidos de manganês nas camadas superficiais (Fernex *et al.*, 1992). Na Baía de Delaware (EUA) a diferença entre os fluxos

bênticos calculados (através do gradiente de concentração na interface água/sedimento) e medidos (através da incubação de colunas de sedimento) foi explicada pela retenção de metais na camada superficial do sedimento (Church, 1986). Deve-se levar em conta, no caso, que o fluxo ascendente de água intersticial é favorecido pela periódica exposição da camada superficial de sedimento à atmosfera (Literathy *et al.*, 1987). Além disso, as algas filamentosas constituem uma poderosa superfície de adsorção de metais, principalmente aqueles com maior capacidade de complexação por matéria orgânica (Bruland, 1989; Bruland, 1992). A variação diária de concentração de Zn em águas intersticiais de mangue foi apontada como resultado do ciclo de fotossíntese de algas bentônicas, que afeta a disponibilidade de oxigênio dissolvido na interface água/sedimento (Lacerda e Rezende, 1993)

Ensaaios em laboratório tem mostrado que a cinética de interação de Cd com a matéria orgânica é mais rápida que a de Zn. Na fase de produção de matéria orgânica por perifiton, a adsorção de Cd e consequente retirada da coluna de água é verificada em algumas horas (Vymazal, 1984). O perfil acentuado de Cd no oceano também indica sua rápida incorporação ao plâncton (Boyle *et al.*, 1976), demonstrada pelo baixo tempo de residência de espécies dissolvidos na camada fótica (Simpson, 1981). A similaridade entre os perfis de Zn e Si (menos acentuados que aqueles de Cd e PO_4) indica, por outro lado, a ligação de Zn a uma matéria orgânica menos lábil, de degradação mais lenta (Bruland, 1980). Durante a degradação da matéria orgânica, também as velocidades de liberação de Cd são superiores às de Zn e mesmo às velocidades de liberação de carbono (Lee & Fisher, 1992). Estas taxas estão diretamente ligadas à temperatura do meio (Lee & Fisher, 1992), o que, sem dúvida, contribui para uma mais rápida ciclagem destes metais em regiões tropicais. Nas regiões mais quentes, o processo de diferenciação entre os dois metais pode ser acelerado pela ciclagem mais rápida da matéria orgânica.

A comparação entre os conteúdos de metais em diferentes suportes geoquímicos pode permitir a identificação de carreadores e mecanismos de adsorção destes metais no sedimento. As figuras 23 e 24 mostram as concentrações de Cd e Zn em areias e sedimento fino da planície de maré, coletados ao longo da costa da Baía de Sepetiba.

Figura 23: Concentração de Cd em amostras de areia (barras, em ng.g^{-1}) e sedimento fino (linha, em $\mu\text{g.g}^{-1}$) de planícies de maré da Baía de Sepetiba

Figura 24: Concentração de Zn em amostras de areia (barras) e sedimento fino (linha) de planícies de maré da Baía de Sepetiba (em $\mu\text{g.g}^{-1}$)

As concentrações de Cd e Zn nas areias refletem, de maneira geral, a distribuição esperada destes metais na água da baía, sendo fortemente influenciada pela distância entre o ponto de amostragem e as principais fontes destes metais. As

concentrações de Cd em areia variaram de 1 ng.g^{-1} , em área oceânica, a 53 ng.g^{-1} , na região central norte da baía. As concentrações de Zn nas areias variaram entre 1,1 e $21,8 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$.

A maior uniformidade de valores de Cd e Zn em sedimentos finos indica um transporte a maiores distâncias ao longo da costa dos metais por este suporte geoquímico. Para Cd, os valores de concentração variaram entre 4,1 e $7,2 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ o que representa um patamar estável e alto para sedimentos finos. O maior valor de concentração de Zn no sedimento ($1.200 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$) foi encontrado na região central norte da baía, diminuindo em direção oeste e leste, onde a influência da contaminação é menos sentida, para valores em torno de $300 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$.

As concentrações de Cd em sedimentos finos é, em média, 400 vezes maior que nas areias. Para Fe e Zn, as concentrações no sedimento fino se situam em torno de 50 vezes os valores observados para areia (Rezende *et al.*, 1991). A coprecipitação de metais com óxidos de Fe e Mn foi apontada como o principal mecanismo de adsorção de metais na superfície das areias (Lacerda *et al.*, 1985). O periódico alagamento e exposição da faixa de praia permitiria ainda a evaporação da água livre ou capilar contida na faixa de areia e a formação de sais junto às areias. Ambos mecanismos têm pequena capacidade de retenção de Cd, em relação a outros metais.

Esta diferenciação evidencia uma maior afinidade de Cd por sedimentos finos que não pode ser explicada pela disponibilidade de sítios de adsorção encontrados nas argilas, que atuaria sobre todos os metais indiscriminadamente. A complexação de Cd pela matéria orgânica fina ou coloidal tem sido apontada como um processo responsável pela dispersão de Cd em ambientes estuarinos (Kersten & Forstner, 1987; Hall, 1989; Bruland, 1992).

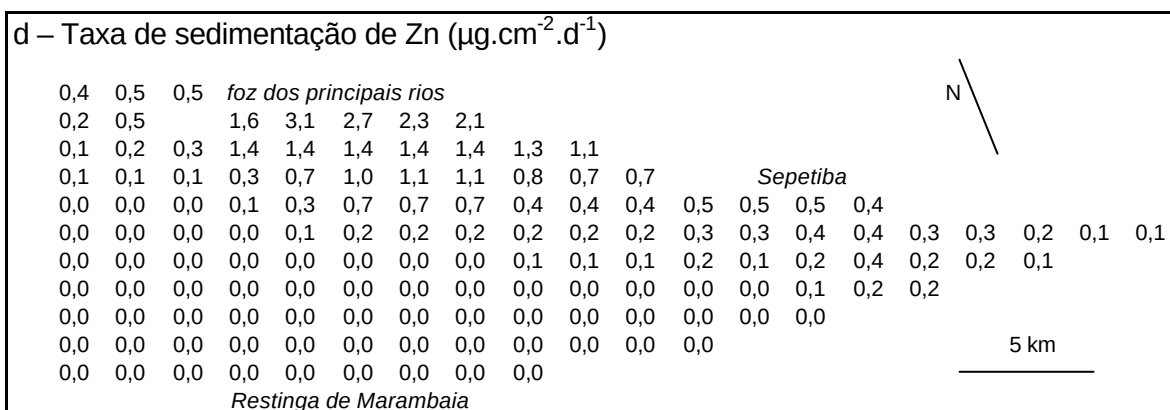
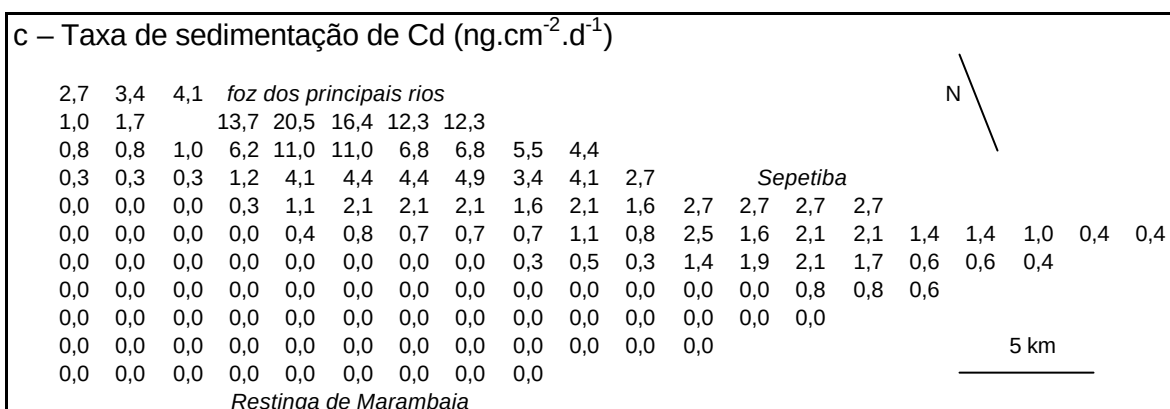
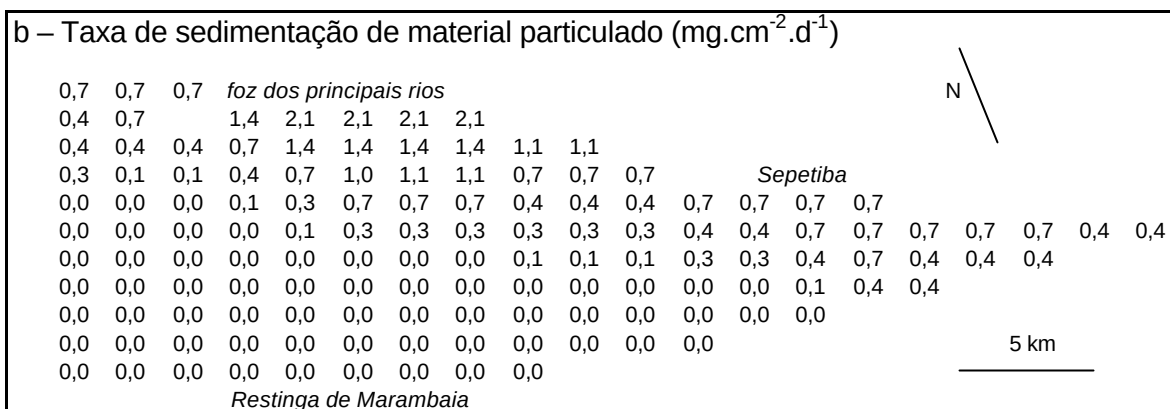


Figura 25: Taxas de sedimentação de material particulado e metais na Baía de Sepetiba

Verifica-se através da figura que as maiores taxas de sedimentação dos metais encontram-se no litoral norte da baía, onde são verificadas simultaneamente altas taxas de sedimentação e elevados níveis de metais no sedimento de fundo. Nas regiões centro e sul, ao contrário, a sedimentação dos metais é desprezível devido às baixas taxas de sedimentação observadas para o material particulado. As taxas de sedimentação médias de Cd e Zn são calculadas em 0,7 e 130 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}$.

respectivamente. Estes valores situam-se uma ou mais ordens de grandeza acima das taxas de sedimentação consideradas naturais no litoral nordeste norte-americano ($0,04$ a $0,12 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$ para Cd e 7 a $36 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$ para Zn; Lyons & Fitzgerald, 1980).

A figura 26 mostra o decréscimo das taxas de sedimentação de Cd e Zn (obtidas por interpolação de valores da figura 25) a medida em que se aumenta a distância da costa. A maior parte da sedimentação de metais ocorre dentro de uma faixa de 4 quilômetros da costa norte da Baía de Sepetiba. Os locais de instalação dos depósitos de sedimento situam-se dentro da faixa de maior sedimentação de metais, isto é, a menos de 2 km da costa norte da baía.

Figura 26: Relação entre taxas de sedimentação de Cd e Zn e distância da costa. São indicadas as posições de instalação de depósitos de sedimento

A figura 27 apresenta o balanço de massa de Cd e Zn na Baía de Sepetiba. Os valores dos fluxos individuais consolidam cálculos realizados em seções anteriores deste trabalho. As entradas de metais pelos rios (natural e industrial) foram apresentadas nas tabelas 8 e 9. A deposição atmosférica de Cd e Zn foi obtida a partir de medições realizadas por Pedlowski (1990).

A taxa de sedimentação total para a baía é calculada em 2 t.ano^{-1} de Cd e 400 t.ano^{-1} de Zn. Parte deste fluxo se deve à sedimentação de metais contidos na fração residual, cristalina, dos sedimentos de origem fluvial e marinha. Esta contribuição é considerada não antropogênica, devida unicamente ao transporte de sedimentos e está menos sujeita aos processos geoquímicos apontados neste trabalho. Esta fração é calculada em $0,3$ e 60 t.ano^{-1} para Cd e Zn, respectivamente, utilizando-se as concentrações destes metais nos sedimentos da plataforma continental do Estado do Rio de Janeiro (tabela 17) e a entrada total de sedimentos fluviais e marinhos na baía ($900.000 \text{ t.ano}^{-1}$).

Cd

Zn

Memória de cálculo e referências

Entradas naturais e industriais: tabela 8

Entradas oceânicas: $300.000 \text{ t.ano}^{-1} \cdot 0,3 \mu\text{gCd.g}^{-1}$ ou $65 \mu\text{gZn.g}^{-1}$

Sedimentação: obtida pela soma das células da figura 25

Deposição atmosférica: Pedlowski (1990)

Figura 27: Balanço de massa de Cd e Zn na Baía de Sepetiba. Valores em t.ano^{-1}

As maiores entradas de Cd e Zn para a baía se devem à atividade industrial, conforme verificado em seção anterior. A entrada atmosférica de metais, que possui um importante componente antropogênico, representa 11% da entrada total de Cd e 24% da entrada de Zn para a Baía de Sepetiba.

A soma das entradas de Zn para a baía (210 t.ano^{-1}) é menor que sua taxa de sedimentação (400 t.ano^{-1}), o que demonstra a capacidade de retenção do metal pelo estuário. No caso do Cd, a soma das entradas ($1,8 \text{ t.ano}^{-1}$) é bastante próxima à taxa de sedimentação estimada para este metal (2 t.ano^{-1}). Neste caso, não pode ser descartada a possibilidade de exportação de parte do metal introduzido na baía para o oceano. O cálculo das taxas de sedimentação dos metais pode ter sido superestimada em função de diversos fatores. Entre estes, destacam-se:

- 1- a fase de maior sedimentação da baía deve coincidir com a construção dos canais de drenagem do Guandú e São Francisco e a transposição de águas do Rio Paraíba do Sul, anteriores à implantação das principais indústrias poluentes da região de Sepetiba.
- 2- grande parte do material sedimentado é de constituição arenosa, com pequena, senão desprezível, concentração de metais. O método de comparação entre mapas batimétricos não permite a distinção entre a granulometria dos materiais sedimentados.
- 3- as taxas de sedimentação foram calculadas como uma média do período entre 1934 e 1981 (relativos aos mapas batimétricos), que não coincide com a base de cálculo utilizada para a estimativa de entradas de metais na baía (final da década de 1980).

