

DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DA LAGOA RODRIGO DE FREITAS

Daniel Loureiro^{1}, Marcos Fernandez², Friedrich Herms², Clarissa Araújo¹ & Luiz Drude de Lacerda³*

¹Universidade Federal Fluminense (UFF), Instituto de Química, Departamento de Geoquímica. Rua Outeiro São João Batista, s/n, Niterói, RJ, Brasil. CEP: 24020-141

²Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Instituto de Oceanografia, Departamento de Oceanografia Química. Rua São Francisco Xavier, nº524, Bloco E, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. CEP: 20550-900

³Universidade Federal do Ceará (UFC), Instituto de Ciências do Mar / LABOMAR. Avenida Abolição, nº3207, Fortaleza, CE, Brasil. CEP: 60165-081
E-mails: danieldiasloureiro@yahoo.com.br, hallfz@terra.com.br, fredwh@uerj.com.br, lourenco.cla@gmail.com, ldrude@pq.cnpq.br

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados do estudo da variação temporal das concentrações de metais pesados registrado nos sedimentos de uma lagoa costeira hipertrófica situada na zona sul da cidade do Rio de Janeiro. A Lagoa Rodrigo de Freitas tem uma bacia hidrográfica que inclui uma área altamente urbanizada e sem atividades industriais. A única ligação com o mar é através de um canal, que é periodicamente aberto e devido ao assoreamento, necessita ser constantemente dragado. Seis testemunhos de sedimento foram coletados em diferentes pontos da Lagoa entre maio e julho de 2003, nos quais foram determinadas as concentrações dos metais pesados Fe, Al, Mn, Hg, Zn, Pb, Cu, Cd, Cr e Ni. Com o intuito de buscar a melhor compreensão do comportamento destes metais ao longo da coluna sedimentar, foram analisados parâmetros complementares, tais como: teor de matéria orgânica; percentual de sedimentos finos; concentrações de carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre, no sedimento; e determinação da taxa de sedimentação através do método do excesso de ²¹⁰Pb. A taxa de sedimentação calculada para um testemunho localizado na região central da Lagoa foi de 0,75 cm.ano⁻¹, definindo, desta forma, que sua camada de 60 cm foi depositada por volta de 1923. As alterações na qualidade ambiental da lagoa causadas pelas atividades antrópicas no seu entorno ficaram claramente registradas a partir dos parâmetros avaliados neste trabalho. Os resultados mostraram que os percentuais de sedimentos finos e matéria orgânica aumentaram significativamente antes e depois do período de abertura do canal de ligação da Lagoa com o mar. Os resultados mostraram ainda um acréscimo gradual das concentrações de carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre no sedimento desde de o horizonte correspondente a este período até a superfície, indicando um aumento no aporte de esgoto doméstico para a Lagoa, com o aumento da ocupação urbana. Foi registrado um aumento das concentrações de Hg, Cu, Pb, Zn e Cd, a partir da abertura do canal, sendo verificada uma diminuição das concentrações de Mn e Ni nos testemunhos coletados. Estes resultados sugerem uma alteração das condições de oxigenação das águas da lagoa durante o período de deposição desses sedimentos. Nas camadas sedimentares mais recentes, os resultados mostraram os efeitos do aporte antrópico resultante da ocupação urbana na região.

Palavras-chave: sedimento; poluição; fluxo.

ABSTRACT

HEAVY METALS DISTRIBUTION IN SEDIMENTS FROM RODRIGO DE FREITAS LAGOON.

This work discusses the variation of heavy metals concentrations in the sediments of a hypertrophic coastal lagoon located in the south zone of Rio de Janeiro City. The Rodrigo de Freitas Lagoon watershed includes a highly urbanized area without industrial activities. The only connection with the sea is a channel constantly dredged due to siltation. Six sediment cores were collected in the lagoon between May and July of 2003. The concentration of the heavy metals (Fe, Al, Mn, Hg, Zn, Pb, Cu, Cd, Cr e Ni) in the sediment was analysed. With the objective of better understanding the behaviour of the metals along the sedimentary column, other

complementary parameters were analysed, such as: organic matter and fine fraction contents, concentration of carbon, nitrogen, phosphorous and sulphur in the sediment; and determination of the sedimentation rate through the ^{210}Pb method. The sedimentation rate of a sediment core from the lagoon central area was estimated as $0.75 \text{ cm year}^{-1}$, indicating that a 60 cm layer was deposited since approximately 1923. The alterations in the environmental quality of the Lagoon caused by anthropogenic activities were clearly evidenced. The results showed significant changes in the perceptuals of fine fraction and organic matter contents before and after the period of the channel opening. The results showed a gradual increment in the concentration of carbon, phosphorus and sulphur above 60 cm depth, indicating an increase in the sewage input. The analysis of the cores showed a strong increase in the concentrations of Hg, Cu, Pb, Zn and Cd, from the layer corresponding to period of channel opening, while a decrease of Mn and Ni concentrations was observed. These results may indicate a shift in the oxygenation conditions of the lagoon waters in that time. In the more recent sedimentary layers the influence of the urbanization process was strongly evidenced.

Keywords: sediment; pollution; flux.

RESUMEN

DISTRIBUCIÓN DE LOS METALES PESADOS EN LOS SEDIMENTOS DE LA LAGUNA RODRIGO DE FREITAS. Este trabajo describe la variación temporal de las concentraciones de metales pesados en los sedimentos de una laguna costera hipereutrófica situada al sur de la ciudad de Río de Janeiro. La laguna Rodrigo de Freitas tiene una cuenca hidrográfica que incluye un área altamente urbanizada y sin actividades industriales. La única conexión de la laguna con el mar es a través de un canal abierto periódicamente, el cual debe ser dragado constantemente debido a la sedimentación en el mismo. Se colectaron seis testigos de sedimentos en diferentes puntos de la laguna entre mayo y julio de 2003, en los cuales se determinaron las concentraciones de los metales pesados Fe, Al, Mn, Hg, Zn, Pb, Cu, Cd, Cr y Ni. Con el objetivo de alcanzar una mejor comprensión del comportamiento de esos metales a lo largo de la columna de sedimentos, se analizaron variables complementarias como: contenido de materia orgánica, porcentaje de sedimentos finos, concentraciones de carbono, nitrógeno, fósforo y azufre y la tasa de sedimentación a través del método de exceso de ^{210}Pb . La tasa de sedimentación estimada para un testigo localizado en la región central de la laguna fue de 0.75 cm.año^{-1} . De acuerdo con esta tasa, la capa de 60 cm de sedimentos vendría siendo depositada desde 1923. Las alteraciones en la calidad ambiental de la laguna causadas por las actividades antrópicas en la cuenca fueron registradas claramente a partir de las variables evaluadas en este trabajo. Los resultados mostraron que los porcentajes de sedimentos finos y de materia orgánica aumentaron significativamente antes y después del periodo de apertura del canal de conexión de la laguna con el mar. Los resultados mostraron también un aumento gradual de las concentraciones de Carbono, Nitrógeno, Fósforo y Azufre en los sedimentos a partir del horizonte correspondiente a este periodo hasta la superficie. Lo anterior sugiere un aumento en el aporte de aguas residuales domésticas hacia la laguna con el aumento de la ocupación urbana. Se registró también un aumento en las concentraciones de Hg, Cu, Pb, Zn y Cd a partir de la apertura del canal, siendo verificada una disminución de las concentraciones de Mn y Ni en los testigos colectados. Estos resultados sugieren una alteración de las condiciones de oxigenación de las aguas de la laguna durante el periodo de deposición de esos sedimentos. En las capas sedimentarias más recientes, los resultados mostraron los efectos del aporte antrópico resultante de la ocupación urbana de la región.

