

## ÍNDICE

6.1.6 - Qualidade dos Sedimentos .....	1/21
6.1.6.1 - O Papel dos Sedimentos em Estudos Ambientais.....	1/21
6.1.6.2 - Transporte de Poluentes em Sistemas Estuarinos.....	2/21
6.1.6.3 - Metais Pesados no Meio Ambiente.....	4/21
6.1.6.4 - Qualidade dos Sedimentos da Baía de Sepetiba.....	9/21



## 6.1.6 - Qualidade dos Sedimentos

### 6.1.6.1 - O Papel dos Sedimentos em Estudos Ambientais

A origem do sedimento tem início, de certa forma, no ciclo de transformação das rochas que começa pelo intemperismo, o qual é o conjunto de modificações de ordem física e química que as rochas sofrem ao aflorar na superfície da Terra.

Os produtos do intemperismo, rocha alterada e solo, estão sujeitos aos outros processos do ciclo supérgeno, ou seja, erosão, transporte e sedimentação. Entretanto, é importante ressaltar que os processos intempéricos não envolvem transporte mecânico significativo; dessa maneira, o resultado de uma rocha intemperizada não é ainda um sedimento, mas um manto de alteração *in situ*, no qual se inclui uma camada superior de solo, constituída por o que se pode chamar de “partículas” da rocha-mãe e do próprio solo.

A partir do momento em que esta partícula começa a sofrer transporte mecânico em superfície, ela passa a constituir uma partícula sedimentar (que em geologia é sinônimo de grão) (GIANNINI e RICCOMINI, 2000).

A partir da formação dos sedimentos, estes poderão permanecer no local e dar origem aos sedimentos autóctones ou poderão ser transportados, por diferentes agentes da natureza, com modificação na forma e nas dimensões iniciais, originando os sedimentos alóctones.

Dessa forma, o sedimento é caracterizado como partículas de materiais pouco espessos, oriundas do intemperismo de rocha e solos ou da decomposição de animais, que cobrem fundo de rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Eles normalmente são constituídos de uma mistura de materiais orgânicos, tais como degradação de tecidos orgânicos, bactérias, algas, e materiais inorgânicos, como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos. A proporção de minerais para matéria orgânica varia consideravelmente em um local para outro (Manahan, 1994).

Próximo à nascente, quando os rios ainda são jovens, nas partes mais declivosas do relevo, os leitos são constituídos por matacões, seixos e cascalhos, resultado da alta energia potencial hídrica que carrega qualquer partícula de granulometria reduzida. À medida que o rio amadurece, atingindo relevos mais planos e de menor energia potencial, por selecionamento, a

granulometria do material depositado no fundo toma características cada vez mais finas, proporcional à competência do curso d'água.

Ao atingir a região costeira a ocorrência de baixa energia hidrodinâmica determina a presença de planícies sedimentares de material muito fino. Existe assim uma tendência de acumulação de material fino no ambiente costeiro. Evidentemente, nas costas onde a energia das ondas é muito intensa, os sedimentos tendem a se dispersar mar adentro, se perdendo em grandes profundidades (Wasserman e Wasserman, 2005, no prelo).

De acordo com suas dimensões granulométricas, os sedimentos são classificados como finos (partículas menores que 63  $\mu$ m, incluindo argilas e siltes) e grosseiros (partículas maiores que 63  $\mu$ m, incluindo areias e cascalhos; Salomons e Stigliani, 1995).

Os sedimentos são considerados substratos para uma grande variedade de organismos que vivem na água, os quais processam matéria orgânica, e servem de alimento para níveis tróficos superiores. Além disso, são excelentes reservatórios ou fontes de metais, pesticidas e outras substâncias químicas (Chapman, 1990). Dessa forma, o conhecimento da composição química dos sedimentos é de grande relevância quando há interesse em se conhecer os fenômenos de transporte do sistema, traçando um histórico da poluição no ambiente. A determinação de concentrações metálicas neste tipo de matriz geológica pode fornecer importantes informações a respeito do ambiente estudado (Salomons e Stigliani, 1995).

#### 6.1.6.2 - Transporte de Poluentes em Sistemas Estuarinos

Os estuários são sistemas extremamente dinâmicos, que se movem e mudam constantemente em resposta aos ventos, às marés e ao escoamento do rio, daí que a compreensão do transporte e destino de poluentes nestes sistemas, requer um conhecimento dos processos físicos, químicos e biológicos que aqui ocorrem, além das propriedades dos próprios contaminantes.

Com o estudo e integração das variáveis que controlam a distribuição, no espaço e no tempo, de poluentes num determinado sistema estuarino, é possível prever os caminhos que estes tomam (**Figura 6.1.6-1**).

Numa perspectiva cíclica, um poluente, entrando num estuário por rota pontual ou difusa, é controlado pela hidrodinâmica resultante do encontro do rio com o oceano sob a influência das marés, distribuindo-se por duas fases, dissolvida e particulada, de acordo com as condições

ambientais. A fase particulada está associada às partículas em suspensão, podendo por isso acabar por se depositar no fundo, tendo aí o seu destino final, ou se ressuspensos os sedimentos, voltar a ser mobilizada para a coluna de água. A fase dissolvida, circula no estuário, dependendo do equilíbrio com a fase particulada, podendo receber contribuições importantes das águas intersticiais contaminadas pela concentração de poluentes no leito de sedimentos, sendo por fim exportada para o oceano.

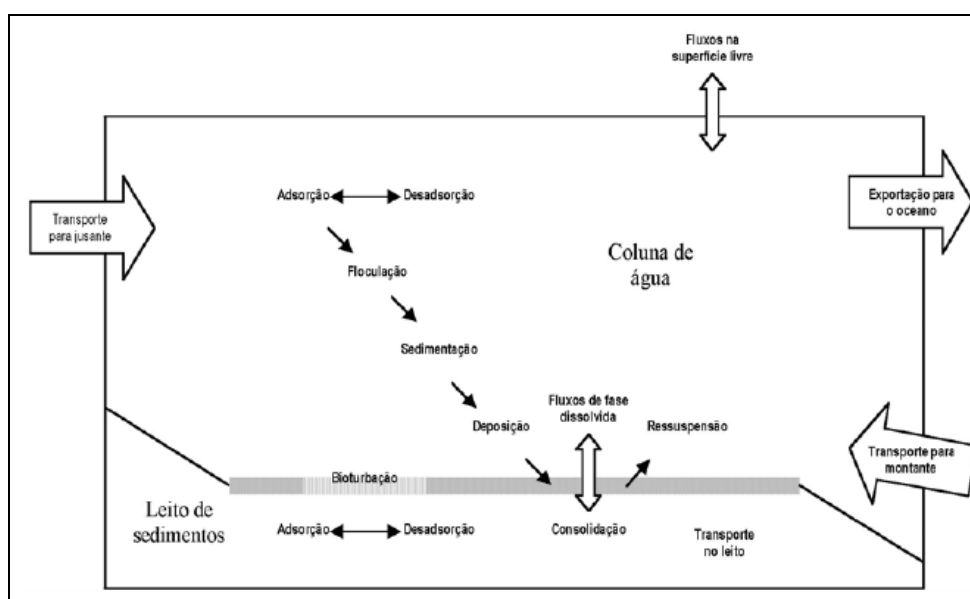


Figura 6.1.6-1 - Processos envolvidos no transporte de poluentes em estuários

A hidrodinâmica é a principal força motriz no transporte de substâncias químicas (poluentes, nutrientes), biológicas (fitoplâncton, zooplâncton) e geológicas (sedimentos) num estuário. O movimento da água num estuário é influenciado pela descarga fluvial a montante e pela maré na fronteira oceânica. A água salgada, mais densa, entra no estuário em direção a montante, ‘mergulhando’ por debaixo da corrente de água doce proveniente do rio. Observa-se, para estuários parcialmente ou bem misturados em termos de salinidade, como o Tejo, uma estratificação vertical, que tende a ser destruída pela turbulência gerada pela maré (Cancino e Neves, 1999b). Esta zona de mistura, denominada de turbidez máxima, encontra-se mais a jusante com o aumento do caudal fluvial e mais a montante com uma amplitude de maré superior, e é caracterizada pela elevada concentração de partículas em suspensão, muito superior às concentrações encontradas a montante e a jusante. Isto acontece, pois existem condições óptimas para a floculação à medida que a descarga fluvial encontra a cunha de intrusão salina, o que aumenta o fluxo de deposição. Por outro lado, a corrente salina junto ao

fundo pode ressuspender os sedimentos, injetando-os de novo na coluna de água, possivelmente desagregados, repetindo-se o processo.