Considerando os fatores limitantes levantados acima e os erros envolvidos nas estimativas de entrada e saída de metais da baía, a sedimentação pode não ser o principal meio de retirada dos metais do sistema. Por outro lado, a diferenciação entre os fluxos de entrada e saída de metais na baía pode caracterizar um balanço não equilibrado do sistema, que apontaria para a acumulação de metais no seu interior. Esta tendência é corroborada pelo confronto entre os fluxos internos (de ressuspensão e deposição) e externos (de entradas fluviais e marinhas). Devido ao grande tempo de residência dos metais na baía, o sistema de equilíbrio ("steady state") somente pode ser atingido em alguns anos após uma mudança nos termos de entrada.

A taxa de sedimentação de metais foi também estimada para alguns pontos da Baía de Sepetiba, baseado em medidas realizadas em testemunhos. As figuras 28, 29 e 30 mostram as concentrações de Cd e Zn ao longo dos perfis de sedimento tomados respectivamente no Saco do Engenho, foz do Rio Cação e no Saco de Coroa Grande.

Figura 28: Concentração de Cd e Zn em perfil de sedimento tomado no Saco do Engenho

As maiores concentrações de Cd e Zn no sedimento superficial são observadas no interior do Saco do Engenho, uma enseada já caracterizada pela contaminação por rejeitos sólidos da indústria Ingá (Barcellos *et al.*, 1991). A concentração máxima de Cd e Zn neste testemunho chega a 214 e 45600 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente, ocorrendo em profundidades entre 10 e 25 cm. Nas camadas superficiais observa-se uma redução significativa de concentrações devido, provavelmente a medidas de controle da erosão da pilha de rejeitos, tomadas a partir de 1986 (Barcellos, 1991). As concentrações dos metais aumentam quase 100 vezes a

partir de profundidades de 25 cm. Esta profundidade marca cronologicamente o período de instalação da indústria Ingá (início da década de 1960). Estima-se uma taxa de sedimentação de $1,3 \text{ cm.ano}^{-1}$ para esta região, que corresponde a um fluxo de sedimentação de $650 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$.

Figura 29: Concentração de Cd e Zn em perfil de sedimento tomado na foz do Rio Cação

O testemunho coletado na foz do Rio Cação, no litoral norte da baía, apresenta uma tendência de aumento de valores de concentração em direção a camadas superficiais, sendo observados alguns picos de concentração de Cd e Zn em profundidades entre 45 e 20 cm. Somente a uma profundidade de 60 cm, as concentrações dos metais se aproximam de valores considerados pré-industriais, sendo esta camada considerada anterior à instalação da usina de beneficiamento de Zn. A taxa de sedimentação neste ponto é de aproximadamente 2 cm.ano^{-1} , o que corresponde a um fluxo de $1000 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$.

Figura 30: Concentração de Cd e Zn em perfil de sedimento tomado no Saco de Coroa Grande (ponta da Ilha da Madeira)

O terceiro testemunho, retirado na ponta da Ilha da Madeira apresenta valores de concentração correspondentes a uma época pré-industrial em profundidade maiores que 15 cm. As maiores concentrações de Cd e Zn ($2,5$ e $653 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente) se situam entre as profundidades de 0 e 12 cm. Estima-se neste caso uma taxa de sedimentação de $0,5 \text{ cm.ano}^{-1}$, correspondendo a um fluxo de sedimentos de $270 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$.

As concentrações de Cd e Zn possuem perfis similares em todos os testemunhos, o que está relacionado a uma história de contaminação semelhante entre os metais. As taxas de sedimentação dos metais (tabela 19) foram calculadas pelo produto entre o fluxo de sedimentação e a concentração média de Cd e Zn nas camadas superficiais dos testemunhos.

Tabela 18: Taxas de sedimentação (em $\text{mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$) e fluxos de sedimentação de Cd e Zn (em $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$) em três pontos em torno da Ilha da Madeira, Baía de Sepetiba.

	sedimento	Cd	Zn
Saco do Engenho	650	65	7.000
Foz do Rio Cação	1.000	77	8.500
Saco de Coroa Grande	270	0,6	180

Apesar da pequena distância entre os pontos de coleta dos testemunhos (da ordem de algumas centenas de metros), observa-se uma grande variação das taxas de sedimentação de Cd e Zn. Os maiores valores são verificados não no Saco do Engenho, a região mais contaminada da Baía de Sepetiba, mas na área adjacente, onde entram de contato águas provenientes do Saco do Engenho e dos principais rios afluentes, e são maiores as taxas de sedimentação. As baixas taxas de sedimentação de metais verificadas no Saco de Coroa Grande estão relacionadas à pequena sedimentação nesta região, sujeita à ressuspensão frequente do sedimento de fundo. Em mangues, com taxas de sedimentação em torno de $500 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ (ver tabela 15), e concentrações de Zn e Cd de 5 e $700 \mu\text{g.g}^{-1}$ (ver figura 22), as taxas de sedimentação para os metais são estimadas em 2,5 e $350 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$, respectivamente. Estes valores encontram-se acima da média calculada para a baía.

Com o objetivo de avaliar a capacidade de retenção de Cd e Zn na faixa litorânea da baía, foram comparados os fluxos de entrada e sedimentação com as taxas de deposição dos metais medidas através de depositores de sedimento. A figura 31 mostra os fluxos de Cd e Zn na faixa litorânea.

Cd

Zn

Memória de cálculo e referências

Entradas costeiras: $1,6 \text{ tCd.a}^{-1}$ e 160 tZn.a^{-1} / 160 km^2 (área de sedimentação da faixa litorânea)

Entradas atmosféricas: Pedlowski (1990)

Sedimentação: $1,7 \text{ } \mu\text{gCd.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ e $320 \text{ } \mu\text{gZn.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$

Deposição: média dos valores medidos através de depositores de sedimento

Ressuspensão: diferença entre deposição e sedimentação

Figura 31: Fluxos de Cd e Zn na faixa litorânea da Baía de Sepetiba (em $\text{ng.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$)

A soma das entradas de Cd para a faixa costeira corresponde a 65% da sedimentação média calculada. Para Zn, os fluxos de entrada representam cerca de 40% de sua taxa de sedimentação, mostrando a maior capacidade de imobilização destes metais no meio. As diferenças entre fluxos de entrada e retirada dos metais do

sistema podem ser consequência dos erros envolvidos em cada estimativa. Além disso, este sistema não pode ser considerado como em equilíbrio, devido à história recente de contaminação da região e a magnitude dos fluxos internos representados pelas taxas de deposição e ressuspensão de metais.

Os fluxos de ressuspensão e deposição superam em uma ordem de grandeza a soma das entradas de metais para a baía. Esta diferença evidencia a dinâmica dos metais na baía e o grande tempo de residência dos metais no sistema.

Para a totalidade da Baía de Sepetiba, as taxas de deposição de Cd e Zn são calculadas pelo produto dos fluxos de deposição de sedimentos ($17 \cdot 10^6 \text{ t.ano}^{-1}$) pela concentração média dos metais no material em suspensão. Estas estimativas são mostradas na tabela 19.

Tabela 19: Taxas de sedimentação e deposição de Cd, Zn e sedimentos na Baía de Sepetiba, em t.ano^{-1}

	deposição	sedimentação	razão deposição/sedimentação
Cd	26	2	13
Zn	5400	400	13
sedimento	15000000	1000000	15

A razão entre deposição e sedimentação de metais indica seu tempo de permanência no sistema. Os metais possuem uma razão deposição/sedimentação similares ao sedimento, evidenciando o papel do fluxo geral de sedimentos no controle dos metais na coluna de água. Cerca de 8% do sedimento e metais depositados são retirados do sistema por sedimentação. Por outro lado, a maior parte dos metais retorna à coluna de água através da ressuspensão de sedimentos ou redissolução. Esta proporção evidencia o alto tempo de residência, tanto de metais, quanto do próprio sedimento, na Baía de Sepetiba. Estas estimativas integram a baía como um sistema único. No seu interior, a diferenciação entre fluxos de sedimento e entre metais é que

pode causar a acumulação seletiva de metais em pontos críticos da baía. Este é o caso da faixa litorânea, já caracterizada como ambiente acumulador de Cd.

O tempo de permanência de uma partícula de sedimento na coluna de água na Baía de Sepetiba é da ordem de dias, conforme verificado pela velocidade de deposição. Como esta deposição não é permanente, isto é, as partículas depositadas estão sujeitas a ressuspensão, o tempo de permanência das partículas no sistema é da ordem de anos. Esta diferenciação pode aumentar o papel dos fenômenos diagenéticos ocorridos no sedimento de fundo e diminuir o peso de processos de adsorção de metais no material particulado em suspensão. Nos ambientes costeiros, com altas taxas de ressuspensão e baixas profundidades, a retenção dos metais pode ser controlada pelo fluxo vertical de sedimentos se a escala temporal dos processos de adsorção for consideravelmente menor que o tempo de residência do material particulado na coluna de água (Nyffeler *et al.*, 1986).

O tempo de residência de Cd no oceano foi estimado entre 7000 e 250000 anos (Boyle *et al.*, 1976; Bowers & Yeats, 1977). Em ambientes costeiros, este tempo pode ser reduzido a alguns anos devido à exportação para o oceano e sedimentação de Cd particulado. No caso da Baía de Sepetiba, a meia vida de Cd e Zn é estimada em 10 anos, considerando apenas a sedimentação como processo de retirada dos metais do sistema.

A análise da ciclagem destes metais na baía foi realizada apenas considerando a fração ligada ao material particulado. Parte dos metais presentes na coluna de água podem se encontrar em solução, sendo, no entanto, pouco sujeita a processos de retenção devido à sua estabilidade no meio (Comans, 1987). No sentido de avaliar a participação desta fração na coluna de água foram analisadas três amostras de água tomadas nos mesmos pontos de instalação dos depositores de sedimento. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 20.

Tabela 20: Concentração de Cd e Zn particulado e dissolvido na região litorânea da Baía de Sepetiba

	particulado ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		dissolvido ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	
	Cd	Zn	Cd	Zn
mangue	3,1	630	0,80	7,6
Saco de Coroa Grande	3,2	620	0,28	4,4
Ilha de Itacurussá	1,5	282	0,32	10,4

O limitado número de amostras analisadas quanto à sua concentração de Cd e Zn dissolvidos não permite a extrapolação destes valores para a Baía de Sepetiba. Alguns parâmetros, no entanto podem ser estabelecidos a partir da concentração dos metais na água. Uma das formas encontradas para a avaliação de mobilidade de elementos em ambientes aquáticos, bem como para a modelagem de processos de retenção de metais nestes ambientes, tem sido o uso de um Coeficiente de Distribuição entre material particulado e água (K_d), segundo a equação.

$$K_d = \frac{\text{Concentração do metal no material particulado } (\mu\text{g.kg}^{-1})}{\text{Concentração do metal na água } (\mu\text{g.l}^{-1})} \quad \text{equação 3}$$

(l.kg^{-1})

Na Baía de Sepetiba o K_d dos metais se situou em torno de 5.10^3 para Cd e 5.10^4 para Zn, o que demonstra a maior solubilidade de Cd no meio. Os baixos K_d encontrados para Cd e Zn na coluna de água da Baía de Sepetiba e em outros trabalhos indicam a solubilidade destes metais nos meios costeiros, ao contrário por exemplo de Pb, com K_d entre 10^6 e 10^8 (Valenta *et al.*, 1987). No Mar do Norte, foi observada uma distribuição mais uniforme de Cd dissolvido em relação a Pb, o que pode ser consequência da maior solubilidade de Cd neste meio (Dicke *et al.*, 1987).

O valor do Coeficiente de Distribuição de Cd está dentro do intervalo medido por Santschi *et al.* (1983) em tanques de simulação (MERL) e abaixo da faixa de variação de levantamentos revistos por Yeats e Bowers (1987), situada entre 1 e $4 \cdot 10^4$. Para Zn, o Kd encontra-se muito próximo ao valor de $4,5 \cdot 10^4$ obtido através de equação semi-empírica que relaciona o fluxo de deposição de material particulado com o tempo de residência dos metais em sistemas lacustres (Santschi, 1984). O Kd médio calculado apresentou um pequeno desvio em relação ao modelo proposto, mostrando uma menor importância da composição das partículas sobre a eficiência global de retenção de metais por sedimentação (Santschi, 1984).

Os riscos de considerar Kd como constante e uniforme são maiores em ambientes de maior tempo de residência de águas, como o oceano e menor em regiões costeiras de baixa profundidade (Simpson, 1981; Booth, 1976). Nos estuários, diversos fatores físicos, biológicos e químicos podem atuar sobre a solubilidade de metais na coluna de água. A adsorção de metais ao material particulado é favorecida com o aumento do pH, mas é revertida com o aumento da força iônica do meio. Além destes parâmetros, atuam sobre a capacidade de retenção de metais em estuários o aumento da turbidez e a formação de novas partículas na coluna de água (Salomons, 1980; Davies-Colley *et al.*, 1984). Em ambientes estuarinos, a coexistência destes processos tem sido estudada através de simulações em laboratório de variações de condições ambientais.

Em trabalho realizado na embocadura do Saco do Engenho foi estudada a partição de Cd e Zn na coluna de água em função de mudanças nas condições físico-químicas (Barcellos & Pfeiffer, 1991). Esta enseada intermedia a entrada de metais pesados, contidos nos rejeitos da indústria de zinco, para a Baía de Sepetiba, retendo a maior parte do material sólido e promovendo o retrabalhamento do sedimento no seu interior (Barcellos, 1991).

A variação de salinidade (14 a 33) demonstrou a contribuição de águas de origem continental durante as dez horas de observação. Os valores de pH apresentaram variações entre 6,9 e 8,3. Durante o período de observação não foram verificadas variações importantes de Cms, que oscilou em torno de 25 mg.l^{-1} . Cálculos de partição dos metais na coluna de água mostraram a predominância da fração dissolvida sobre a particulada para Zn e Cd (respectivamente 85 e 98%). No Golfo de

Spencer (Austrália) foram observadas altas solubilidades de Cd e Zn (mais de 90%) em área próxima ao lançamento de efluentes industriais (Ferguson, 1983). A solubilidade dos metais na coluna d'água foi atribuída à baixa concentração de sólidos em suspensão, às características químicas intrínsecas destes metais, e ao baixo tempo de residência das águas neste sistema, calculado entre 5 e 16 horas (Barcellos, 1991). Esta mobilidade tem consequências importantes sobre as possibilidades de exportação de metais contidos ou liberados no Saco do Engenho.

