



**Risco Ecológico Potencial por Metais Pesados em
Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)**

Potential Ecological Risk Assessment in Sediments
from the Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro (RJ)

Mariana Vezzone Tosta Rabello¹; Ricardo Gonçalves Cesar²;
Zuleica Castilhos^{3, 4}; Ana Paula Rodrigues^{4, 5}; Tácio Mauro Pereira de Campos⁵;
Julio Cesar Wasserman⁶ & Helena Polivanov¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia,
Av. Athos da Silveira Ramos, 274, Bloco J0, 21941-916, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geografia,
Av. Athos da Silveira Ramos, 274, Bloco H, sala 1-13, Ilha do Fundão, 21941-916, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

³Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, 21941-908, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

⁴Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química,
Rua Outeiro São João Baptista, s/n, 5º andar, Centro, 24020-141, Niterói, RJ, Brasil

⁵Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro,
Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, 22451-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

⁶Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia, Departamento de Biologia Marinha,
Av. Carlos Chagas Filho, 373, Bloco A, Edifício do Centro de Ciências da Saúde, Ilha do Fundão, 21941-902, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

⁶Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica,
Campus da Praia Vermelha, Av. Litorânea, s/nº, 24210-346, Boa Viagem, Niterói, RJ, Brasil

E-mails: mvezzone@ufrj.br; ricardogc.geo@gmail.com; zcastilhos@cetem.gov.br;
tantufaz17@gmail.com; tacio@puc-rio.br; geowass@vm.uff.br & hpolivanov@gmail.com

Recebido em: 27/08/2018 Aprovado em: 12/10/2018

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2018_3_363_374

Resumo

O presente trabalho trata da avaliação de risco ecológico associado à concentração de mercúrio, zinco, cobre, chumbo, níquel, cromo, arsênio e cádmio em sedimentos superficiais da Lagoa Rodrigo de Freitas (LRF) (RJ). Para tanto, foram coletadas 16 amostras na Lagoa, sendo determinadas as concentrações de metais, carbono orgânico total, fósforo total, pH e granulometria. A contaminação foi avaliada pelo fator de enriquecimento (FE), razão entre o teor do metal, pelo teor do *background*, normalizados pelo teor de alumínio, que indicam a contribuição antrópica e pelo índice de risco ecológico potencial (IREP) que integra dados de metais e sua toxicologia, sendo utilizado como uma ferramenta de diagnóstico da qualidade de ecossistemas aquáticos. A aplicação do IREP indica que o risco ecológico à biota aquática da LRF é baixo. De forma geral, os metais pesados apresentaram forte correlação com os teores de matéria orgânica, de finos, de ferro e de alumínio. Os dados também indicam uma possível fonte comum de poluição para o Zn, Cu, Pb e Hg, possivelmente associada ao *runoff* de áreas vizinhas urbanizadas e/ou ao esgoto doméstico.

Palavras-chave: Contaminação; Metais Pesados; Sedimento; Lagoa Rodrigo de Freitas; Eutrofização

Abstract

The present work is an evaluation of the ecological risk, associated with the concentrations of mercury, zinc, copper, lead, nickel, chromium, arsenic and cadmium in bottom sediments of the Rodrigo de Freitas lagoon (RJ). Sediment samples were collected from 16 stations within the lagoon, and metals concentrations, organic carbon, total phosphorus, pH and grain size were determined. The contamination was evaluated by the application of the Enrichment Factor (EF), as established by the ratio between the metal contents and the background value, normalized by the aluminum content, which indicate the anthropic contribution. The Potential Ecologic Risk Index (PERI), which integrates metallic concentrations and their toxicology was also applied as a tool for the diagnosis of the quality of the aquatic ecosystems. The application of the PERI shows that the ecological risk to the aquatic biota in the lagoon is low. In general, the metals presented a strong correlation with organic matter, fine grained fraction, iron and aluminum. Data also indicate a common source of the contaminants Zn, Cu, Pb and Hg, possibly associated with the runoff of the neighboring urbanized environs, or the disposal of domestic sewages.

Keywords: Contamination; Heavy Metal; Sediment; Rodrigo de Freitas lagoon; Eutrophication

1 Introdução

Os sedimentos de ecossistemas aquáticos sob influência de áreas densamente urbanizadas e industrializadas têm sido objeto de estudo nas últimas décadas (Bebiano, 1995; Szafer *et al.*, 1996; Bellucci *et al.*, 2002; Acquavita *et al.*, 2010). No Estado do Rio de Janeiro, tem-se demonstrado que os ambientes aquáticos costeiros são intensamente impactados pela contaminação por metais pesados, compostos orgânicos e patógenos fecais (Pereira *et al.*, 2007; Fonseca *et al.*, 2011; Loureiro *et al.*, 2012a). Os sedimentos, em especial os de ambientes lagunares, refletem as contribuições naturais e antrópicas que ocorrem em sua bacia de drenagem, e as mudanças que ocorrem dentro da laguna e no seu entorno (Förstner, 1989). Assim, a análise de metais nos sedimentos pode ser utilizada para estimar fontes comuns de poluição e grau de contaminação, tendo em vista que estes poluentes são preferencialmente adsorvidos ou complexados pelo material particulado em suspensão e, de acordo com as condições físicas e físico-químicas do ambiente, podem ser precipitados ao sedimento de fundo (Förstner, 1989; Tsakovski *et al.*, 2012).

Metais são elementos potencialmente tóxicos e reconhecidos por causarem efeitos adversos à saúde humana e à biota. A ocorrência de altas concentrações de metais no ambiente pode estar relacionada a processos antrópicos (poluição) ou geogênicos (anomalias geoquímicas), sendo estes últimos frequentemente associados às erupções vulcânicas ou ao intemperismo de materiais geológicos (Solomons & Förstner, 1984).

No âmbito das atividades antrópicas, a disposição final inadequada de resíduos industriais e domésticos no ambiente são uma das principais fontes de contaminação por metais pesados em solos, sistemas fluviais e estuarinos (Loureiro *et al.*, 2012a; Cesar *et al.*, 2014). A poluição por metais é ainda preocupante pelo fato destes elementos não serem biodegradáveis no ambiente (poluentes persistentes) e de alguns mostrarem capacidade de bioacumular e biomagnificar na cadeia trófica (Ghrefat *et al.*, 2011; Förstner & Wittmann, 1981).

As propriedades físicas, químicas e mineralógicas do sedimento de fundo e das águas superficiais em ecossistemas aquáticos influenciam o comportamento geoquímico e a biodisponibilidade

de metais para a biota aquática. Neste sentido, alterações nas condições de pH, Eh, condutividade elétrica, salinidade, temperatura, tipologias de argilominerais, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, matéria orgânica, sulfetos, atividade microbiológica, dentre outros parâmetros, exercem papel crucial nos processos de especiação geoquímica, biodisponibilidade e toxicidade de metais (Förstner, 1989; Diagboya *et al.*, 2015; Lu *et al.*, 2016). O entendimento desses processos é essencial (i) à hierarquização de áreas prioritárias para remediação, (ii) ao estabelecimento das estratégias mais apropriadas de recuperação e (iii) à gestão de custos ambientais para a recuperação. Estas informações são imprescindíveis à definição de medidas que visem o entendimento dos mecanismos de poluição e oferecem suporte efetivo à tomada de decisão em medidas de saúde pública e ambiental.

