

# Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo dos rios Caceribu e Guaxindiba, afluentes da Baía de Guanabara – Rio de Janeiro, Brasil

Liliane Jucá Lemos da Silva Porto<sup>1\*</sup>

Cícera Neysi de Almeida<sup>1</sup>

Márcia Walquiria de Carvalho Dezotti<sup>2</sup>

José Augusto Martins Corrêa<sup>3</sup>

Kelson do Carmo Freitas Faial<sup>4</sup>

Kleber Raimundo Freitas Faial<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Geologia, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

<sup>2</sup>Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Centro de Tecnologia, UFRJ – Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

<sup>3</sup>Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará (UFPA) – Belém (PA), Brasil.

<sup>4</sup>Instituto Evandro Chagas, Seção de Meio Ambiente – Ananindeua (PA), Brasil.

\*Autor correspondente: lilianejlp@gmail.com

## Resumo

Os rios Caceribu e Guaxindiba são dois importantes tributários da Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, Brasil. Ambos estão inseridos em duas importantes áreas protegidas, ainda sim, são passivos de contaminação por diversas fontes de contaminação. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a concentração de metais pesados (Cu, Cd, Pb, Ni, Mn, Zn e Cr) nas frações dos sedimentos de fundo dos rios Caceribu e Guaxindiba. Para isso, as seguintes análises foram realizadas: mineralogia, concentração total de metais pesados, matéria orgânica e extração sequencial dos metais pesados de acordo com o método de Tessier *et al.* (1979). A análise mineralógica mostrou que os sedimentos são compostos principalmente de microclina e muscovita, com intercalações de albita, gipsita e argilominerais (esmectita e caulinita). No rio Guaxindiba, a mineralogia foi similar (microclina, muscovita, albita, gipsita e intercalações de hematita). Com exceção do Mn, todos os metais pesados avaliados nos sedimentos do rio Guaxindiba apresentaram concentração total maior que aquela encontrada nos sedimentos do rio Caceribu, variando de 0,20 a 3,29%, enquanto o rio Guaxindiba variou de 1,93 a 21,60%. No rio Caceribu, as duas frações dominantes foram S4 (orgânica) 69,13% Cu, 86,56% Cd e 46,88% Pb; S5 (residual) 39,25% Mn, 26,80% Zn e 73,50% Cr. Com exceção do Zn, todos os demais elementos seguiram a mesma tendência no rio Guaxindiba: fração S4 44,80% Cu, 88,99% Cd, 26,59% Ni, 57,59% Pb e 71,69% Cr, e fração S5 28,72% Mn.

**Palavras-chave:** sedimento, metal pesado, extração sequencial, Rio Caceribu, Rio Guaxindiba.

## Abstract

*The Caceribu and Guaxindiba Rivers are two important tributaries of Guanabara Bay, in Rio de Janeiro, Brazil. Both of them are included in two environmentally protected areas, but they are still passive from contamination sources. The objective of the present work was to evaluate heavy metal concentrations (Cu, Cd, Pb, Ni, Mn, Zn, and Cr) in bottom sediment fractions from Caceribu and Guaxindiba rivers. In order to do so, the following analyses were carried out: mineralogy, total concentration of heavy metal, organic matter in sediments and sequential extraction of heavy metals, method reported by Tessier *et al.* (1979). The mineralogical analysis showed that the*

sediments are composed mainly of quartz, microcline and muscovite with several small albite, gipsite and clay minerals (smectite and kaolinite). In the Guaxindiba River, the mineralogy was similar to the microcline, muscovite, albite and gipsite, with intercalation of hematite. With the exception of Mn, all heavy metals evaluated in sediments of the Guaxindiba River presented total concentration of heavy metals higher than in the Caceribu River. The organic matter present in sediments of the Caceribu River ranged from 0.20 to 3.29%, whereas in the Guaxindiba River it varied from 1.93 to 21.60%. In Caceribu River, the two dominating fractions were S4 (organic) 69.13% Cu, 86.56% Cd and 46.88% Pb and S5 (residual) 39.25% Mn, 26.80% Zn and 73.50% Cr. With the exception of Zn, all elements follow the same tendency as the Guaxindiba River: S4 fraction 44.80% Cu, 88.99% Cd, 26.59% Ni, 57.59% Pb and 71.69% Cr, and S5 fraction 28.72% Mn.

**Keywords:** sediment, heavy metal, sequential extraction, Caceribu River, Guaxindiba River.

## 1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados estão entre os poluentes ambientais mais comuns e preocupantes. Seus impactos ecológicos podem ser substanciais em função da toxicidade, persistência e não degradabilidade no ambiente.

A determinação da concentração total dos metais pesados nos sedimentos não é suficiente para prever a capacidade de mobilização de tais elementos. O comportamento dos metais no ambiente depende fundamentalmente da sua forma química, a qual influencia na mobilidade, na biodisponibilidade e na toxicidade dos organismos. Em consequência deste fato, existe uma crescente necessidade de pesquisas que visem compreender a dinâmica e as interações entre os sedimentos e os poluentes em sistemas fluviais.

Conceitualmente, o material sólido pode ser dividido em frações específicas, as quais podem ser extraídas seletivamente por meio do uso de reagentes apropriados: fração solúvel, carbonática, óxido/hidróxido de Fe e Mn, matérias orgânica e residual. Essas frações podem ser obtidas por intermédio de uma extração sequencial. Segundo Silva (2006), a metodologia de extração é usada frequentemente para avaliar a distribuição do metal nas diferentes formas químicas presentes na fase sólida.

Na extração sequencial, uma série de reagentes é aplicada às amostras, aumentando a intervenção de cada

fase a fim de mobilizar os metais traço presentes em diferentes fases. Os extratantes são eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e fortes ácidos minerais.

Existem alguns métodos consagrados que utilizam reagentes específicos para a extração dos metais pesados em cada fase. Um dos mais antigos e mais comuns empregados no fracionamento dos metais pesados em sedimentos poluídos é o método de Tessier *et al.* (1979), que utiliza a lixiviação química parcial das específicas fases geoquímicas.

A dificuldade inerente à metodologia é a incerteza se os reagentes aplicados são realmente eficazes na remoção ou mobilização dos elementos da fase sólida. Assim, métodos consagrados como o de Tessier *et al.* (1979) costumam ser adaptados para obtenção de melhores resultados.

Com o intuito de contribuir à discussão deste tema, o presente trabalho visou determinar a distribuição dos metais pesados em diferentes frações geoquímicas dos sedimentos de fundo de dois rios tributários da Baía de Guanabara: Caceribu e Guaxindiba, os quais estão inseridos em duas importantes unidades de conservação que resguardam os últimos remanescentes de manguezais do Estado do Rio de Janeiro, e deságuam em um dos ambientes mais poluídos da costa brasileira (Pereira *et al.* 2007).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Área de estudo

O rio Caceribu está localizado no Sudeste da região metropolitana do Rio de Janeiro, e suas nascentes se encontram nas baixas montanhas da Serra de Maricá, considerando 55 canais que deságuam na Baía de Guanabara

(Figura 1). O rio atravessa parte de cinco municípios, com 60 km de extensão e uma bacia com área total de 2.700,00 km<sup>2</sup>. Na foz do rio, encontram-se os últimos remanescentes de manguezal com uma extensão de 10 km,