O transporte de poluentes na fase particulada é indissociável do transporte de sedimentos coesivos, devido à grande afinidade de alguns contaminantes pelas fases sólidas. Uma vez adsorvidas aos sedimentos, estas substâncias passam a ser transportadas pelos próprios sedimentos, sendo o seu destino controlado pela dinâmica destes no estuário.

A hidrodinâmica, forçada pela maré, é o mais importante mecanismo envolvido no transporte de sedimentos em estuários, originando a componente advectiva do transporte de sedimentos em suspensão, gerando a força de atrito necessária para erodir os sedimentos no fundo e, através da turbulência, assumindo um papel importante na floculação de sedimentos coesivos (Cancino & Neves, 1999a).

O circulação de sedimentos num estuário é por conseguinte um processo cíclico com erosão do leito na fase de enchente da maré, deposição na fase de maré cheia, voltando à erosão na vazante e deposição na maré vazia, repetindo-se o processo com nova enchente.

### 6.1.6.3 - Metais Pesados no Meio Ambiente

A dinâmica de um metal pode ser definida como a sua propriedade de se transferir de um sistema químico para o outro. O termo sistema químico aqui pode ser definido (teoricamente) como o infinitesimal de compartimento (sedimento, por exemplo) de características homogêneas. Assim, quando um elemento passa de sistema redutor para um sistema oxidante (**Figura 6.1.6-2**), ocorre transferência e a sua forma química é modificada, fazendo também modificar sua dinâmica. Na nova condição oxidante, o metal pode deixar de ficar indisponível e passar para uma forma disponível para os organismos, constituindo-se em risco de exposição para o ecossistema e eventualmente para o homem. Na literatura existem vários trabalhos que detalham a geoquímica dos metais nos ambientes aquáticos, como por exemplo: Batley, (1978); Förstner e Wittmann, (1983); Förstner, (1989); Thornton, (1996); Wasserman e Wasserman, (2005), no prelo.

O problema da mobilidade é particularmente importante quando é necessário prever os efeitos de modificações físico-químicas causadas por intervenções antrópicas. O caso do Programa de Despoluição da Baía de Guanabara (PDBG) é um exemplo onde, segundo alguns autores, a redução na carga de matéria orgânica resultante de programas de saneamento pode fazer

aumentar a mobilidade dos metais (Barrocas, 1995; Barrocas e Wasserman, 1998; Wasserman et al., 2000). Outro exemplo clássico é o caso das dragagens em áreas de portos (Ottmann, 1985; Caplat et al., 2005) onde, em condições físicoquímicas muito redutoras, os metais vão ficar imobilizados na forma de sulfetos e metasulfetos (Bertolin et al., 1997; Paquette e Helz, 1997; Kim et al., 2000). Contudo, os procedimentos de aeração intensa causados pelos procedimentos de dragagem podem remobilizar os metais, mesmo aqueles que contaminaram o local há muitos anos (Schults et al., 1995; Vale et al., 1998).

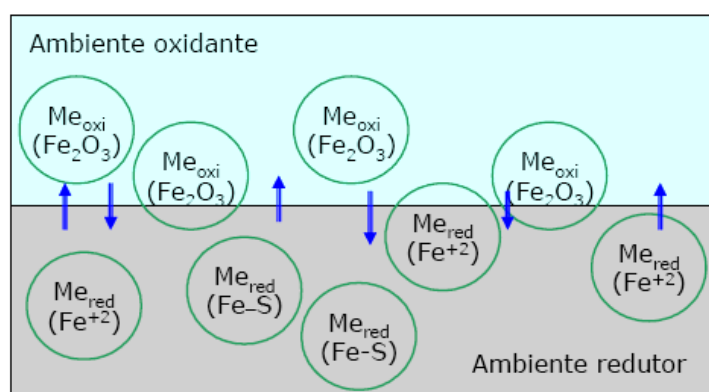


Figura 6.1.6-2 - Processos de oxidação-redução de metais em diferentes ambientes (Wasserman e Wasserman, 2005, no prelo)

Cardoso e Chasin (2001) estudaram os ciclos naturais de alguns metais, como é o caso do Cd e do Zn. Estes elementos são considerados de grande importância em pesquisas ambientais, uma vez que, na maioria dos estudos voltados para a identificação de fontes de contaminação por metais (por exemplo, em estudos de sedimentos), as concentrações de Cd e Zn, juntamente com Cu, Hg, Ni e Pb representam os principais indicadores de contaminação. De acordo com o levantamento de informações feito pelos pesquisadores, o Cd é extensamente distribuído pela crosta terrestre e apresenta concentração média em torno de 0,1 mg/kg. As principais fontes naturais deste elemento são as rochas sedimentares e fosfáticas de origem marítima. O intemperismo destas rochas pode acarretar o transporte, via água dos rios, de uma grande quantidade de Cd para o oceano, num valor estimado de até 15 mil toneladas/ano. A principal fonte natural de lançamento de Cd na atmosfera é a atividade vulcânica, tanto em episódios de erupção como durante períodos de baixa atividade vulcânica. Esta fonte, embora muito difícil de ser quantificada, foi estimada ser responsável pela emissão de 100 a 500 toneladas do fluxo natural do metal. No caso do Zn, a principal fonte natural são as rochas sedimentares. A concentração deste elemento neste tipo de rocha é aproximadamente 95 mg kg<sup>-1</sup>. A esfarelita é o principal minério para extração do Zn, que (devido às semelhanças químicas) está essencialmente

associado ao Cd. Neste minério também estão presentes vários elementos traços como Se, Mn, Co, Cu, Ni, Sb, Bi, entre outros (Reiman e Caritat, 1998) que, da mesma forma que no ciclo do Cd, são intemperizados e transportados pelos corpos d'água, propiciando um incremento destes elementos nos vários compartimentos dos sistemas aquáticos, inclusive a matriz de sedimento (Cardoso e Chasin 2001). Dessa forma, pode-se concluir que, além da contribuição antrópica, a natureza também é uma importante fonte de elementos químicos para o meio ambiente.

Assim, existem várias dúvidas, o que têm gerado inúmeras discussões, acerca de quais valores de concentração de metais e outros elementos podem ser considerados naturais, ou normais, para que uma dada amostra de sedimento possa ser considerada não contaminada.

De acordo com a literatura, tem-se observado que os valores de referência adotados para metais variam globalmente. Por exemplo, alguns pesquisadores costumam adotar como referência os valores de concentrações médias para rochas sedimentares shale, ou folhelho médio (Turekian e Wedepohl, 1961). Outro critério adotado são os valores de referência do local, por meio de testemunhos longos (sedimentos antigos que antecedem o período industrial), com base na geocronologia empregando datação com  $^{210}\text{Pb}$ . Além disso, costuma-se usar como valores de referência as concentrações obtidas para testemunhos coletados próximo às nascentes dos ambientes aquáticos, desde que não tenham sido atingidas pela ação do homem e se encontrem próximas aos locais de estudo (Mozeto, 2001).