A Lagoa Rodrigo de Freitas (LRF) possui extensa literatura que registra o histórico de modificações da sua paisagem, bacia hidrográfica e desenvolvimento urbano; e, estudos de análise ambiental, que demonstram a extensão da influência antrópica sobre a contaminação e eutrofização da LRF. No entanto, a partir de 2006 foi iniciado um plano de contingência e recuperação ambiental para a LRF, que foi intensificado para atender os Jogos Olímpicos de 2016. Dentre as principais intervenções realizadas estão melhorias no sistema de esgotamento sanitário, dragagens e monitoramento da qualidade da água. Apesar deste esforço, não foram realizados estudos recentes que avaliem a contaminação por metais pesados após as intervenções realizadas ou se o risco associado a esta contaminação foi modificado. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o grau de contaminação e o risco ecológico potencial associado a exposição a metais presentes em sedimentos superficiais da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ), com base na análise de fatores de enriquecimento (FE) e aplicação de índice de risco ecológico potencial.

2 Materiais e Métodos

2.1 Área de Estudo e Amostragem

A Lagoa Rodrigo de Freitas (LRF) está localizada no litoral da porção sul da cidade do Rio

de Janeiro (22°57'02" S; 43°11'09" O), possui 7,2 km de perímetro, diâmetro máximo de 3 km, área de 2,2 km² e profundidade máxima de 11m. A bacia de drenagem é de ±24 km² e é composta pelos rios Cabeça, Macacos e Rainha. Fazem parte da bacia os bairros de Ipanema, Leblon, Gávea, Jardim Botânico, Humaitá e Lagoa, que são densamente urbanizados e possuem o maior Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) da cidade. Entretanto, trechos dentro da bacia de drenagem da Lagoa abrigam as comunidades de Modesto Brocos, Rocinha, Parque da Cidade e Chácara do Céu, que contam com pouca ou nenhuma infraestrutura (FEEMA, 2006).

A geologia da bacia hidrográfica é constituída predominantemente de rochas gnáissicas pré-cambrianas (gnaiss facoidal, leptinito, kinzigito e biotita gnaiss) e quartzitos subordinados, com intrusões de rochas graníticas. Os granitos e gnaisses estão entrecortados por diques de basalto e diabásio. As encostas e partes baixas da planície são compostas por colúvios e tálus de material proveniente da erosão das partes mais altas do relevo (Techno-Bio, 2012).

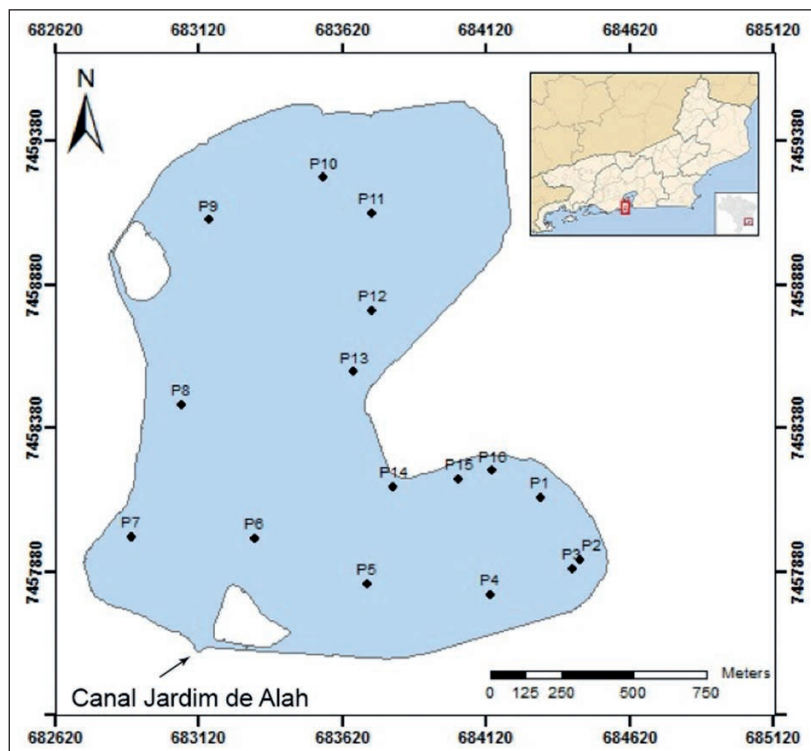
A ligação da lagoa com o mar ocorre através do canal artificial do Jardim de Alah, localizado

próximo à ilha que fica na parte sul da Lagoa. Ao redor de toda a lagoa, existem 24 pontos de deságue de águas pluviais e esgotos clandestinos (FEEMA, 2006).

A coleta de amostras de sedimento superficial foi realizada em junho de 2015 (inverno/estação seca). A escolha pela estação seca se deve ao fato de haver o aumento da salinidade devido ao barramento de águas fluviais na LRF (Machado, 2009). Foram coletadas 16 amostras de sedimento superficial de fundo (10 cm) com uma draga do tipo Van-Veen em toda a lagoa, de forma a avaliar a influência recente dos pontos de deságue de águas pluviais, esgotos clandestinos, águas fluviais e do canal do Jardim de Alah. A localização dos pontos de amostragem foi feita por GPS Garmin (Figura 1).

Em laboratório, as amostras foram homogeneizadas, acondicionadas em recipientes plásticos e secas à temperatura ambiente. Foi separado cerca de 200 g de sedimento de cada ponto para determinação da granulometria e pH; e, macerado e peneirado (10 mesh) cerca de 50 g de sedimento para determinação de metais pesados, fósforo total e carbono orgânico total (COT).

Figura 1 Pontos de amostragem de sedimentos superficiais na Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ).



2.3 Caracterização Física e Química

A análise granulométrica foi realizada com base no método da sedimentação e peneiramento de forma a determinar o teor de argila, silte e areia (Embrapa, 1997). Entretanto, foi necessário realizar previamente a remoção da matéria orgânica, o que foi feito com H_2O_2 30%. O pH foi determinado de acordo com Embrapa (1997), com o uso de um potenciômetro com eletrodo combinado imerso em suspensão solo:líquido (água, KCl), na proporção 1:2,5. Para determinação do teor de COT, 0,25g de amostra foram submetidas a lixiviação com HCl 50% por 15 horas a fim de eliminar carbonatos. Posteriormente, a amostra foi levada ao forno a 1.500°C no equipamento Leco SNS-2000. A matéria orgânica (MO) foi quantificada através da multiplicação do valor de COT pelo fator 1,724 (Embrapa, 1997). A determinação de fósforo total (PT) baseou-se na metodologia descrita por Aspila *et al.* (1976), onde as amostras são calcinadas, realizada a extração, com a adição 1M HCl, em mesa agitadora e centrifugadas (Grasshoff *et al.*, 1983). Para determinação da concentração de fósforo total nesse extrato sobrenadante, usou-se análise colorimétrica.