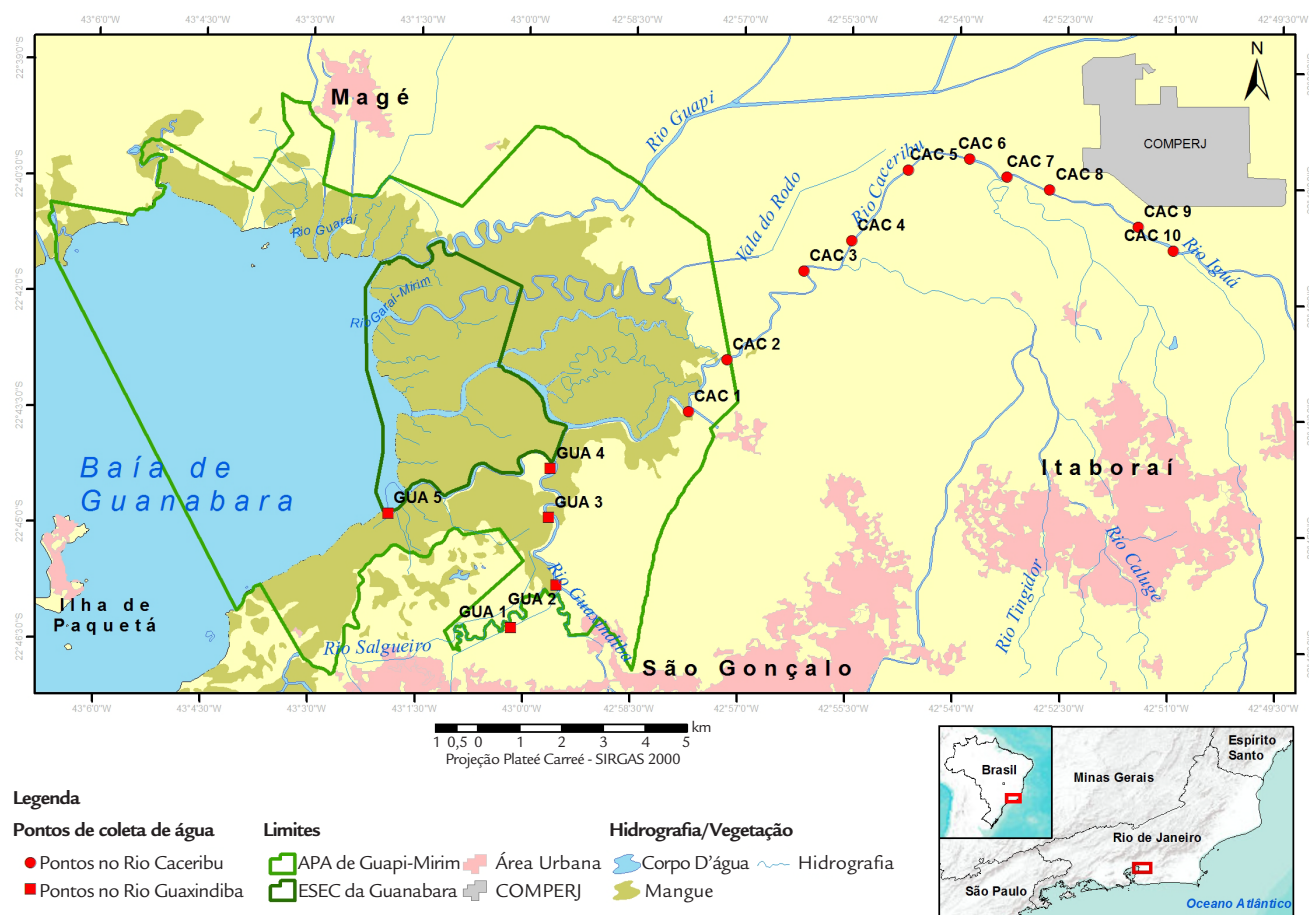


Figura 1

Localização dos rios estudados com os respectivos pontos de coleta.

protegidos por duas unidades de conservação. A região é predominantemente rural, coberta de pastagens e áreas agrícolas, contudo o uso do solo se encontra em transição em função da construção de um complexo petroquímico a ser inaugurado em meados de 2015.

Em contrapartida, o rio Guaxindiba nasce na Serra de Taipú, possui uma bacia de 144,60 km<sup>2</sup> que corresponde a menos de 4% do total da área continental de contribuição à Baía, sendo que desta área apenas 1,3 km<sup>2</sup> estão em áreas

protegidas. O rio atravessa parte dos municípios de São Gonçalo e Itaboraí, em um percurso de 29 km, formando um amplo estuário, com largura superior a 300 m (Jica 1994). O rio Guaxindiba é o mais poluído da região, pois tem como afluente o rio Alcântara, que recebe detritos do centro de São Gonçalo, um município da região metropolitana do Rio de Janeiro, com esgotamento sanitário precário e histórico de lançamento de efluentes e resíduos sólidos nos cursos d'água.

## 2.2. Coleta das amostras

Foram coletadas 15 amostras de sedimentos de fundo no rio Caceribu e 10 no Guaxindiba. Os pontos de coleta foram distribuídos levando-se em consideração a viabilidade de navegação, em função da presença de trechos de assoreados e de presença substancial da vegetação aquática.

Os sedimentos foram coletados a aproximadamente 10 cm da superfície, com o auxílio de uma draga *Van Veen*.

Posteriormente, foram acondicionados em sacos plásticos e encaminhados ao Laboratório de Sedimentologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Foram realizadas as seguintes análises físicas: caracterização granulométrica e mineralógica e teores de matéria orgânica. Após esta etapa, procederam-se as análises químicas (extração sequencial dos sedimentos e quantificação dos elementos traço).

### 2.3. Análise granulométrica

Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 50°C e, posteriormente, destorroadas e homogeneizadas. Em seguida, 50 g da amostra foram peneirados (peneira de aço inox com abertura de 0,062 mm), e a fração fina (silte

e argila) foi encaminhada para a separação via método de pipetagem. Esta foi realizada em seis etapas, determinadas em função da temperatura ambiente e calculadas a partir da Lei de Stokes, conforme o método proposto por Folk (1968).

### 2.4. Composição mineralógica

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados de 5 a 80° 2 $\theta$ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$

(35 kV/40 mA) e velocidade do goniômetro de 0,02° por minuto. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões que estão no banco de dados PDF02 (ICDD 2006), no software BrukerDiffrac<sup>Plus</sup>.

### 2.5. Matéria orgânica

Para a determinação do percentual de matéria orgânica nas amostras de sedimento, seguiu-se a metodologia de Loring e Rantala (1992), na qual são pesados 3 g de amostra e calcinadas por quatro horas em forno mufla.

Posteriormente, realiza-se a subtração entre o peso inicial da amostra e o final após aquecimento no forno mufla. A diferença corresponde ao teor (em gramas) de matéria orgânica.

### 2.6. Concentração parcial de metais pesados

A concentração parcial de metais pesados na fração fina dos sedimentos foi determinada no ACME *Analytical Laboratories*, em Vancouver, Canadá, em que 1 g da fração silte-argila de cada amostra foi lixiviada a 95°C, com água-régia (3 HCl: 1 HNO<sub>3</sub>) para quantificação por meio da técnica de

Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). O procedimento padrão de controle da qualidade analítica da ACME Ltda. para análises químicas inclui a análise de amostra em duplicata e do padrão de referência DST6 (*in-house standard*).

### 2.7. Extração sequencial dos sedimentos

A extração sequencial seletiva seguiu o método de Tessier *et al.* (1979) com algumas pequenas modificações relacionadas ao tempo de reação e à temperatura das análises, que considera cinco fases (Tabela 1). Na fração S1 (solúvel + trocável), são extraídos os metais adsorvidos ou fracamente ligados às partículas dos sedimentos; na fase S2 são extraídos os metais associados aos carbonatos; na fase S3, àqueles associados aos óxidos de Fe e Mn; na fase S4, os metais são removidos da matéria orgânica e na fase S5, tem-se os metais associados à fração residual, constituída por minerais primários e secundários.

Foi pesado em torno de 1 g de sedimento e adicionadas as respectivas soluções extratoras em cada fase em tubos de

polipropileno de 100 mL. No fim de cada etapa de extração, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante foi adicionado em frasco de polipropileno de 50 mL. Na amostra residual foram adicionados 10 mL de água milli-Q e centrifugados a 3.000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi adicionado ao anterior e o volume completado para 50 mL com água milli-Q. A amostra residual foi seca a 40°C e, após tal procedimento, uma nova etapa da extração foi iniciada.

As etapas de extração sequencial são divididas em cinco, a saber:

- Fração S1 (trocável) – corresponde àquela biodisponível dos metais pesados nos sedimentos, ou seja, sob con-

Fases da extração	Reagentes	Componentes dos sedimentos
S1	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 0,5 M	Trocável
S2	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub> 1 M	Carbonatos
S3	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,04 M	Óxido de Fe e Mn
S4	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	Matéria orgânica
S5	HNO <sub>3</sub> + HF + HClO <sub>4</sub> + HCl	Residual

Tabela 1

Síntese das etapas de extração sequencial.

dições ambientais ou alterações discretas de pH, esses elementos podem ser liberados no ambiente. Para a sua extração, foram adicionados 10 mL de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,5 M (cloreto de magnésio hexa-hidratado) no frasco contendo a amostra que ficou mantido sob agitação durante uma hora a 25°C;

- Fração S2 (solúveis em ácido ou carbonatos) – foram adicionados 10 mL de solução de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$  1 M (acetato de sódio) no frasco contendo a amostra e mantidos sob agitação durante cinco horas a 25°C;
- Fração S3 (reduzível – óxidos de Fe e Mn) – foram adicionados 10 mL da solução de  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  0,04 M (cloridrato de hidroxilamina) em  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (ácido acético) a 25% no frasco contendo a amostra e mantidos sob agitação por cinco horas a 85°C;
- Fração S4 (matéria orgânica): foram adicionados 3 mL de  $\text{HNO}_3$  0,02 M (ácido nítrico) e 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (peróxido de hidrogênio) no frasco contendo a amostra, sob agitação durante cinco horas a 85°C e deixados esfriando a 25°C (cerca de 30 minutos). Posteriormente, foram adicionados 20 mL de solução  $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$  0,85

M (acetato de amônio) em  $\text{HNO}_3$  5% (ácido nítrico) e agitados por 30 minutos a 25°C.

- O material residual (Fração S5) foi transferido para cadinho de Teflon de 50 mL, no qual se adicionaram 10 mL de  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico) concentrado a 65% e levados à chapa de aquecimento até secura total. Após tal etapa, acrescentaram-se 10 mL de HF (ácido fluorídrico) concentrado a 48% + 2 mL de  $\text{HClO}_4$  (ácido perclórico) concentrado a 70% até secura total. Esta última operação foi repetida e, ao seu final, adicionaram-se 2 mL de HCl (ácido clorídrico) concentrado a 37%, diluindo-se o conjunto para 50 mL com água deionizada.