A solubilidade dos metais, em ordem crescente de K_d , foi maior para Cd ($K_d = 6.10^2$), Mn ($K_d = 3.10^3$), Zn ($K_d = 5.10^3$) e Fe ($K_d = 2.10^4$). As variações de K_d de Cd e Zn em fatores de 3 são explicadas pelas mudanças de pH, concentração de material em suspensão (Cms) e salinidade (S) segundo a equação proposta por Davies-Colley *et al.* (1984);

$$\log (K_d) = a.pH + b.Cms + c.S \quad \text{equação 4}$$

onde a , b e c são constantes obtidas empiricamente, em laboratório ou em campo. Através de análise de regressão múltipla foi verificada a sensibilidade deste modelo a cada variável. Para ambos metais, o pH foi a variável de maior influência sobre a adsorção dos metais no material particulado, seguido por S e Cms. Este resultado é semelhante ao encontrado através de simulações das condições pH, força iônica e clorinidade em laboratório (Palheiros *et al.*, 1989). O modelo proposto apresentou um nível de consistência significativo expressado por valores do coeficiente de correlação ($r > 0,98$). A salinidade não influenciou significativamente sobre as condições de adsorção de Cd e Zn, sendo verificada significância somente para Mn. A desadsorção de Cd (e de Zn em menores proporções) em gradientes crescentes de salinidade é particularmente importante entre valores de salinidade menores que 5 (Ahlf, 1983; Salomons, 1980), abaixo portanto das condições encontradas neste meio.

Apesar da sensibilidade de todos os metais (Cd, Zn, Mn e Fe) aos parâmetros analisados, somente Zn e Cd demonstraram um comportamento análogo no meio, verificado através de análise de correlação linear entre seus Coeficientes de Distribuição (K_d).

Longe da fonte principal, os metais apresentam menores concentrações e menor solubilidade na coluna de água da Baía de Sepetiba. Além disso, os parâmetros apontados como controladores da partição de metais entre água e material particulado se estabilizam em torno de valores típicos de estuários. Em levantamento recente, observou-se uma variação dos valores de salinidade entre 29 e 34 e pH entre 7,7 e 8,3 (Aguiar, 1994). A tabela 21 apresenta as concentrações de Cd e Zn dissolvidos na Baía de Sepetiba e outras regiões costeiras.

Tabela 21: Concentração de Cd e Zn dissolvido na coluna de água da Baía de Sepetiba, outras regiões costeiras e no oceano (em $\mu\text{g.l}^{-1}$).

	Cd	Zn	Zn:Cd
Baía de Sepetiba			
Saco do Engenho ^a	20	1800	90
região litorânea ^b	0,28-0,80	4,4-10,4	15
Outras regiões costeiras			
Baía Guanabara	0,01-0,16 ^c	1,0-8,9 ^d	
Golfo Spencer ^e	0,32	47	147
Estuário Elba ^f	0,2	20	100
Golfo La Spezia ^g	0,02	3,7	165
Golfo de Cadiz ^h	0,1	10	100
Baía de São Francisco ⁱ	0,08	0,7	9
Golfo de São Lourenço ^j	0,03	0,5	16
Oceano	0,01-0,1 ^k	0,05-0,5 ^l	5

Referências a) Barcellos & Pfeiffer, 1991

b) este trabalho

c) Rebello *et al.*, 1986

d) Alevato *et al.*, 1981

e) Ferguson, 1983

f) Ahlf, 1983

g) CISE, 1991

h) Van Geen *et al.*, 1991

i) Flegal *et al.*, 1991

j) Yeats & Bewers, 1982

k) Boyle *et al.*, 1976

l) Bruland, 1980

As concentrações de Zn na Baía de Sepetiba (ref. b) encontram-se numa faixa de variação semelhante à verificada por Aguiar (1994) por voltametria de redissolução anódica (6,1 a 12,6 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Na região litorânea central da baía foram observadas concentrações de Zn dissolvido entre 41 e 222 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Aguiar, 1994), confirmando um gradiente de concentração a partir do Saco do Engenho (uma enseada

onde estão depositados rejeitos industriais e com circulação restrita; área menor que 1 km²) que diminui os valores de Zn na coluna de água em direção ao oceano. Estes valores são similares aos encontrados pelo órgão de controle ambiental do estado (FEEMA, 1980) em medidas de concentração total (amostras não filtradas).

As concentrações de Cd e Zn dissolvidos verificadas na Baía de Sepetiba são comparáveis às medidas realizadas em outros estuários impactados por atividades industriais como o Golfo Spencer (no sul da Austrália, contaminado por efluentes de uma indústria metalúrgica), estuário do Rio Elba (Alemanha, afetado pela intensa atividade portuária), e Golfo de Cadiz (Espanha, cuja fonte de metais não é conhecida; Van Geen *et al.*, 1991). Outros estuários, com menor concentração de atividades poluidoras, ou melhores condições de diluição de contaminantes, apresentam valores de concentração de Cd e Zn dissolvido abaixo dos valores observados na Baía de Sepetiba. Entre estes estuários destacam-se a Baía de São Francisco (EUA), o Golfo de São Lourenço (Canadá) e o Golfo de La Spezia (Itália). Alguns valores observados na Baía de Sepetiba superam os limites máximos permissíveis para a proteção da biota em ambientes costeiros (5 e 170 µg.l⁻¹, respectivamente para Cd e Zn) segundo a legislação brasileira (Brasil, 1986).

Grande parte dos metais permanecem dissolvidos na região aberta da baía. A fração dissolvida varia de 20 a 40% para Zn e de 30 a 70% para Cd. Esta partição coincide com avaliações realizadas em outras regiões costeiras (Mart *et al.*, 1982; Valenta *et al.*, 1987). A prevalência de altas concentrações de ambos metais na fração dissolvida da coluna de água indica uma possível formação de cloro-complexos, não sujeitos a adsorção pelo material particulado segundo ensaios de laboratório (Comans, 1987) e modelos termodinâmicos (Sadiq, 1989).

A razão Zn:Cd é menor na coluna de água da Baía de Sepetiba que outras regiões costeiras, demonstrando um enriquecimento relativo de Cd na baía. Esta razão é menor na fase dissolvida que no material particulado, evidenciando uma maior solubilidade de Cd em relação a Zn. Esta tendência é comprovada pelos valores observados no oceano, Baía de São Francisco e Golfo de São Lourenço, que situam a razão Zn:Cd entre 5 e 16. Neste meio, onde prevalecem baixas concentrações de material particulado e pH básico, o Cd pode ter grande tempo de residência, sendo dificilmente retirado da coluna de água.

6. Conclusões

As atividades industriais, principalmente de beneficiamento de metais, desempenham um importante papel regional tanto do ponto de vista econômico como ambiental. A produção de zinco é a principal fonte de Cd para a Baía de Sepetiba, o que coincide o quadro ambiental de outras regiões costeiras do mundo. Os produtos de intemperismo têm participação quase desprezível na entrada de Cd e Zn para a baía. O zinco possui um grande número de fontes na bacia hidrográfica de Sepetiba, como consequência do seu amplo uso industrial e doméstico, enquanto as fontes de Cd são menos numerosas e mais específicas. Além disso, as fontes industriais de Cd representam 94% da entrada para a Baía de Sepetiba. Grande parte da carga total de Cd e Zn para a baía é lançada diretamente através de deposição atmosférica e descarga de efluentes industriais no litoral norte da baía.

A distribuição de metais no sedimento reflete a configuração das fontes na bacia. No continente, a presença de pontos contaminados por Zn é mais frequente enquanto na baía as concentrações de Cd possuem valores altos e mais estáveis. A acumulação seletiva de Cd em sedimentos é verificada nas áreas litorâneas ao norte da baía, onde estão presentes condições que facilitam sua adsorção: aumento de pH, intensa ressuspensão de sedimentos, produção e acumulação de matéria orgânica. A acumulação de Cd nestas áreas não pode ser explicada por processos físicos, como a dispersão de rejeitos industriais ricos em Cd. O transporte destes rejeitos é restrito às vizinhanças das instalações industriais.

A sedimentação na Baía de Sepetiba é controlada pela mistura entre sedimentos de origem fluvial e marinha. Os sedimentos fluviais são predominantes na baía, sendo depositados principalmente na área leste. Na área oeste, de interface entre a baía e o oceano, grande parte dos sedimentos são de origem marinha. A produção local de matéria orgânica, embora represente somente cerca de 10% da massa total de sedimentos, é responsável pelo enriquecimento de P, Mg, K e Ca no material em suspensão. Além disso a presença de superfícies orgânicas na coluna de água favorece a incorporação de Cd e Zn ao material particulado.

As altas taxas de ressuspensão de sedimentos observadas – que superam as taxas de sedimentação por um fator de aproximadamente 15 – promovem um enriquecimento de K e Mn no material em suspensão. Além disso, podem permitir a redissolução de Cd, presente em uma fração fracamente ligada ao sedimento de fundo.

A grande dispersão de Cd na região litorânea da baía é consequência de seu alto tempo de residência no sistema estuarino e da intensidade do transporte de sedimentos ao longo da costa. A afinidade do metal com a matéria orgânica e sedimentos finos permite que sua ciclagem nos ambientes costeiros seja mediada biologicamente, de forma conexa aos ciclos de nutrientes. Além destes, outros carreadores podem controlar a dinâmica de Cd nestes ambientes como os sulfetos, em águas intersticiais e cloretos na coluna de água.

A dinâmica de Cd nos ambientes costeiros envolve necessariamente a troca de fases e carreadores geoquímicos, dependendo das condições hidrológicas e físico-químicas do meio. A ciclagem deste metal e a extrapolação de resultados obtidos neste trabalho dependem, basicamente, das condições hidrológicas, específicas de cada estuário. O tempo de residência de metais, basicamente controlado pela dinâmica de sedimentos no estuário, pode representar um fator controlador da capacidade de retenção destes metais nas regiões costeiras. Além disso, o longo tempo de residência do material particulado contaminado por metais representa uma preocupação do ponto de vista da análise de riscos e previsão de cenários futuros de poluição industrial.

Levantamentos mais frequentes devem ser realizados em ambientes tropicais devido ao papel destacado da produção e degradação de matéria orgânica na ciclagem de Cd em regiões costeiras. A Baía de Sepetiba, neste sentido, pode ser utilizada como modelo de interação entre materiais de origem continental, marinha e antrópica.

7. Referências bibliográficas

- Abe, K. & Matsunaga, K. (1988) Mechanism controlling Cd and PO_4 concentrations in Funka Bay, Japan. **Marine Chemistry**. 23:145-152
- ABES (1983) **Catálogo Brasileiro de Engenharia Sanitária**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), Rio de Janeiro
- ABIQUIM (1987) **Guia da Indústria Química Brasileira**. Associação Brasileira da Indústria Química e Produtos Derivados (ABIQUIM), p.756, São Paulo
- Aguiar, M.A.S. (1994) **Especiação de Metais Pesados em Ambientes Estuarinos: Zinco Lábil e Não-lábil na Água de Superfície da Baía de Sepetiba-RJ**. Tese de mestrado. 105 pp., Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói
- Ahlf, W. (1983). The River Elbe: behaviour of Cd and Zn during estuarine mixing. **Environmental Technology Letters** 4: 405-410
- Alevato, S.J.; Acebal, S.A.; Rebello, A.L. (1981) Um balanço de massas para Pb e Zn na Baía de Guanabara. **Química Nova**. 4 (3): 70-72
- Almeida, S.L.M.; Possa, M.V., & Cabo, S.S., (1989) Usina de Concentração de Chumbo e Zinco da Mineração Boquira. In: CETEM. **Manual de Usinas de Beneficiamento**. CETEM. p. 3-14. Rio de Janeiro
- Amado Filho, G. M. (1995) Tese de doutorado. Instituto de Biofísica. UFRJ (em preparação)
- Amador, E.S. (1980) Assoreamento da Baía de Guanabara - taxas de sedimentação. **Anais da Academia Brasileira de Ciências** 52: 723-742
- Andrade, L.; Azevedo, S.M.F.O.; Pfeiffer, W.C. (1993) Primary production and photosynthetic activity of 3 phytoplankton species cultivated under high Zn concentrations. **Fresenius Environmental Bulletin**. 2: 503-508
- Andrade, P.P.; Andrade, L.P.L.S.; Pfeiffer, W.C.; Azevedo, S.M.F.O.; Karez, C.S.; Rezende, C.E. (1990) Níveis de metais pesados no fitoplankton da Baía de Sepetiba - avaliação preliminar. **3º Congresso Brasileiro de Limnologia**, anais, pp. 229, Porto Alegre
- Andreottola, G. & Bressi, G.: (1991) Minimizzazione dei Rifiuti Industriali: Interventi di Riduzione alla Fonte. **Rifiuti Solidi**. 5(6), 442-450
- Aragon, G.T. (1987) **Estudo Geoquímico de Metais Pesados em Sedimentos de Planície de Maré da Enseada das Garças, Baía de Sepetiba, RJ**. tese de mestrado. Instituto de Química. UFF. Niterói. 135 pp.