Palabras clave: sedimento; polución; flujo.

INTRODUÇÃO

Os metais são elementos amplamente distribuídos pela crosta terrestre e, juntamente com os outros elementos, fazem parte da estrutura cristalina

das rochas. São essenciais para a sobrevivência do homem e para o funcionamento da sociedade moderna, onde as transformações de matérias primas em produtos manufaturados tornaram-se uma condição necessária para a vida e o desenvolvimento

do homem (Kjellstrom 1984). Os metais pesados são encontrados naturalmente no ambiente, devido ao intemperismo das rochas, lixiviação e transporte do material desagregado resultante pelas vias fluviais e eólicas.

O desenvolvimento predominantemente industrial ocorrido nas últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação ambiental, seja pela deficiência no tratamento de seus efluentes antes de sua disposição final, ou por acidentes, que propiciam o lançamento não planejado de rejeitos nos ambientes aquáticos. As atividades humanas podem liberar uma grande quantidade de metais pesados para o ambiente, que podem ser diretamente lançados nos corpos d'água costeiros como derivados de processos industriais, associados aos esgotos urbanos, ou associados a atividades portuárias e de navegação. A introdução de poluentes nos ambientes costeiros pode destruir o seu equilíbrio natural e até mesmo causar a exposição de populações humanas a riscos de saúde, pela ingestão de organismos contaminados (Fernandes *et al.* 1994). Os metais pesados são causadores de muitos efeitos negativos para saúde humana, principalmente devido à contaminação ambiental. A remediação da poluição dos metais pesados se torna difícil devido a sua alta persistência e sua baixa degradabilidade no ambiente (Yuan 2003).

No ambiente lagunar, os metais pesados podem ocorrer sob diferentes formas: ligados ao material em suspensão, dissolvidos na coluna d'água, ligados ao sedimento de fundo e dissolvidos na água intersticial dos sedimentos. Devido à incorporação dos metais por organismos ocorrer tanto na fase dissolvida quanto na fase particulada, os processos físicos e químicos responsáveis por essa interação devem ser considerados. Esses processos (bioturbação, adsorção, desorção, difusão e mobilização) associados a parâmetros como Eh, pH, salinidade e concentração de complexos orgânicos e inorgânicos, vão definir a dinâmica desses metais no ambiente lagunar, principalmente em relação às trocas de metais entre a fase sólida e dissolvida (Calmano & Forstner 1983).

Os estuários e as lagoas costeiras são ambientes que possuem energia hidrodinâmica menor que os rios que deságuam nestes corpos d'água. Conseqüentemente, o material particulado em suspensão oriundo da descarga fluvial perde energia ao chegar nestes ambientes, sendo depositado e acumulado no fundo

(Harrison & Mora 1996). Por esse motivo, estuários e lagoas costeiras são ambientes propícios para o estudo da evolução do aporte sedimentar de várias décadas e até centenas de anos, incluindo a história da poluição (Ruiz-Fernández 2003).

Os metais presentes no sedimento podem estar sob diferentes formas químicas, denominadas fases geoquímicas, devido às condições ambientais do próprio sedimento e também da coluna d'água. Destas frações 5 são consideradas relevantes, por apresentarem seu comportamento influenciado por condições específicas no ambiente (Tessier *et al.* 1979). Estas fases geoquímicas podem ser definidas como:

Fase trocável – compreende os íons dos metais associados com a superfície de troca dos argilominerais, óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica, absorvidos na interface sólido/líquido como resultado de forças intermoleculares, relativamente fracas. Os metais nesta fase são considerados biodisponíveis, e um aumento da concentração de espécies iônicas no meio permitem sua remobilização (Forstner & Wittman 1981).

Fase oxidável – inclui os metais ligados à matéria orgânica e sulfetos. As substâncias húmicas são as principais componentes da matéria orgânica presente no sistema aquático, possuindo grande capacidade de incorporação de metais. Uma vez que os sulfetos são produzidos em ambientes redutores ricos em matéria orgânica, onde seus precipitados encontram-se intimamente misturados a essas substâncias, fica muito difícil determinar a partição de metais entre esses dois componentes do sedimento. Um aumento no Eh ou a degradação dessa matéria orgânica podem remobilizar esses metais para o ambiente (Tessier *et al.* 1979).

Fase carbonática – inclui os metais coprecipitados aos carbonatos, sendo fortemente afetada por variações de pH (Souza *et al.* 1986).

Fase redutível – nesta fase estão presentes o metais ligados aos óxidos de Fe e Mn. A importância destes dois elementos na geoquímica dos metais é bastante conhecida, uma vez que ambos são considerados excelentes carreadores de metais traços. Essas substâncias em condições anóxicas tornam-se instáveis, provocando uma disponibilização dos metais a ela associados (Forstner & Wittman 1981, Tessier *et al.* 1979).

Fase residual – caracterizada por conter os metais de origem natural, na fase dos silicatos, ligados às redes cristalinas dos minerais. Não se espera que os metais pesados lançados recentemente no ambiente, principalmente através das atividades antrópicas, possam ser incorporados facilmente à estrutura dos minerais associados (Forstner & Wittman 1981, Tessier *et al.* 1979).

O somatório das concentrações de metais nas quatro primeiras fases é considerado potencialmente biodisponíveis, podendo conter metais tanto de origem natural quanto de origem antrópica (Tessier *et al.* 1979, Meguellati 1983). A determinação da fase geoquímica em que o metal se apresenta, nos diversos compartimentos do ambiente, é uma importante ferramenta para compreensão de seus ciclos (Tessier *et al.* 1979, Forstner & Wittman 1981, Meguellati 1983, Kersten & Forstner 1987, Lacerda *et al.* 1990, Thomas *et al.* 1994, Rauret 1998, Ariza *et al.* 2000, Ngiam & Lim 2001, Akcay *et al.* 2003, Kaasalainen & Yli-Halla 2003).

As lagoas costeiras são corpos d'água conectados ao oceano e formados como resultado da elevação do nível do mar durante o Holoceno/Pleistoceno e da construção das restingas arenosas através dos processos marinhos, isolando parcialmente ou totalmente os corpos lagunares do oceano (Patchineelam 2000).