A leitura das amostras foi realizada na Seção de Meio Ambiente (SAMAM) do Instituto Evandro Chagas, no Pará, utilizando para isso a técnica de ICP-OES. O aparelho empregado foi o modelo iCAP 6.000 – CCD simultâneo da *Thermo Scientific*, com configuração axial e equipado com um sistema de amostragem automático (CETAC – ASX 520). O controle das condições operacionais do ICP-OES foi realizado com o software iTEVA.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Análise granulométrica

Os sedimentos de fundo do rio Caceribu apresentaram predomínio de fração grosseira, com um domínio textural da classe areia de 53,31% da fração total analisada, seguida da argila com 79%. O predomínio da fração grosseira evidencia uma considerável competência do rio, já que, devido a isso, a sua vazão permite que o material mais fino seja transportado

em suspensão ao longo de sua calha.

Em contrapartida, a análise granulométrica do rio Guaxindiba mostrou predomínio da fração fina, com 52,57% de silte e 38,43% da argila. Como o modelo deposicional de tal rio é meandrante, predomina-se o transporte de carga em suspensão com acúmulo da fração mais fina nas planícies de inundação.

#### 3.2. Análise mineralógica

Os difratogramas das amostras, fração total, dos sedimentos do rio Caceribu foram muito semelhantes, compostos essencialmente de quartzo, microclina e muscovita, com algumas delas apresentando pequenas quantidades de albita, gibbsita e hornblenda. A fração fina dos sedimentos do rio Caceribu (<63  $\mu\text{m}$ ) é constituída, segundo Faria e Sanchez (2001), por caulinita, illita e esmectita. As concentrações de caulinita aumentam em direção ao estuário e são provavelmente reflexos dos diferentes processos de intemperismo que

operam a montante, devido à lixiviação progressiva e hidrólise do feldspato.

Por outro lado, os sedimentos do rio Guaxindiba apresentam composição mineralógica total formada fundamentalmente de microclina, muscovita, albita, gipsita e hematita. Os resultados dos difratogramas são típicos de materiais intemperizados em estágio avançado, dada a presença dos óxidos de ferro, como a hematita e a presença de gibbsita. Não foi possível determinar a mineralogia da fração fina dos sedimentos.

#### 3.3. Concentração total dos metais pesados e matéria orgânica nos sedimentos dos rios Caceribu e Guaxindiba

##### 3.3.1. Rio Caceribu

A distribuição da concentração total dos elementos analisados (Cu, Cr, Pb, Ni, Mn, Cd e Zn) está na Tabela 2. Os resultados mostraram uma tendência à diminuição das concentrações em direção à nascente do rio Caceribu.

A concentração de Cu e Zn na fração fina dos sedimentos do rio Caceribu foi, em média, 44,13 e 149,33  $\mu\text{g/g}$  respectivamente, com enriquecimento em duas amos-

tras CAC 01 (Cu=1.604  $\mu\text{g/g}$ ; Zn=920  $\mu\text{g/g}$ ) e CAC 03 (Cu=186  $\mu\text{g/g}$ ; Zn=235  $\mu\text{g/g}$ ). A primeira se localiza em frente à base de atracagem do pequeno Porto Fluvial de Itambi, distrito de Itaboraí, no Rio de Janeiro, e a segunda, próximo à antiga estação de abastecimento da Companhia Estadual de Água e Esgoto (CEDAE). Ambos os pontos de coleta são próximos a duas indústrias de cerâmica, as

Amostras	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
	Rio Caceribu						
CAC 01	0,5	26	1604	343	19	18	920
CAC 02	<0,5	27	46	324	14	26	142
CAC 03	<0,5	24	186	314	15	29	235
CAC 04	<0,5	34	51	473	15	23	125
CAC 05	<0,5	25	37	381	13	55	138
CAC 06	<0,5	12	36	173	8	15	90
CAC 07	<0,5	26	39	288	14	31	148
CAC 08	<0,5	21	37	470	11	23	141
CAC 09	<0,5	17	78	303	10	20	238
CAC 10	<0,5	23	29	330	8	22	87
Média	0,50	23,50	44,13	339,90	12,70	23,00	149,33
Desvio padrão	-	5,95	15,22	87,73	3,47	5,10	54,14
Rio Guaxindiba							
GUA 01	<0,5	34	83	314	20	30	156
GUA 02	0,7	34	92	237	26	33	202
GUA 03	<0,5	48	42	446	22	23	111
GUA 04	0,6	21	60	201	64	41	179
GUA 05	<0,5	22	56	229	91	46	158
Média	0,65	31,8	66,6	245,25	44,6	34,6	161,2
Desvio padrão	0,07	11,01	20,46	48,36	31,59	9,07	33,69

Tabela 2

Distribuição da concentração de metais pesados nas amostras dos rios Caceribu e Guaxindiba ( $\mu\text{g/g}$ ).

quais contêm metais como Cu e Zn em seu fluxograma de produção. As demais amostras estão dentro dos valores de *background* da área, como confirmado por Faria e Sanchez (2001), que avaliaram vários parâmetros geoquímicos e a distribuição de metais em sedimentos de fundo nos maiores rios da Baía de Guanabara, entre eles o rio Caceribu, e encontraram teores de Cu e Zn na ordem de  $43 \mu\text{g/g}$  e  $\text{Zn}=228 \mu\text{g/g}$ . Os referidos autores concluíram que os níveis de metais pesados do Rio Caceribu refletem a geoquímica da área fonte.

A concentração média de Pb e Ni nos sedimentos do mesmo rio foi baixa,  $23 \mu\text{g/g}$  e  $12,7 \mu\text{g/g}$ , respectivamente. Em relação ao elemento Cr, o teor médio encontrado nos sedimentos do rio Caceribu foi de  $23,5 \mu\text{g/g}$ . Em todos os pontos de coleta, o teor máximo foi de  $34 \mu\text{g/g}$  (CAC 04)

### 3.3.2. Rio Guaxindiba

Com exceção do elemento Mn, todos os metais pesados analisados nos sedimentos do rio Guaxindiba apresentaram concentrações maiores do que aquelas encontradas no rio Caceribu.

O rio Guaxindiba demonstrou concentração média de Cu, Pb, Cr e Zn de  $67, 35, 32$  e  $161 \mu\text{g/g}$ , respectivamente. Esses valores são maiores que o trabalho realizado na região por Perin *et al.* (1997) em sete pontos de descarga dos rios Guapimirim, Guarai e Guaxindiba, localizados na parte Leste da Baía de Guanabara. O valor médio do metal Cu foi de  $15,40 \mu\text{g/g}$ , para  $\text{Pb}=28,2 \mu\text{g/g}$ ,  $\text{Cr}=17,70 \mu\text{g/g}$  e  $\text{Ni}=8,5 \mu\text{g/g}$ . Por outro lado, os valores encontrados no presente trabalho são inferiores às concentrações de locais comprovadamente poluídos, como no trabalho de Machado *et al.* (2002), os quais encontraram, nos sedimentos dos

e mínimo de  $12 \mu\text{g/g}$  (CAC 06). De acordo com Martin e Meybeck (1979), o valor médio de Cr em sedimentos fluviais é de  $35 \mu\text{g/g}$  em comum acordo com aqueles encontrados no presente trabalho. A média dos teores de Mn nos sedimentos do rio Caceribu foi de  $340 \mu\text{g/g}$ , que está abaixo da média para a crosta terrestre continental ( $527 \text{mg/kg}$ ), como menciona Wedepohl (1995).

O teor de matéria orgânica presente nos sedimentos do rio Caceribu oscilou entre  $0,20$  a  $3,29\%$ . O ponto de coleta CAC 05 foi o que teve maior teor de matéria orgânica. Um fator que pode ajudar a elucidar isso é que, por se tratar de um ponto de coleta em uma curva acentuada do rio, a margem de pastagens, em que o ambiente é de remanso, esse local pode propiciar o acúmulo de matéria orgânica nos sedimentos.

manguezais da Baía de Guanabara próximos ao município de Guapimirim, Rio de Janeiro, valores maiores que àqueles encontrados no rio Guaxindiba:  $\text{Cu}=60,8 \mu\text{g/g}$ ,  $\text{Pb}=100 \mu\text{g/g}$ ,  $\text{Cr}=64,8 \mu\text{g/g}$  e  $\text{Zn}=237,5 \mu\text{g/g}$ . Pereira *et al.* (2007) também encontraram concentrações elevadas de metais em relação ao rio Guaxindiba, nos sedimentos ao redor da Baía de Guanabara, próximo à área bastante urbanizada (Município do Rio de Janeiro, Ilha do Governador e Niterói) para os seguintes metais:  $\text{Pb}$  ( $180,3 \text{mg/kg}$ ),  $\text{Zn}$  ( $657,8 \mu\text{g/g}$ ),  $\text{Cu}$  ( $225,1 \mu\text{g/g}$ ),  $\text{Cr}$  ( $169,3 \mu\text{g/g}$ ) e  $\text{Ni}$  ( $84,6 \mu\text{g/g}$ ).