- Aragon, G.T.; Pires, V.S.; Lacerda, L.D. & Patchineelam, S.R. (1986) Distribuição espacial de nutrientes e metais pesados em sedimentos e águas superficiais em um ecossistema de manguezal. **Acta Limnológica Brasileira**. 1: 365-385
- Araújo, M.F., Bernard, P.C. & Van Grieken, R.E. (1988) Heavy Metal Contamination in Sediments from the Belgian Coast and Scheldt Estuary. **Marine Pollution Bulletin**. 19(6): 267-273
- Argento, M.S.F.; Vieira, A.C. (1988) Impacto ambiental na Praia de Sepetiba. **Congresso Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Anais, Natal
- Azevedo, F., S.R. Patchineelam & B. Knoppers (1995) Massas de água e material em suspensão na Baía de Sepetiba. **Ciência & Cultura** (no prelo)
- Azevedo, H.L.P., Fernandes, H.M. & Mello, V. (1988) Study of Heavy Metals Pollution in the Tributary Rivers of Jacarepagua Lagoon through Sediment Analysis, In: Lacerda, Patchineelam & Seeliger (Ed.) **Heavy Metals in the Coastal Environments of Latin America**. Springer-Verlag. p. 15-27, Berlin
- Baisch, P. R. M.; Jounneau, J.-M.; Asmus, H.E. (1989) Chemical composition of sediments from the Patos Lagoon, Brazil. In: **Anais do II Congresso Brasileiro de Geoquímica**. pp. 11-20. Sociedade Brasileira de Geoquímica, Rio de Janeiro
- Balls, P.W. & Topping, G. (1987) The Influence of Inputs to the Firth of Forth on the Concentrations of Trace Metals in Coastal Waters. **Environmental Pollution**, 45: 159-172
- Barcellos, C. (1991) **Distribuição e Comportamento de Metais Pesados em uma Área Costeira Próxima a uma Usina de Beneficiamento de Zn e Cd, Baía de Sepetiba**. tese de mestrado. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro
- Barcellos, C.; Lacerda, L.D.; Rezende, C.E.; Machado, J.H. (1992) Arsenic contamination in a coastal environment affected by a zinc smelting plant (Sepetiba Bay, Brazil) In: A.M. Sancha, **Arsenic in the Environment and its Incidence on Health. International Seminar Proceedings**. pp. 59-62, Santiago do Chile
- Barcellos, C. & Lacerda, L.D. (1993) Cadmium behaviour in a tropical estuary. **Heavy Metals in the Environment**, CEP Consultants. vol. 1 p. 169 172, Toronto
- Barcellos, C. & Lacerda, L.D. (1994) Cadmium and zinc source assessment in the Sepetiba Bay and basin region. **Environmental Monitoring and Assessment**. 29(2): 183-199
- Barcellos, C.; Pedlowski, M.A.; Rezende, C.E.; Pfeiffer, W.C. & Lacerda, L.D. (1991) Sources and sinks of lead in Sepetiba Bay. In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**. pp. 535-538, Edinburgh
- Barcellos, C. & Pfeiffer, W.C. (1991) Transporte de Zn e Cd em uma Região Costeira - Influência de Fatores Físico-químicos, **3º Congresso Brasileiro de Geoquímica**, Vol. 1, p. 367-370, São Paulo

- Barcellos, C.; Rezende, C.E. & Pfeiffer, W.C. (1991) Zinc and Cadmium Production and Pollution in a Brazilian Coastal Region, **Marine Pollution Bulletin**. 22 (11): 558-561
- Bewers, J.M. & Yeats, P.A. (1977) Oceanic residence times of trace metals. **Nature**. 268: 595-598
- Bewers, J.M. & Yeats, P.A. (1979) The behavior of trace metals in estuaries of the St. Lawrence basin. **Naturaliste Canada**. 106: 149- 161
- Bewers, J.M. & Yeats, P.A. (1989) Transport of river-derived trace metals through the coastal zone. **The Netherlands Journal of Sea Research**, 23(4): 3559-368
- Biggs, R.B. & B.A. Howell (1984) The estuary as a sediment trap: alternative approaches to estimating its filtering efficiency, p. 107-129. In: V.S. Kennedy (ed.), **The Estuary as a Filter**. Academic Press, New York
- Blomqvist, S & Håkanson, L. (1981) A review on sediment traps in aquatic environments. **Archives of Hydrobiology**. 91(1): 101-131
- Booth, R.S. (1976). A systems analysis model for calculating radionuclide transport between receiving waters and bottom sediments. In **Environmental Toxicity of Aquatic Radionuclides**. pp. 133-163. CRC Press, Boca Raton, Florida
- Borges, H.V. (1990) **Dinâmica Sedimentar da Restinga de Marambaia e Baía de Sepetiba**. Tese de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 82 pp., Rio de Janeiro
- Boust, D.; Jouanneau, J.-M.; Latouche, C. (1981) Methodologies d'interpretation des teneurs totales en metaux traces contenues dans les sediments estuariens et littoraux. **Bulletin Institute Géologique de la Bassin d'Aquitaine** 30(71): 71-86
- Boyle, E.A. (1988) Cadmium: chemical tracer of deepwater paleoceanography. **Paleoceanography**. 3(4): 471-489
- Boyle, E.; Collier, R.; Dengler, A.T.; Edmond, J.M.; Ng, A.C.; Stallard, R.F. (1974) On the chemical mass-balance in estuaries. **Geochimica & Cosmochimica Acta** 38: 1719-1728
- Boyle, E.A.; Husteded, S.S.; Grant, B. (1982) The chemical mass-balance of the Amazon plume-II. Copper, nickel and cadmium. **Deep Sea Research**. 29: 1355-1364
- Boyle, E.A., Scalter, F. & Edmond, J.M. (1976) On the Marine Geochemistry of Cadmium. **Nature**. 263, 42-44
- Brasil (1986) Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 20. **Diário Oficial** . 30 de julho de 1986
- Bronniman, P., D. Dias-Brito & J.A. Moura (1981) Foraminíferos da fácies mangue da planície de maré de Guaratiba, Rio de Janeiro, Brasil, vol. 2., p. 877-891 In **Congresso Latinoamericano de Paleontologia**. Porto Alegre

- Bruland, K.W. (1980) Oceanographic distribution of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. **Earth Planetary Science Letters**. 47: 176-198
- Bruland, K.W. (1989) Complexation of zinc by natural organic ligands in the North Pacific. **Limnology & Oceanography**. 34(2): 269-285
- Bruland, K.W. (1992) Complexation of cadmium by natural organic ligands in the central north Pacific. **Limnology & Oceanography**. 37 (5): 1008-1017
- Cammarota, V.A. (1980). Production and uses of zinc. In **Zinc in the Environment** (Nriagu, J. ed.) pp. 1-37. John Wiley & Sons, New York
- Carvalho, C.E.V.; Lacerda, L.D. & Gomes, M.P. (1990) Metais Pesados na Biota Bêntica da Baía de Sepetiba e Angra dos Reis, RJ. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de Limnologia**. p. 137. Sociedade Brasileira de Limnologia. Porto Alegre
- Carvalho, C.E.V.; Lacerda, L.D.; Rezende, C.E.; Abrão, J.J. (1993) Titanium and calcium as tracers for continental and oceanic materials in the Brazilian continental shelf. In: **III Simpósio de Ecossistemas da Costa Brasileira**
- CDRJ (1988) **Movimento dos Portos do Rio de Janeiro**. Seção de Segurança, Higiene e Medicina do Trabalho, Companhia Docas do Rio de Janeiro (CDRJ), Relatório, Rio de Janeiro
- Chester, R. (1982) The Concentration, Mineralogy, and Chemistry of Total Suspended Matter in Sea Water. In: G. Kullenberg, **Pollutant Transfer and Transport in the Sea**. p. 67-99. Vol. II. Cap. 3. ed. CRC. Florida.
- Chester, R. (1988) The Storage of Metals in Aquatic Sediments. In: UNESCO, **Metals and Metalloids in the Hydrosphere; Impact through Mining and Industry, and Prevention Technology. Proceedings of an IHP Workshop**. p. 81-110. International Hydrological Programme. UNESCO. Alemanha
- Chester, R.; Kudoja, W.M.; Thomas, A. & Towner, J. (1985) Pollution Reconnaissance in Stream Sediments using Non-Residual Trace Metals. **Environmental Pollution (Series B)**. 10: 213-238
- Church, T.M. (1986) Biogeochemical factors influencing the residence time of microconstituents in a large tidal estuary. **Marine Chemistry**. 18: 393-406
- Ciceri, G.; Maran, S.; Martinotti, W.; Queirazza, G. (1992) Geochemical cycling of metals in a marine coastal area: benthic flux determination from pore water profiles and in situ measurements using benthic chambers. **Hydrobiologia**. 235/236: 501-517
- CISE (1991) **Indagini Ambientali nel Golfo di La Spezia: Relazione sulla Campagna Estiva 1989 ed Invernale 1990**. Rapporto di avanzamento 6022 (relatório). CISE Tecnologie Innovative, Milão
- CNEC (1987) **Planejamento da Utilização de Recursos Hídricos - Baía de Sepetiba**, Companhia Nacional de Engenheiros Consultores (CNEC), 54 pp., Rio de Janeiro

- Comans, R.N.J. (1987) Adsorption, desorption and isotopic exchange of cadmium on illite: evidence for complete reversibility. **Water Research** 21: 1573-1576
- Comans, R.N.J. & van Dijk, C.P.J. (1988) Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. **Nature**. 336: 151-154
- Davies-Colley, R.J.; Nelson, P.O., & Williamson, K.J. (1984) Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. **Environmental Science Technology**. 18(7): 491-499
- Davis, R.D. (1984) Cadmium in Sludges used as Fertilizer. **Experientia** 40, 117-126
- Dib, K.A. & Argento, M.S.F. (1989) A Concentração de Metais Pesados - Uma Análise na Perspectiva Geográfica. In: **III Simpósio de Geografia Física Aplicada** . Vol. 1. p. 417-427. UFRJ. Nova Friburgo
- Dicke, M., Schmidt, D. & Michel, A.. (1987) Trace Metal Distribution in the North Sea. In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**, vol. 2 p. 312-314, New Orleans
- DiToro, D.; Mahony, J.D.; Hansen, D.J.; Scott, K.J.; Hicks, M.B.; Mayr, S.M.; Redmond, M.S. (1990) Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. **Environmental Toxicology and Chemistry**. 9: 1487-1502
- Duursma, E.K. (1995) Are Tropical Estuaries Environmental Sinks or Sources? Ed. CETEM/CNPq, 36 p. (Série Tecnologia Ambiental, 6), Rio de Janeiro
- Elinder, C.G. & Piscator, M. (1978) Cadmium and Zinc Relationships. **Environmental Health Perspectives**. 20: 129-132
- Fabiano, M.; Baffi, F.; Povero, P.; Frache, R. (1988) Particulate organic matter and heavy metals in Ligurian open sea. **Chemistry and Ecology** 3, 313-323
- FEEMA (1980) **Levantamento de Metais Pesados no Estado do Rio de Janeiro, Relatório Preliminar**. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Rio de Janeiro. 94 pp.
- FEEMA (1986) **Avaliação e Proposição de Melhorias das Bacias de Acumulação de Resíduos**. Parecer técnico nº 002/86. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Rio de Janeiro. 72 pp.
- FEEMA (1991) **Cadastro das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro**, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), não publicado, Rio de Janeiro
- FEEMA-FUNDREM (1977) **Projeto Logos I (Sepetiba)**; Relatório Final Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), vol. 2, Rio de Janeiro
- Ferguson, J. (1983) Concentrations and Speciation of Lead, Zinc and Cadmium in Sea Water-like Smelter Effluent and Adjacent Marine Environment, Port Pirie, South Australia. **Australian Journal of Marine and Freshwater Research**. 34:375-385.

- Fernex, F.; Fevrier, G.; Benaim, J.; Arnoux, A. (1992) Copper, lead and zinc trapping in the Mediterranean deep-sea sediments: probable coprecipitation with Mn and Fe. **Chemical Geology**. 98: 293-306
- Fernex, F.; Span, D., Flateau, G. & Renard, D. (1986) Behavior of Some Metals in Surficial Sediments of the Northwest Mediterranean Continental Shelf. In: P. Sly (ed.): **Sediments and Water Interactions**. p. 353-370, Springer-Verlag, New York
- Fernicula, N.A.G.G. (1983) Aspecto Toxicologico de la Contaminacion Ambiental por Accidentes. **Boletim de la Oficina Sanitaria Panamericana**. 95(4): 352-360
- FIRJAN (1986) **Cadastro da Indústrias do Estado do Rio de Janeiro**. Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro (FIRJAN), 2 vol., Rio de Janeiro
- Fizman, M.; Pfeiffer, W.C. & Lacerda, L.D. (1984) Comparison of Methods used for Extraction and Geochemical Distribution of Heavy Metals in Bottom Sediments from Sepetiba Bay, RJ. **Environmental Technology Letters**. 5: 567-575
- Flegal, A.R.; Smith, G.J.; Gill, G.A.; Sanudo-Wilhelmy, S.; Anderson, L.C.D. (1991) Dissolved trace element cycles in the San Francisco Bay Estuary. **Marine Chemistry** 36: 329-363
- Fleischer, M., Sarofim, A.F., Fassett, D.W., Hammond, P., Shacklette, H.T., Nisbet, C.T. & Epstein, S. (1974) Environmental Impact of Cadmium: a Review by the Panel on Hazardous Trace Substances. **Environmental Health Perspectives**, 7, 253-323
- Forstner, U. (1984) Cadmium in sediments **Experientia** 40: 23-29
- Forstner, U. & Schoer, J. (1984). Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. In **Sediments and Pollution in Waterways: General Considerations**. pp. 137-158. IAEA-TECDOC-302. IAEA, Vienna
- Forstner, U. & Wittmann, G.T.W. (1979) **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. ed. Springer-Verlag. Heidelberg. 486 pp.
- French, J.R. & Clifford, N.J. (1992) Characteristics and "event-structure" of near bed turbulence in a macrotidal saltmarsh channel. **Estuarine, Coastal & Shelf Science**. 34: 49-69
- Fu, G. & Allen, H.E. (1992) Cadmium adsorption by oxic sediment. **Water Research** 2, 225-233
- Gargioni, V. (1991) **Partição do Cádmio entre o Sedimento e a Água intersticial**. Tese de mestrado. Instituto de Química, UNICAMP, pp. 100
- Godin, P.M.; Feinberg, M.H. & Ducauze, C.J. (1985) Modelling of Soil Contamination by Airborne Lead and Cadmium around Several Emission Sources. **Environmental Pollution (Series B)**. 10: 97-114