De modo geral as lagoas costeiras possuem pequena taxa de remoção de águas, com longo tempo de residência, são efêmeras na escala de tempo ecológico e sua existência depende principalmente das flutuações do nível do mar e da interferência humana (Fernandez 1994). Também podem ser caracterizadas como áreas de rápida acumulação de sedimentos de granulometria fina, ricas em materiais orgânicos de origem autóctone e alóctone, em razão da minimização de fontes de energia como marés, ondas e correntes. As lagoas, ou lagunas, costeiras são feições comuns ao longo das costas da maior parte dos continentes. Em termos globais ocupam ambientes tropicais a polares (Fernandes 1996), correspondendo à 13% dos ambientes costeiros do mundo, com uma área média de 78km², e um comprimento médio em torno de 10km, valores estes que incluem uma grande faixa de variação. A área total do conjunto das lagoas costeiras do mundo atinge aproximadamente 332.000km² (Knoppers 1994).

A ligação das lagoas costeiras com mar é feita através de canais ou barras. Sua quantidade e tamanho dependem da quantidade de água que flui por eles em um certo intervalo de tempo, sendo o volume de água controlado pela variação das marés, número de marés diárias e descarga de águas introduzida pelos rios (Rosman 1992). Uma outra ligação com o mar pode ocorrer através das águas subterrâneas, que são mais significativas em lagoas costeiras cujo canal encontra-se assoreado durante longos períodos e/ou em casos que a barra da lagoa apresenta porosidade elevada.

Os ambientes lagunares são geralmente orientados paralelamente à costa, com profundidade médias pequenas, da ordem de alguns metros ou menos. Dependendo da entrada de água doce pela bacia de drenagem das lagunas, e da troca de água do litoral adjacente, a salinidade destes ambientes pode variar de água doce a hipersalina (Kjerfve & Magill 1989, Kjerfve 1990).

Segundo Stumm & Morgan (1981), a composição da água nas lagoas costeiras depende da pluviosidade, intemperismo das rochas, agricultura nos solos da bacia de drenagem e despejos de esgotos domésticos e industriais. O fluxo de massa dos constituintes reflete a extensão da poluição e muitos outros processos que atuam na bacia de drenagem. Usando informações da geologia, composição da água dos rios, uso dos solos, densidade populacional e de animais domésticos, e considerando os efeitos de concentração e do fluxo dos poluentes, vários processos podem ser identificados e estudados.

No ambiente aquático, os metais pesados podem ocorrer sob diferentes formas: ligados ao material em suspensão, dissolvidos, no sedimento de fundo e a água intersticial. Nos estuários e lagoas costeiras pode ocorrer uma série de processos químicos, físico-químicos e geoquímicos, tais como: adsorção (sorção física), troca catiônica (sorção química), precipitação, co-precipitação e complexação / floculação. Estes processos podem reter no sedimento tanto os metais trocáveis quanto os associados a diversos substratos, por exemplo óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, carbonatos, sulfetos e matéria orgânica (Patchineelam & Forstner 1983).

Os metais pesados podem chegar aos ambientes lagunares por diversas formas de transporte. Estes transportes podem ocorrer através da descarga

fluvial, por deposição atmosférica, pela entrada de água marinha ou mesmo por percolação de água a partir do lençol freático (Fernandez 1994). Em lagoas costeiras situadas em áreas altamente urbanizadas, o escoamento superficial, pode ser a principal fonte de metais para o ambiente (Laws 1993).

As lagoas costeiras são consideradas áreas de influência direta do aporte dos metais pesados, e podem funcionar como armadilhas, capturando os metais e preservando-os nos sedimentos, sendo um dos principais reservatórios dos ciclos geoquímicos destes elementos (Yuan 2003).

Assim, este trabalho visa avaliar a variação temporal das concentrações de metais pesados numa lagoa costeira hipertrófica situada na zona sul da cidade do Rio de Janeiro, ajudando a preencher as lacunas no conhecimento a respeito da geoquímica de metais pesados em lagoas costeiras, com uma investigação da sua distribuição vertical dos metais pesados nos sedimentos, em diferentes pontos da Lagoa Rodrigo de Freitas.

ÁREA DE ESTUDOS

O processo de urbanização da cidade do Rio de Janeiro modificou por completo as características da Lagoa Rodrigo de Freitas. Os sucessivos aterros que se deram às margens da Lagoa diminuíram em cerca de 1/3 a área ocupada pelo espelho d'água, para dar lugar às novas construções para ocupação humana. A bacia hidrográfica da Lagoa apresentando uma área de cerca de 24km².

Até 1921 a Lagoa comunicava-se com o mar através de um canal natural instável, e sua embocadura permanecia obstruída por uma barra arenosa, exceto durante poucos dias por ano, quando ocorriam as súbitas rupturas da barra e o nível das águas variava por mais de 1,0m (Aragão *et al.* 1939, Valladares 1971). Em 1921 foi concluída a primeira etapa da construção do Canal do Jardim de Alah, que apresentava cerca de 140m de comprimento e 10m de largura. Seu posterior alongamento aconteceu em 1942, para as dimensões atuais, medindo cerca de 835m, largura variando entre 10 e 18m e profundidade de 0,70m (Ambiental 2002).

Embora as águas da Lagoa sejam predominantemente salobras, atualmente constata-se uma influência marinha menor do que as registradas

no passado. Dois motivos podem ser estabelecidos para isto: o grau de assoreamento mais intenso do canal, acarretando uma baixa eficiência no aporte de água salgada para Lagoa, e o maior aporte de água doce proveniente do extravasamento dos rios tributários em função de uma maior incidência de chuvas na região e da urbanização da área no entorno eliminando pontos de infiltração das águas hoje coletadas pela rede de águas pluviais que deságuam diretamente na Lagoa.

METODOLOGIA

Para realização deste estudo foram utilizados os resultados obtidos em seis testemunhos de sedimento em diferentes pontos da Lagoa (Loureiro *et al.* 2009) entre maio e julho de 2003, com recuperação de 1 a 1,7m e fatiados de 5 em 5cm do topo à base.

Primeiramente foram analisados diversos parâmetros físicos no testemunho, como o teor de água, densidade, teor de finos e percentual de matéria orgânica, todos utilizando técnicas gravimétricas. Em seguida, foi realizada uma análise da composição elementar da matéria orgânica, sendo quantificados os elementos C, N, P e S na fração orgânica e inorgânica, utilizando analisador elementar. Esses dados acessórios auxiliaram a interpretação dos resultados, principalmente no tocante ao aumento da robustez do banco de dados utilizado na análise estatística.

A determinação da taxa de sedimentação foi realizada a partir do método do excesso de ²¹⁰Pb, amplamente utilizado pela comunidade científica (Smith 2001), e com as modificações propostas por Godoy *et al.* (1998).