O teor médio de Mn no rio Guaxindiba foi de  $245 \mu\text{g/g}$ , abaixo da concentração global da crosta, de  $527 \mu\text{g/g}$  (Wedepohl 1995), indicando que, nas amostras analisadas, os valores encontrados para o manganês podem ser considerados como de influência natural da geoquímica

da região, não se evidenciando a presença de fontes poluidoras, quer difusas, quer pontuais. Ainda assim, os referidos resultados são superiores àquele encontrado por Lacerda *et al.* (1987) na região Sudeste da Baía de Guanabara (Mn=20,4 µg/g). Os autores concluíram, em tal trabalho, que, para a maioria dos metais, o transporte na Baía de Guanabara se dá principalmente por material particulado em suspensão.

A média da concentração de Ni nas amostras do rio Guaxindiba foi de 47 µg/g; contudo, os pontos GUA 04 e GUA 05 tiveram concentrações elevadas, com 64 e 91 µg/g respectivamente. As amostras citadas se encontram próximas à foz do rio Guaxindiba em contato direto com a Baía de Guanabara e podem sofrer influência da contaminação proveniente da Baía.

Entretanto, no rio Guaxindiba, foram encontrados os maiores teores de matéria orgânica, com destaque para o ponto GUA 01 (13,75%), que é um ponto de coleta em direção à nascente do rio, onde há frequentes lançamen-

tos de efluentes domésticos oriundos das comunidades adjacentes.

Uma análise *cluster* foi realizada para identificar comportamentos análogos entre pontos de coletas em diferentes áreas dos rios. A Figura 2 mostra a formação de dois grupos diferentes com a proximidade dos pontos de coleta distantes. O dendograma mostra claramente a formação de dois grupos de amostras no rio Caceribu, a amostra CAC 01 (Porto de Itambi – local de atracagem e saída de barcos) com características distintas, e o restante das amostras CAC (02 a 10), evidenciando que elas apresentam forte similaridade.

O dendograma das amostras do rio Guaxindiba (Figura 3) é marcado pela formação de um grupo de amostras semelhantes (GUA 01,02 – GUA 04,05) e uma anômala (GUA 03). O ponto de coleta GUA 03 está localizado em um canal de comunicação entre os dois rios estudados e recebe a contribuição de ambos os rios estudados, em uma zona de mistura intrinsecamente fluvial e outra estuarina.

Figura 2  
Dendograma de agrupamento das amostras do rio Caceribu mostrando a formação de dois grupos distintos.

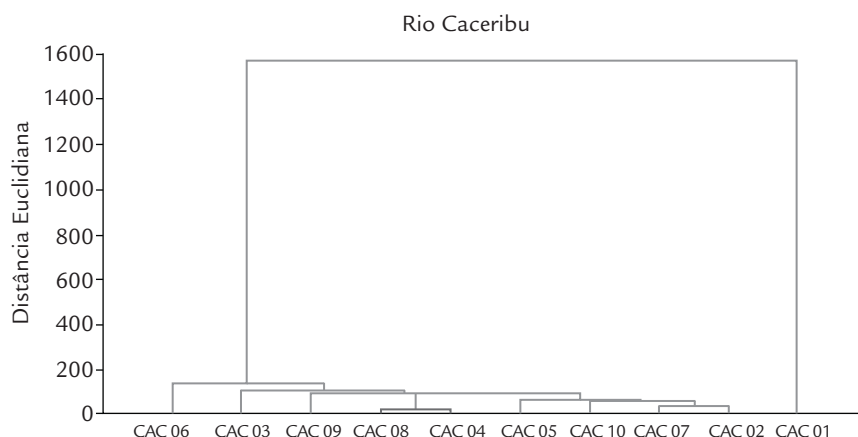
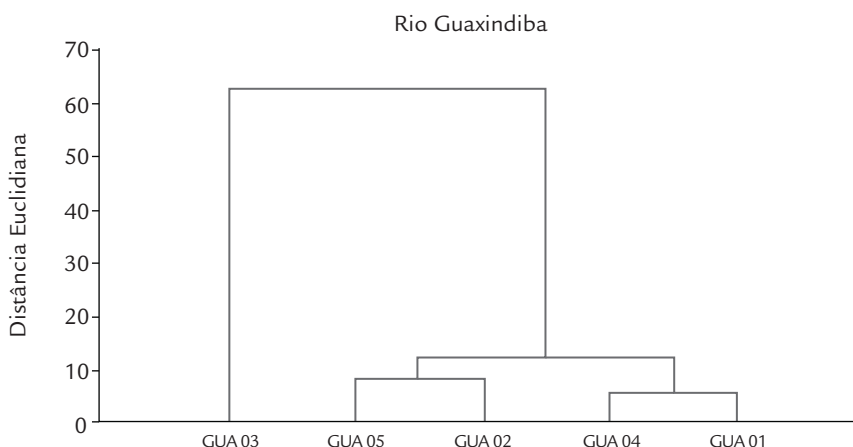


Figura 3  
Dendograma com o agrupamento das amostras do rio Guaxindiba.



### 3.4. Extração sequencial dos metais

A porcentagem dos metais extraídos foi calculada entre a concentração dos elementos em cada fração e a soma das concentrações em todas as frações.

As concentrações de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn ob-

tidas de cada estágio da extração sequencial junto à soma das cinco frações (S1+S2+S3+S4+S5) e as porcentagens dos oito elementos extraídos da fração trocável estão presentes na Tabela 3.

<b>Cu</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>
CAC1	0,15	0,43	0,31	93,64	5,46
CAC2	0,00	0,00	0,00	99,82	0,17
CAC3	0,00	0,01	0,00	99,78	0,20
CAC4	0,01	0,00	0,00	99,77	0,22
CAC5	0,01	0,03	0,01	99,19	0,77
CAC6	0,01	0,02	0,00	99,75	0,21
CAC7	0,00	0,00	2,20	26,17	71,63
CAC8	2,02	0,00	0,00	38,82	59,16
CAC9	0,00	7,79	5,39	24,19	62,63
CAC10	0,00	0,00	0,91	10,14	88,94
Média	0,22	0,83	0,88	69,13	28,94
GUA1	0,00	6,37	0,00	48,08	45,55
GUA2	12,24	0,04	0,54	40,88	46,30
GUA3	0,24	19,08	0,00	30,28	50,40
GUA4	0,74	6,10	0,56	57,50	35,11
GUA5	0,67	7,74	1,20	47,24	43,16
Média	2,78	7,86	0,46	44,80	44,10
<b>Cd</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>
CAC1	3,26	0,07	0,07	96,61	0,00
CAC2	0,03	2,50	9,72	87,75	0,00
CAC3	0,96	5,47	18,65	74,92	0,00
CAC4	0,04	0,04	2,07	97,84	0,00
CAC5	1,17	7,78	20,62	70,43	0,00
CAC6	0,05	0,05	7,56	92,33	0,00
CAC7	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
CAC8	3,23	2,42	9,41	84,95	0,00
CAC9	1,91	5,41	18,47	74,20	0,00
Média	1,18	2,64	9,62	86,56	0,00
CAC10	0,04	0,04	2,07	97,84	0,00
GUA1	0,04	7,87	20,86	71,23	0,00
GUA2	0,05	0,05	7,56	92,33	0,00
GUA3	0,03	0,03	8,76	91,17	0,00
GUA4	0,04	0,04	6,49	93,43	0,00
GUA5	0,05	0,05	11,97	87,93	0,00
Média	0,04	1,35	9,62	88,99	0,00

Continua...

Tabela 3

Percentual de metais pesados extraídos em cada fase dos sedimentos dos rios Caceribu (CAC) e Guaxindiba (GUA).



<b>Mn</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>
CAC1	11,65	1,35	9,14	9,04	68,81
CAC2	14,25	12,06	13,77	25,21	34,71
CAC3	27,64	6,66	24,79	13,38	27,53
CAC4	45,42	4,58	3,43	18,98	27,59
CAC5	49,29	7,67	15,53	10,69	16,82
CAC6	21,69	2,01	4,97	5,49	65,85
CAC7	28,50	13,65	24,69	5,17	27,99
CAC8	36,41	4,08	0,00	6,30	53,22
CAC9	30,14	7,90	12,04	3,71	46,22
CAC10	53,79	6,41	11,84	4,18	23,77
Média	31,88	6,64	12,02	10,21	39,25
GUA1	7,67	17,15	14,20	27,43	33,54
GUA2	75,33	0,09	5,06	8,55	10,96
GUA3	5,54	6,69	8,86	58,98	19,93
GUA4	7,39	22,70	12,50	13,44	43,98
GUA5	19,99	21,33	15,90	7,59	35,18
Média	23,18	13,59	11,30	23,20	28,72
<b>Ni</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>
CAC1	33,68	7,71	14,91	43,70	0,00
CAC2	5,66	15,87	22,70	55,77	0,00
CAC3	16,48	14,57	32,35	36,60	0,00
CAC4	42,76	2,34	8,93	45,97	0,00
CAC5	19,63	11,53	27,31	41,54	0,00
CAC6	40,83	1,52	24,00	33,66	0,00
CAC7	3,91	82,75	8,44	4,91	0,00
CAC8	11,33	83,31	0,00	5,36	0,00
CAC9	3,67	89,17	4,84	2,32	0,00
CAC10	13,19	58,10	13,79	14,92	0,00
Média	19,11	36,69	15,73	28,47	0,00
GUA1	3,07	58,72	13,93	24,28	0,00
GUA2	68,42	1,06	17,90	12,63	0,00
GUA3	0,99	66,12	6,89	26,00	0,00
GUA4	1,14	39,57	29,89	29,39	0,00
GUA5	3,17	42,02	34,86	19,95	0,00
Média	17,94	38,19	17,28	26,59	0,00

Tabela 3  
Continuação.