2.3 Determinação de Metais

A quantificação da concentração total de arsênio (As), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn), ferro (Fe) e alumínio (Al) foi realizada na fração total da amostra (< 2mm). O procedimento adotado envolveu a pesagem, em duplicata, de 1 grama de amostra em béquer de platina, e posterior solubilização com 40 mL de uma solução multiácida composta de ácido fluorídrico (HF), ácido clorídrico (HCl) e ácido perclórico (HClO₄) (2:1:1), para medição por Espectrometria de Emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES; Horiba Jobin Yvon, Ultima 2). A determinação da concentração de mercúrio (Hg) foi realizada, em duplicata, através da extração do mercúrio com água régia (3HCl:1HNO₃) conforme descrito por Malm *et al.* (1989), sendo a leitura realizada no Espectrofotômetro de Absorção Atômica por vapor frio (Lumex RA915+).

2.4 Avaliação do Grau de Contaminação

2.4.1 Fator de Enriquecimento (FE)

O comportamento geoquímico dos elementos e a sua distribuição espacial é afetada pela distribuição granulométrica dos sedimentos (Karageorgis *et al.*, 2012), sendo que os metais têm forte afinidade pelos sedimentos finos. O fator de enriquecimento é uma normalização utilizada para reduzir o efeito da granulometria que permite a avaliação do grau de contaminação associado ao *input* antropogênico de metais nos sedimentos (Kemp & Thomas *et al.*, 1976; Solomons & Förstner, 1984; Ghrefat *et al.*, 2011). A identificação de possíveis anomalias antropogênicas nas concentrações de metais nos sedimentos pode ser verificada através da normalização dos dados frente a um elemento de caráter conservativo e de origem predominantemente litogênica, como Al, Fe ou Mn (Kemp & Thomas, 1976; Ergin *et al.*, 1991; Szafer *et al.*, 1996). Kemp & Thomas (1976) introduziram uma equação (Equação I) designada como fator de enriquecimento, utilizando o Al como elemento de referência para normalização (Solomons & Förstner, 1984), a qual foi empregada no presente estudo:

$$FE = \frac{(M_i/Al)_{amostra}}{(M_i/Al)_{background}} \quad (1)$$

onde: M_i = metal de interesse. *Background* = concentrações do metal no folhelho médio (Em mg/kg: Hg = 0,4; Zn = 95; Cu = 45; Pb = 20; Ni = 68; Cr = 90; e Al = 8,0%) (Turekian & Wedepohl, 1961).

Quando o FE é maior do que 1 indica um enriquecimento em relação ao background, sugerindo a hipótese de que pode ser decorrente de atividades antropogênicas (Acquavita *et al.*, 2010). De acordo com Grousset *et al.* (1995), em função da variabilidade natural, considera-se que o FE entre 0,5 e 2 como oriundos de contribuição natural, enquanto $FE > 2$ indica a contribuição antrópica e/ou de processos biológicos.

2.4.2 Índice de Risco Ecológico Potencial (IREP)

O Índice de Risco Ecológico Potencial (IREP), proposto por Håkanson (1980) e amplamente utilizado por outros autores (Zhang *et al.*, 2012; Fiori *et*

al., 2013), permite a modelagem e a estimativa numérica do risco ecotoxicológico de metais pesados à biota aquática, levando em consideração os valores de background da área a ser investigada, o comportamento biogeoquímico de metais e sua toxicologia.

O IREP não só avalia o grau de contaminação nos sedimentos, mas também associa a toxicidade com os efeitos ecológicos e ambientais e permite a classificação de cada nível de risco potencial (Tabela 1). O IREP foi calculado de acordo com Håkanson (1980) e adaptado por Fiori *et al.* (2013) para regiões tropicais, e consiste na estimativa numérica do Fator de Contaminação (FC); Fator de Resposta Tóxica (FRT); e Fator de Risco Ecológico Potencial (FR) para cada contaminante. As equações que descrevem esses fatores são:

$$FR^i = FRT^i \times FC^i; (FC^i = C_{amostra}^i / C_{background}^i) \quad (2)$$

onde C = concentração média do metal em sedimento de fundo (no mínimo, 5 pontos de coleta). *Background* = concentrações do metal no folhelho médio (Turekian & Wedepohl, 1961).

O somatório dos fatores de contaminação constitui o Grau de Contaminação (GC). O FRT foi calculado para cada metal: Hg = 40x5/TB; Cd = 30x5^{1/2}/TB^{1/2}; As = 10 (independente da TB); Pb = Cu = 5x5^{1/2}/TB^{1/2}; Cr = 2x5^{1/2}/TB^{1/2}; Zn = 1x5^{1/2}/TB^{1/2}

Taxa de bioprodução (TB) = (P-total mg/g / COT %) x 100)

Neste trabalho, o fator de sensibilidade foi considerado como a TB, conforme proposto por Fiori *et al.* (2013). O somatório dos Fatores de Risco para cada contaminante é o Índice de Risco Ecológico Potencial do sedimento (Equação III) e a classificação proposta por Håkanson (1980) seguem os valores descritos na Tabela 1.

$$IREP = \sum_{i=1}^n FR^i \quad (3)$$

| Fator de Contaminação | Grau de Contaminação | Fator de Risco Ecológico Potencial | Índice de Risco Ecológico Potencial | Classificação |
|-----------------------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| FC < 1 | GC < 8 | FR < 40 | IREP < 150 | Baixo |
| 1 ≤ FC < 3 | 8 ≤ GC < 16 | 40 ≤ FR < 80 | 150 ≤ IREP < 300 | Moderado |
| 3 ≤ FC < 6 | 16 ≤ GC < 32 | 80 ≤ FR < 160 | 300 ≤ IREP < 600 | Considerável |
| - | - | 160 ≤ FR < 320 | - | Alto |
| FC ≥ 6 | GC ≥ 32 | FR ≥ 320 | IREP ≥ 600 | Muito Alto |

Tabela 1 Classificação dos fatores e Índice de Risco Ecológico Potencial (IREP) para avaliação de poluição aquática (adaptado de Håkanson, 1980).

2.4.3 Análise de Correlação

As relações de correlação entre os elementos estudados foram avaliadas pelo coeficiente de correlação de Pearson (para significância de p < 0,05). As análises foram executadas com o uso do software *Statistica* 13.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização Física e Química dos Sedimentos

A composição granulométrica dos sedimentos estudados mostra grande variação (de 0,15 a 8,91% de argila; de 0,69 a 86,45% de silte e de 5,48 a 99,15% de areia), mostrando ampla predominância da fração silto-arenosa (Figura 2). A fração areia prevalece na parte sul da Lagoa, onde a influência das águas do canal do Jardim de Alah é ainda maior (Figura 3).

Os valores de pH dos sedimentos ficaram entre 3,84 a 7,33 (média±dp = 5,52±1,25) (Figura 3). A porção norte da Lagoa, onde a circulação de água é mais limitada, favorecendo a acumulação de matéria orgânica, mostrou-se mais ácida e com maior teor de matéria orgânica (entre 0,6 e 11,6%; média±dp = 6,54±2,92%) (Figura 3). A correlação negativa e significativa entre os valores de pH e de matéria orgânica fortalece estes achados (Tabela 2) pois indica que a ocorrência de sedimentos mais ácidos está associada a concentrações elevadas de matéria orgânica. Outros autores também relatam fenômeno semelhante em lagunas costeiras eutrofizadas por contaminação por esgoto doméstico (Bebiano, 1995; Santos, 2004; Souza *et al.*, 2015).