- Grieve, D. & Fletcher, K. (1977) Interactions between zinc and suspended sediments in the Fraser River Estuary, British Columbia. **Estuarine and Coastal Marine Science**. 5:415-419
- Håkanson, L. (1980) An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. A Sedimentological Approach. **Water Research**. 14: 975-1001
- Håkanson, L.; Floderus, S.; Wallin, M. (1984) Sediment trap assemblages - a methodological description. **Hydrobiologia** 176/177: 481-490
- Hall, L.A. (1989). The effects of dredging and reclamation on metal levels in water and sediments from an estuarine environment off Trinidad, West Indies. **Environmental Pollution** 56: 189-207
- Harris, J.R.W. (1987) Sink or Drain: A Simulation Study of Factors Affecting the Role of an Estuary Subject to Toxic Inputs. **Water Research**. 21(8): 975-981
- Hegeman, W.J.M.; van der Weijden, C.H.; Zwolsman, J.J.G. (1992) Sorption of zinc on suspended particles along a salinity gradient: a laboratory study using illite and suspended matter from the River Rhine. **Netherlands Journal of Sea Research** 28(4), 285-292
- Hewitt, C.N. & Rashed, M.B. (1988) Heavy Metals in Motorway Runoff Waters. In: M. Astruc & J.N. Lester, **Heavy Metals in the Hydrological Cycle**, p. 645-650. Selper ed., London
- Hopkin, W. (1991) Whither Zinc?, **Journal of Chemistry Technology and Biotechnology** 51: 1-25
- Hulscher, T.E.M.; Mol, G.A.J.; Lüers, F. (1992) Release of metals from polluted sediments in a shallow lake: quantifying resuspension. **Hydrobiologia**. 235/236: 97-105
- Hungspreugs, M.; Dharmvanij, S.; Uttomprukporn, W.; Windom, H.L. (1990) A comparative study of trace metal fluxes of the Bang Pakong and the Mae Klong Rivers, Thailand. **The Science of the Total Environment**. 97/98: 89-102
- Hutton, M. & Symon, C. (1986a) The Quantities of Cadmium, Lead, Mercury and Arsenic Entering in the U.K. Environment from Human Activities, **The Science of the Total Environment**, 57: 129-150
- Hutton, M. & Symon, C. (1986b) The Environmental Impact of Sludge Dumping at Sea and other Disposal Options in the U.K. - Trace Metal Inputs. In: G. Kullemberg, **The Role of the Oceans as a Waste Disposal Option**, p. 125-138., D. Reidel Pub., Londres
- IBGE (1980a) **Censo Agropecuário de 1980**. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Rio de Janeiro
- IBGE (1980b) **Censo Demográfico de 1980**. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Rio de Janeiro

- IFIAS (1988) **Sepetiba Bay Management Study: Workplan**. The International Federation of Institutes for Advanced Study. report. 72 pp. Rio de Janeiro
- IPT (1975) Instituto de Pesquisas Tecnológicas, **Relatório 8.488, vol. 1 - Estudos Geológicos e Sedimentológicos na Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro - Relatório Final**. IPT. 41 pp., São Paulo
- Irion, G. & Muller, G. (1987) Heavy Metals in Surficial Sediments of the North Sea, In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**, vol. 2 p. 38-41, New Orleans
- Japenga, W., W.J. Wagenar, W. Salomons, L.D. Lacerda, S.R. Patchineelam & C.M. Leitão-Filho (1988) Organic micropollutants in the Rio de Janeiro coastal region, Brazil. **The Science of the Total Environment** 75: 249-259.
- Jouanneau, J.M.; Boutier, B.; Chiffolleau, J.-F.; Latouche, C.; Philips, I. (1990) Cadmium in the Gironde fluvioestuarine system: behaviour and flow. **The Science of the Total Environment**. 97/98: 465-479
- Karez, C.S.; Magalhães, V.F.; Pfeiffer, W.C. & Amado Filho, G.M. (1994) Trace metal accumulation by algae in Sepetiba Bay, Brazil. **Environmental Pollution**. 83: 351-356
- Karez, C.S.; Pfeiffer, W.C.; Amado Filho, G.M.; Bastos, W.R. & Moll, D.M. (1990) Trace Metal Concentration in Benthic Algae from Sepetiba Bay, Brazil. **Proceedings of Physiological and Biochemical Approaches to the Toxicological Assessment of Environmental Pollution**. Holanda
- Kasuya, M.; Teranishi, H.; Aoshima, K.; Katoh, T.; Horigushi, H.; Morikawa, Y.; Nishijo, M.; Iwata, K. (1992) Water pollution by cadmium and the onset of Itai-itai disease. *Water Science Technology*. 25(11): 149-156
- Kerner, M. & Wallmann, K. (1992) Remobilization events involving Cd and Zn from intertidal flat sediments in the Elbe Estuary during the tidal cycle. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 33: 371-393
- Kersten, M.; Dike, M.; Kriews, M.; Naumann, K.; Schmidt, D.; Schulz, M.; Schwikowski, M., & Steiger, M. (1988) Distribution and Fate of Heavy Metals in the North Sea. In: W. Salomons; B. Bayne; E. Duursma & U. Forstner. **Pollution of the North Sea. An Assessment**. p. 300-347. ed. Springer. Berlin
- Kersten, M. & Forstner, U. (1987) Cadmium Associations in Freshwater and Marine Sediment. In: J.O. Nriagu & J. B. Sprague. **Cadmium in the Aquatic Environment**. ed. Wiley-Interscience. p. 51- 58. New York
- Kirk, P.W.W. (1987) Pollution Control Legislation. In: J.N. Lester. **Heavy Metals in Waste Water and Sludge Treatment Processes**. vol. I. (Chapter 3). ed. CRC Press. p. 65-101. Florida
- Kjellstrom, T. (1979) Exposure and accumulation of cadmium in populations from Japan, the United States and Sweden. **Environmental Health Perspectives**. 28: 169-197

- Knoppers, B. & Pollehne, F. (1991) The transport of carbon, nitrogen and heavy metals to the offshore sediments by plankton sedimentation. In: W. Ekau (ed.) **Brazilian German Victor Hensen Programme - Joint Oceanographic Projects, Cruise Report**. p. 25-30, Bremerhaven
- Krell, U. & Roeckner, E. (1987) Simulation of the Atmospheric Transport and Deposition of Heavy Metals, In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**, vol. 1 p. 26-28, New Orleans
- Kurita, M.H. & Pfeiffer, W.C. (1991) Heavy metal in sediment and biota of Sepetiba Bay, Rio de Janeiro - Brazil. In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**. proceedings pp. 519-522, Edinburgh.
- Kurita, M.H.; Souza, C.M.M; Magalhães, V.F.; Karez, C.S. & Pfeiffer, W.C. (1990) Estudo da Distribuição de Metais Pesados Disponíveis no Sedimento de Fundo da Enseada de Coroa Grande, Baía de Sepetiba, RJ. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de Limnologia**. p 230. Sociedade Brasileira de Limnologia. Porto Alegre
- Lacerda, L.D. (1983) **Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro**. Tese de doutorado. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho. UFRJ, Rio de Janeiro, Brazil, 125 pp.
- Lacerda, L.D.; Carvalho, C.E.V.; Gomes, M.P. (1989) Nota sobre a distribuição de Mn, Zn e Cu em siris da Baía de Sepetiba. **Revista Brasileira de Biologia**. 49(3): 847-849
- Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C., & Fiszman, M. (1982) Níveis Naturais de Metais Pesados em Sedimentos Marinhos da Baía da Ribeira, Angra dos Reis. **Ciência e Cultura**. 34(7): 921-924
- Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C.; Fiszman, M. (1985) Intertidal beach sands as monitors for heavy metal pollution in coastal bodies. **Environmental Technology Letters**. 6: 123-128
- Lacerda, L.D., Pfeiffer, W.C. & Fiszman, M. (1987) Heavy Metals Distribution, Availability and Fate in the Sepetiba Bay (SE-Brazil), **The Science of the Total Environment** 65: 163-173
- Lacerda, L.D. & Rezende, C.E. (1985) The Effect of Halodule Wrighti Aschers on the Geochemical Partitioning of Mn, Zn and Cu in Coastal Sediments. **Proceedings of International Conference on Heavy Metals in Environment**. Vol. II. p. 292-294. Atenas
- Lacerda, L.D.; & Rezende, C.E. (1991) Heavy metal biogeochemistry in mangrove ecosystems. In: **Global Perspectives on Lead, Mercury and Cadmium Cycling in the Environment**, pp. 289-297. New Dehli
- Lacerda, L.D. & Rezende, C.E. (1993) Heavy metal biogeochemistry in mangrove ecosystems. In: T. Hutchinson (ed.) **The Cycling of Hg, As, Pb and Cd in the Environment**. Ed. Willey Eastern, Nova Deli

- Lahermo, P. & Vuorinen, A. (1988) Environmental geochemistry of zinc and cadmium in Finland. In: M. Astruc & J.N. Lester, **Heavy Metals in the Hydrological Cycle**. ed. Selper Ltd, Londres
- Lee, B.-G.; Fisher, N.S. (1992) Degradation and elemental release rates from phytoplankton debris and their geochemical implications. **Limnology and Oceanography** **37**(7): 1345-1360
- Leitão-Filho, C.M. (1995) **Distribuição de Metais Pesados nos sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba**. Tese de Mestrado, Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói
- Lima, N.R.W.; Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C.; Fiszman, M. (1986) Temporal and spatial variability in Zn, Cr, Cd and Fe concentrations in oyster tissues (*Crassostrea Brasiliana Lamarck, 1819*) from Sepetiba Bay, Brazil. **Environmental Technology Letters**. 7: 453-460
- Lima, N.R.; Pfeiffer, W.C. & Fiszman, M. (1986) Ciclagem de Metais Pesados em Bancos de *Spartina Alterniflora* na Baía de Sepetiba, R.J.. **Acta Limnologica Brasileira**. 1: 317-340
- Linsley, R.K.; Kohler, M.A.; Paulhus, J.L.H. (1975) **Hydrology for Engineers**, 2nd ed. McGraw-Hill Kogakusha Press, Toquio, 482 p.
- Literathy, P., Nasser Ali, L., Zarba, M.A. & Ali, M.A. (1987). The role and problems of monitoring bottom sediment for pollution assessment in the coastal marine environment. **Water Science & Technology** 19: 781-792
- Lo, C.K. & Y.S. Fung (1992) Heavy metal pollution profiles of dated sediment cores from Hebe Haven, Hong Kong. **Water Research** 26(12): 1605-1620
- Luca, S.J., Castro, C.B. & Ide, C.N. (1990) Contaminação de Água de Chuva e da Drenagem Pluvial, **Ambiente** 4(1): 49-53
- Lyons, W.M.B. & Fitzgerald, W.M. (1980). Trace metal fluxes to nearshore Long Island Sound sediments. **Marine Pollution Bulletin** 11: 157-161
- Macnicol, R.D. & Beckett, P.H.T. (1989) The Distribution of Heavy Metals between the Principal Components of Digested Sewage Sludge, **Water Research**. 23(2), 199-206
- Magalhães, V.F.; Bastos, W.R.; Pfeiffer, W.C. (1993) Arsenic concentration in sediments near a metallurgical plant (Sepetiba Bay, Brazil). In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**. proceedings Vol. 2, pp. 443-446, Edinburgh
- Malle, K-G. (1990) The Pollution of River Rhine with Heavy Metals, In: D. Helling, P. Rothe, U. Forstner, P. Stoffers; **Sediments and Environmental Geochemistry**, p. 279-290, Springer-Verlag, Berlin
- Mapinfo (1989) **Mapinfo - Desktop Mapping Software, Version 4.0**. Mapping Information Systems Corporation, Troy, Nova Iorque

- Mart, L.; Rutzel, H.; Klahre, P.; Sipos, L.; Platzek, U.; Valenta, P.; Nurnberg, H.W. (1982) Comparative studies on the distribution of heavy metals in the oceans and coastal waters. **The Science of the Total Environment**. 26: 1-17
- Martin, JM., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Loye-Pilot, MD. & Han, G. (1989) River Versus Atmospheric Input of Material to the Mediterranean Sea: An Overview, **Marine Chemistry** 28: 159-182
- Martin, JM., Jednacak, J.; Pravdic, V. (1971) The physico-chemical aspects of trace element behaviour in estuarine environments **Thalassia Jugoslavica** 7(2) 619-637
- Martin, J.H., Knauer, G.A. & Flegal, A.R. (1980) Distribution of Zinc in Natural Waters. In: J.O. Nriagu, **Zinc in the Environment**, p. 193-197, Ed. John-Wiley & Sons, New York
- Masuzawa, T., S. Noriki, T. Kurosaki, S. Tsunogai & M. Koyama (1989) Composition change of settling particles with water depth in the Japan Sea, **Marine Chemistry** 27: 61-78
- MEC (1986) **Dicionário da Língua Portuguesa**. Ministério de Educação e Cultura, Rio de Janeiro
- Mendes, C.H.M & Moreira, L.V.D. (1976) **Estudos Demográficos para o Estado do Rio de Janeiro**, Cadernos FEEMA n.1, FEEMA, Rio de Janeiro
- Metcalf-Eddy (1981) **Tratamiento y Depuración de Aguas Residuales**, Labor ed. p. 837, Barcelona
- Migniot, C. (1984) Hydrodynamique des sédiments très fins. In: IAEA, **Sediments and Pollution in Waterways – General Considerations**. International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-302, p. 33-56, Viena
- Morgan, H. (1988) Metal Contamination at Shipham. **The Science of the Total Environment**. 75: 11-20
- Moriyama, K., Mori, T., Arayashiki, H., Saito, H. & Chino, M. (1989) The Amount of Heavy Metals Derived from Domestic Wastewater. **Water Science Technology** 21, 1913-1916
- Mulholland, P.J. & Olsen, C.R. (1992) Marine origin of Savannah River estuary sediments: evidence from radioactive and stable isotope tracers. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 34: 95-107
- Muller, M. & Anke, M. (1994) Distribution of cadmium in the food chain (soil-plant-human) of a cadmium exposed area and the health risks of the general population. **The Science of the Total Environment**. 156: 151-158
- Mullin, J.B. & Riley, J.P. (1956) The occurrence of cadmium in seawater and in marine organisms and sediments. **Journal of Marine Research**. 15(2): 103-122

- Nogueira Jr, J. (1982) Estudo sedimentológico da Baía de Sepetiba (RJ): síntese dos trabalhos existentes e sua aplicação para fins de geologia de engenharia, vol.4, p. 1676-1688 In **32º Congresso Brasileiro de Geologia**, Rio de Janeiro
- Nolting, R.F.; de Baar, H.J.W.; van Bennekom, C.; Masson, A. (1991) Cadmium, copper, and iron in the Scotia Sea, Weddell Sea and Weddell/Scotia confluence (Antarctica). **Marine Chemistry** **35**, 219-243
- Nolting, R.F.; Sundby, B.; Duinker, J.C. (1989) Minor and Major elements in suspended matter in the Rhine and Meuse rivers and estuary. **The Netherlands Journal of Sea Research**, 23(3) 255-261
- Nriagu, J.O. (1988) A Silent Epidemic of Environmental Metal Poisoning ? **Environmental Pollution**. 50: 139- 161
- Nriagu, J.O. (1990) Global metal pollution – poisonig the biosphere? **Environment** 32(7): 7-33
- Nriagu, J.O. & Davidson, R. (1986) **Toxic Metals in the Atmosphere**. Willey ed., New York
- Nriagu, J.O. & Pacyna, J.M. (1988) Quantitative Assesment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soil by Trace Metals, **Nature** 333, 134-139
- Nyffeler, U.; Santschi, P.H.; Li, Y.H. (1986) The relevance of scavenging kinetics to modelling of sediment-water interactions in natural waters. **Limnology & Oceanography**. 31(2): 277-292
- Pacyna, J.M. & Munch, J. (1987) Atmospheric Emissions of As, Cd, Pb and Zn from Industrial Sources, In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**, vol. 1 p. 20-25, New Orleans
- Palheiros, I.B.; Duarte, A.C.; Oliveira, J.P.; Hall, A. (1989) The influence of pH, ionic strength and chloride concentration on the adsorption of cadmium by a sediment. **Water Science Technology**. 21: 1873-1876
- Patchineelam, S.R., Leitão-Filho, C.M., Azevedo, F.V. & Monteiro, E.A. (1989) Variation in the distribution of heavy metals in surface sediments of Sepetiba Bay; Rio de Janeiro, Brazil. In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**, vol. 2, p. 424-427, Geneva
- Paulson, A.J.; Fesly, R.A.; Curl, H.C.; Crecelius, E.A.; Geiselman, T. (1988) The impact of scavenging on trace metal budgets in Puget Sound. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 52: 1765-1779
- Pavoni, B.; Marcomini, A.; Sfriso, A.; Orio, A.A. (1988) Multivariate analysis of heavy metal concentrations in sediments of the Lagoon of Venice, **The Science of the Total Environment** 77: 189-202
- Pedlowski, M.A. (1990). **Entradas atmosféricas de nutrientes, metais pesados e acidez livre na Baía de Sepetiba, RJ**. Tese de mestrado. Instituto de Geociências. UFRJ, Rio de Janeiro, Brazil, 94 pp.