<b>Pb</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>
CAC1	-	-	-	-	-
CAC2	0,00	0,00	11,09	88,91	0,00
CAC3	0,00	2,49	40,12	57,39	0,00
CAC4	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
CAC5	0,00	39,54	37,93	22,53	0,00
CAC6	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
CAC7	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
CAC8	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
CAC9	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
CAC10	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
Média	0,00	4,20	38,91	46,88	
GUA1	0,00	0,00	44,03	55,97	0,00
GUA2	0,00	0,00	56,97	43,03	0,00
GUA3	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
GUA4	0,00	0,00	48,08	51,92	0,00
GUA5	0,00	0,00	62,95	37,05	0,00
Média	0,00	0,00	42,41	57,59	0,00
<b>Zn</b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>
CAC1	23,16	5,27	17,57	54,01	0,00
CAC2	2,46	23,60	17,53	26,56	29,4
CAC3	14,16	25,82	23,56	19,14	17,33
CAC4	32,30	6,99	6,26	35,21	19,25
CAC5	17,25	18,96	21,37	16,96	25,46
CAC6	29,60	7,73	16,47	21,62	24,58
CAC7	6,96	0,00	33,01	15,63	44,40
CAC8	36,86	0,00	0,00	17,25	45,89
CAC9	30,90	0,00	42,53	13,81	12,76
CAC10	9,45	0,00	23,71	18,35	48,48
Média	20,31	8,84	20,20	23,85	26,80
GUA1	0,00	0,00	45,50	27,21	27,29
GUA2	0,00	0,00	75,33	24,67	0,00
GUA3	0,00	0,00	25,71	67,77	6,53
GUA4	0,00	0,00	54,92	39,06	6,01
GUA5	3,93	0,00	58,96	37,11	0,00
Média	0,79	0,00	52,08	39,16	7,97

Tabela 3  
Continuação.

Cr	S1	S2	S3	S4	S5
CAC1	0,70	6,19	44,06	6,69	42,36
CAC2	0,00	2,13	9,28	15,84	72,75
CAC3	0,00	3,24	13,38	10,98	72,39
CAC4	0,13	2,00	9,13	14,82	73,92
CAC5	0,00	3,14	13,44	6,93	76,49
CAC6	0,00	2,13	9,76	6,06	82,05
CAC7	0,00	0,00	12,17	7,57	80,26
CAC8	0,28	0,00	0,00	14,52	85,20
CAC9	0,00	0,00	13,99	8,56	77,45
CAC10	0,00	0,00	14,97	12,94	72,09
Média	0,11	1,88	14,02	10,49	73,50
GUA1	0,00	0,00	9,27	18,69	72,04
GUA2	0,00	0,00	15,17	20,59	64,24
GUA3	0,00	0,00	3,88	22,01	74,10
GUA4	0,00	0,00	9,04	16,60	74,36
GUA5	0,00	0,00	10,94	15,33	73,74
Média	0,00	0,00	9,66	18,64	71,69

Tabela 3  
Continuação.

#### 3.4.1. Rio Caceribu

**Fração S1 (trocável):** os resultados mostraram que todos os metais, exceto Mn, apresentaram as menores concentrações nesta fração (S1). Nela, os metais estão adsorvidos às partículas da superfície (como argilas, ácidos húmicos e óxi-hidróxidos metálicos). No entanto, a maioria desses elementos está associada a frações menos móveis. Os metais com destaque na fração trocável foram: Mn (31,88%), Ni (19,11%) e Zn (20,31%). Dessa forma, o risco de contaminação da biota por tais metais está relacionado, sobretudo, à fraca ligação dos metais adsorvidos às partículas por forças iônicas. Passos *et al.* (2010) afirmam que a maior parte da fração trocável dos metais é fracamente ligada aos sedimentos, portanto, considerada muito instável e reativa. Egreja (2000) acrescenta o pH como um parâmetro limitador, pois tem grande influência na adsorção dos metais pelos óxidos, matéria orgânica e argila, visto que à medida que o pH aumenta, aumenta a adsorção dos metais.

**Fração S2 (carbonática):** vale ressaltar uma observação da metodologia de Tessier *et al.* (1979) quanto a esta fração. O sistema de extração acetato de sódio / ácido acético, CH<sub>3</sub>COONa / CH<sub>3</sub>COOH, em pH=5, é o mais utilizado, pois tais reagentes dissolvem o carbonato de cálcio. Porém, existe a desvantagem de atacar espécies metálicas e poderem influenciar no resultado final.

Nessa fração, o elemento Ni e Zn se destacaram, apresentando concentração média de 36,69 e 8,84% res-

pectivamente. As amostras a montante do rio obtiveram percentual ainda mais elevado de Ni (CAC 07 – 82,75%, CAC 08 – 83,31%, CAC 09 – 89,17% e CAC 10 – 58,10%).

As concentrações de metais nesta fração não foram elevadas também em virtude da ausência de rochas carbonáticas na região, já que aquelas no estado do Rio de Janeiro são divididas em setores Norte e Sul, de acordo com o Departamento de Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro (DRM). No setor Norte, inicia na região de Cantagalo se estendendo até o município de Bom Jesus do Itabapoana, no qual ocorrem lentes de mármore mais enriquecidas em calcitas. No Sul, as lentes de mármore são menores e mais dispersas. Dessa forma, apesar da região que envolve os municípios de Itaboraí e Guapimirim não apresentar formação geológica de rochas carbonáticas, a presença de carbonatos nos sedimentos pode ocorrer pela formação de precipitados químicos e acúmulo de conchas ou restos de micro-organismos marinhos ricos em carbonato de cálcio, já que estão localizados em região estuarina. Apesar da fração carbonática presente nos sedimentos ter capacidade de reter metais pesados, essas concentrações são sensíveis a mudanças de pH, o que pode ser provocado pelo efeito da salinidade.

No entanto, em função da presença desta fração nos sedimentos do rio Caceribu, Rauret (1998) afirma que os metais estão adsorvidos por atração eletrostática, devido à afinidade dos metais pelos carbonatos, podendo se co-

precipitar como minerais carbonáticos em pH elevado. Esse processo é extremamente importante, pois fornece a indicação de contaminação recente dos metais pesados nos sedimentos. Dessa maneira, o risco de contaminação da biota está relacionado à fração fracamente ligada aos metais, como o conteúdo metálico coprecipitado em carbonatos.

**Fração S3 (redutível):** nesta etapa, com a adição de cloridrato de hidroxilamina, ocorre a disponibilização dos metais associados aos óxidos de ferro e manganês, que podem ser dissolvidos por alterações no potencial redox.

Na fração redutível (óxidos e hidróxidos de Fe e Mn) dos sedimentos do rio Caceribu, o elemento de maior concentração foi o Pb, com média de 38,91% seguido do Zn com 20,20%. Algumas amostras do rio Caceribu (CAC 07, CAC 09 e CAC 10) tiveram 100% do teor de Pb acumulados na fração redutível.

O chumbo é o metal menos móvel (Fergusson 1982), devido a sua elevada afinidade por matéria orgânica, óxidos de ferro, manganês, alumínio e minerais silicatados, além da precipitação de sais e hidróxidos pouco solúveis.

Em um ambiente óxico, Fe e Mn irão se precipitar como óxido de Fe ou Mn. Os metais traço podem se coprecipitar ou se adsorver a estes óxidos. A redução e solubilização desses óxidos, por sua vez, podem ter consequências importantes para a mobilidade dos metais. Esse cenário foi relatado para o Pb, Zn e Cd por Davis e Kent (1990). De acordo com Fergusson (1982), a adsorção em óxidos de ferro e manganês é um dos principais fatores de imobilização do Pb.

Diversos estudos mostraram que os hidróxidos de Fe e Mn são importantes fontes destes metais nos sedimentos e têm um importante papel no controle da mobilidade para o ambiente (Burt *et al.* 2003, Kaasalainen e Yli-Halla 2003, Álvarez *et al.* 2006, Davidson *et al.* 2006). Silva *et al.* (2006) e Mozeto *et al.* (2007) reportaram elevados teores de Pb adsorvidos em óxidos de manganês, afirmando que a retenção de metais pelos óxidos de manganês contribui para a magnificação de suas concentrações nos solos e sedimentos. Souza *et al.* (1986), analisando a extração sequencial dos sedimentos da Baía de Mangaratiba, Sepetiba e Guanabara, Rio de Janeiro, encontrou Pb, independentemente do sistema de rio ou posição ao longo do gradiente de salinidade apenas na fração redutível.