Estudos ambientais têm indicado que não existe uma correlação entre a concentração total do metal e a sua toxicidade (Kraepiel et al., 1997; Duursma, 1998; Markert, 1998), e que a forma química e, conseqüentemente, a mobilidade dos metais, mais do que a sua concentração total, são fatores determinantes da toxicidade desses metais. Há alguns anos, os pesquisadores vêm se preocupando em entender o comportamento dos metais nos sedimentos. Nos ambientes aquáticos, os metais sofrem uma partição entre a água e os particulados suspensos, sendo que parte desta carga é metabolizada pela biota (animal e vegetal) e parte terá como destino final os sedimentos de fundo desses ambientes. O processo de partição é também ativo no compartimento sedimento, entre a fase sólida (partículas orgânicas e inorgânicas) e a fase solúvel (água intersticial), onde se encontram os íons metálicos, nutrientes e outras substâncias dissolvidas. Por esta razão, a água intersticial, é caracterizada como a fase que contém os metais e outras substâncias verdadeiramente biodisponíveis e, portanto, potencialmente tóxicas, sendo considerada como uma das principais rotas de exposição para a biota. No entanto, mesmo sendo baixa a concentração de metais na água intersticial, os organismos bentônicos ingerem (filtram) essa fase solúvel onde se encontram os metais dissolvidos, e, conseqüentemente, um

novo equilíbrio é estabelecido, com mais metais passando do sedimento para a água intersticial para repor a “quantidade” (concentração) de metal que foi consumida pelo organismo aquático, portanto estes “contaminantes” vão sendo depurados do sedimento; assim, pode-se afirmar que a água intersticial é um compartimento de acumulação de elementos químicos para a biota. Outro fator importante que deve ser considerado é que, dependendo do hábito alimentar e trato digestivo dos organismos bentônicos (que têm características ácidas e reduzidas), a bioacumulação de metais pode ser viabilizada mesmo a partir da fase sólida, uma vez que muitos organismos ingerem os particulados e promovem verdadeira extração de elementos ligados (por processos de adsorção ou complexação) às partículas do sedimento (Silvério, 2003).

Neste aspecto, vários métodos foram desenvolvidos na tentativa de avaliar a forma química destes contaminantes em sedimentos. Estes métodos ficaram conhecidos como “métodos seletivos de extração”, e são capazes de determinar a forma, a mobilidade e a 5 dos elementos estudados (Jenne e Luoma, 1977). A partir dos métodos seletivos, os pesquisadores desenvolveram procedimentos que são capazes de, não somente determinar uma das formas do metal, mas detalhar sua distribuição (ou partição) entre as várias fases químicas do sedimento. Nestes procedimentos, uma única amostra é lixiviada sucessivamente, com extratores de força crescente. A análise da concentração de cada um destes extratos resulta na medida da partição geoquímica dos metais entre as diversas fases (Tessier et al., 1979; Meguellati et al., 1983). Segundo os princípios desta extração, as três primeiras fases (trocável, oxidável e carbonatos, das cinco extraídas) correspondem à fração relativamente móvel dos metais no sedimento (Fizman et al., 1984). Para exemplificar, a extração com ácido clorídrico 0,1 N vem sendo muito utilizada para determinar as concentrações de metais considerados biodisponíveis para os organismos (Fizman et al., 1984). Esta extração parcial foi largamente utilizada pela Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA) nos monitoramentos das concentrações de metais em sedimentos do estado do Rio de Janeiro (FEEMA, 1998).

Na baía de Sepetiba, Pestana (1989) apresenta uma comparação entre a área Norte da baía de Sepetiba (Rio da Guarda e Canal de São Francisco) e algumas localidades na baía da Ribeira. Neste estudo, a autora avalia a partição geoquímica de metais, aplicando a extração sequencial. A análise dos resultados de Zn e Cd, nos sedimentos dos rios que deságuam na baía de Sepetiba, indicou que a fração móvel dos metais é maior nas amostras coletadas nas proximidades das desembocaduras do rio Guarda e do Canal de São Francisco. Em uma das amostras, a montante do Canal de São Francisco, a fração móvel de Zn representava em torno de 10% da concentração total. Contudo na foz do canal, já no interior da baía, a fração móvel chegou a representar quase 50% do Zn total presente na amostra. De acordo com os autores, o mesmo comportamento foi observado para o Cd.

Contudo, ainda que as extrações sequenciais tenham contribuído com importantes informações a respeito do comportamento dos metais em vários tipos de ambientes, estas são foco de muitas críticas sob o argumento de que este tipo de metodologia de análise apenas mimetiza, de uma maneira muito precária, os processos que ocorrem no meio ambiente (Davidson et al., 1994). Também os custos com reagentes são relativamente altos e há dificuldades de se validar a metodologia por comparação a resultados obtidos com materiais de referência certificados. Embora, atualmente a União Européia, por meio do Bureau Communautaire de Reference (BCR) já tenha desenvolvido uma metodologia de extração sequencial (com apenas 3 fases), utilizando o material de referência BCR 701 (Wasserman e Wasserman, 2005, no prelo).

Além da importância de se conhecer a mobilidade, existe a preocupação com a disponibilidade do metal, e conseqüentemente a sua toxicidade em amostras de sedimento. Assim, de certa forma, os estudos de ecotoxicologia com organismos vivos já se tornaram comuns na avaliação da contaminação de amostras de água e sedimentos. Por exemplo, Monteiro (2004) realizou vários testes de toxicidade com diferentes organismos aquáticos em amostras de água e sedimento coletados na bacia do Rio Corumbataí - SP. Fazem parte desta bacia os municípios de Analândia, Santa Gertrudes, Rio Claro, Corumbataí, Itirapina, Charqueada e Piracicaba. De acordo com os resultados obtidos, as espécies *D. magna* e *D. similis* se mostraram sensíveis aos testes de toxicidade crônica e aguda tanto nas amostras de água, como sedimentos. Dessa forma, foi possível identificar como locais contaminados a região de Analândia, Corumbataí, Rio Claro e Piracicaba. Silvério (2003) também apresentou em seu trabalho resultados obtidos para testes de toxicidade para sedimentos coletados em cinco represas do Rio Tietê. O estudo permitiu identificar em quais represas os contaminantes dos sedimentos estão afetando os organismos bentônicos.

Além dos testes com os organismos vivos (bioensaios), desde os anos 90, alguns autores, preocupados com a questão da toxicidade dos metais em sedimentos, começaram a relacionar a disponibilidade biológica destes poluentes à concentração de sulfetos (Carlson et al., 1991; Brumbaugh et al., 1994; Casas e Crecelius, 1994). Os sulfetos têm um papel importante na disponibilização biológica e mobilização, na medida em que complexos sulfeto-metálicos são precipitados muito estáveis e pouco reativos quimicamente (Craig e Bartlett, 1978; Morse e Cornwell, 1987; Huerta-Diaz e Morse, 1992; Morse, 1994; Bertolin et al., 1997; Regnell et al., 2001). Assim, alguns autores começaram a observar que quanto maior era a disponibilidade de sítios de sulfeto para o armadilhamento dos metais, menor era sua toxicidade (Di Toro et al., 1990). Em outras palavras, sedimentos costeiros, por exemplo, que apresentam potencial redox muito negativo (reduzidor) e grande suprimento de enxofre (sulfato da água do mar) poderiam

receber e imobilizar grande quantidade de metais. Neste contexto, encontra-se o trabalho de Carvalho et al. (2005) que utilizou a extração ácida dos sulfetos voláteis (AVS), juntamente com os metais extraídos simultaneamente (SEM), modelo  $S[SEM]/[AVS]$ , para analisar amostras de sedimentos superficiais, coletados na baía de Guanabara, considerada a baía mais impactada no Rio de Janeiro, em virtude do lançamento de elevada quantidade de esgotos domésticos e industriais nas suas águas. Neste estudo, os SEM representaram a fração de metais extraída por HCl 6M, a frio. Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que os sedimentos superficiais da baía de Guanabara foram capazes de acumular níveis detectáveis de AVS, com exceção de dois pontos de amostragem, situados no canal central da baía, onde as condições hidrodinâmicas favorecem a deposição de sedimentos arenosos. Os autores obtiveram concentrações de Cu variando entre 0,007 e 3,01  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , enquanto que as concentrações obtidas para o Zn variaram entre 0,020 e 13,8  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . A relação  $S[SEM]/[AVS]$  indicou que (de acordo com este critério), aparentemente, não existe risco de toxicidade na baía de Guanabara devido à presença dos metais Fe, Mn, Ni, Cu, e Zn nas amostras de sedimento. Além do trabalho de Carvalho et al., (2005), encontram-se na literatura outros estudos com amostras de sedimento que utilizam o modelo  $S[SEM]/[AVS]$ , dentre os quais, citam-se os trabalhos de Mackey e Mackay, (1996); Silvério, (2003); Passos, (2005); Burton et al., (2005), entre outros. Como se pôde observar, devido às suas características, os sedimentos desempenham importante papel na avaliação, diagnóstico e monitoramento de áreas impactadas.