A determinação das concentrações dos metais pesados através leitura dos extratos, obtidos a partir da digestão das amostras na fração fortemente ligada, realizada em bombas de teflon, em duplicata, com cerca de 1g do sedimento. Foi adicionado 10mL de água régia invertida (HNO₃:HCl, 3:1) e em seguida fechadas hermeticamente e mantidas no bloco digestor a 80°C durante 12 horas. Após este período as bombonas foram abertas e temperatura elevada, por mais 4 horas, a um máximo de 190°C, período no qual foram adicionados mais 3mL de HNO₃. Este tipo de abertura somente não retira os metais incorporados aos silicatos, ligados às redes cristalinas dos minerais. Não se espera que os metais pesados

lançados recentemente no ambiente, principalmente através das atividades antropogênicas, possam ser incorporados facilmente à estrutura destes minerais (Tessier *et al.* 1979, Forstner & Wittman 1981). A determinação dos metais foi realizada somente na fração fina (<63 μ m), pois os metais pesados têm forte afinidade com os sedimentos finos (Lacerda 1983). Após o processo de abertura e extração das amostras, foi realizada a leitura dos extratos por espectrofotometria de absorção atômica por chama, onde foram determinadas as concentrações de Fe, Mn, Zn, Al, Pb, Cu, Cr, Ni e Cd. A digestão das amostras para análise de mercúrio foi realizada em 1g de amostra, a partir da adição de 20 mL de água régia 50% (HNO₃:HCl:H₂O, 1:3:4), em duplicata. Para a determinação da concentração de mercúrio foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor frio, com recuperação de 99,4 \pm 9,8% (n=7) do material de referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A taxa de sedimentação foi calculada pelo método do excesso de ²¹⁰Pb, resultando um valor aproximado de 0,75cm.ano⁻¹ (Loureiro 2006, Loureiro *et al.*

2009). Com este resultado podemos considerar que a deposição da camada 60cm, foi depositada na época com a construção do canal. Esta afirmação pode ser corroborada através da alteração do comportamento de diversos metais analisados e composição elementar da matéria orgânica.

De forma geral, todos os constituintes da matéria orgânica (C, N e P) e S apresentaram uma alta concentração relativa nas camadas superficiais do testemunho realizado no ponto central da lagoa. Além desta característica é possível avaliar ainda os altos teores nas camadas próximas aos 140cm de profundidade, em ambas as formas determinadas. Considerando o histórico de evolução da ocupação das margens da Lagoa e os resultados obtidos, não podemos indicar com precisão a origem de matéria orgânica depositadas nos sedimentos, porém a indicação de uma diminuição da razão C:N molar (Figura 1) pode estar relacionada a maior influência de esgoto, que possui uma menor razão C:N.

Para representar o comportamento dos metais no sedimento, na escala de tempo, na Lagoa como um todo, foram feitos gráficos, levando-se em consideração a taxa de sedimento, sendo corroborada pelo perfil dos metais pesados. Ao observarmos o

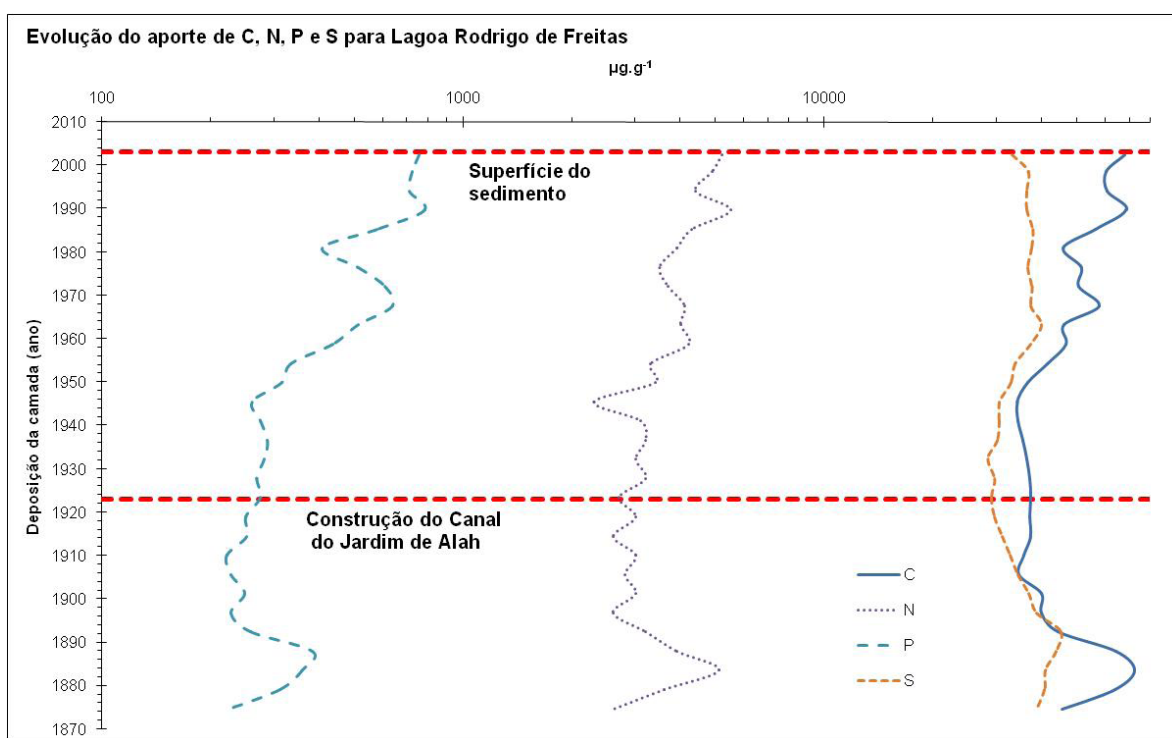


Figura 1. Evolução das concentrações de C, N, P e S na Lagoa.

Figure 1. Evolution of C, N, P e S concentration in Lagoon.

comportamento do Zn, Cu e Pb nos outros testemunhos pode-se extrapolar este horizonte de 60cm para outras áreas da lagoa, tendo por consequência esta camada sido marcada em 60, 70, 65, 25 e 90cm nos testemunhos T2, T3, T4, T5 e T6, respectivamente. A partir daí, foi transformada a escala dos gráficos de profundidade para ano de deposição.

A análise dos gráficos permite definir o comportamento estável, em geral similar, antes da construção do canal para todos os metais com exceção do níquel. Após a construção do canal, o comportamento dos metais pode ser dividido basicamente em dois grupos: um primeiro com redução em direção à superfície (Al, Fe e Mn) e um segundo com aumento em direção à superfície (Pb, Zn, Cu e Cr). O Ni ficou fora destes grupos, pois apresentou comportamento estável ao longo da coluna sedimentar após a construção do canal, com uma ligeira diminuição nas suas concentrações no período após a construção do canal.

Os perfis das concentrações de Al e Fe (Figura 2) mostram uma tendência de redução do fundo do testemunho em direção à superfície, indicando a redução do aporte de materiais contendo estes elementos para Lagoa. O perfil do manganês

apresentou um horizonte bem definido em todos os testemunhos após a construção do canal (Figura 2) com redução significativa das concentrações deste elemento, indicando uma forte redução no comportamento oxidante da Lagoa. A partir deste horizonte até o topo de todos os testemunhos podemos observar uma tendência de diminuição, aumento e novamente diminuição das concentrações de manganês retratando possíveis alterações das condições físico-químicas da Lagoa.