De forma geral, a matéria orgânica, assim como os metais, mostra afinidade por partículas finas de sedimento, formando complexos, como os argilo-húmicos (Windmüller *et al.*, 2007). A correlação positiva e significativa encontrada entre o teor de finos e matéria orgânica corrobora esta hipótese (Tabela 2).

Portanto, de forma geral, do ponto de vista físico e químico, é possível categorizar os sedimentos da Lagoa em dois compartimentos distintos: (i) a porção norte, caracterizada por sedimentos finos,

ácidos e enriquecidos de matéria orgânica; e (ii) a porção sul, onde predominam sedimentos arenosos, menos ácidos (alguns na faixa de neutralidade) e com baixo teor de matéria orgânica.

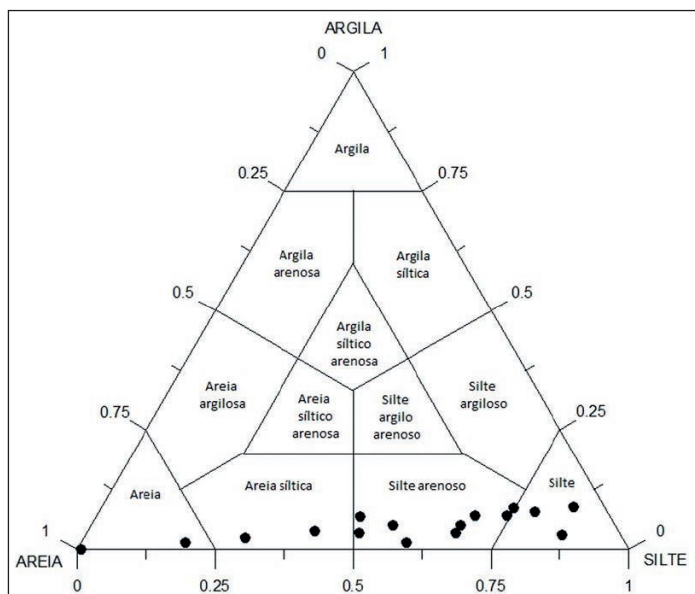


Figura 2 Triângulo de Shepard para caracterização textural das amostras de sedimento superficiais da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ).

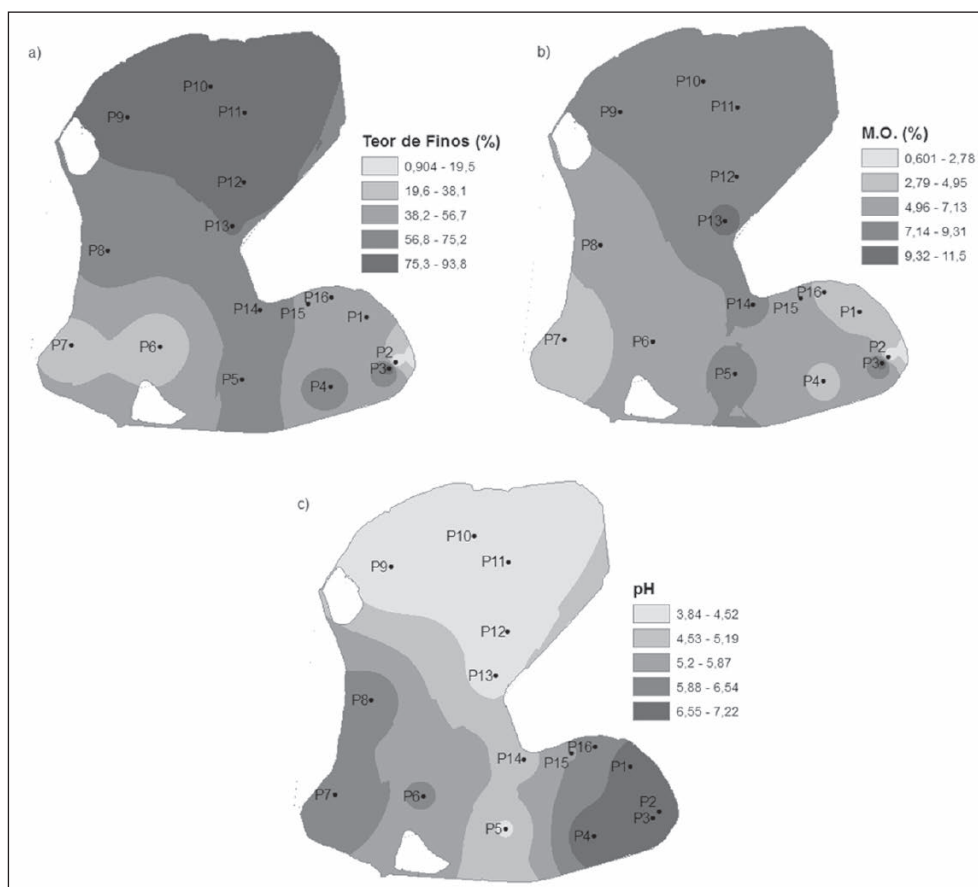


Figura 3 Distribuição espacial do teor de finos (a), da matéria orgânica (b) e valores de pH (c) determinados em sedimentos superficiais da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ).

Risco Ecológico Potencial por Metais Pesados em Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)

Mariana Vezzoni Tosta Rabello; Ricardo Gonçalves Cesar; Zuleica Castilhos;
Ana Paula Rodrigues; Tácio Mauro Pereira de Campos; Julio Cesar Wasserman & Helena Polivanov

| Parâmetro | Zn | Cu | Pb | Ni | Cr | Hg | pH | Fe | Al | MO | P |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| Cu | 0,95 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Pb | 0,97 | 0,93 | 1,00 | | | | | | | | |
| Ni | 0,45 | 0,54 | 0,40 | 1,00 | | | | | | | |
| Cr | 0,38 | 0,45 | 0,35 | 0,81 | 1,00 | | | | | | |
| Hg | 0,97 | 0,96 | 0,98 | 0,45 | 0,40 | 1,00 | | | | | |
| pH | -0,85 | -0,83 | -0,86 | -0,16 | -0,22 | -0,87 | 1,00 | | | | |
| Fe | 0,72 | 0,75 | 0,65 | 0,81 | 0,61 | 0,71 | -0,52 | 1,00 | | | |
| Al | 0,74 | 0,70 | 0,71 | 0,63 | 0,62 | 0,72 | -0,53 | 0,76 | 1,00 | | |
| MO | 0,86 | 0,88 | 0,84 | 0,54 | 0,44 | 0,86 | -0,65 | 0,67 | 0,80 | 1,00 | |
| P | 0,27 | 0,32 | 0,28 | -0,02 | 0,04 | 0,30 | -0,60 | 0,21 | 0,17 | 0,26 | 1,00 |
| Finos | 0,82 | 0,84 | 0,81 | 0,71 | 0,51 | 0,81 | -0,60 | 0,87 | 0,82 | 0,83 | 0,26 |

Tabela 2 Matriz de correlação de Pearson para verificação da correlação entre os teores de zinco (Zn), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni), cromo (Cr), mercúrio (Hg), pH em água, ferro (Fe), alumínio (Al), matéria orgânica (MO), fósforo (P) e teor de finos (silte e argila). Em negrito = estatisticamente significativo ($p < 0,05$).