**Fração S4 (matéria orgânica):** com relação à fração S4 (matéria orgânica), os elementos Cu, Cd, Pb e Ni foram aqueles com maior porcentagem de extração nessa fração dos sedimentos. Indicaram a seguinte ordem de acumulação: Cu>Pb>Ni, 86,56; 69,13; 46,88 e 28,47%, respectivamente.

O cobre encontrado em maior teor nesta fase pode complexar com ambas as fases da matéria orgânica, sólida ou dissolvida. A capacidade de complexidade de Cu com moléculas orgânicas dissolvidas é maior do que as moléculas orgânicas maiores, pois as dissolvidas apresentam maior superfície de contato (Jiang *et al.* 2001). Soler-Rovira *et al.* (2010) também relataram que a capacidade de ligação de Cu com os ácidos húmicos, o qual é associado especialmente com grupos COOH, frequentemente são mais numerosos em pequenas moléculas orgânicas.

Du Laing *et al.* (2009) afirmam que ligantes orgânicos dissolvidos, tais como ácidos carboxílicos, ácidos aminados e fúlvico de baixo a médio peso molecular, podem formar complexos metálicos solúveis. O efeito dessas substâncias pode causar um aumento ou uma diminuição da mobilidade dos metais. Um aumento da mobilização de metais como complexos orgânicos dissolvidos foi observado para Ni (Tipping *et al.* 1998), Pb, Cu e Zn (Alvim Ferraz & Lourenço 2000).

A complexidade de metais pesados com a matéria orgânica no ambiente influencia a solubilidade e mobilidade desses metais. Weng *et al.* (2002) mediram a complexidade dos elementos Cu, Cd, Zn e Pb, pela matéria orgânica no solo, e os resultados mostraram que a complexidade de espécies é geralmente mais significativa para o Cu e Pb do que para o Cd, Zn e Ni. Íons metálicos se complexam com matéria orgânica nos solos, sedimentos em sistemas aquáticos. Trabalhos como o de Weng *et al.* (2002) mostraram que os metais pesados são fortemente ligados à matéria orgânica, principalmente os elementos Cu, Pb, Cd, Zn e Ni. É importante, portanto, incluir os efeitos da matéria orgânica na mobilização e no transporte de metais pesados e a avaliação de risco em sítios contaminados por eles. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Sakan *et al.* (2007) e Delgado *et al.* (2011), em que a fase de sulfetos/matéria orgânica foi a mais significativa para a ligação dos elementos Co, Cu e Ni.

**Fração S5 (residual):** os elementos Cr, Cu e Mn predominaram na fração residual dos sedimentos do rio Caceribu, com 73,49, 53,89 e 39,25%, respectivamente.

Nesta fração, os metais não são liberados facilmente em solução, mesmo em um período de tempo razoável, sob condições ambientais naturais (Lasheen & Ammar 2009). A fração residual concentra metais em parte da estrutura geológica dos sedimentos e, portanto, são menos móveis ao longo dos compartimentos ambientais. O elemento cromo, o qual se destacou na fração residual, é resistente ao intemperismo e tende a se concentrar como residual em argilas.

Yu *et al.* (2011) observaram em seu trabalho que todos os metais testados mostraram distribuição homogênea entre as estações de amostragem. A porcentagem da fração residual dos elementos Cr, Ni e Zn variou de 43 a 85% da concentração total. No mesmo trabalho, os autores compararam dois métodos de extração sequencial e concluíram que a porcentagem de metais na fração residual obtida usando o método Tessier foi, em geral, mais baixa do que aquela obtida com o método *Community Bureau of Reference* (BCR), com exceção do Pb. Portanto, a metodologia de Tessier é provavelmente mais efetiva para a lixiviação de metais na fração trocável. Essas diferenças eventualmente resultam da concentração muito maior de reagentes e longos períodos de extração usados para a fase redutível no método BCR em relação ao Tessier. Acrescenta-se que os elementos Zn, Pb e Cu foram encontrados em grupos com grande proporção da concentração total presente, principalmente na fração facilmente redutível. O Cd foi encontrado na fração trocável.

### 3.4.2. Rio Guaxindiba

**Fração S1 (trocável):** na fração trocável das amostras do rio Guaxindiba, os elementos Mn e Ni foram aqueles com maior percentual, 23,18 e 17,94%, respectivamente. O Mn encontra-se, muitas vezes, incorporado em certos minerais, tais como biotita e honrblenda, nas posições de outros elementos de mesma carga e tamanho semelhante, como Fe (Salomons & Förstner 1984). Vale ressaltar que foi detectada a presença de honrblenda na mineralogia dos sedimentos do rio Guaxindiba, o que possibilitaria esclarecer o predomínio de Mn nesta fração.

O pH influencia diretamente na disponibilidade dos metais na fração trocável e, em regiões estuarinas como onde se encontra o rio Guaxindiba, esse parâmetro pode oscilar em virtude da oscilação da maré. Rubinos *et al.* (2011) afirmam que metais catiônicos semelhantes ao Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn se tornam mais móveis com o decréscimo do pH, pois a dissolução dos metais, óxidos/hidróxidos e carbonatos aumentam e a adsorção dos cátions trocáveis na superfície dos sedimentos diminui.

Na fração trocável, os metais estão fracamente adsorvidos aos sedimentos e, quando disponíveis para o ambiente, podem ser incorporados pela biota aquática. De acordo com Anju e Banerjee (2010), esta fração lábil (trocável) da matriz sólida é a mais perigosa para o ambiente.

**Fração S2 (carbonática):** os elementos que foram encontrados nesta fração em maior concentração nas amostras de sedimento do rio Guaxindiba foram Ni (38,19%) e Mn (13,59%). Os demais elementos em ambos os rios apresentaram concentrações abaixo de 35%.

Observa-se que a concentração dos dois elementos é invertida em relação ao rio Caceribu; entretanto, o rio Guaxindiba se localiza em uma região estuarina e não predominantemente fluvial como o primeiro. Apesar do elemento Ni normalmente se encontrar na fração residual, Souza *et al.* (1986) afirmam que, em geral, todos os metais, com a exceção do Pb, apresentam concentrações maiores com o aumento da salinidade, mas a presença de fontes antropogênicas ao longo dos cursos fluviais impede uma discussão mais aprofundada deste aspecto. Outro fator influenciador na concentração de carbonatos é que nessas regiões estuarinas, como explanado por Jurner e Brian (1965), Hinrich e Clark (1985), Chen *et al.* (2000), parte do carbonato presente nos sedimentos será dissolvido durante a lixiviação com água dos rios.

**Fração S3 (redutível):** no rio Guaxindiba, além do Pb (42,41%), o Zn também apresentou percentual elevado (52,08%) na fração redutível. Elementos como Pb são principalmente associados à fração redutível (S3). a mobilidade do chumbo nos sedimentos pode ser influenciada pela complexação com a matéria orgânica e adsorção nos óxidos e minerais de argila e pelas condições ambientais como temperatura, salinidade e pH, além do conteúdo de ácidos húmicos.

Os óxidos de manganês, por exemplo, possuem carga estrutural permanentemente negativa pela substituição de  $Mn_4^+$  por  $Mn_2^+$  e apresentam uma elevada superfície específica, favorecendo a adsorção de cátions, como  $Cu_2^+$ ,  $Co_2^+$ ,  $Pb_2^+$ ,  $Zn_2^+$  etc. Alguns trabalhos citam a seguinte ordem de adsorção de íons metálicos em óxidos de manganês:  $Pb > Cu > Mn > Co > Zn > Ni$  (Dixon & Weed 1989).

No trabalho de Delgado *et al.* (2011), os valores médios de Pb, Cu e Zn atingiram valores médios de 65,35, 26,0 e 42,0%, respectivamente. Resultados bastante divergentes foram encontrados nos estudos de Morillo *et al.* (2008) – 97, 102,96 e 128,15% respectivamente no estuário de Gualdaquivir (Andaluzia – Espanha) e de Wang *et al.* (2010) – 48,47, 39,53 e 64,58% para Pb, Cu e Zn no terceiro maior rio da China, rio Jinjiang.

**Fração S4 (orgânica):** os resultados mostraram um cenário diferente para o rio Guaxindiba em relação ao Caceribu, com os seguintes elementos em ordem de acumulação  $Cd > Pb > Cu > Zn$ , ou seja, 88,99; 57,59; 44,80 e 39,16%. Apesar do Cd ter sido encontrado abaixo do limite de detecção para a maioria das amostras, naquelas com concentração acima do limite, o referido elemento foi encontrado predominantemente na fração orgânica. Soler-Rovira *et al.* (2010) abordaram a influência da matéria orgânica na liberação de metais e chegaram à conclusão de que, quando em estuário, algumas substâncias orgânicas podem ser dissolvidas, liberando metais, principalmente Cd e Cu para o ambiente.

Elementos como Zn e Cr não apresentaram elevada concentração nesta fase, o que pode ser explicado pela interação físico-química em ambiente estuarino. Loes e Pennock (1998) examinaram o efeito da salinidade na ligação de Cu, Cd, Cr e Zn com matéria orgânica dissolvida, e descobriram que a ligação de Zn, Cr com ácidos húmicos diminuiu significativamente em condições de alta salinidade.