As concentrações de cádmio apresentaram a maioria dos valores abaixo do limite de detecção, sendo possível a sua determinação apenas nas camadas sedimentares menos profundas, indicando uma contaminação recente deste metal no ambiente. Os perfis das concentrações de zinco, chumbo, cobre e mercúrio (Figuras 3) também apresentaram um horizonte bem definido, coincidente com a construção do canal, a partir do qual as concentrações deixam de se apresentar em um valor aproximadamente constante, para apresentar um perfil com uma forte tendência de aumento em direção à superfície, podendo ser considerados fora da faixa natural e significativamente diferente dos valores nas camadas mais profundas.

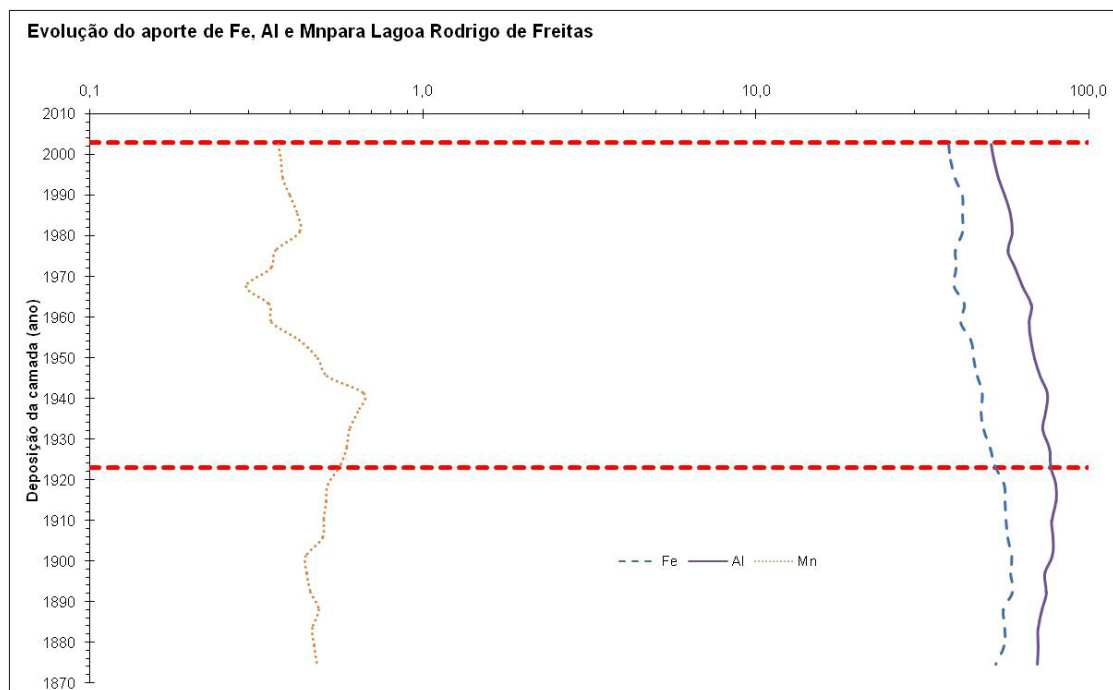


Figura 2. Evolução das concentrações de ferro, alumínio e manganês na Lagoa. Valores de concentração em mg.g^{-1} .
Figure 2. Evolution of iron, aluminum and manganese concentration in Lagoon. Concentration values in mg.g^{-1} .

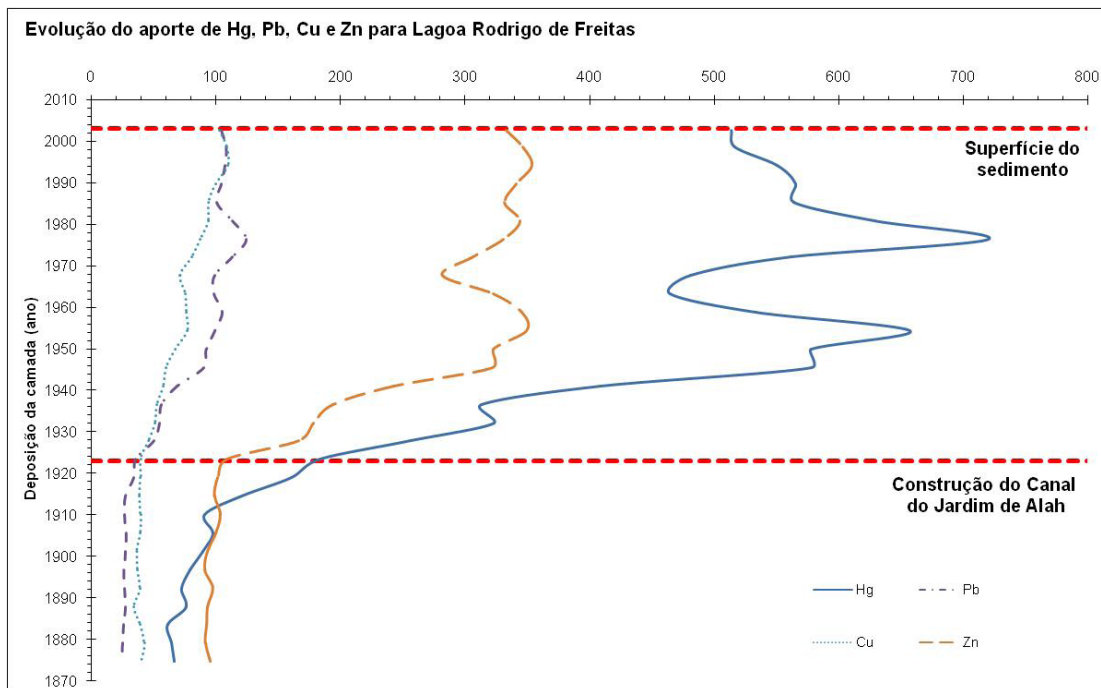


Figura 3. Evolução das concentrações de mercúrio, chumbo, cobre e zinco na Lagoa. Hg em ng.g^{-1} . Pb, Cu e Zn em $\mu\text{g.g}^{-1}$.
Figure 3. Evolution of mercury, lead, copper and zinc concentrations in Lagoon. Hg in ng.g^{-1} . Pb, Cu e Zn in $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Para os perfis dos metais cromo e níquel (Figura 4), observou-se uma redução desde os níveis das camadas mais profundas até o horizonte de construção do canal,

e a partir deste apresentou valor aproximadamente constante par ao níquel e com tendência de aumento para o cromo.