Conseqüentemente, nota-se um incentivo para a comunidade científica, por parte dos principais órgãos de controle ambiental, para o desenvolvimento de novas metodologias e otimização dos procedimentos analíticos já existentes, com o propósito de se estabelecer uma avaliação eficaz dos teores de metais encontrados nos sedimentos e o efetivo dano que tais concentrações causam aos sistemas aquáticos.

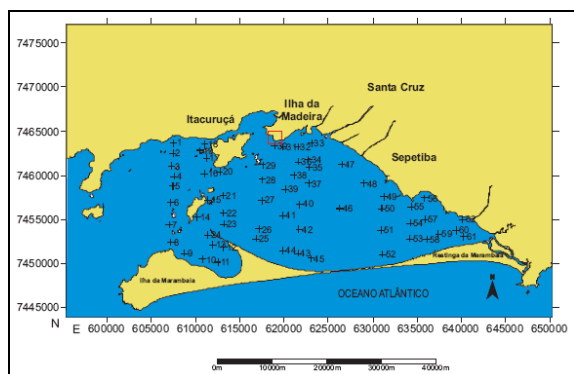
#### 6.1.6.4 - Qualidade dos Sedimentos da Baía de Sepetiba

Inúmeros trabalhos estudaram o ecossistema da Baía de Sepetiba. Dentre os estudos disponíveis na literatura podem ser citadas referências como Leitão-Filho, (1995), Pelegatti, (2000) e (2001), Veek, (1999), FEEMA, (1998), Wasserman et al (dados não publicados), que consistem em monitoramentos geoquímicos extremamente complexos e completos onde a sinergia entre os diversos parâmetros, tanto físico-químicos quanto químicos retratam a dinâmica ambiental e a complexidade da Baía de Sepetiba.

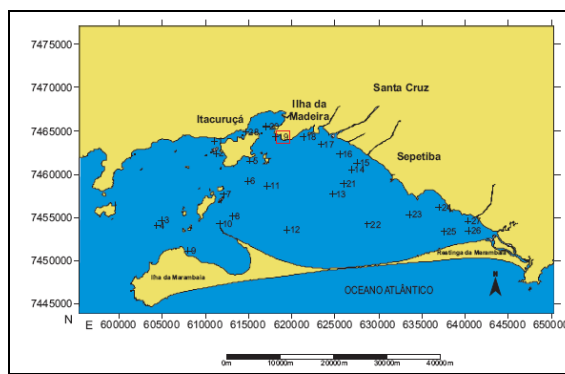
**Quadro 6.1.6-1 - Referências bibliográficas disponíveis na literatura**

Ano de amostragem	METAIS	Autor
1989	Pb, Cd, Fe	Leitão-Filho, 1995
1995	Zn, As, Cr, Fe, Potencial redox, % de finos	Pelegatti, 2000 e 2001
1995	Hg, carbono orgânico, nitrogênio total e enxofre total	Veek, 1999
1996	Fe, Pb, Zn, Cr, Ni, Cd, Mn Cu, Hg	FEEMA, 1998
2004	Zn, Fe, As, Cr, (Análise por ativação neutrônica), potencial redox, carbono orgânico, granulometria e nitrogênio total	Wasserman et al (dados não publicados)

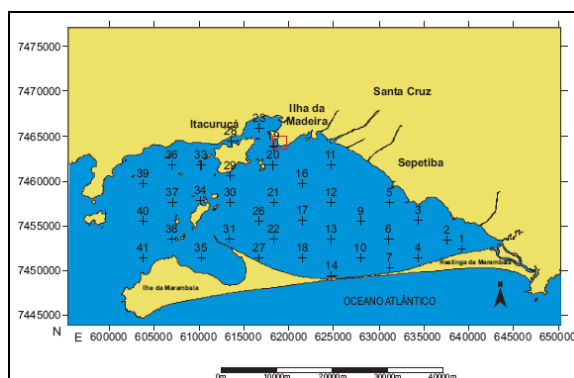
Os pontos de coleta de cada estudo está exposto nas figuras (Figura 6.1.6-3, Figura 6.1.6-4, Figura 6.1.6-5 e Figura 6.1.6-6:



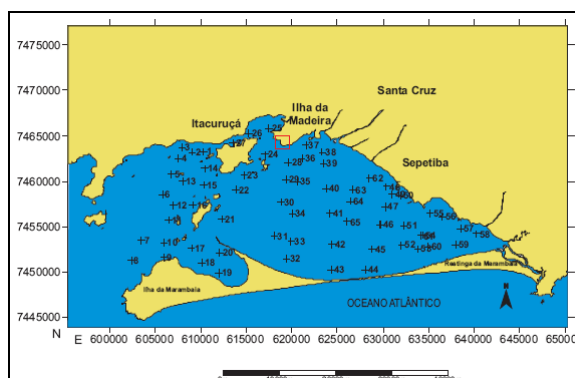
**Figura 6.1.6-3 - Pontos de amostragem Leitão-Filho (1995). Amostras coletadas em 1989.**



**Figura 6.1.6-4 - Pontos de amostragem de 1995 Pellegatti (2000) e Veek (1999)**



**Figura 6.1.6-5 - Estações de amostragem de estudo da FEEMA em 1996 (FEEMA, 1997**



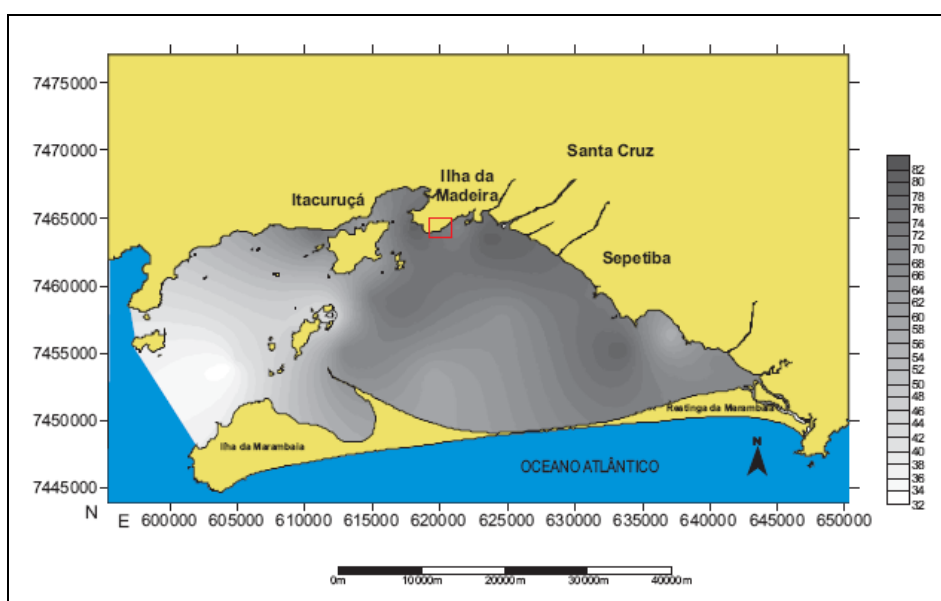
**Figura 6.1.6-6 - Pontos de amostragem (IPEN/UFF 2004).**

#### 6.1.6.4.1 - Granulometria

O conhecimento da origem, transporte e geoquímica dos sedimentos em ambientes costeiros é o primeiro passo para o entendimento da dinâmica dos poluentes e do monitoramento de suas concentrações. De um modo geral, as maiores concentrações de metais pesados são encontradas em sedimentos com granulometria fina ( $< 63\mu\text{m}$ ) (Paul et al., 1994), e estas são características de ambientes hidrodinamicamente mais abrigados como baías e estuários onde as características transicionais entre as águas menos salinas continentais para as águas mais salinas marinhas promovem agrupamentos de partículas através de ligações eletrolíticas, aumentando a massa e o peso das partículas resultando na sua decantação.