**Fração S5 (residual):** o mesmo comportamento notado no rio Caceribu para os elementos Cr, Cu e Mn foi notado também no rio Guaxindiba, com concentração de 71,69; 44,10 e 28,72%, respectivamente. A ligação dos metais pesados com a fração residual contém principalmente minerais primários e secundários, os quais podem aprisionar os metais em sua estrutura cristalina, portanto a fração residual é identificada como estável (Fuentes *et al.* 2008).

Os resultados também mostraram que, sob forte contaminação, especialmente nas áreas de circulação de água restrita, como em baías, certos aspectos do comportamento de metal, tais como a diluição em gradientes de salinidade sob condições estuarinas, não podem ser facilmente observados. Esta constatação está em comum acordo com o trabalho de Souza *et al.* (1986).

Na Tabela 3 e na Figura 4 é possível observar claramente a distribuição dos metais nas frações.

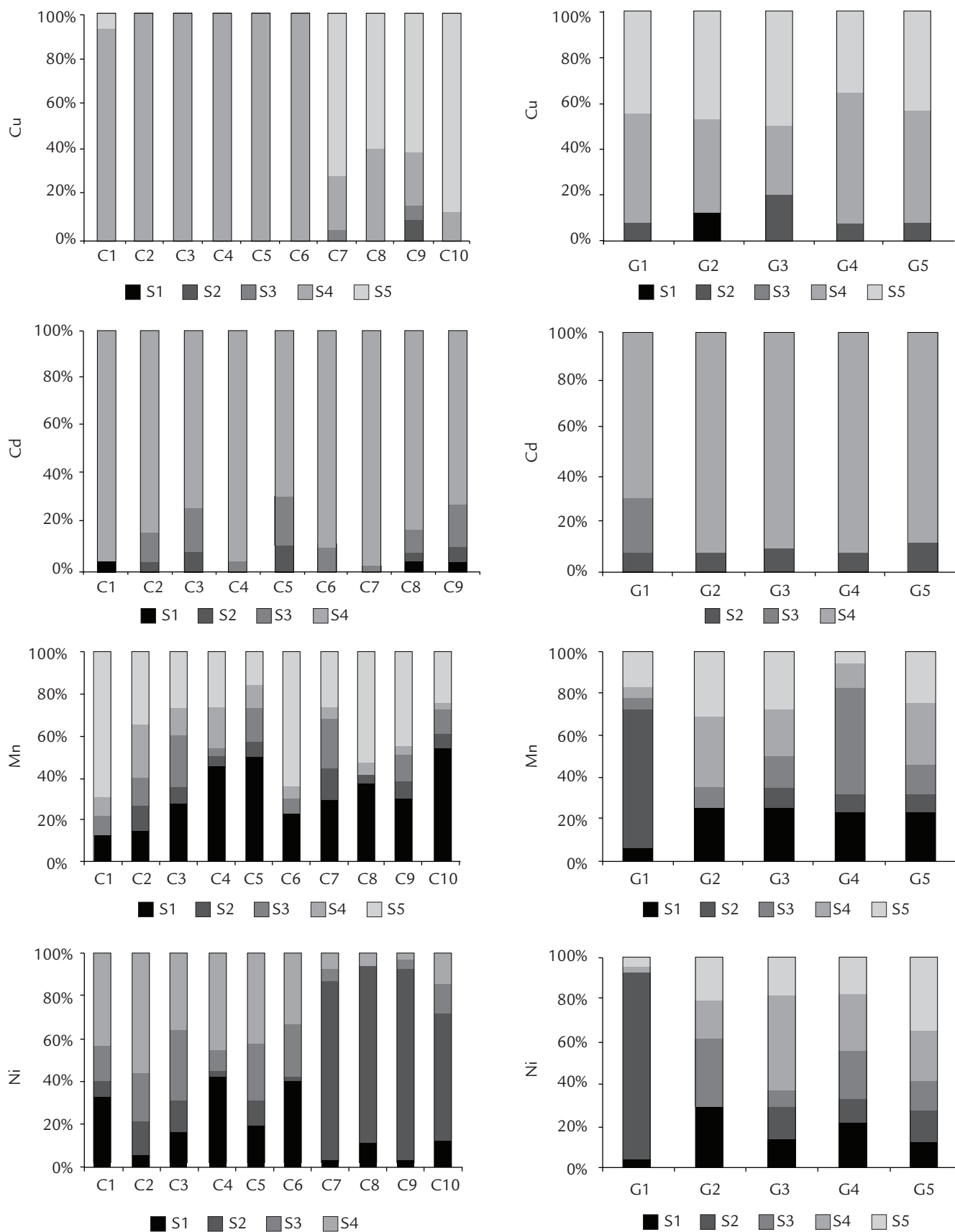


Figura 4  
 Porcentagem de Cu, Cd, Mn, Ni, Cr, Zn e Pb em cada fase da extração sequencial dos sedimentos dos rios Caceribu e Guaxindiba.

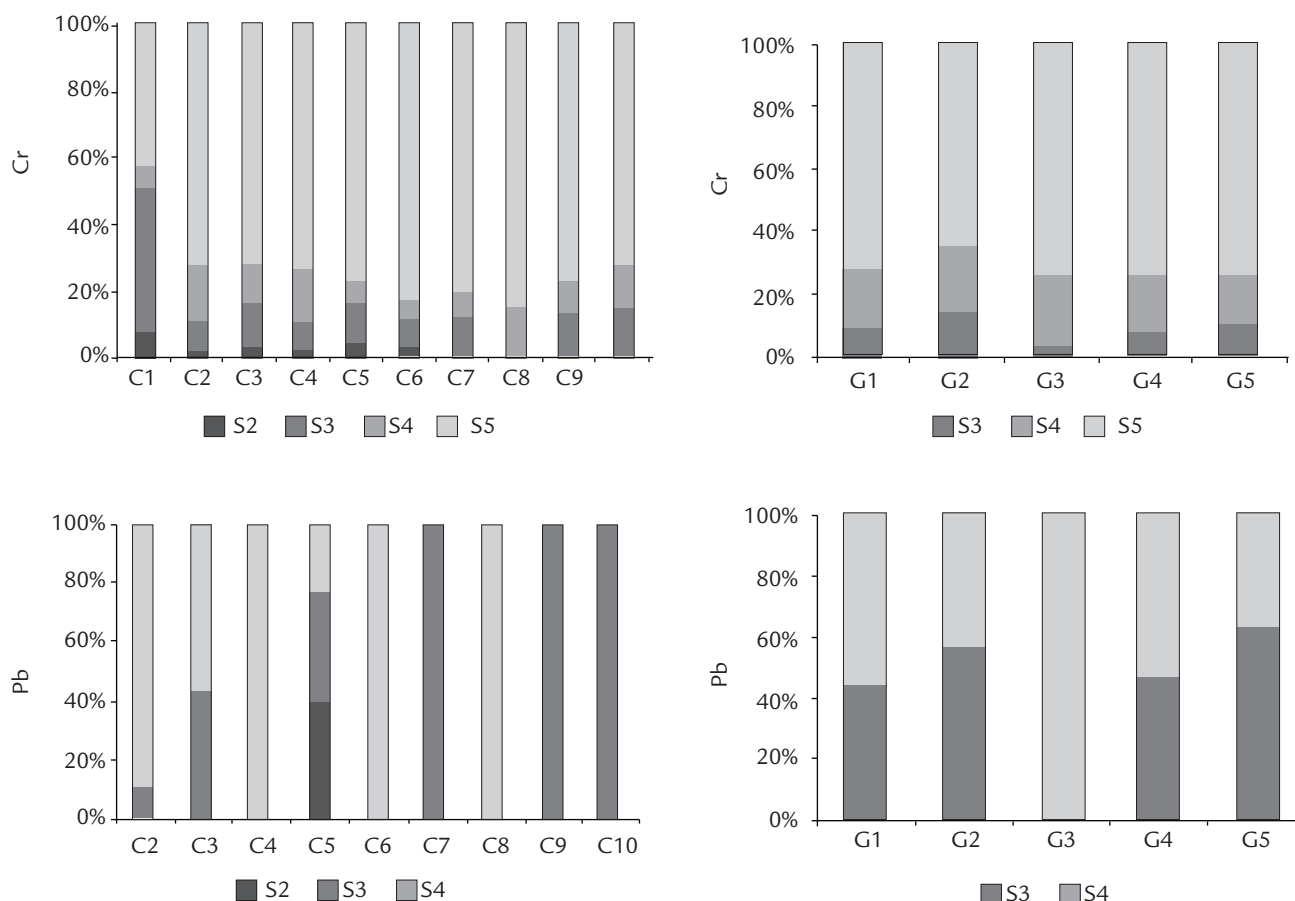


Figura 4  
Continuação.

#### 4. CONCLUSÃO

O método Tessier mostrou-se eficiente na extração dos elementos em cada fase (S1, S2, S3, S4 e S5). Os resultados da extração indicaram que os metais se concentraram, principalmente, nas frações menos móveis, especialmente na fração orgânica (S4), seguida da redutível (S3) e residual (S5). Os metais acompanharam a seguinte ordem crescente de mobilidade: Cr>Cu>Pd>Cd>Ni>Zn>Mn.