- Pedrosa, P.; Karez, C.S.; Pfeiffer, W.C. (1993) Zn toxicity and accumulation by a phytoplanktonic species: *Nitzschia Closterium*. In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**. vol. 2. pp. 54-57, Toronto
- Penna Franca, E.; Pfeiffer, W.C.; Fiszman, M., & Lacerda, L.D. (1984) Aplicabilidade da análise pelos parâmetros críticos, usualmente empregada para instalações nucleares no controle da poluição do ambiente marinho por metais pesados. **Ciência e Cultura**. 36(2): 215-219
- Pestana, M.H.D. (1989) **Partição Geoquímica de Metais Pesados em Sedimentos Estuarinos nas Baías de Sepetiba e da Ribeira, RJ**. tese de mestrado. Instituto de Química. UFF. Niterói. 210 pp.
- Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D., Fiszman, M., Lima, R.W. (1985) Metais Pesados no Pescado da Baía de Sepetiba. **Ciência e Cultura**. 37: 297-302
- Pfeiffer, W.C.; Lacerda, L.D.; Fiszman, M. (1988) Heavy Metal Surveys in Brazilian Coastal Environments. p. 3- 8. In: U. Seeliger; L. D. Lacerda & S.R. Patchineelam. **Metals in Coastal Environments of Latin America**. ed. Springer- Verlag. Berlin. 297 pp.
- Philippi Junior, A. (1988) **Saneamento do Meio**, Fundacentro, 235 p., São Paulo
- Pinho Filho, P. & Ferreira, C.F. (1987) Resíduos industriais de alta periculosidade gerados no Estado do Rio de Janeiro; quais são, de onde vêm, para onde vão. **Anais do 14o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol. 2. Tomo III. p. 310- 343. São Paulo
- Pires, M. & Teixeira, E.C. (1991) Distribuição geoquímica dos elementos traços no carvão de leão, RS. **3º Congresso Brasileiro de Geoquímica**. vol. 2, pp. 520-526, São Paulo
- Ponçano, W.L.; Gimenez, A.F. & Fulfaro, V.J. (1976) Sedimentação Atual na Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro, Contribuição à Avaliação de Viabilidade Geotécnica de Implantação de um Porto. **Anais do Congresso Brasileiro de Geologia**. Vol. 2. p. 111-139. Rio de Janeiro
- Pons, J.-P.; Parra, M.; Julius, C. (1988) Teneurs en métaux lourds des sédiments fins de la Baía de Fort-de France, Martinique, Petites Antilles Françaises. **Oceanologica Acta** 11(1): 47-54
- PORTOBRÁS (1977) Empresa de Portos do Brasil S.A. **Relatório dos Estudos Hidráulicos na Baía de Sepetiba executados pelo INPH entre 8/1974 a 12/1975**. vol.I. 51 pp. . Rio de Janeiro
- Quevauviller, P.; Donard, O.F.X.; Wasserman, J.C.; Martin, F.M.; Schneider, J. (1992) Occurrence of methylated tin and dimethyl mercury compounds in a mangrove core from Sepetiba Bay, Brazil. **Applied Organometallic Chemistry**. 6: 221-228
- Química e Derivados (1988) **Quem é Quem na Indústria Química Brasileira**, ed. Química e Derivados. p. 140, São Paulo

- Randall, C.W. & Grizzard, T.J. (1983) Runoff Pollution, In: W. Whipple, **Stormwater Management in Urbanizing Areas**, p. 58-93, Prentice-Hall, New Jersey
- Rebello, A.L.; Haekel, W.; Moreira, I.; Santelli, R.; Schroeder, F. (1986) The fate of heavy metals in a estuarine tropical system. **Marine Chemistry** 18: 215-225
- Redfield, A.C. (1958) The biological control of chemical factors in the environment. **American Journal of Science**. 46: 205-221
- Rezende, C.E. (1988) **Balanço de Matéria Orgânica e Metais Pesados em um Ecossistema de Mangue – Baía de Sepetiba - RJ**. tese de mestrado. Instituto de Química. UFF. Niterói. 90 pp.
- Rezende, C.E. (1993) **Origem, transporte e destino da matéria orgânica na interface fluvio-marinha, sob diferentes condições de uso do solo e sua relação com o trânsito de poluentes metálicos na Baía de Sepetiba - RJ**. Tese de doutorado, Instituto de Biofísica, UFRJ, Rio de Janeiro, 193 p.
- Rezende, C.E.; Lacerda, L.D. & Pfeiffer, W.C. (1991) Evolution of heavy metal contamination (1980-1989) of Sepetiba Bay. Determination by using beach sands as monitors. **Ciência e Cultura**.
- Roncarati, H. & Barrocas, S.L.S. (1978) **Projeto Sepetiba. Estudo Geológico Preliminar dos Sedimentos Recentes Superficiais da Baía de Sepetiba - Municípios do Rio de Janeiro, Itaguaí e Mangaratiba - RJ**. Petrobrás-Cenpes. Relatório 35 pp., Rio de Janeiro
- Rousseaux, P., Castilhos Junior, A.B., Verdande, P. & Navarro, A. (1989) Estimativa da Distribuição e dos Teores dos Metais Pesados nas Diversas Frações dos Resíduos Urbanos no Brasil. **Bio** 1(2): 57-60
- Ruiz-Pino, D.P., Nicolas, E., Bethoux, J.P. & Lambert, C.E. (1991) Zinc budget in the Mediterranean Sea: a hypothesis for non-steady-state behavior. **Marine Chemistry** 33: 145-169
- Sadiq, M. (1989) Marine chemistry of cadmium: a comparison of theoretical and field observations. **Environmental Technology Letters**. 10:1057-1070.
- Salomons, W. (1980) Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries. **Environmental Technology Letters**, 1: 356-365
- Salomons, W. & Forstner, U. (1984) **Metals in the Hydrocycle**. ed. Springer-Verlag. 349 pp. . Berlin
- Salomons, W. & Kerdijk, H. N. (1986) Cadmium in Fresh and Estuarine Waters. **Experienta Supplementum**. p. 24-28
- Salomons, W. & Mook, W.G. (1987) Natural Tracers for Sediment Transport Studies. **Continental Shelf Research**. 7(11/12): 1333-1343

- Salomons, W.; Schwedhelm, E.; Schoer, J., & Knauth, H. (1988) Natural Tracers to Determine the Origin of Sediments and Suspended Matter from the Elbe Estuary. **Water Science Technology**. 20(6/7): 89-102
- Sanford, L.P. (1992) New sedimentation, resuspension, and burial. **Limnology & Oceanography**. 37(6): 1164-1178
- Santschi, P.H. (1988) Factors controlling the biogeochemical cycles of trace elements in fresh and coastal marine waters as revealed by artificial radioisotopes. **Limnology & Oceanography**. 33(4) 848-866
- Santschi, P.H.; Adler, D.M.; Amdurer, M. (1983) The fate of particle-reactive trace metals in coastal waters: radioisotope studies in microcosms. In: Wong, Boyle, Bruland, Burton & Goldberg: **Trace Metals in Sea Water**. ed. Plenum Publishing Corporation, Londres
- Schoer, J. (1985) Iron Oxo-Hydroxides and their Significance to the Behavior of Heavy Metals in Estuaries. **Environmental Technology Letters**. 6(5): 189-202
- Schoer, J.H. (1990) Determination of the origin of suspended matter and sediments in the Elbe Estuary using natural tracers. **Estuaries** 13: 161-172
- SES (1988) Secretaria de Estado de Saúde. **Avaliação Epidemiológica da Contaminação por Metais Pesados de Trabalhadores de uma Usina de Zinco**. Secretaria de Estado de Saúde. relatório. 13 pp. Rio de Janeiro
- Shiller, A.M. & Boyle, E. (1985) Dissolved zinc in rivers, **Nature**. 317: 49--52
- Signorini, S.R. (1980) A study of the circulation in Bay of Ilha Grande and Bay of Sepetiba: Part I. a survey of the calculation based on experimental field data. **Boletim do Instituto Oceanográfico** 29(1): 41-55
- Silva, C.A.R. (1992) **Formas e Taxas de Ciclagem do Fósforo no Ecossistema Manguezal de Itacurussá, Baía de Sepetiba, RJ**. Tese de doutorado. Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos. UFSCAR. pp. 101, São Carlos
- Silva, C.A.R.; Lacerda, L.D. & Rezende, C.E. (1991) Heavy metal reservoirs in a red mangrove forest, **Biotropica**, 22: 339-345
- Simpson, W.R. (1981) A Critical Review of Cadmium in the Marine Environment. **Progress in Oceanography**. 10: 1-70
- Skei, J.M.; Loring, D.H., & Rantall, R.T.T. (1988) Partitioning and Enrichment of Trace Metals in a Sediment Core from Framvaren, South Norway. **Marine Chemistry**. 23: 269-281
- Souza, C.M.M.; Pestana, M.H.D. & Lacerda, L.D. (1986) Heavy metal partitioning in sediments of three estuaries along the Rio de Janeiro coast. *The Science of the Total Environment* 58, 63-72

- Stigliani, W.M. & Anderberg, S. (1992) Data integration with respect to river basin studies: the Rhine basin as an example. In, P.J. Newman, M.A. Piavaux; R.A. Sweeting: **River Water Quality – Ecological Assessment and Control**. pp. 629-637, Commission of the European Communities. Bruxelas
- Suguio, K.; Vieira, E.M.; Barcelos, J.H.; Silva, M.S. (1979) Interpretação ecológica dos foraminíferos de sedimentos modernos da Baía de Sepetiba e adjacências, Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Geociências**. 9(4): 233-247
- Sundby, B., C. Gobeil, N. Silverberg & A. Mucci (1992) The phosphorus cycle in coastal marine sediments. **Limnology and Oceanography** 37(6): 1129-1145
- Suzuki, M. (1979) Sorption and Accumulation of Cadmium in Sediment of the Thama River. **Water Research**. 13: 57-63
- Taylor, D. (1984) Cadmium- a case of mistaken identity? **Marine Pollution Bulletin**. 15(5): 168-170
- Trindade, H.A., Pfeiffer, W.C, Londres, H. & Costa-Ribeiro, C.L. (1981) Atmospheric Concentration of Metals and Total Suspended Particulates in Rio de Janeiro. **Environmental Science Technology**, 15(1): 84-89
- Uhl, C. & Buschbacher, R. (1988) Queimada, o corte que atrai, **Ciência Hoje**, 7(40): 25-28
- UNEP (1987) United Nations Environmental Program. **Assessment of the State of Pollution of The Mediterranean Sea by Cadmium and Cadmium Compounds and Proposed Measures**. UNEP. Atenas. 77 pp.
- Valenta, P.; Breder, R.; Mart, L.; Rutzel, H.; Merks, A.G.A. (1987) Distribution of Cd and Pb between dissolved and particulate phases in estuaries. **Toxicological and Environmental Chemistry**. 14: 129-141
- Van Geen, A.; Boyle, E.A.; Moore, W.S. (1991) Trace metal enrichments in waters of the Gulf of Cadiz, Spain. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. 55: 2173-2191
- Vymazal, J. (1984) Short-term uptake of heavy metals by periphyton algae. **Hydrobiologia**. 119: 171-179
- Walsh, R.S. & Hunter, K.A. (1992) Influence of phosphorus storage on the uptake of cadmium by the marine alga *Macrocystis pyrifera*. **Limnology & Oceanography** 37(7): 1361-1369
- Warren, L.J. (1981) Contamination of Sediments by Lead, Zinc and Cadmium: a Review. **Environmental Pollution (Series B)**. 2: 401-436
- Watts, P.P.G. (1990) **Aporte de Metais Pesados para a Baía de Sepetiba e seu Comportamento na Região Estuarina**. tese de mestrado. Instituto de Química. UFF. Niterói. 90 pp.
- WHO (1982) **Rapid Assessment of Sources of Air, Water and Land Pollution**, World Health Organization, publ. 62, 113 p., Geneva

- WHO (1983) **Guidelines on Studies in Environmental Epidemiology**. World Health Organization. Environmental Health Criteria 27, Geneva, pp. 351
- Windom, H.; Byrd, J.; Smith, R.; Hungspreugs, M.; Dharmvanij, S.; Thumtrakul, W.; Yeats, P. (1991) Trace metal-nutrient relationships in estuaries. **Marine Chemistry** 32: 177-194
- Windom; H.; Smith, R.; Rawlinson, C.; Hungspreugs, M.; Dharmvanij, S.; Wattayakorn, G. (1988) Trace metal transport in a tropical estuary. **Marine Chemistry**. 24: 293-305
- Yeats, P.A. (1988) The Distribution of Trace Metals in Ocean Waters. **The Science of the Total Environment**. 72: 131-149
- Yeats, P.A. & Bowers, J.M. (1982) Discharge of Metals from the St. Lawrence River. **Canadian Journal of Earth Science**. 19: 982-992
- Yeats, P.A. & Bowers, J.M. (1983) Potencial anthropogenic influences on trace metal distributions in the North Atlantic, **Canadian Journal of Fishery and Aquatic Science**. 40(2): 124-131
- Yeats, P.A. & Bowers, J.M. (1987). Evidence for anthropogenic modification of global transport of cadmium. In **Cadmium in the Aquatic Environment**. (Nriagu, J.O. & Sprague, J.B. eds.) pp. 19-34. John Wiley & Sons, New York
- Yost, K.J. (1984) Cadmium, the Environment and Human Health: an Overview, **Experientia** 40, 157-164
- Zauke, G.P.; Dirks, W.; Gieseke, U.; Hartleb, M.; Krause, S.; Kunze, S.; Von Lemm, R.; Raschke, H.P.; Schulz, F.; Stampehl, F.; Thierfelder, U., & Butte, W. (1985) Evaluation of Cadmium and Zinc Immissions around a Zinc-Coating Plant. **Environmental Technology Letters**. 6(4): 153-164

Anexo A

Utilização de resina (CHELEX 100) para a pré-concentração de Cd e Zn em águas costeiras

A-1 – Introdução

A análise de metais traços em águas oceânicas e sub-oceânicas tornou-se mais confiável a partir da década de 70 quando foram introduzidos novos métodos de coleta, manipulação e análise de amostras. A partir de trabalhos históricos (e.g., Mullin & Riley, 1956; Boyle *et al.*, 1976) os níveis supostos de metais pesados em águas oceânicas vêm diminuindo em duas ou mais ordens de grandeza (Kersten *et al.*, 1988).