A granulometria da baía foi detalhadamente estudada por Pellegatti (2000), IPEN/UFF (2004) e Souza, (2004) representada na **Figura 6.1.6-7**, **Figura 6.1.6-8** e **Figura 6.1.6-9**.

Conforme pode ser visualizados nas figuras supracitados, todos os três estudos registraram uma tendência de deposição de grãos finos mais ao leste da baía, onde os maiores fluxos fluviais e a menor hidrodinâmica podem explicar esta copartimentação do ambiente sedimentar.



**Figura 6.1.6-7 - Distribuição do% de sedimentos finos,  $< 63\mu\text{m}$  (Pellegatti, 2000)**

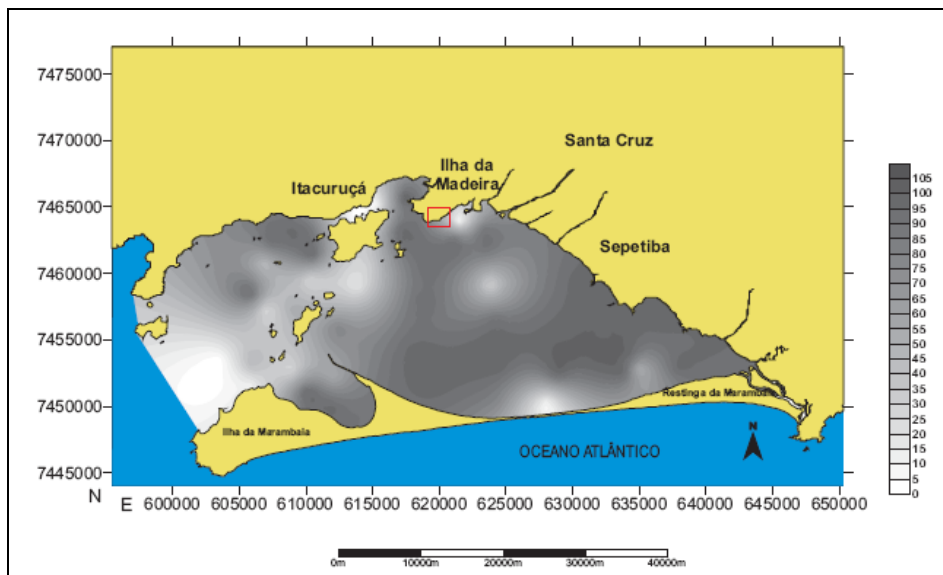


Figura 6.1.6-8 - Variação do Percentual de < 63 µm (IPEN/UFF 2004).

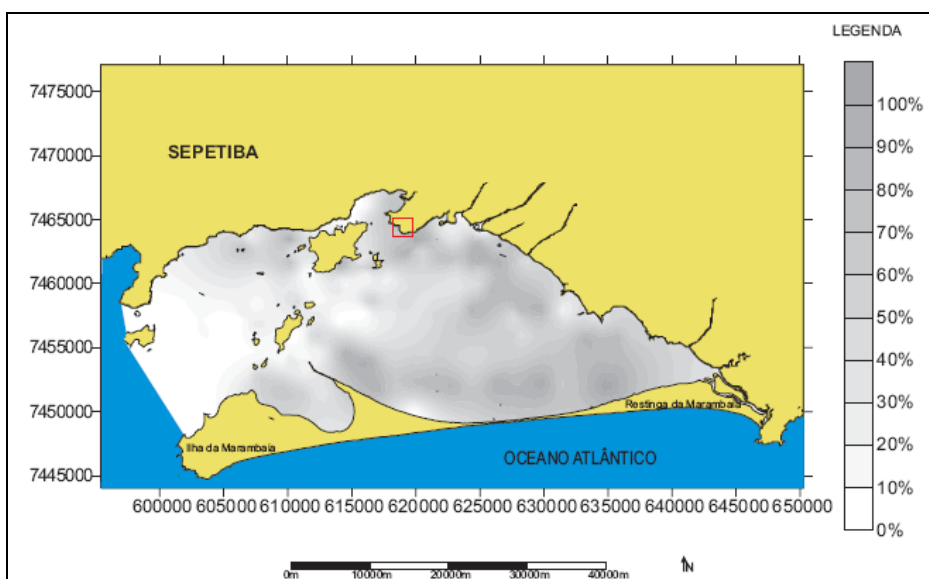


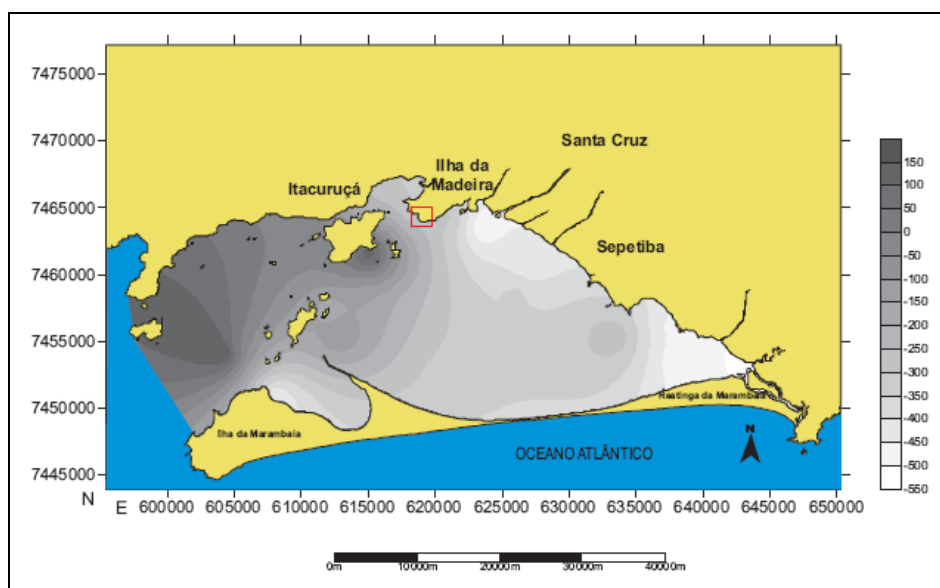
Figura 6.1.6-9 - Distribuição de argila na Baía de Sepetiba segundo (Souza, 2004)

#### 6.1.6.4.2 - Potencial Redox no Sedimento da Baía de Sepetiba

O potencial redox (Eh) de um sedimento mostra a tendência de um ambiente ser mais oxidante ou redutor, e está relacionado à capacidade de a solução intersticial fornecer ou seqüestrar elétrons para reações iônicas. Em ambientes submersos, o sedimento fica isolado do oxigênio

atmosférico, o que deve fazer reduzir seu potencial oxidante, gerando um Eh mais negativo. Quando, além de submerso, este ambiente apresenta uma baixa hidrodinâmica e de elevada produtividade primária, como é o caso da baía de Sepetiba, a matéria orgânica que se acumula consome praticamente todo o oxigênio dissolvido na água e faz cair ainda mais o Eh. As bactérias anaeróbicas decompositoras, largamente difundidas neste tipo de ambiente, vão provocar a quebra de complexos orgânicos de elevado peso molecular em compostos menores e mais facilmente oxidáveis (metano, por exemplo), depauperando ainda mais o ambiente de oxigênio livre (Wasserman e Wasserman, 2005 no prelo).