3.2 Avaliação do Grau de Contaminação

Os dados das concentrações de metais e fatores de enriquecimento (FE) são apresentados na Tabela 3. As concentrações de Cd e As ficaram abaixo do limite de detecção. Os valores médios de FE obtidos neste trabalho indicaram a seguinte ordem de enriquecimento médio de metais: Pb (3,8) > Hg (2,8) > Zn (2,1) > Cu (1,5) > Cr (0,6) > Ni (0,3). Tendo em vista que valores de FE > 2 sugerem a ocorrência significativa de contribuições antrópicas, somente Pb, Hg e Zn se enquadram nesta perspectiva de análise.

No que se refere aos valores absolutos de FE por ponto de coleta, o Zn, Cu, Pb e Hg excedem o valor dois (2), indicando uma possível fonte antrópica de contaminação para os referidos metais (Figura 4). Os mais elevados valores de FE foram obtidos na porção norte da Lagoa, sendo que o setor sul apresentou os menores valores (Figura 4). Esta constatação reforça a indicação de que a porção norte da Lagoa é mais fortemente marcada pela presença de metais pesados (neste caso, Zn, Cu, Pb e Hg) oriundos principalmente de contribuições antropogênicas.

Tabela 3 Concentrações de metais (C) em mg/kg e Fatores de Enriquecimento (FE) em sedimentos superficiais da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ).

| C | | Zn | | Cu | | Pb | | Ni | | Cr | | Hg | |
|---------------|------|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|
| | | FE | C | FE | C | FE | C | FE | C | FE | C | FE | C |
| Porção Sul | P1 | 108 | 1,5 | 20,6 | 0,9 | 33 | 2,3 | 12,9 | 0,3 | 32,1 | 0,6 | 0,31 | 1,2 |
| | P2 | 12,6 | 1,0 | <0,4 | - | 5,7 | 2,3 | <0,6 | - | 3,1 | 0,3 | 0,03 | 0,7 |
| | P3 | 255 | 2,3 | 58,7 | 1,6 | 71,5 | 3,4 | 16,9 | 0,3 | 40,3 | 0,5 | 0,83 | 2,2 |
| | P4 | 95,2 | 1,3 | 30,3 | 1,2 | 38,6 | 2,7 | 19 | 0,4 | 48,9 | 0,9 | 0,65 | 2,6 |
| | P5 | 221 | 2,4 | 44,7 | 1,5 | 73,3 | 4,1 | 13 | 0,2 | 37,9 | 0,5 | 0,97 | 3,1 |
| | P6 | 159 | 3,3 | 33,2 | 2,1 | 50,8 | 5,5 | 12,1 | 0,4 | 31,9 | 0,9 | 0,79 | 4,9 |
| | P7 | 76,4 | 1,1 | 20,9 | 0,9 | 19,2 | 1,4 | 14 | 0,3 | 43 | 0,8 | 0,14 | 0,6 |
| | P8 | 101 | 1,1 | 28,1 | 0,9 | 32,9 | 1,8 | 16,4 | 0,3 | 39,2 | 0,5 | 0,34 | 1,1 |
| | P14 | 216 | 3,4 | 46,7 | 2,3 | 67,1 | 5,6 | 14,7 | 0,4 | 38,5 | 0,8 | 0,80 | 3,8 |
| | P15 | 189 | 2,1 | 37,6 | 1,3 | 57,6 | 3,3 | 12,5 | 0,2 | 29,6 | 0,4 | 0,73 | 2,4 |
| Porção Norte | P16 | 74,9 | 1,2 | 17,3 | 0,8 | 26,8 | 2,2 | 8,3 | 0,2 | 19 | 0,4 | 0,16 | 0,8 |
| | P9 | 305 | 3,3 | 61,7 | 2,0 | 122 | 6,8 | 15,6 | 0,3 | 32,7 | 0,5 | 1,68 | 5,4 |
| | P10 | 295 | 2,8 | 64,3 | 1,9 | 111 | 5,5 | 15,4 | 0,3 | 41,3 | 0,5 | 1,77 | 5,0 |
| | P11 | 272 | 2,4 | 58,8 | 1,6 | 121 | 5,5 | 13,7 | 0,2 | 41,1 | 0,5 | 1,62 | 4,3 |
| | P12 | 275 | 2,3 | 55,8 | 1,4 | 90,4 | 3,9 | 16,5 | 0,2 | 55,8 | 0,6 | 1,24 | 3,1 |
| Cenário Geral | P13 | 271 | 2,7 | 60 | 1,8 | 72,2 | 3,7 | 16,7 | 0,3 | 41,8 | 0,5 | 0,99 | 2,9 |
| | Méd. | 183 | 2,1 | 42,6 | 1,5 | 62,1 | 3,8 | 14,5 | 0,3 | 36,0 | 0,6 | 0,82 | 2,8 |
| | DP | 93,8 | 0,9 | 16,7 | 0,5 | 35,8 | 1,6 | 2,6 | 0,1 | 12,1 | 0,2 | 0,55 | 1,6 |
| | Máx. | 305 | 3,4 | 64,3 | 2,3 | 122 | 6,8 | 19,0 | 0,4 | 55,8 | 0,9 | 1,77 | 5,4 |
| | Mín. | 12,6 | 1,0 | 17,3 | 0,8 | 5,7 | 1,4 | 8,3 | 0,2 | 3,1 | 0,3 | 0,03 | 0,6 |

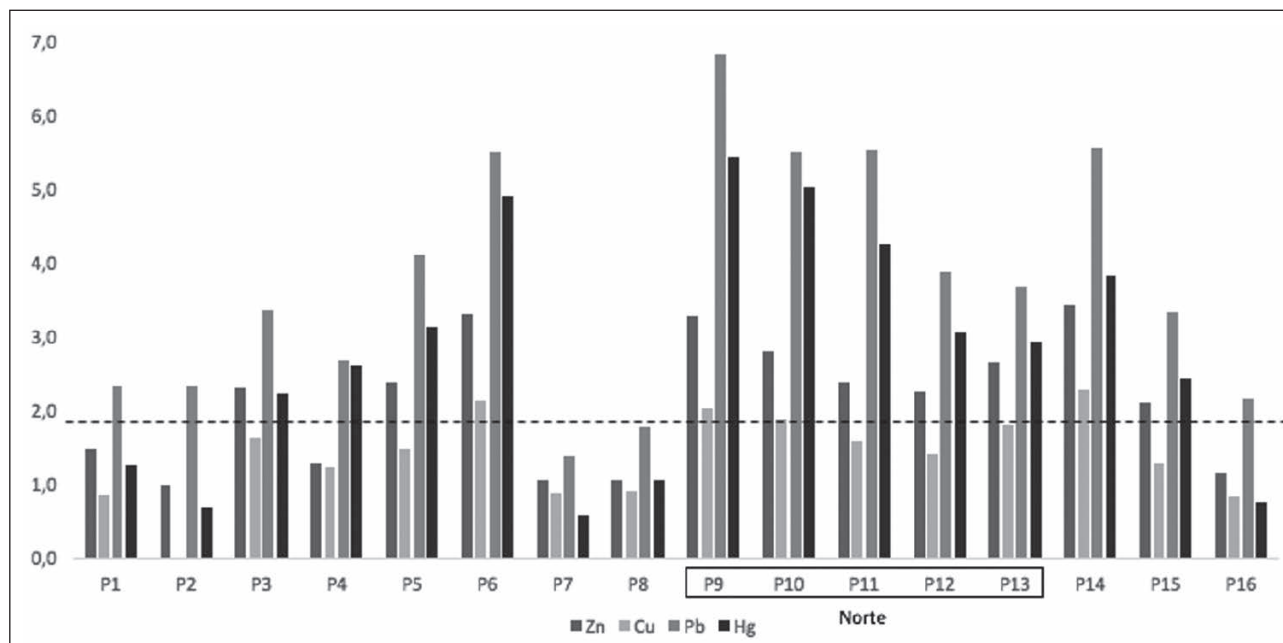


Figura 4 Fatores de enriquecimento de metais (FE) obtidos para os sedimentos superficiais da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ). Linha tracejada = limite acima do qual o fator de enriquecimento (FE) indica incremento da concentração de metais por contribuição antrópica.