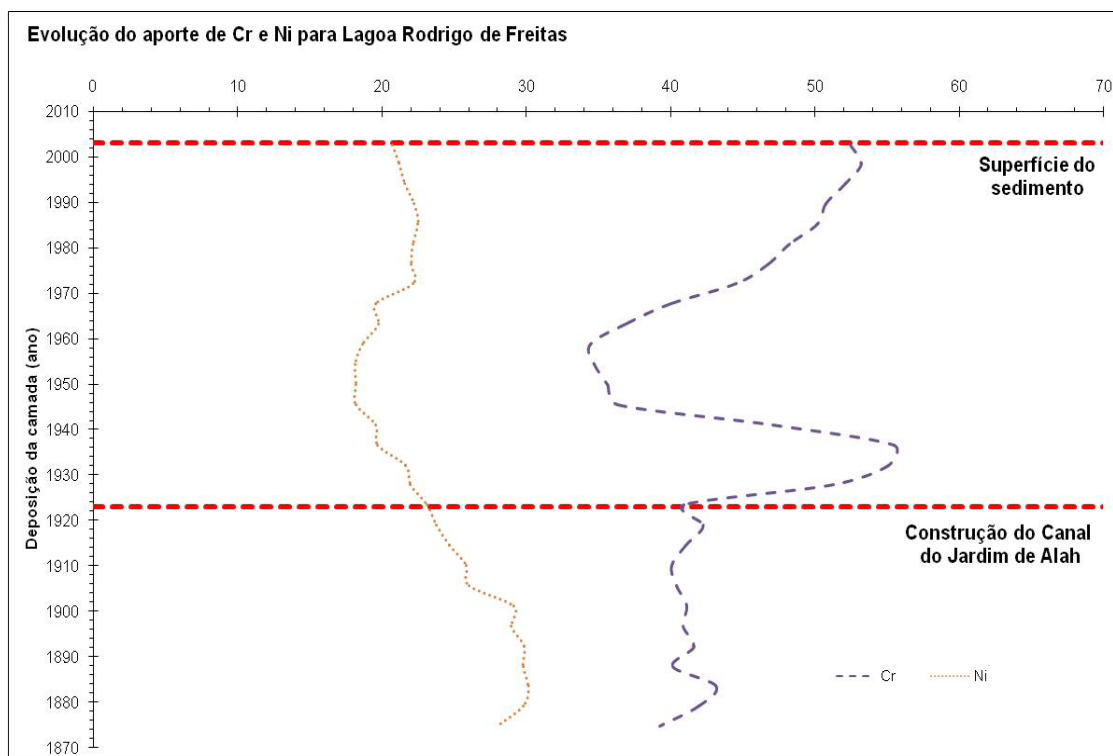


Figura 4. Evolução das concentrações de cromo na Lagoa. Valores de concentração em $\mu\text{g.g}^{-1}$.
Figure 4. Evolution of chrome concentration in Lagoon. Concentration values in $\mu\text{g.g}^{-1}$.

A partir da interpretação dos resultados, podemos identificar a presença de dois grupos de parâmetros: (i) os de origem litogênica (Fe, Al e Mn) com uma tendência de diminuição em direção à superfície, possivelmente devido à diminuição da erosão dos solos da bacia de drenagem e (ii) os de origem antrópica (Cd, Zn, Cu, Pb e Hg), com um horizonte de aumento das concentrações muito bem definido, marcando o início da ocupação urbana com aumento do aporte de esgoto para Lagoa Rodrigo de Freitas. O Cr e Ni não apresentaram comportamento similar que permitisse o agrupamento em nenhum dos grupos citados.

A partir das concentrações de zinco, cobre, chumbo, cromo e mercúrio, principais metais que possuem impacto no ecossistema, pode-se calcular também o nível de base nos testemunhos (Tabela 1). O cálculo dos valores foi obtido efetuando-se a média das concentrações encontradas para as camadas abaixo do horizonte de abertura do canal até a camada mais profunda dos testemunhos.

Relacionando os valores concentração de base e das amostras superficiais, calculou-se o fator de enriquecimento (FE), adotando a metodologia sugerida no “Guidance on Assessment of Sediment Quality” (GIPME 1999) e utilizando as concentrações de alumínio para normalizar os resultados, para cada ponto de amostragem e para cada metal (Tabela 2). A partir destes valores constata-se que o sedimento da Lagoa encontra-se altamente contaminado por Hg, Pb e Zn, e com valores altos para o Cu.

A avaliação do grau de contaminação dos sedimentos da Lagoa foi determinada a partir da análise do fator de enriquecimento, sendo os valores maiores ou iguais a 2 considerados como sedimento contaminado. No que diz respeito à poluição ambiental, foram adotados os níveis de referência obtidos pela EPA (Environment Protection Agency) e pela CSQG (Canadian Sediment Quality Guidelines). Assim, os sedimento superficiais da lagoa podem ser considerados poluídos por Hg, Cu e Pb, e altamente

Tabela 1. Níveis de base dos metais nos testemunhos (valor \pm desvio padrão).

Table 1. Metals background in sediment cores (value \pm standard deviation).

	Zn	Cu	Pb	Cr	Hg
T1	81,3 \pm 15,1	40,1 \pm 8,01	19,9 \pm 6,11	33,6 \pm 3,55	46,5 \pm 14,6
T2	98,4 \pm 3,90	34,2 \pm 3,14	32,7 \pm 4,47	31,2 \pm 2,36	53,8 \pm 30,9
T3	84,9 \pm 7,01	38,3 \pm 3,30	25,7 \pm 5,54	29,7 \pm 2,09	82,9 \pm 32,0
T4	124 \pm 5,11	42,8 \pm 7,38	30,3 \pm 3,79	49,3 \pm 3,54	73,9 \pm 41,1
T5	82,2 \pm 12,1	42,7 \pm 13,0	30,4 \pm 2,33	56,4 \pm 5,81	72,3 \pm 18,9
T6	117 \pm 7,74	42,4 \pm 7,95	17,9 \pm 1,66	45,0 \pm 2,57	91,4 \pm 34,5
Média	98,0 \pm 19,6	40,1 \pm 8,45	26,1 \pm 7,04	40,9 \pm 11,1	70,1 \pm 36,8

Hg em ng.g^{-1} e demais metais em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Tabela 2. Fator de enriquecimento aparente (valor \pm desvio padrão).

Table 2. Enrichment factor (value \pm standard deviation).

	Zn	Cu	Pb	Cr	Hg
T1	4,9 \pm 0,9	2,8 \pm 0,6	5,6 \pm 1,7	1,7 \pm 0,2	18 \pm 5,6
T2	4,6 \pm 0,2	4,6 \pm 0,4	4,2 \pm 0,6	2,4 \pm 0,2	14 \pm 8,0
T3	4,9 \pm 0,4	3,4 \pm 0,3	6,3 \pm 1,4	1,8 \pm 0,1	8,8 \pm 3,4
T4	5,5 \pm 0,2	4,4 \pm 0,8	7,8 \pm 1,0	2,4 \pm 0,2	12 \pm 6,6
T5	5,7 \pm 0,8	3,9 \pm 1,2	4,5 \pm 0,3	1,5 \pm 0,2	6,4 \pm 1,7
T6	4,0 \pm 0,3	3,2 \pm 0,6	7,1 \pm 0,7	1,6 \pm 0,1	7,9 \pm 3,0
Média	4,9 \pm 0,6	3,7 \pm 0,5	5,9 \pm 1,0	1,9 \pm 0,3	11 \pm 4,4

poluídos, ultrapassando os limites máximos permitidos para o Zn.