Os valores do potencial de oxi-redução obtidos nos estudos de Pellegatti, 2000 e IPEN/UFF 2004, encontram-se nas **Figura 6.1.6-10**. Pode-se observar que, na baía de Sepetiba, são favorecidas as reações que ocorrem em condições anaeróbicas, uma vez que este ambiente aquático é, predominantemente, redutor, conforme mostra a **Figura 6.1.6-11**. Pode ser observado ainda uma tendência de aumento do caráter redutor em direção ao interior da baía, o que pode ser explicado pelo baixo hidrodinamismo.



**Figura 6.1.6-10 - Distribuição do potencial redox (Pellegatti, 2000)**

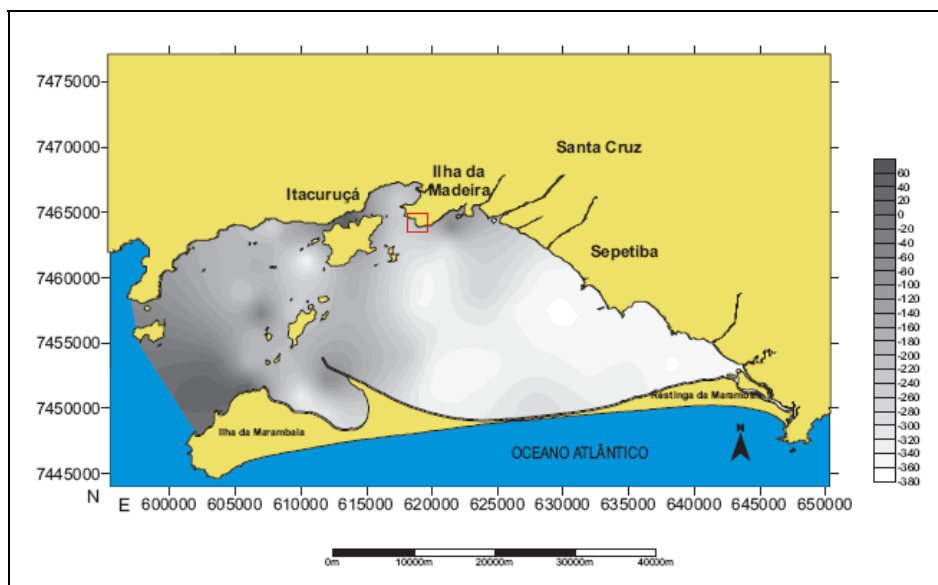


Figura 6.1.6-11 - Variação do potencial redox (IPEN/UFF 2004).

#### 6.1.6.4.3 - Metais nos Sedimentos da Baía de Sepetiba

Embora existam inúmeras fontes antrópicas de metais na baía de Sepetiba, nenhuma outra provocou uma contaminação das dimensões da Cia Ingá. No entanto, conforme mencionado anteriormente, desde o início do seu funcionamento, a Cia Ingá, já contribuía significativamente para a contaminação na região. Por outro lado, vale ressaltar, também, que na região de Sepetiba existem mais de 400 indústrias, dos mais diversos ramos de atividade área (metalúrgica, química, petroquímica, gráfica) que contribuem para o aumento da quantidade de poluentes na baía, e o Porto de Sepetiba, cuja contribuição para o impacto ambiental não somente está associada aos aportes de metais e outras substâncias (que são movidas nos containeres e transportadas pelos navios), mas também pelas freqüentes atividades de dragagens para reforma e ampliação das suas instalações.

Ainda com respeito aos trabalhos científicos sobre a contaminação da baía de Sepetiba, além dos relatados anteriormente, encontra-se o de Barcellos (1995) que fez um estudo sobre a distribuição da concentração de Cd e Zn nos sedimentos da baía e, a partir dos resultados, pôde observar as mais altas concentrações na região do Saco do Engenho, nas proximidades da área onde se situam os rejeitos da Cia Ingá. Naquela época (anterior ao acidente), o autor já identificou concentrações máximas de Zn e Cd de até 37.300 mg kg<sup>-1</sup> e 396 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Neste estudo, pôde-se perceber que a mobilidade preferencial dos metais era do Oeste do Canal de São Francisco em direção ao fundo da baía. Veeck (1999) estudou a distribuição de Hg, na baía de Sepetiba. Os resultados de concentração obtidos pela autora mostraram que a contaminação por este metal, nos sedimentos, ainda é relativamente pequena, com o teor de Hg oscilando entre 18,3 e 109,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Figura 6.1.6-12).

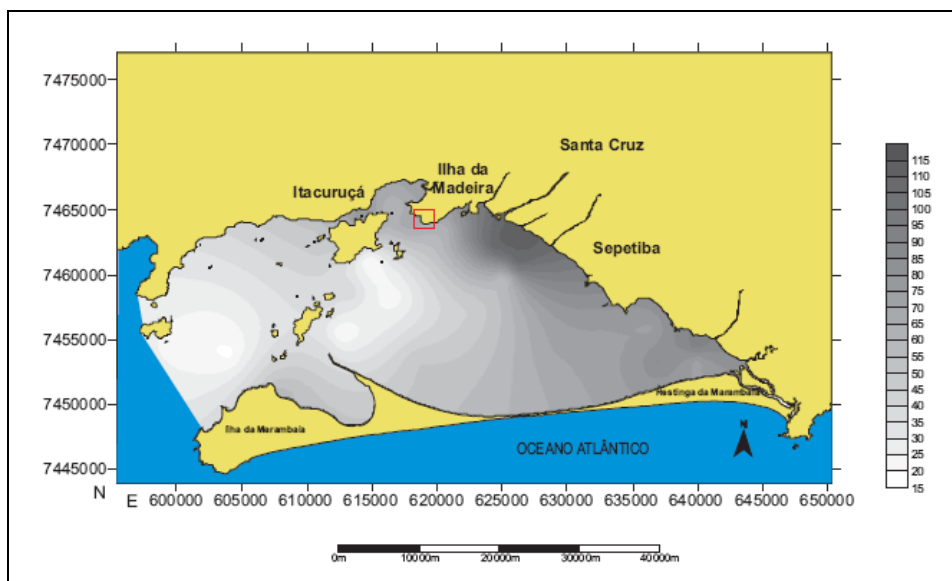


Figura 6.1.6-12 - Distribuição da concentração de Hg (Veeck, 1999)

Por outro lado, Salgado Lopes (2004), estudando amostras de sedimentos e testemunhos, coletados na planície de maré do manguezal de Enseada das Garças, obteve concentrações de Hg de até 602  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , concluindo que as áreas sujeitas à inundação são mais afetadas pela contaminação por este metal.

Pellegatti et al. (2001) analisaram 28 amostras de sedimentos coletadas na baía de Sepetiba, logo em seguida ao acidente de responsabilidade da Cia Ingá. Por meio da técnica de AAN, foram determinadas as concentrações de 22 elementos, entre eles o Zn, As, Co, Fe e Cr. De acordo com os resultados obtidos por Pellegatti et al. (2000), nas amostras de sedimentos, foi possível observar que os elementos Zn, Cr, Co e Fe apresentaram um comportamento semelhante, com os mais altos valores de concentração na costa Norte da baía, principalmente nas desembocaduras dos rios Guarda, Guandu e Canal de São Francisco, que são os principais emissores de efluentes industriais para as águas de Sepetiba. Para o As, as mais altas concentrações foram observadas na porção central da baía, indicando que, aparentemente, a mobilidade deste elemento é determinada por parâmetros diferentes dos demais elementos. Apesar do enriquecimento de

metais observado nas amostras de sedimento, o Zn (conforme era esperado para este contaminante) foi o único elemento cujas concentrações (variando entre 200 e 2400 mg kg<sup>-1</sup>, ficaram muito acima do teor de referência adotado no trabalho, que era 95 mg kg<sup>-1</sup> de Zn para o testemunho coletado na porção Oeste da baía, em região de manguezal. (Pellegatti et al., 2001).