O padrão de distribuição espacial da concentração total de Zn foi similar ao Cu, Pb e Hg, apresentando concentrações mais elevadas na parte norte da Lagoa (Figura 5). Neste sentido, a análise de Correlação de Pearson revelou que o Zn, Cu, Pb e Hg estão positivamente correlacionados (Tabela 2), sugerindo de fato uma fonte comum de contaminação (antropogênica, $FE > 2$) para estes elementos e/ou comportamento geoquímico semelhante. Neste contexto, Fonseca *et al.* (2011), ao estudarem as concentrações de metais em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas, também verificaram um aumento nas concentrações de Cu, Pb e Zn no setor norte. Fonseca *et al.* (2011) sugerem que os sedimentos de deflúvio superficial urbano (*runoff*) consistem em uma fonte importante de metais pesados para a Lagoa, principalmente no caso do Pb e Zn. No caso do Cu e também do Zn, é possível que estes possuam também uma fonte comum de contaminação associada ao despejo de esgoto doméstico. Cesar *et al.* (2012), ao determinarem as concentrações totais de metais em amostra de lodo de esgoto oriundo de uma estação de tratamento de efluentes domésticos na cidade do Rio de Janeiro, reportam a ocorrência de elevadas concentrações de Zn (716 mg/kg) e Cu (200 mg/kg). Por outro lado, Förstner & Wittmann

(1981) relatam que a corrosão das tubulações da rede de água e esgoto também pode consistir em uma fonte comum de contaminação de Zn, Cu e Pb para ecossistemas aquáticos. Vale destacar que nos Estados Unidos e na Europa as tubulações de cobre constituem o padrão mais utilizado nas residências (Jesus, 2008), enquanto no Brasil elas são amplamente utilizadas nas tubulações de água quente. Assim, a corrosão das tubulações pode não ser uma fonte tão significativa quanto nos outros países. De fato, os valores de Cu não se apresentam tão elevados, apresentando um FE médio abaixo de 2. Desta forma, é mais provável que a contaminação esteja associada a *runoff* urbano do que a despejo de efluentes domésticos. Mais estudos, envolvendo a análise de isótopos estáveis, ainda são necessários para confirmar esta hipótese.

Loureiro *et al.* (2012b) caracterizam as fontes de Hg para a Lagoa Rodrigo de Freitas como provenientes de deposição atmosférica, escoamento superficial urbano, degradação do solo da área natural, resíduos sólidos, esgoto e consultórios dentários. As altas concentrações de Hg no sedimento superficial podem estar associadas à remobilização deste contaminante devido a eventos de dragagem.

Conforme Loureiro *et al.* (2012a), as alterações no ambiente devido a eventos de dragagem mostraram um aumento nos níveis de Hg no sedimento superficial da Lagoa, apresentando uma atenuação dos valores de concentração ao longo de 2 anos. De fato, a concentração média de Hg ($0,514 \pm 0,125$ mg/kg; $n = 6$) obtida por Loureiro *et al.* (2012a) é semelhante à encontrada neste trabalho ($0,82 \pm 0,55$ mg/kg; $n = 16$).

O Ni e o Cr apresentaram valor médio do FE igual a 0,3 e 0,6, respectivamente (Figura 4), o que indica que as concentrações de Ni e Cr são majoritariamente de contribuição natural. A maior parte desses metais pode estar coprecipitado nos sedimentos de fundo via processos de adsorção com óxidos de Fe, Al e Mn (Kabata-Pendias, 2011; Cesar *et al.*, 2011). É importante destacar que o Cr e Ni estão positivamente correlacionados entre si (Tabela 2) e, contudo, não se correlacionam com a matéria orgânica.

Os resultados da modelagem do IREP estão apresentados na Tabela 4. Os valores do fator de contaminação apresentaram a seguinte ordem decrescente entre os metais: Pb (3,10) > Hg (2,05) > Zn (1,93) > Cu (0,95) > Cr (0,4), sendo classificado em considerável para Pb, moderado para Zn e Hg e baixo para Cr e Cu. O grau de contaminação por metais para a Lagoa Rodrigo de Freitas foi considerado médio, atingindo o valor de 8,42. Por outro lado, a taxa de bioprodutividade (TB = 8,14) indica que a Lagoa sofre severos impactos

oriundos da eutrofização, sendo classificada como ambiente hipereutrófico.

O fator de risco ecológico potencial (FR) foi considerado baixo para todos os metais, exceto Hg, que foi considerado moderado. Tendo em vista a elevada toxicidade do Hg, seu fator de toxicidade tem valor de 40, fato que incrementa substancialmente o valor do FR. O valor de IREP encontrado para a Lagoa Rodrigo de Freitas foi de 68,36, classificado como baixo.

As concentrações de Zn, Cu, Pb e Hg estão positivamente correlacionadas com a matéria orgânica, cujos teores também são elevados na porção setentrional da Lagoa (Tabela 2). A matéria orgânica tem forte afinidade com metais pesados, via formação de complexos estáveis (Alloway, 1990; Diagboya *et al.*, 2015). Esta observação também parece justificar a obtenção de uma correlação positiva entre os referidos metais, em virtude de um comportamento biogeoquímico comum. Além disso, todos os metais analisados também aparecem correlacionados ao teor de finos (Tabela 2), devido ao aumento da superfície específica e maior potencial de adsorção de matéria orgânica.