As principais dificuldades relacionadas à análise de metais na forma dissolvida em águas costeiras e oceânicas são a dificuldade de se obter amostras livres de contaminação, a necessidade de se dispor de grandes volumes de amostra e as dificuldades operacionais trazidas na redução destes volumes.

As duas principais tendências neste sentido têm sido a implantação de métodos de análise com cada vez maior sensibilidade, de modo que se diminuam as etapas de tratamento de amostras e portanto se reduzam as possibilidades de contaminação; e a otimização de procedimentos de pré-concentração dos metais na água com a finalidade de se obter alíquotas facilmente detectáveis através de métodos tradicionais de análise.

Este trabalho tem como objetivo a demonstração de uma técnica de preparação e análise de amostras que concilia estas duas principais linhas de ação através da pré-concentração por resinas e leitura de amostras por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite ou convencional.

Poucos trabalhos no Brasil foram realizados com a análise de metais dissolvidos em águas naturais. Um dos métodos historicamente utilizados tem sido a pré-concentração de metais por evaporação (e.g., Lacerda, 1983; Malm, 1986). Este método apresenta diversas desvantagens como a excessiva manipulação e possibilidade de contaminação das amostras. Além disso, é inaplicável para águas salinas uma vez que concentra indiscriminadamente todos os sais presentes na amostra, aumentando as possíveis interferências na fase de leitura. A presença de Na e

K (principalmente) pode causar a redução de até 34% dos sinais de Cd em equipamentos de absorção atômica (Sakata & Shimoda, 1982). Através de técnica de adição padrão, demonstrou-se uma pequena interferência da matriz salina na análise de Cd e Zn por espectrofotometria de absorção atômica (Barcellos & Pfeiffer, 1991). Neste trabalho, foi realizada a análise de metais por leitura direta (sem pré-concentração) em águas do Saco do Engenho, Baía de Sepetiba. Os valores médios encontrados ($1800 \mu\text{g Zn.l}^{-1}$ e $20 \mu\text{g Cd.l}^{-1}$) se aproximaram daqueles medidos por Maddock (comunicação pessoal) através de voltametria. Obviamente esta técnica não pode ser utilizada em ambientes de menor influência industrial pois os níveis esperados se encontram abaixo dos limites de detecção do aparelho. Valores de concentração de metais nas águas da baía segundo os programas de monitoramento existentes (FEEMA, 1980) se encontram sobre estimados já que incluem as frações particuladas e dissolvidas.

Outros trabalhos, realizados nos laboratórios da PUC-RJ, têm utilizado a voltametria de redissolução anódica (ASV) para a análise de águas costeiras (Alevato *et al.*, 1981; Rebello *et al.*, 1986). Este método se restringe à análise de Cd, Zn, Pb e Cu. Além disso apresenta fatores limitantes como o uso de reagentes e a grande manipulação de amostras.

Este trabalho é decorrente de estágio supervisionado realizado nos laboratórios do CISE Tecnologias Inovativas, Divisão Ambiente, Milão. A metodologia descrita é utilizada para a análise de águas do Mar Mediterrâneo nesta instituição e foi posteriormente adaptada e utilizada para a análise de águas da Baía de Sepetiba. Nesta fase, foram utilizados os laboratórios de toxicologia do Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH/FIOCRUZ) para a preparação das amostras e reagentes e o Laboratório de Radioisótopos, do Instituto de Biofísica (IBCCF^o/UFRJ) para a leitura dos extratos por absorção atômica. Agradeço mais uma vez a todos estes laboratórios pela atenção dada a este trabalho.

A-2 – Descrição da metodologia adotada

A resina CHELEX 100 é um material quelante de troca iônica. A ordem de seletividade desta resina é $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mn} \gg \text{Ca} > \text{Mg} \gg \text{Na}$ (Bio Rad, 1986). A pequena capacidade de retenção de cátions maiores permite a concentração seletiva de metais traços particularmente em amostras de matriz salina. Seu uso se encontra difundido em todo o mundo mas diferentes técnicas e procedimentos têm sido utilizados para a pré-concentração. Em seguida são descritos

os procedimentos de preparação da resina e tratamento de amostras dotados no CISE após ensaios visando a otimização do método (CISE, 1991).

A-2.1 – Preparação da resina

Cerca de 200 ml de resina CHELEX 100 em forma de sódio são colocados em um balão de teflon de 1 litro. Este balão separador de fases possui no seu fundo uma malha de nylon para a retenção da resina. A resina é lavada em três etapas sucessivas de banho, agitação e drenagem com:

- 200 ml de HNO_3 2,5 N
- 200 ml de água deionizada
- 200 ml de NH_4OH 2,5 N
- 200 ml de água deionizada

A cada etapa de lavagem o balão é agitado por cerca de 10 segundos e a solução é colocada em contato com a resina por cerca de 30 segundos. A drenagem da solução é realizada por sucção através de bomba de vácuo. A resina é estocada no próprio balão onde foi preparada.

A-2.2 – Tratamento da amostra

O sistema de tratamento de amostras com a resina consiste em aparatos montados em paralelo de modo a permitir o tratamento de 4 amostras e um "branco" simultaneamente. Cerca de 5 ml da resina é adicionada a 1 litro da amostra filtrada e 10 ml da solução tampão de acetato de amônio a pH 6. A mistura é mantida em contato por no mínimo 24 horas, agitada por cerca de 1 hora e transferida para um balão separador. O conteúdo líquido do balão é retirado pela torneira de fundo e desprezado. A resina é totalmente recuperada utilizando-se 100 ml de água deionizada para a lavagem do interior do balão. A resina é tratada com 25 ml da solução tampão a pH 6 e com 10 ml de água deionizada. O balão é novamente esvaziado por percolação.

A eluição da resina é realizada a seguir por duas frações sucessivas de HNO_3 de 5 ml depois de um tempo de contato de cerca de 1 minuto sob agitação. O eluído é recolhido em provetas de polietileno e levado à análise.

A-3 – Resultados de ensaios e otimização

A fim de verificar as taxas de retenção e de eluição da resina em uma faixa de trabalho de pH foi realizado um ensaio com os isótopos ^{65}Zn , ^{109}Cd , ^{59}Fe e ^{54}Mn . A um volume de 1 litro de água marinha contendo estes isótopos radioativos foi adicionado o tampão em diversas concentrações de modo a cobrir a faixa de pH de 5 a 7. O conteúdo total dos radioisótopos na resina e na solução eluída foi medido por espectrometria gama (^{65}Zn , ^{54}Mn e ^{59}Fe) e beta (^{109}Cd). A eficiência de retenção e de eluição foi avaliada com base na comparação entre a atividade inicial e final dos radionuclídeos na solução e na resina.

A tabela A.1 mostra as taxas de retenção e de eluição para o procedimento padrão de tratamento das amostras em resina.

Tabela A.1: Taxas de retenção e eluição a resina CHELEX 100 (solução tampão a pH 6, eluição com HNO_3 2,5N)

Metal	taxa de retenção	taxa de eluição
Cd	98,4	96,1
Fe	97,5	89,7
Mn	89,8	92,1
Zn	99,8	91,2

Observa-se para Zn e Cd uma grande eficiência de retenção, acima de 98% da quantidade dos metais presentes inicialmente em solução. As taxas de eluição são ligeiramente menores que as de retenção, mas ainda se encontram acima de 90%. A fase de eluição parece ser mais crítica que a de retenção dos metais na resina. Para verificar a eficiência do procedimento de eluição foi analisada a atividade dos metais no material eluído em várias etapas de eluição da resina.

Tabela A.2: Percentual de metais (Mn, Fe e Zn) liberados nas etapas de eluição da resina.

	Mn	Fe	Zn
HNO ₃ 2,5N	79,2	76,9	81,6
Água deionizada	18,6	9,8	15,3
HNO ₃ 2,5N	1,3	7,6	1,7
Água deionizada	0,7	1,7	0,7
HNO ₃ 2,5N	0,1	1,0	0,4
Água deionizada	<0,1	0,3	<0,1
HNO ₃ 2,5N	<0,1	<0,1	<0,1

Pode-se observar que a maior quantidade dos elementos determinados (mais de 95% com exceção de ferro) são retirados da resina nos primeiros estágios de eluição. O procedimento adotado, com dois ciclos de eluição com 5 ml de HNO₃ remove a maior parte dos metais presentes na resina.

A influência do pH do tampão foi avaliada variando-se a concentração de acetato. A tabela A.3 mostra a variação da taxa de retenção da resina na faixa de trabalho de pH.

Tabela A.3: Taxa (percentual) de retenção de metais na resina CHELEX 100 em função do pH do tampão.

pH do tampão	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
pH final	5,1	5,8	6,9	7,3	7,5
Cd	82,3	94,7	98,4	99,5	99,7
Fe	91,6	89,3	97,5	57,6	38,3
Mn	16,4	62,5	89,8	91,7	94,8
Zn	99,4	98,7	99,8	98,2	97,9

Observa-se que para Cd e Zn o pH exerce pequena influencia na capacidade de retenção da resina. Para Fe e Mn o pH apresenta condições críticas de retenção, sendo a faixa ótima situada próxima ao valor 6 de pH do tampão, que

corresponde a um pH final de 6,9 na amostra. Essa condição de pH também favorece a retenção de Cd e Zn, o que permite a eluição simultânea dos metais.

Um fator crítico da fase de preparação da resina parece ser o material do balão, que deve ser hidro-repelente para evitar a adesão da resina na parede. Foi escolhido o teflon transparente por também apresentar facilidade de produção e manuseio.

A-4 – Metodologia e resultados obtidos para amostras da Baía de Sepetiba

As amostras de água foram coletadas através de bomba de sucção elétrica inteiramente construída com materiais plásticos. A bomba foi mergulhada a uma profundidade de ao menos um metro e ligada. A água foi filtrada através de filtro Millipore (0,45 µm de poro) colocado em linha com o tubo de empuxo e disposta em frascos de polietileno de 1 l. As amostras foram levadas a laboratório e tratadas num período máximo de 2 dias.

Foram tomados cuidados especiais de lavagem e descontaminação dos materiais utilizados na coleta de amostras. O sistema de bombeamento para coleta foi lavado através da circulação por uma hora de HCl 0,5N e mais uma hora com água deionizada. Os filtros, frascos de coleta e balão foram lavados com a mesma solução por três vezes consecutivas. Todo o material foi mantido acondicionado em sacos plásticos fechados até sua abertura nos locais de coleta. A água utilizada para a limpeza das recipientes e preparação de reagentes foi deionizada e descontaminada através de sistema Milli-Q.

A tabela A.4 mostra as concentrações de Cd e Zn obtidas através desta metodologia para amostras da Baía de Sepetiba e extratos de controle (“brancos”) tomados antes e após o tratamento das amostras, usando-se os mesmos reagentes e equipamentos utilizados para o tratamento das amostras.

Tabela A.4: Concentrações de Cd e Zn em extratos de amostras e controles obtidos por pré-concentração por Chelex-100 (em $\mu\text{g.l}^{-1}$)

	Cd	Zn
controle 1	<1	<10
amostra I	8	110
amostra C	7	260
amostra M	20	190
controle 2	1	10

Os resultados mostram uma pré-concentração de Cd e Zn a níveis detectáveis em equipamento de absorção atômica convencional. As concentrações verificadas para os controles analíticos são consideradas satisfatórias (em torno de 10% do valor de concentração dos extratos), não interferindo na qualidade dos resultados obtidos. O primeiro controle demonstra a ausência dos metais nos aparatos e reagentes antes do tratamento das amostras. O segundo demonstra que a técnica de eluição retirou da resina a maior parte dos metais aí fixados.

A-5 – Considerações finais

Os procedimentos adotados para a pré-concentração de metais em amostras de água costeira e marinha apresentam excelentes eficiências de retenção e eluição principalmente para cátions bivalentes, que demonstraram grande estabilidade nas condições de trabalho empregadas.

A técnica apresentada permite a pré-concentração de metais em águas oceânicas e costeiras em 100 vezes a concentração inicial. Considerando-se as concentrações frequentemente encontradas nestes ambientes, de 10 a 100 ng Cd.l^{-1} e 50 a 500 ng Zn.l^{-1} (Boyle *et al.*, 1976; Simpson, 1981), pode-se obter alíquotas ao nível de alguns $\mu\text{g.l}^{-1}$, detectáveis por métodos analíticos convencionais (e.g., GF-AAS e ICP). O baixo volume inicial exigido para a pré-concentração permite a análise tanto de amostras marinhas como de água intersticial, onde o volume da amostra é um fator limitante da coleta e análise de metais (Ciceri *et al.*, 1992).