Estudos pretéritos na Lagoa (Loureiro *et al.* 2005) também definiram o estoque destes metais na camada de lama. A partir destes resultados, que representam a concentração de metal de origem antrópica em cada camada da coluna sedimentar, foi calculado o estoque de Hg, Cu, Zn e Pb na Lagoa, tomando-se um valor médio de concentração de metais acumulados ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) nas camadas sedimentares a partir do horizonte de abertura do canal, ocorrida em 1921 (60cm superficiais) e o volume desta camada na área total da Lagoa. Assim, os valores obtidos foram de 43 T de Zn, 3,7 T de Cu, 14 T de Pb e 0,1 T de Hg.

Fonseca (2008) indica que o grande acúmulo de matéria orgânica, principalmente de compostos húmicos é determinante nos processos geoquímicos atuantes na Lagoa, sendo observada influência direta e determinante dos compostos húmicos sobre o fracionamento químico dos metais pesados. Estes, principalmente nos casos do Cu, Pb e Zn, se apresentaram aprisionados a fase orgânica, tornando-os indisponíveis para as comunidades bacterianas. Dessa maneira, alterações nas condições físico-químicas no ambiente podem liberar grande quantidade de metais para assimilação pelos organismos.

Tal fato pode ser observado em um evento de ressuspensão ocorrido devido a dragagem da Lagoa (Loureiro *et al.* 2008, 2011), onde foi possível observar os efeitos causadas no ambiente pela dragagem. Os resultados mostraram um aumento dos níveis de mercúrio no sedimento superficial da Lagoa Rodrigo de Freitas, provavelmente associado a (i) ressuspensão de sedimento, (ii) exposição de sedimentos sub-superficiais com maiores concentrações deste contaminante e (iii) deposição de material dragado na própria lagoa. Nos estudos também foi observado o processo de atenuação natural do mercúrio, que pode ser considerado um dos principais processos de descontaminação de mercúrio (Wang *et al.* 2004). O tempo necessário para a recuperação das condições iniciais encontradas na coleta antes da dragagem foi estimado em torno de 2 anos.

Lourenço *et al.* (2008) avaliaram que as macroalgas e macrófitas possuem comportamentos distintos em relação à exposição a contaminantes devido à esse evento de dragagem, que disponibilizou

grande quantidade de metais na coluna d'água. A comparação das concentrações de Hg de *Ruppia maritima* da segunda campanha com a distribuição de Hg no sedimento superficial obtida por Loureiro *et al.* (2008), mostra que a distribuição de Hg na macrófita segue um padrão bastante parecido com a distribuição de Hg no sedimento superficial da lagoa. Dessa forma, os resultados obtidos sugerem que esta espécie seria uma boa bioindicadora de contaminação, já que apresentou maior sensibilidade ao evento de dragagem, que é capaz de alterar a distribuição do metal nos sedimentos da lagoa.

CONCLUSÕES

O comportamento observado no teor de finos, na matéria orgânica e nos metais Al, Fe e Mn sugerem uma redução no nível de energia do sistema, com a construção do canal do Jardim de Alah, em relação ao regime intermitente de abertura da barra, com seus altos fluxos de entrada e saída de água.

Neste estudo foram definidos os níveis de background e fatores de enriquecimento para cada metal nos testemunhos, sendo este último calculado em cerca de $3,7\pm 0,6$, $4,6\pm 0,9$ e $5,7\pm 1,2$ para cobre, zinco e chumbo, respectivamente. A Lagoa apresenta-se poluída por Pb, Cu, Zn e Ni quando comparados com os valores padronizados pelos Estados Unidos e Canadá. As concentrações médias observadas na camada superficial do sedimento foram de $107\pm 18,4$ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o chumbo, $105\pm 6,14$ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o cobre, 341 ± 338 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o zinco e 514 ± 125 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para o mercúrio.

As alterações na dinâmica da lagoa causadas pela intensa ocupação humana na bacia de drenagem a partir da década de 20, provocando uma redução nos níveis de energia do sistema e mudanças nas condições físico-químicas, ficaram claramente marcadas e nos testes estatísticos aplicados, bem como as atividades antropogênicas no seu entorno nas camadas sedimentares mais recentes.

Outras alterações recentes também modificaram as concentrações dos metais no ambiente. Neste sentido, foi verificado o efeito da dragagem ocorrida na Lagoa nas concentrações de mercúrio no sedimento e de metais nas macrófitas presentes na Lagoa.

REFERÊNCIAS

- AKCAY, H.; OGUZ, A. & KARAPIRE, C. 2003. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research*, 37: 813-822, [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00392-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00392-5)
- AMBIENTAL. 2002. Solução integrada de reabilitação ambiental da Lagoa Rodrigo de Freitas, Canal do Jardim de Alah e praias do Arpoador, Ipanema e Leblon. Ambiental Engenharia e Consultoria Ltda, Rio de Janeiro, RJ. 1248p.
- ARAGÃO, H.B.; PENIDO, J.C.N.; SANTOS, M.F. & OLIVEIRA, L.P.H. 1939. Relatório sobre a situação da Lagoa Rodrigo de Freitas sob o ponto de vista biológico. *Instituto Oswaldo Cruz*, 34: 457-472.
- ARIZA, J.L.G.; GIRALDEZ, I.; SANCHEZ-RODAS, D. & MORALES, E. 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta*, 414: 151-164, [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00804-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00804-7)
- CALMANO, W. & FORSTNER, U. 1983. Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in Central Europe. *Science of the total Environment*, 28: 77-90, [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(83\)80009-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(83)80009-6)
- FERNANDES, H.M. 1996. Management of uranium mill tailing: Geochemical processes and radiological risk assessment. *Fuel and Energy Abstracts*, 37: 224, [http://dx.doi.org/10.1016/0140-6701\(96\)89166-1](http://dx.doi.org/10.1016/0140-6701(96)89166-1)
- FERNANDES, H.M.; BIDONE, E.D.; VEIGA, L.H. & PATCHINEELAM S.R. 1994. Heavy-metal pollution assessment in the coastal lagoons of Jacarepaguá, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution*, 85: 259-264, [http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90046-9](http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491(94)90046-9)
- FERNANDEZ, M.A.D.S. 1994. Geoquímica de metais pesados na Região dos Lagos, RJ: Uma proposta de estudo integrado. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. 163p.
- FONSECA, E.M. 2008. Dinâmica geoquímica dos metais pesados na Lagoa Rodrigo de Freitas - RJ: bioassessibilidade e biodisponibilidade para bactérias. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. 158p.
- FORSTNER, U. & WITTMANN, M. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, BB. 486p.
- GIPME/UNESCO. 1999. Guidance on Assessment of Sediments Quality. *Technical Reports*. 23p.
- GODOY, J. M.; MOREIRA I.; WANDERLEY C.; SIMÕES FILHO F.F. & MOZETO, A.A. 1998. An alternative method for the determination of excess ²¹⁰Pb in sediments. *Radiation Protection Dosimetry*, 75: 111-115, <http://dx.doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032212>
- HARRISON, R. M. & MORA, J. 1996. Introductory chemistry for the environmental science. Cambridge University Press, Cambridge, CA. 373p.
- KAASALAINEN, M. & YLI-HALLA, M. 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*, 126: 225-233, [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00191-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00191-X)
- KERSTEN, M. & FORSTNER, U. 1987. Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals -- implications for the study of early diagenetic processes. *Marine Chemistry*, 22: 299-312, [http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90016-8](http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203(87)90016-8)
- KJELLSTROM, T.E. 1984. Perspectives and prospectives on health effects of metals. Pp. 407-423. In: J.O. Niriagu (ed.). *Changing Metal Cycles and Human Health*. Springer-Verlag, Berlin, BB. 445p.
- KJERFVE, B. 1990. Coastal Lagoons. *The World & I*, 5: 312-317.
- KJERFVE, B. & MAGILL, K.E. 1989. Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. *Marine Geology*, 88: 187-199, [http://dx.doi.org/10.1016/0025-3227\(89\)90097-2](http://dx.doi.org/10.1016/0025-3227(89)90097-2)
- KNOPPERS, B.A. 1994. Aquatic primary production in coastal lagoons. Pp. 243-286. In: B. Kjerfve (ed.). *Coastal lagoon Processes*. Elsevier, Amsterdam, AS. 577p, [http://dx.doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)70014-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0422-9894(08)70014-X)
- LACERDA, L.D. 1983. Aplicação de metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, RJ. *Tese de Livre Docência*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 136p.
- LACERDA, L. D.; PAULA, F. F. F.; OVALE, A. R. C.; PFEIFFER, W. C. & MALM, O. 1990. Trace metals in fluvial sediments of the Madeira River watershed, Amazon, Brazil. *The Science of The Total Environment*, 97-98: 525-530, [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90261-R](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(90)90261-R)
- LAWS, E. 1993. *Aquatic Pollution*. Second edition. John Wiley and Sons Inc., New York, NY. 611p.
- LOUREIRO, DD.; HERMS, F.; GODOY, J.M.; DIAS, G. & FERNANDEZ, M.A. 2005. Acúmulo de Pb, Cu e Zn nas camadas