As concentrações de Fe e Al apresentaram um padrão comum de distribuição espacial e uma correlação positiva e significativa entre si (Tabela 2). Este fato indica que estes elementos possuem um ciclo geoquímico comum, associado a ambientes tropicais que sofreram intenso intemperismo químico

Tabela 4 Modelagem do risco ecológico aquático para a Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ): concentrações médias (mg/kg), fator de contaminação (FC), fator de resposta tóxica (FRT), fator de risco ecológico potencial (FR), grau de contaminação (GC) e taxa de bioprodutividade (TB).

| IREP (n = 16) | | | | | | |
|---------------|-----------------------|------|---------------|-------|-------|---------------|
| Parâmetro | mg/kg | FC | Interpretação | FRT | FR | Interpretação |
| COT (%) | 6,54 | - | - | - | - | - |
| P | 532,51 | - | - | - | - | - |
| Zn | 182,88 | 1,93 | moderado | 0,78 | 1,51 | baixo |
| Cu | 42,58 | 0,95 | baixo | 3,92 | 3,71 | baixo |
| Pb | 62,07 | 3,10 | considerável | 3,92 | 12,16 | baixo |
| Cr | 36,01 | 0,40 | baixo | 1,57 | 0,63 | baixo |
| Hg | 0,82 | 2,05 | moderado | 24,56 | 50,35 | moderado |
| GC | 8,42 (médio) | | | | | |
| TB | 8,14 (hipereutrófico) | | | | | |
| IREP | 68,36 (baixo) | | | | | |

Risco Ecológico Potencial por Metais Pesados em Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro (RJ)

Mariana Vezzoni Tosta Rabello; Ricardo Gonçalves Cesar; Zuleica Castilhos;

Ana Paula Rodrigues; Tácio Mauro Pereira de Campos; Julio Cesar Wasserman & Helena Polivanov

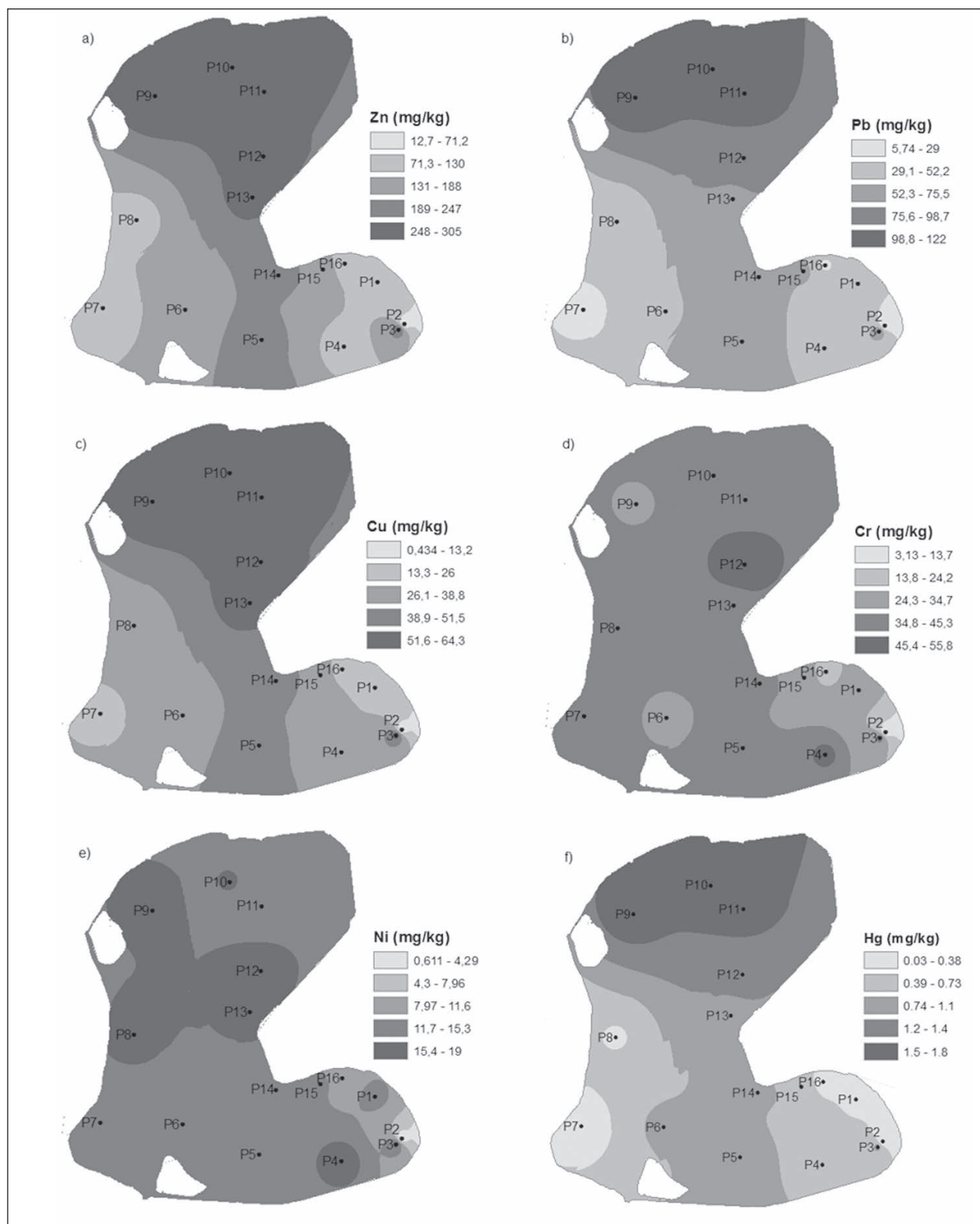


Figura 5 Distribuição espacial das concentrações totais de zinco (a), chumbo (b), cobre (c), cromo (d), níquel (e) e mercúrio (f) em sedimentos superficiais da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ).

com subsequente geração de oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Todos os metais analisados estão correlacionados aos teores de Fe e Al, sugerindo que estes elementos desempenham papel relevante no comportamento geoquímico de metais. De fato, Cesar *et al.* (2011) e Lu *et al.* (2016) também encontraram alta correlação entre os teores de Fe e Al e metais pesados, possivelmente devido à elevada superfície específica de contato dessas assembleias minerais.

4 Conclusões

As propriedades físicas e químicas dos sedimentos de fundo exercem papel fundamental na distribuição espacial e comportamento biogeoquímico de metais na Lagoa Rodrigo de Freitas. Dentre essas propriedades, a matéria orgânica parece ser de suma importância na complexação e sequestro geoquímico dos metais, sobretudo no caso do Zn, Cu, Pb e Hg. No setor norte da Lagoa, de circulação mais restrita de águas, condiciona o acúmulo de finos e de matéria orgânica e, portanto, tem papel crucial no incremento das concentrações de metais. A contaminação por Zn, Cu e Pb apresentaram padrão de distribuição semelhante associados a um comportamento geoquímico comum, bem como a fontes comuns de poluição, possivelmente de *runoff* de áreas urbanizadas circunvizinhas e contribuição por despejo de esgoto doméstico não-tratado. A aplicação do IREP indica que o risco ecológico à biota aquática da LRF é baixo, sendo que o Hg foi o único metal cujo fator de risco se mostrou moderado. Espera-se que estes resultados possam subsidiar a definição de estratégias de remediação e a gestão de custos ambientais na Lagoa Rodrigo de Freitas, auxiliando tomadores de decisão em medidas de prevenção da contaminação ambiental.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq por viabilizar a pesquisa através de bolsa de doutorado-CNPq e ao Dr. Daniel Loureiro pelo empréstimo de equipamentos para realização do trabalho de campo.