Na fração trocável (S1) dos sedimentos do rio Caceribu, os elementos Mn (31,88%), Zn (20,31%) e Ni (19,11%) foram aqueles de maior concentração nesta fração. Para o

rio Guaxindiba, os resultados foram semelhantes, sendo os elementos Mn (23,18%) e Ni (17,94%) os de maior concentração nesta fase.

As amostras do rio Caceribu apresentaram maiores percentuais de metais pesados na fração trocável e carbonática quando comparados ao rio Guaxindiba. Em virtude das elevadas porcentagens de extração na fração S1+S2, o elemento Mn, tanto no rio Caceribu como no Guaxindiba, pode oferecer riscos de contaminação especialmente à biota aquática.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa e cota de investimento em pesquisa. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela realização da análise mineralógica. À Universidade Federal do Pará (UFPA) –

Laboratório de Análises Químicas pela preparação e extração sequencial dos metais nos sedimentos e ao Instituto Evandro Chagas (IEC) pelo treinamento e pela leitura da concentração de metais nas amostras de sedimento.

## 6. REFERÊNCIAS

- Álvarez J.M., López-Valdivia L.M., Novillo J., Obrador A., Rico M.I. 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*, 132:450-463.
- Alvim Ferraz, M. C. M., Lourenço, J. N. 2000. The influence of organic matter content of contaminated soils on the leaching rate of heavy metals. *Environmental Progress*, 19:53-8.
- Anju M. & Banerjee D.K. 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, 78:1393-1402.
- Burt R., Wilson M.A., Keck T.J., Dougherty B.D., Strom D.E., Lindahl J.A. 2003. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Environment Research*, 8:51-67.
- Chen Z.L., Xu S.Y., Liu L., Yu J., Yu L.Z. 2000. Spatial distribution and accumulation of heavy metals in tidal flat sediments of Shanghai coastal zone. *Acta Geographica Sinica*, 55(6):641-650.
- Davidson C.M., Urquhart G.J., Ajmone-Marsan F., Biasioli M., Da Costa Duarte A., Díaz-Barrientos E. 2006. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure. *Anal Chemistry Acta*, 565:63-72.
- Davis J.A. & Kent D.B. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Revista Mineral*, 23:177-260.
- Delgado J., Brioso C.B., Nieto J.M., Boski T. 2011. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Gadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. *Science of the Total Environment*, 409:3666-3679.
- Dixon J.B. & Weed S.B. 1989. *Minerals in soil environments*. Soil Science Society of America, Madison, p. 439-465.
- Du Laing G., Rinklebe J., Vandecasteele B., Meers E., Tack F.M.G. 2009. Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the Total Environment*, 407:3972-3985.
- Egreja F.B.F. 2000. Extração sequencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método. Tese de Doutorado, Programa em Solos Nutrição e Plantas, Universidade Federal de Viçosa, 287 p.
- Faria M.M. & Sanchez B.A. 2001. Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara Bay (NE sector) and its major rivers – Rio de Janeiro State – Brazil. *Academia Brasileira de Ciências*, 75:121-132.
- Fergusson J.E. 1982. *Inorganic Chemistry and the Earth: Chemical Resources, their extraction, use and environmental impact*. Pergamon Press, Oxford, 400 p.
- Folk R.L. 1968. *Petrology of Sedimentary Rocks*. University of Texas Publication, Austin, 170 p.
- Fuentes A., Llorens M., Saez J., Aguilar M.I., Ortuno J.F., Meseguer V.F. 2008. Comparative study of six different sludges by sequential speciation of heavy metals. *Bioresource Technology*, 99:517-525.
- Hinrich L.B. & Clark J.S. 1985. *Soil Chemistry*. Wiley, New York, 186 p.
- JICA. Japan International Cooperation Agency. 1994. The study of recuperation of the Guanabara Bay ecosystem. Supporting Report, Tokyo, Kokusai Kogyo Co., Ltd, Vol. 1-4.
- Kaasalainen M. & Yli-halla, M. 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environment Pollution*, 126:225-233.
- Lacerda L.D., Pfeiffer W.C., Fiszman M. 1987. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba Bay, S.E. Brazil. *The Science of the Total Environment*, 65:163-173.



- Lasheen M.R. & Ammar N.S. 2009. Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different wastewater treatment plants, Greater Cairo. *Egypt Journal Hazard Mater*, **64**:740-749.
- Li X., Shen Z., Wai O.W.H., Li Y. 2001. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, **42**:215-223.
- Lores E.M. & Pennock J.R. 1998. The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*, **37**(5):861-874.
- Loring S.N. & Rantala R.T.T. 1992. Methods for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Review*, **32**:235.
- Jiang W., Liu D., Hou W. 2001. Hyperaccumulation of cadmium by roots, bulbs and shoots of garlic (*Allium sativum* L.). *Bioresource Technology*, **76**:9-13.
- Jurner R.C. & Brian L.M. 1965. The pH of calcareous soil. *Soil Science*, **82**:337-342.
- Machado W., Silva-Filho E.D., Oliveira R.R., Lacerda E.D. 2002. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **44**:1277-1280.
- Martin J.M. & Meybeck M. 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, Amsterdam, **7**:173-206.
- Morillo J., Usero J., Gracia I. 2005. Study of Fractionation and Potential Mobility of Metal from the Guadalquivir Estuary: Changes in Mobility with Time and Influence of the Aznalcollar Mining Spill. *Environmental Management*, **36**(1):162-173.
- Morillo J., Usero J., Rojas R. 2008. Fractionation of metals and As in sediments from a biosphere reserve (Odiel salt marshes) affected by acidic mine drainage. *Environmental Monitoring Assessment*, **139**:329-337.
- Mozeto A.A., Nascimento M.R.L., Silva E.F.A., Fioravanti M.I.A. 2007. Avaliação da contaminação por metais e metalóides (água, sedimento e peixe) no Rio São Francisco em Três Marias (MG – Brasil). Projeto de pesquisa participativa com a comunidade local. Relatório final técnico-científico, Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 68 p.
- Passos E.A., Alves J.C., Santos I.S., Alves J.P.H., Garcia C.A.B., Costa A.C.S. 2010. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, **96**:50-57.
- Pereira E., Batista-Neto J.A., Bernard J.S., McAllister J.J. 2007. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments – Rio de Janeiro/Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **79**(4):739-750.
- Perin G., Fabri R., Manente S., Wagener A.R., Hamacher A.C., Scotto S. 1997. A Five-Year Study on the Heavy-Metal Pollution of Guanabara Bay Sediments (Rio De Janeiro, Brazil) and Evaluation of the Metal Bioavailability by Means of Geochemical Speciation. *Water Research*, **31**(12):3017-3028.
- Pfeiffer W.C.; Fiszman M., Malm O., AZ J.M. 1986. Heavy Metal Pollution in the Paraíba do Sul River, Brazil. *The Science of the Total Environment*, **58**:73-79.
- Rauret G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, **46**:449-455.
- Rubinos D.A., Iglesias L., Díaz-Fierros F., Barral M.T. 2011. Interacting Effect of pH, Phosphate and Time on the Release of Arsenic from Polluted River Sediments (Anllo's River, Spain). *Aquatic Geochemistry*, **17**:281-306.
- Sakan S., Grzetic I., Dordevic D. 2007. Distribution and fractionation of Heavy Metals in the Tisa (Tisza) River Sediments. *Environmental and Science Pollution Research*, **14**(4):229-236.
- Salomons W., Forstner V. 1984. *Metals in the hidrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 340 p.

- Silva M.C. 2006. Avaliação de procedimentos para extração parcial de metais traço em sedimento estuarino visando determinação por espectrometria atômica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 76 p.
- Silva T.F., Azevedo D.A., Aquino Neto F.R. 2007. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal Brazilian Chemistry Society*, 18(3):628-637.
- Soler-Rovira, P., Madejón E., Madejón P., Plaza C. 2010. In situ remediation of metal-contaminated soils with organic amendments: Role of humic acids in copper bioavailability. *Chemosphere*, 79:844-849.
- Souza C.M.M., Pestana M.H.D., Lacerda L.D. 1986. Geochemical partitioning of heavy metals in sediments of three estuaries along the coast of Rio de Janeiro (Brazil). *The science of the Total Environment*, 58:63-72.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7):844-851.
- Tipping E., Hilton J., James J.B., 1988. Dissolved organic matter in Cumbrian lakes and streams. *Freshwat. Biol.* 19, 371-378
- Wang L., Yu R., Hu G., Tu X. 2010. Speciation and assessment of heavy metals in surface sediments of Jinjiang River tidal reach, southeast of China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 165(1-4):491-499.
- Wedepohl K.H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7):1217-1232.
- Weng L., Temminghoff E.J.M., Lofts S., Tipping E., Willemh V. 2002. Complexation with Dissolved Organic Matter and Solubility Control of Heavy Metals in a Sandy Soil. *Environment Science Technology*, 36:4804-4810.
- Yu G.B., Liu Y., Yu S., Wu S.C., Leung A.O.W., Luo X.S., Xu B., Li H.B., Wong M.H. 2011. Inconsistency and comprehensiveness of risk assessments for heavy metals in urban surface sediments. *Chemosphere*, 85:1080-1087.