Coimbra (2003) estudou a distribuição de vários metais, inclusive Cu, Ni e Zn, em amostras de sedimentos e em duas espécies de moluscos bivalves, coletados em duas áreas de manguezais (Coroa Grande e Enseada das Garças) na baía de Sepetiba (**Figura 6.1.6-13**), com o intuito de verificar a possibilidade de esses organismos serem utilizados como monitores biológicos na contaminação ambiental de áreas costeiras. O manguezal de Coroa Grande está localizado na porção Norte da baía, na região de Itacuruçá. Nesta região, deságuam alguns rios secundários como o Tingussu, cujas águas abastecem a população de Coroa Grande. O mangue da Enseada das Garças está localizado nas proximidades da restinga de Marambaia (porção Leste), ou seja, na área mais afastada do distrito industrial da região de Sepetiba.



**Figura 6.1.6-13 - Pontos de coleta de Coimbra, (2003)**

Dentre as metodologias adotadas no trabalho, a extração com HCl 1M (1g de sedimento para 10 mL de solução ácida) foi utilizada para extrair os metais fracamente ligados ao sedimento, ou seja, os metais considerados mais biodisponíveis. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que as amostras de sedimento coletadas em Coroa Grande apresentaram as concentrações mais altas (exceto para o Ni), quando comparadas aos sedimentos coletados na Enseada das Garças. Por exemplo, a concentração média de Zn, Cu e Ni, observada em Coroa Grande, foi de 373; 17,9 e 4,3 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto que, na Enseada das Graças, a concentração destes mesmos metais foi, respectivamente, 123; 7,4 e 4,5 mg kg<sup>-1</sup> (**Figura 6.1.6-14**).

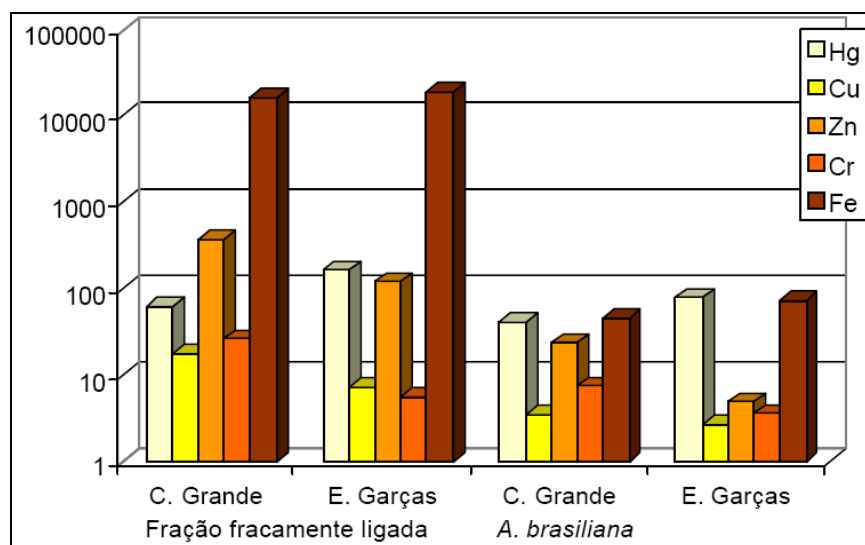


Figura 6.1.6-14 - Resultados obtidos por Coimbra, (2003)

Este fato, de certa forma, pode ser explicado pela localização das áreas estudadas. Coroa Grande fica próxima do centro industrial de Sepetiba, enquanto que a Enseada das Garças está mais afastada do pólo industrial. Os resultados obtidos para as espécies de moluscos analisadas mostraram que, as mais altas concentrações de metais (da mesma forma como visto para os sedimentos) foram observadas nas amostras de Coroa Grande. Na espécie *A. brasiliana*, a concentração do metal não teve correlação com o tamanho, exceto para a concentração de Hg, que apresentou correlação positiva com o tamanho da espécie, para os indivíduos coletados em Coroa Grande. Para a espécie *M. guyanensis*, de um modo geral, as concentrações dos metais apresentaram correlação negativa com o tamanho da espécie, independente do local onde as amostras foram coletadas. Este estudo mostrou que a utilização das espécies de moluscos como biomonitoradores é adequada, pois, segundo o autor, os resultados obtidos puderam reproduzir a contaminação ambiental da região de Sepetiba. Entretanto, fatores como o tamanho do indivíduo de cada espécie devem ser levados em consideração no planejamento de programas de monitoração com a utilização deste tipo de organismo.

Por outro lado, vale ressaltar que o trabalho de Coimbra (2003) não é coerente com os resultados obtidos no trabalho de Pellegatti (2000) (Figura 6.1.6-15 a Figura 6.1.6-17).

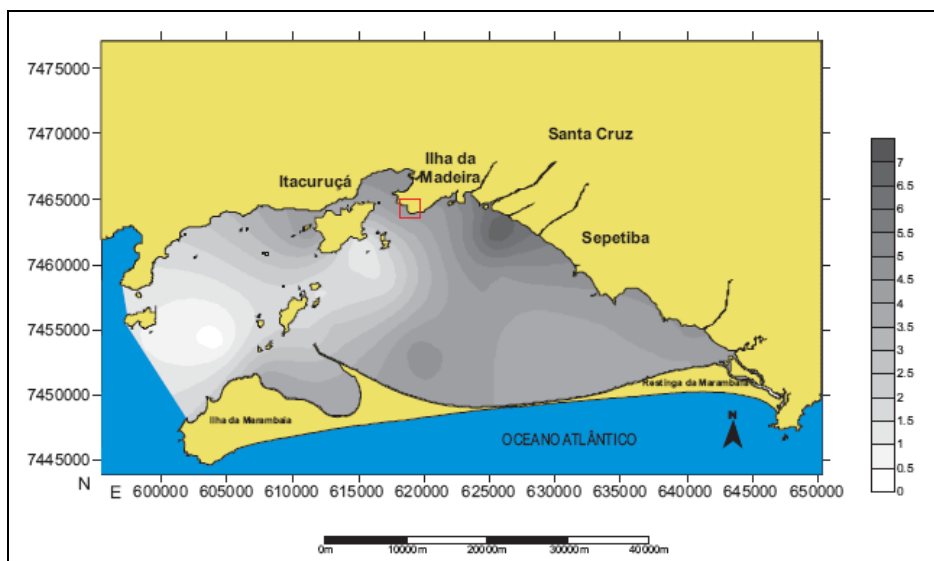


Figura 6.1.6-15 - Variação do% de Fe (Pellegatti,2000)