6 Referências

- Acquavita, A.; Predonzani, S.; Mattassi, G.; Rossin, P.; Tamberlich, F.; Falomo, J. & Valic, I. 2010. Heavy metal contents and distribution in coastal sediments of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea, Italy). *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1): 95-111.
- Alloway, B.J. 1990. *Metals in soils*. London, Wiley. 368 p.
- Aspila, K.I.; Agemian, H. & Chau, A.S.Y. 1976. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, 101: 187-197.
- Bebiano, M.J. 1995. Effects of pollutants in the Ria Formosa Lagoon, Portugal. *Science of The Total Environment*, 171(27): 107-115.
- Bellucci, L.G.; Frignani, M.; Paolucci, D. & Ravanelli, M. 2002. Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. *Science of the Total Environment*, 295(1): 35-49.
- Cesar, R.G.; Egler, S.; Polivanov, H.; Castilhos, Z. & Rodrigues, A.P. 2011. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. *Environmental Earth Science*, 64: 211-222.
- Cesar, R.; Silva, M.; Colanese, J.; Bidone, E.; Egler, S.; Castilhos, Z. & Polivanov, H., 2012. Influence of the properties of tropical soils in the toxicity and bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended lands. *Environmental Earth Sciences*, 66: 2281-2292.
- Cesar, R.; Natal-da-Luz, T.; Souza, J. P.; Colanese, J.; Bidone, E.; Castilhos, Z.; Egler, S. & Polivanov, H. 2014. Disposal of dredged sediments in tropical soils: ecotoxicological effects on earthworms. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186: 1487-1497.
- Diagbaya, P.N.; Olu-Owolabi, B.I. & Adebawale K.O. 2015. Effects of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils. *Environmental Science Pollution Research*, 22: 10331-10339.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). 1997. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 212 p.
- Ergin M.; Saydam C.; Bastürk Ö.; Erdem E. & Yörük R. 1991. Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horne Estuary and Izmit Bay) of the north-eastern Sea of Marmara. *Chemical Geology*, 9 (3): 269-285.
- FEEMA (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE). 2006. *Lagoa Rodrigo de Freitas: diagnóstico de qualidade de água*. Rio de Janeiro, Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano. Relatório técnico.
- Fiori, C.S.; Rodrigues, A.P.C.; Santelli, R.E.; Cordeiro, R.C.; Carvalheira, R.G.; Araújo, P.C.; Castilhos, Z.C. & Bidone, E.D. 2013. Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control: A Case Study of Coastal Water Bodies from the Rio de Janeiro State, Southeastern Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, 27(1): 24-36.
- Fonseca, E.M.; Baptista Neto, J.A.; Fernandez, M.A.; McAlister, J. & Smith, B. 2011. Geochemical behavior of heavy metals in different environments in Rodrigo de Freitas lagoon – RJ/Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 8 (2): 457-469.
- Förstner, U. 1989. Contaminated Sediments. In: BHATTACHARJI, S.; FRIEDMAN, G. M.; NEUGEBAUER, H. J. & SEILACHER, A. (Eds.). *Lectures on environmental aspects of particle-associated chemicals in aquatic systems (Lecture Notes in Earth Sciences 21)*. Berlin,

- Springer-Verlag. p. 6-74.
- Förstner, F. & Wittmann, G.T.W. 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin, Springer. 488 p.
- Ghreif, H.; Abu-Rukah, Y. & Rosen, M. 2011. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafra Dam, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 178(1): 95-109.
- Grasshoff, K.; Kremling, K. & Ehrhardt, M. 1983. *Methods of Seawater Analysis*. 3 ed. Weinheim, Verlag Chemie. 419 p.
- Grousset, F.E.; Quétel, C.R.; Thomas, B.; Donard, O.F.X.; Lambert, C.E.; Quillard, F. & Monaco, A. 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean sea. *Marine Chemistry*, 48: 291-310.
- Håkanson, L. 1980. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control: a Sedimentological Approach. *Water Research*, 14(8): 975-1001.
- Jesus, A.C.N. 2008. *Estudo dos parâmetros: teor de NaCl e acabamento superficial, na resistência à corrosão por pite em tubos de cobre*. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 96p.
- Kabata-Pendias, A. 2011. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, CRC Press. 548 p.
- Karageorgis, A.; Sioulas, A.; Krasakopoulou, E.; Anagnostou, C.; Hatiris, G.; Kyriakidou, H. & Vasilopoulos, K. 2012. Geochemistry of surface sediments and heavy metal contamination assessment: Massalonghi lagoon complex, Greece. *Environmental Earth Sciences*, 65(6): 1619-1629.
- Kemp, A.L.W. & Thomas, R.L. 1976. Impact of man's activities on the chemical composition in the sediments of Lakes Ontario, Erie and Huron. *Water, Air & Soil Pollution*, 5: 469-490.
- Loureiro, D.; Fernandez, M.; Herms, F.; Araújo, C. & Lacerda, L. D. 2012a. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. *Oecologia Australis*, 16(3): 353-364.
- Loureiro, D.; Araújo, C.; Machado, W.; Soares, T.; Costa, B. G.B.; Gripp, E. & Lacerda, L.D. 2012b. Balanço do mercúrio numa lagoa costeira hipertrófica (Lagoa Rodrigo de Freitas, Rio de Janeiro). *Oecologia Australis*, 16(3): 365-390.
- Lu, J.; Yuan, F.; Zhang, F. & Zhao, Q. 2016. The study on heavy metal distribution in the sediment of middle tidal flat in Yangtze Estuary, China. *Environmental Earth Sciences*, 75(7): 1-12.
- Machado, L.B. 2009. *Evolução da Degradação Ambiental da Bacia Hidrográfica da Lagoa Rodrigo de Freitas - RJ*. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 178p.
- Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; Bastos, W.R. & Souza, C.M.M., 1989. Utilização do acessório de geração de vapor a frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. *Revista Ciência e Cultura*, 41(1): 88-92.
- Pereira, E.; Baptista-Neto, J.A.; Smith, B.J. & McAllister, 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.
- Santos, I.R., 2004. Nutrients in surface sediments of Mirim lagoon, Brazil-Uruguay border. *Acta Limnologica Brasiliensis*, 16(1): 85-94.
- Solomons, W. & Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin, Springer. 352 p.
- Souza, V.; Hazin, C.; Fonseca, C. & Santos, S. 2015. Biodisponibilidade de Metais-traço em Sedimentos: Uma Revisão. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 3(1A): 1-13.
- Szafer, P.; Szafer, K.; Glasby, G. P.; Pempkowiak, J. & Kaliszan, R. 1996. Heavy-metal pollution in surficial sediments from the Southern Baltic sea off Poland. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 31(10): 2723-2754.
- Techno-Bio Consultoria e Projetos Ltda. 2012. EIA RIMA pertinente ao projeto: “Reabilitação Ambiental da Lagoa Rodrigo de Freitas por Dutos Afogados”. Rio de Janeiro, 1: 517 p.
- Tsakovski, S.; Kudlak, B.; Simeonova, V.; Wolskab, L.; Gaciad, G. & Namienikb, J. 2012. Relationship between heavy metal distribution in sediment samples and their ecotoxicity by the use of the Hasse diagram technique. *Analytica Chimica Acta*, 719: 16-23.
- Turekian, K.K. & Wedepohl, K.H. 1961. Distribution of elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2): 175-192.
- Windmöller, C.C.; Santos, R.; Athayde, M. & Palmieri, H. 2007. Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro no Quadrilátero Ferrífero. *Química Nova*, 30(5): 1088-1094.
- Zhang, H.; Gao, M.; Song, A.M.; Zhao, J. & Song, M. 2012. Ecological Risk of Heavy Metals Pollution in Sediments of Beijiang River. *Advanced Materials Research*, 518-523: 1137-1140.