Um dos graves problemas verificados para a pré-concentração com resinas consiste na passagem da amostra por colunas que apresentam baixas velocidades de percolação. A técnica de banho ("batch") permite a recuperação de quase 100% dos metais retidos na resina com pouco tempo de operação.

A-6 – Referências bibliográficas

Barcellos, C. & Pfeiffer, W.C. (1991) Transporte de Zn e Cd em uma Região Costeira - Influência de Fatores Físico-químicos, **3º Congresso Brasileiro de Geoquímica**, Vol. 1, p. 367-370, São Paulo

Bio Rad (1986) **CHELEX 100 chelating ion exchange resin for analysis or recovery of trace metals**, Product Information, Bulletin 2020, Richmond

Boyle, E.A., Scalter, F. & Edmond, J.M. (1976) On the Marine Geochemistry of Cadmium. **Nature**. 263, 42-44

Ciceri, G.; Maran, S.; Martinotti, W.; Queirazza, G. (1992) Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area: benthic flux determination from pore water profiles and in situ measurements using benthic chambers. **Hydrobiologia** 235/236: 501-517

CISE (1991) **Determinazione di elementi in acqua di mare mediante preconcentrazione su CHELEX 100**. Rapporto Topico 7027

FEEMA (1980) **Levantamento de Metais Pesados no Estado do Rio de Janeiro**, Relatório Preliminar. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Rio de Janeiro. 94 pp.

Kersten, M., Dicke, M., Kriems, M., Naumann, K., Schimidt, D., Schulz, M., Schwikowski, M. & Seteiger, M. (1988) Distribution and Fate of Heavy Metals in the North Sea, In: W. Salomons; B. Bayne; E. Duursma & U. Forstner. **Pollution of the North Sea. An Assessment**. p. 300-347. ed. Springer, Berlin

Lacerda, L.D. (1983). **Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro**. Tese de doutoramento. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho. UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 125 pp.

Malm, O., 1986. **Estudo da poluição ambiental por metais pesados no sistema Rio Paraíba do Sul - Rio Guandú (RPS-RG) através da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos**. tese de mestrado. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho. UFRJ. Rio de Janeiro. 102 pp.

Mullin, J.B. & Riley, J.P. (1956) The occurrence of cadmium in seawater and in marine organisms and sediments. **Journal of Marine Research**. 15(2): 103-122

Sakata, M. & Shimoda, O. (1981) A simple and rapid method for the determination of lead and cadmium in sediment by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Water Research** 16: 231-235

Simpson, W.R. (1981) A Critical Review of Cadmium in the Marine Environment. **Progress in Oceanography**. 10: 1-70

Anexo B

Lista de dados secundários e primários, relativos à análise de Cd e Zn no sedimento de fundo, utilizados neste trabalho. Identificação do ponto de coleta, concentrações de Zn e Cd no sedimento (em $\mu\text{g.g}^{-1}$, massa seca), latitude e longitude (em graus) e referência bibliográfica.

Dados secundários

Ponto	Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Latitude (graus sul)	Longitude (graus oeste)	Referência
a	194	0,06	22,655	43,652	Dib & Argento, 1989
a	87	0,06	22,638	43,619	Dib & Argento, 1989
a	77	0,24	22,724	43,627	Dib & Argento, 1989
a	191	0,17	22,730	43,598	Dib & Argento, 1989
a	499	0,20	22,779	43,589	Dib & Argento, 1989
a	114	0,03	22,794	43,580	Dib & Argento, 1989
a	225	0,06	22,793	43,656	Dib & Argento, 1989
a	29	0,14	22,843	43,644	Dib & Argento, 1989
a	417	2,01	22,896	43,831	Dib & Argento, 1989
a	78	0,05	22,864	43,805	Dib & Argento, 1989
a	255	1,05	22,854	43,741	Dib & Argento, 1989
a	429	2,37	22,869	43,745	Dib & Argento, 1989
a	282	1,69	22,887	43,766	Dib & Argento, 1989
a	28	0,04	22,877	43,717	Dib & Argento, 1989
a	18	0,15	22,908	43,712	Dib & Argento, 1989
a	258	0,21	22,894	43,542	Dib & Argento, 1989
a	247	0,41	22,945	43,576	Dib & Argento, 1989
a	125	1,23	22,996	43,609	Dib & Argento, 1989
b	34020	310,00	22,915	43,820	FEEMA, 1980
b	37300	396,00	22,917	43,820	FEEMA, 1980
b	1030	6,00	22,924	43,817	FEEMA, 1980
b	881	10,00	22,921	43,808	FEEMA, 1980
b	547	7,00	22,923	43,813	FEEMA, 1980
c	715	4,30	22,913	43,860	Kurita, 1991
d	436	< 0,30	22,938	43,953	Leitão Filho, 1995
d	418	< 0,30	22,954	43,953	Leitão Filho, 1995
d	368	< 0,30	22,963	43,949	Leitão Filho, 1995
d	344	< 0,30	22,976	43,952	Leitão Filho, 1995
d	453	< 0,30	22,985	43,951	Leitão Filho, 1995
d	468	< 0,30	22,999	43,953	Leitão Filho, 1995
d	417	1,00	23,011	43,953	Leitão Filho, 1995
d	452	< 0,30	23,033	43,953	Leitão Filho, 1995
d	476	< 0,30	23,043	43,937	Leitão Filho, 1995
d	505	< 0,30	23,047	43,918	Leitão Filho, 1995

d	303	< 0,30	23,049	43,899	Leitão Filho, 1995
d	480	< 0,30	23,036	43,900	Leitão Filho, 1995
d	562	< 0,30	23,034	43,909	Leitão Filho, 1995
d	521	< 0,30	23,011	43,926	Leitão Filho, 1995
d	491	< 0,30	22,998	43,915	Leitão Filho, 1995
d	483	< 0,30	22,974	43,921	Leitão Filho, 1995
d	377	< 0,30	22,954	43,919	Leitão Filho, 1995
d	463	< 0,30	22,937	43,923	Leitão Filho, 1995
d	417	< 0,30	22,944	43,924	Leitão Filho, 1995
d	406	< 0,30	22,964	43,899	Leitão Filho, 1995
d	390	< 0,30	22,990	43,899	Leitão Filho, 1995
d	340	< 0,30	23,006	43,899	Leitão Filho, 1995
d	603	< 0,30	23,020	43,897	Leitão Filho, 1995
d	476	< 0,30	23,024	43,912	Leitão Filho, 1995
d	645	< 0,30	23,026	43,859	Leitão Filho, 1995
d	678	< 0,30	23,018	43,858	Leitão Filho, 1995
d	481	3,90	22,994	43,856	Leitão Filho, 1995
d	490	4,00	22,976	43,857	Leitão Filho, 1995
d	563	2,30	22,957	43,854	Leitão Filho, 1995
d	815	< 0,30	22,936	43,845	Leitão Filho, 1995
d	789	5,10	22,936	43,830	Leitão Filho, 1995
d	1074	11,70	22,938	43,811	Leitão Filho, 1995
d	878	1,00	22,943	43,797	Leitão Filho, 1995
d	1089	7,00	22,957	43,801	Leitão Filho, 1995
d	1070	2,80	22,966	43,799	Leitão Filho, 1995
d	741	< 0,30	22,963	43,819	Leitão Filho, 1995
d	873	2,60	22,981	43,802	Leitão Filho, 1995
d	894	< 0,30	22,978	43,819	Leitão Filho, 1995
d	644	< 0,30	22,986	43,834	Leitão Filho, 1995
d	620	3,80	22,995	43,811	Leitão Filho, 1995
d	423	< 0,30	23,010	43,834	Leitão Filho, 1995
d	669	2,70	23,020	43,813	Leitão Filho, 1995
d	583	6,90	23,041	43,815	Leitão Filho, 1995
d	608	< 0,30	23,038	43,838	Leitão Filho, 1995
d	531	< 0,30	23,047	43,798	Leitão Filho, 1995
d	654	< 0,30	22,999	43,767	Leitão Filho, 1995
d	968	6,00	22,958	43,767	Leitão Filho, 1995
d	1294	4,90	22,971	43,741	Leitão Filho, 1995
d	1195	7,40	22,988	43,717	Leitão Filho, 1995
d	690	3,80	22,998	43,723	Leitão Filho, 1995
d	529	4,20	23,017	43,721	Leitão Filho, 1995
d	488	4,80	23,038	43,720	Leitão Filho, 1995
d	488	11,10	23,028	43,685	Leitão Filho, 1995
d	424	7,00	23,011	43,690	Leitão Filho, 1995
d	683	3,70	22,997	43,689	Leitão Filho, 1995
d	630	3,20	22,987	43,676	Leitão Filho, 1995
d	454	< 0,30	23,005	43,672	Leitão Filho, 1995
d	480	1,30	23,022	43,670	Leitão Filho, 1995
d	390	2,00	23,016	43,657	Leitão Filho, 1995
d	352	1,10	23,016	43,639	Leitão Filho, 1995

d	423	< 0,30	23,023	43,629	Leitão Filho, 1995
d	558	< 0,30	23,010	43,628	Leitão Filho, 1995
e	12	10,00	22,919	43,882	Patchineelam, 1989
e	155	5,80	22,915	43,880	Patchineelam, 1989
f	71	3,30	22,921	43,775	Pestana, 1989
f	593	4,50	22,925	43,782	Pestana, 1989
f	293	3,60	22,928	43,785	Pestana, 1989
f	633	8,50	22,933	43,788	Pestana, 1989
f	900	15,40	22,918	43,796	Pestana, 1989
f	1069	9,60	22,920	43,798	Pestana, 1989
f	866	10,90	22,924	43,799	Pestana, 1989
g	192	4,10	22,908	43,861	Lima, 1986
g	110	3,10	22,907	43,845	Lima, 1986
g	107	2,60	22,914	43,849	Lima, 1986
g	67	1,20	23,003	43,652	Lima, 1986
g	165	2,20	23,003	43,646	Lima, 1986
g	54	0,90	23,005	43,642	Lima, 1986
h	639	6,70	22,962	43,732	Rezende, 1993
h	836	4,80	22,938	43,770	Rezende, 1993
h	1005	5,70	22,927	43,789	Rezende, 1993
h	580	2,00	22,918	43,806	Rezende, 1993
h	1521	5,30	22,930	43,826	Rezende, 1993
h	726	4,50	22,922	43,858	Rezende, 1993
h	897	5,30	22,915	43,873	Rezende, 1993
h	94	-	22,879	43,805	Rezende, 1993
h	8800	52,00	22,911	43,808	Rezende, 1993
h	277	0,50	22,860	43,678	Rezende, 1993
h	283	0,20	22,887	43,699	Rezende, 1993
h	177	0,40	22,921	43,721	Rezende, 1993
h	444	2,20	22,932	43,734	Rezende, 1993
h	163	0,20	22,841	43,740	Rezende, 1993
h	1262	6,10	22,878	43,747	Rezende, 1993
h	1097	4,70	22,898	43,783	Rezende, 1993
h	189	0,50	22,841	43,671	Rezende, 1993
h	511	0,60	22,853	43,685	Rezende, 1993
h	177	0,60	22,865	43,706	Rezende, 1993
h	121	2,00	22,897	43,735	Rezende, 1993
h	742	1,90	22,917	43,767	Rezende, 1993
h	2167	2,80	22,934	43,775	Rezende, 1993
i	180	-	23,014	43,584	Watts, 1991
i	140	-	23,002	43,594	Watts, 1991
i	240	-	22,986	43,606	Watts, 1991
i	290	-	22,965	43,662	Watts, 1991
i	550	-	22,944	43,714	Watts, 1991
i	180	-	22,925	43,725	Watts, 1991
i	185	-	22,904	43,742	Watts, 1991
i	375	-	22,890	43,778	Watts, 1991
i	165	-	22,905	43,810	Watts, 1991
i	550	-	22,905	43,888	Watts, 1991

Dados primários

Ponto	Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Latitude (graus sul)	Longitude (graus oeste)
L1	392	5,8	23,010	43,641
L2	277	4,1	22,987	43,666
L3	648	7,2	22,975	43,711
L4	441	5,7	22,905	43,859
L5	1200	7,2	22,912	43,877
L6	749	6,0	22,923	43,894
L7	424	5,1	22,922	43,899
L8	724	4,8	22,926	43,901
M1	46	0,2	21,600	40,600
M2	49	0,3	21,700	40,300
M3	50	0,1	21,800	40,000
R1	172	0,41	22,904	43,783
R2	467	3,29	22,913	43,760
R3	236	0,63	22,930	43,729
S1	5240	67,4	22,928	43,821
S2	11500	59,3	22,922	43,803
S3	6310	55,6	22,923	43,813
S4	19200	129,0	22,915	43,820
S5	29900	152,2	22,912	43,823
S6	7400	60,4	22,917	43,796
T1	1286	4,5	22,933	43,842
T2	738	2,7	22,921	43,859
T3	1283	4,9	22,941	43,868
T4	1178	4,7	22,928	43,864

Anexo C

Trabalhos publicados

Barcellos, C.; Rezende, C.E.; Pfeiffer, W.C. (1991) Zn and Cd Production and Pollution in a Brazilian Coastal Region, **Marine Pollution Bulletin**, 22 (11): 558-561

Barcellos, C. & Lacerda, L.D. (1993) Cadmium behaviour in a tropical estuary. In: CEP Consultants, **Heavy Metals in the Environment**, vol. 1 p. 169 172, Toronto

Barcellos, C. & Lacerda, L.D. (1994) Cadmium and Zinc Source Assessment in the Sepetiba Bay and Basin Region. **Environmental Monitoring and Assessment**. 29: 183-199

Lacerda, L.D. & Barcellos, C. (1993) Cadmium and zinc pathways differentiation in coastal environments. In: J.J. Abrão, J.C. Wasserman & E.V. Silva-Filho (eds.) **Perspectives of Environmental Geochemistry in Tropical Countries**. p. 137-141, Niterói

Barcellos, C.; Lacerda, L.D.; Ceradini (1996) Sediment origin and budget in Sepetiba Bay - a multielemental analysis. **Environmental Geology**. aceito para publicação