- superficiais dos sedimentos de uma lagoa costeira urbana: Lagoa Rodrigo de Freitas, RJ. *In: X Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário*. Guarapari, ES, Brasil.
- LOUREIRO, D.D. 2006. Evolução dos Aportes de Metais Pesados na Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 119p.
- LOUREIRO, D.D.; LOURENÇO, C.A. & LACERDA, L.D. 2008. Efeitos da dragagem na distribuição espacial de mercúrio no sedimento superficial da lagoa Rodrigo de Freitas. *In: III Congresso Brasileiro de Oceanografia*. Fortaleza, CE, Brasil.
- LOUREIRO, D.D.; FERNANDEZ, M.A.; HERMS, F.W. & LACERDA, L.D. 2009. Heavy metal inputs evolution to an urban hypertrophic coastal lagoon, Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio De Janeiro, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 159: 577-588, <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-008-0652-4>
- LOUREIRO, D.D.; LACERDA, L.D. & LOURENÇO, C.A. 2011. O mercúrio e os jogos pan-americanos de 2007. *Revista Ciência Hoje*, 48: 40-43.
- LOURENÇO, C.A.; CRUZ, A.M.; MORAES, S.O.C.; SELLA, S.M.; FERNANDEZ, M.A.S.; LACERDA, L.D. & LOUREIRO, D.D. 2008. Análise da concentração de metais pesados no fitobentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. *In: III Congresso Brasileiro de Oceanografia*. Fortaleza, CE, Brasil.
- MEGUELLATI, N.; ROBBE, D.; MARCHANDISE P. & ASTRUC, M. 1983. A New Chemical Procedure in the Fractulation of Heavy Metal in Sediments. Pp.1090-1093. *In: International Conference of Heavy Metals in the Environment*, Heidelberg, BW, Alemanha.
- NGIAM, L.S. & LIM, P.E. 2001. Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *The Science of the Total Environment*, 275: 53-61, [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00853-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00853-6)
- PATCHINEELAM, S. 2000. Lagoas costeiras. <<http://www.usu.br/icba/oceano2/zonacosteira.htm>>. (Acesso em 23/09/2005).
- PATCHINEELAM, S.R. & FORSTNER, U. 1983. Sequential chemical extractions on polluted sediments from the Subaé River, Brazil. Pp.: 860-863. *In: Conference Proceedings of the Heavy Metals of the Environment*. Heidelberg, BW Alemanha.
- RAURET, G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46: 449-455, [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00406-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00406-2)
- ROSMAN, P.C.C. 1992. Proposição de um canal estável para melhoria da qualidade da água na Lagoa Rodrigo de Freitas. COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 62p.
- RUIZ-FERNANDEZ, A.C., PAEZ-OSUNA, F.; SOTO-JIMENEZ, M.; HILLAIRES-MARCEL, C. & GHALEB, B. 2003. The loading history of trace metals and nutrients in Altata-Ensenada del Pabellon, lagoon complex, northwestern Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity*, 69: 129-143, [http://dx.doi.org/10.1016/S0265-931X\(03\)00091-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00091-2)
- SMITH, J.N. 2001. Why should we believe 210 Pb sediment geochronologies? *Journal of Environmental Radioactivity*, 55: 121-123, [http://dx.doi.org/10.1016/S0265-931X\(00\)00152-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0265-931X(00)00152-1)
- 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, [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(86\)90076-8](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(86)90076-8)
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. 1981. *Aquatic chemistry*. Wiley Interscience, New York, NY. 780p.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSOM, M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Heavy Metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-850, <http://dx.doi.org/10.1021/ac50043a017>
- THOMAS, R.P.; URE, A.M.; DAVIDSON, C.M.; LITTELJOHN, D.; RAURET, G.; RUBIO, R. & LOPEZ-SANCHEZ, J.F. 1994. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, 286: 423-429, [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)85088-7](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(94)85088-7)
- VALLADARES, C.P. 1971. Biografia da Lagoa Rodrigo de Freitas. *Revista Brasileira de Cultura*, 8: 55-75.
- WANG, H.; WANG, C.X.; WANG, Z.J. & CAO, Z.H. 2004. Fractionation of heavy metals in surface sediments of Taihu Lake, East China. *Environmental Geochemistry and Health*, 26: 303-309, <http://dx.doi.org/10.1023/B:EGAH.0000039594.19432.80>
- YUAN, C.; SHI J.B.; HE B.; LIU J.F.; LIANG L.N. & JIANG G.B. 2003. Speciation of Heavy Metals in Marine Sediments from the East China Sea by ICP-MS with Sequential Extraction. *Environmental International*, 30: 769-783, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2004.01.001>

Submetido em 22/08/2011

Aceito em 02/06/2012