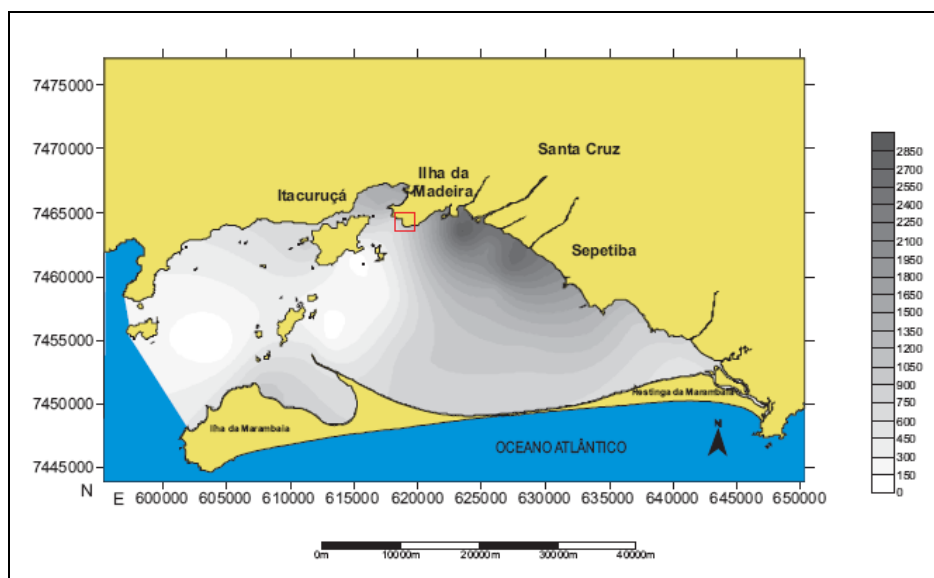
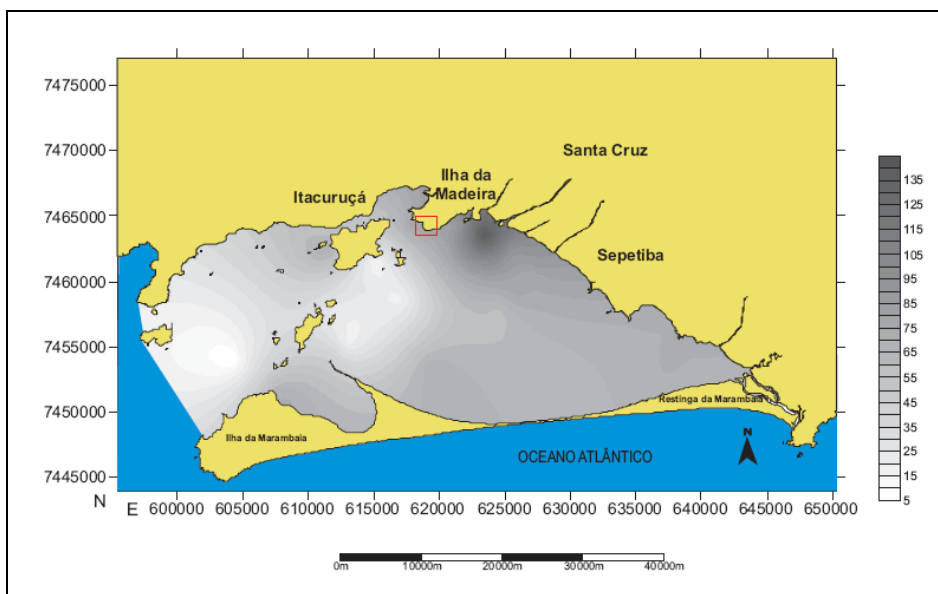


Figura 6.1.6-16 - Variação da concentração de Zn (Pellegatti, 2000)



**Figura 6.1.6-17 - Variação da concentração de Cr (Pellegatti, 2000) - linha azul - limiar nível 1 para água salina-salobra (<81).**

Maddock et al. (2003) analisaram amostras de água e sedimentos de fundo coletadas em 43 pontos, distribuídos ao longo da baía de Sepetiba, com intuito de verificar a capacidade de retenção de metais (Cd e Zn) na baía que, devido às suas características, é considerada um sistema estuarino. Para os sedimentos, as mais altas concentrações de Zn e Cd (9600 e 48 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) também foram observadas nas amostras coletadas ao Norte da baía; para as amostras coletadas na região Oeste os teores de Zn ficaram abaixo de 15 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto que o Cd não foi detectado nestas amostras. A partir dos resultados obtidos no trabalho, Maddock et al. (2003) puderam concluir que a baía de Sepetiba funciona como um “trap” muito eficiente, que retém quase todo o Zn e Cd oriundo da poluição.

Molisani et al. (2004) fizeram uma interessante pesquisa, compilando trabalhos científicos sobre a contaminação na baía de Sepetiba nos últimos anos. O objetivo desta pesquisa era avaliar as mudanças ambientais da região, como consequência das atividades industriais na região. Para tanto, os autores se utilizaram dos estudos na baía com respeito às alterações no fluxo da taxa de sedimentação; às principais fontes de alguns metais (como Cd, Pb, Hg e Zn) para a região; e às interações destes metais com organismos aquáticos. De acordo com o levantamento bibliográfico feito neste trabalho, os autores constataram, que em virtude das atividades antrópicas, a taxa de sedimentação, que no início do século passado era de 32 mg cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>, atualmente é superior a 250 mg cm<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>, e devido à presença do Porto (com frequentes

atividades de dragagens) pode aumentar ainda mais o acúmulo de sedimento na região. Como consequência desta elevada taxa de sedimentação, além da modificação da paisagem, houve um aumento (por um fator de 10) na quantidade de peixes de água doce, que pode causar, de certa forma, um desequilíbrio na cadeia alimentar dos organismos aquáticos, não levando em consideração, neste caso, a possível contaminação destes peixes, devido à grande quantidade de metais nas águas de Sepetiba (Molisani et al., 2004). Com relação aos aportes de metais para a região, estima-se que até o ano de 1997, a taxa de emissão de Zn e Cd, para a baía, provenientes dos efluentes industriais (principalmente da Cia Ingá), era de 24 e 3.660 ton ano<sup>-1</sup>, respectivamente. Embora, a taxa de emissão destes metais tenha, provavelmente, diminuído, em virtude do fechamento da Cia Ingá, conforme mencionado anteriormente, ainda existe lançamento de resíduos (ricos em Cd e Zn) nas águas da baía, devido ao constante vazamento do dique de rejeitos da empresa. Além disso, outras indústrias da região contribuem para o aumento do aporte de metais na região, como é o caso da COSIGUA (indústria metalúrgica de ferro e outras ligas metálicas), que além do Zn, também contribui com 17% do aporte total de Pb (aporte total estimado em 386 ton ano<sup>-1</sup>) na baía de Sepetiba. Com relação ao Hg, embora Molisani et al. (2004) tenham constatado que os aportes antrópicos deste metal são recentes, a quantidade acumulada do elemento, na região, chega a 364 kg ano<sup>-1</sup>.

Uma estimativa mais recente dos aportes de metais à baía de Sepetiba baseada em dados de estudos realizados durante os anos 90, foi realizada por Molisani et al. (2004) e Silva-Filho et al. (1999) que determinaram aportes fluviais e atmosféricos de metais para a baía de Sepetiba (Quadro 6.1.6-2).

**Quadro 6.1.6-2 - Aportes fluviais e atmosféricos de metais para a baía de Sepetiba segundo Molisani et al. (2004) e Silva-Filho et al. (1999)**

Via	Zn	Cd	Pb	Hg
Atmosfera	56 (153)	0,2	3,0	0,03 (0,1)
Rios	144 (395)	1,8	4,7	0,72 (2,0)
Total	200 (548)	2,0 (5,4)	7,7 (21,1)	0,75 ((2,1)

Ainda segundo estes estudos o padrão de distribuição de zinco nos sedimentos superficiais foi, de maneira geral, no sentido horário, que é o sentido preferencial das correntes dentro da baía de Sepetiba. Na área do empreendimento, os valores observados foram menores quando comparados com as demais estações de coleta. Os valores obtidos de concentração de cádmio durante os meses de fevereiro e julho de 2004 foram, em todos os pontos de coleta, inferiores ao limite de detecção ( $0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Nos demais meses do estudo, o valor do limite de detecção analítico aumentou para  $0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$ , acarretando em valores abaixo deste limite durante os meses de janeiro e julho de 2005.

A distribuição do cádmio fracamente ligado apresentou valores mais elevados na região do município de Sepetiba e na área da desembocadura do canal de São Francisco e rio Guandu. O valor máximo apresentado foi de  $7,62 \mu\text{g.g}^{-1}$  (CSA, 2005).

O cádmio apresentou duas fontes principais: na região do município de Sepetiba e na região do Porto de Sepetiba. Este metal tem comportamento geoquímico peculiar, permanecendo mais tempo dissolvido na água, podendo assim ser transportado para outras regiões da baía.