

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS (GEOQUÍMICA)**

**MARCOS MANOEL FERREIRA**

**ESTIMATIVA DOS FLUXOS DE Zn, Cd, Pb, E Cu NO SACO DO ENGENHO,  
BAÍA DE SEPETIBA, RJ**

**NITERÓI**

**2010**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARCOS MANOEL FERREIRA

**ESTIMATIVA DOS FLUXOS DE Zn, Cd, Pb, E Cu NO SACO DO ENGENHO,  
BAÍA DE SEPETIBA, RJ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências como requisito parcial à obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam

NITERÓI

2010



MARCOS MANOEL FERREIRA

**ESTIMATIVA DOS FLUXOS DE Zn, Cd, Pb, E Cu NO SACO DO ENGENHO,  
BAÍA DE SEPETIBA, RJ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências como requisito parcial à obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Aprovada em \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam (orientador)  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

---

Profa. Dra. Denise Rolão Araripe  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

---

Prof. Dr. William Zamboni de Mello  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

---

Prof. Dr. Wilson Tadeu Valle Machado  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

---

Profa. Dra. Zuleica Carmen Castilhos  
Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)

NITERÓI

2010

*À minha família por todo o amor  
e carinho sempre.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Sambasiva Rao Patchineelam, pela orientação, confiança, e amizade.

Aos Professores membros da banca examinadora, Profa. Denise Araripe, Prof. William Zamboni, e Prof. Wilson Machado, pela amizade e pelos valiosos ensinamentos por todos estes anos, e a Prof. Zuleica Castilhos, pelas valiosas críticas, sugestões, e revisão do texto.

Aos Professores José Pires Itabirano, e Marco Antonio Oliveira, pelos ensinamentos e pelo apoio laboratorial no LPQA.

À professora Ana Maria Teixeira pela disponibilização do ICP-OES e pelo suporte laboratorial.

À Sônia, Jair, Itamar, e aos demais membros da Cia. Docas por toda a atenção e apoio.

Às minhas grandes amigas, Clarissa, fiel companheira de campo, Renata, Vivi, Beth, Julie, e Suellen, por todo carinho e incentivo nos momentos difíceis, e também nos vários momentos legais que passamos juntos.

Aos meus amigos de laboratório e de curso, Anderson, Ester, Reginaldo, Bruno, Walter, Vítor, Aline “Sininho”, Lívia, Aline, Ludmila, Silvia, Marina, Mariana, Marcela, Patrícia, Samara, João, Vinícius, e Wildson pela amizade e por toda a colaboração.

Aos meus amigos-irmãos Jorge, Katlen, e Soraya por toda amizade e carinho.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, do Instituto de Química da UFF, e a CAPES pelo apoio estrutural, técnico, e financeiro.

*“Disciplina é liberdade;  
compaixão é fortaleza;  
e ter bondade é ter coragem”.*

*Renato Russo*

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT .....	xiii
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>1.1 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL EM REGIÕES COSTEIRAS .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>1.2 A POLUIÇÃO INDUSTRIAL NA BAÍA DE SEPETIBA POR METAIS PESADOS</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>1.2.1 A Companhia Ingá Mercantil – Breve Histórico..</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>1.2.2 A Companhia Ingá Mercantil – Processo Industrial.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>1.3 METAIS PESADOS NO MEIO AMBIENTE AQUÁTICO .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>1.3.1 Fonte e Toxicidade.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>1.3.2 Comportamento .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>3 JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>4 ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>5.1 MATERIAIS .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>5.2 AMOSTRAGEM.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>5.3 ANÁLISES QUÍMICAS .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>5.3.1 Voltametria de redissolução anódica (VRA).....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>5.3.1.1. Determinação de Cd, Pb, e Cu por VRA.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>5.3.2 Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente</b>	
<b>Acoplado (ICP-OES) .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

5.3.2.1.	Determinação de Zn, Na, K, Ca, e Mg por ICP-OES....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Análise Volumétrica .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
5.3.3.1.	Determinação de Cloreto e Sulfato por Volumetria .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
5.4	MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
5.5	CÁLCULO DO FLUXO .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
5.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
	<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição espacial populacional e industrial no Brasil (IBGE, 2001).....	<b>Erro!</b>
<b>Indicador não definido.</b>	
Figura 2: Principal centro sócio econômico do Brasil.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 3: Principais indústrias localizadas na bacia hidrográfica contribuinte a Baía de Sepetiba. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 4: Distribuição das concentrações de Zn (em $\mu\text{g/g}$ ) em amostras de sedimento de fundo da Baía de Sepetiba.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 5: Distribuição das concentrações de Cd (em $\mu\text{g/g}$ ) em amostras de sedimento de fundo da Baía de Sepetiba.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 6: Pontos de amostragem de Lacerda (1987). ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 7: Concentração de Zn em perfil sedimentar do Saco do Engenho	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 8: Concentração de Cd em perfil sedimentar do Saco do Engenho	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 9: Concentração de Cu em perfil sedimentar do Saco do Engenho	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 10: Concentração de Pb em perfil sedimentar do Saco do Engenho	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 11: Concentração de Fe em perfil sedimentar do Saco do Engenho.....	26
Figura 12: Concentração de Mn em perfil sedimentar do Saco do Engenho .....	26
Figura 13: Concentração de Zn em perfil sedimentar do Saco do Engenho .....	26
Figura 14: Concentração de Co em perfil sedimentar do Saco do Engenho .....	26
Figura 15: Distribuição de Zn total na Baía de Sepetiba segundo estudo de Aguiar (1994)....	27
Figura 16: Pilha de rejeitos industriais da Ingá Mercantil, Ilha da Madeira. ....	29
Figura 17: Fluxograma do processo industrial de produção de Zn e Cd da Cia. Ingá Mercantil Fonte: FEEMA (2002).....	32

- Figura 18: Esquema representativo da distribuição de metais no meio aquático..... 35
- Figura 19: Baía de Sepetiba, RJ. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 20: Dados pluviométricos mensais de 2009..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 21: Região hidrográfica do Guandú. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 22: Saco do Engenho..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 23: Local de coleta; ponte sobre a desembocadura do Saco do Engenho..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 24: Voltamograma da determinação de Cd, Pb, e Cu em águas da Baía de Sepetiba. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 25: Polarógrafo METROHM modelo 797. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 26: Curva de calibração ICP-OES..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 27: Sistema de ICP-OES, modelo ULTIMA 2 da Jobin-Yvon.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 28: Desembocadura do Saco do Engenho..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 29: Esquema da secção transversal do canal. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 30 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação da concentração de Zn em função do nível das águas e da hora coletada. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 31 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação da concentração de Cd em função do nível das águas e da hora coletada. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 32 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação da concentração de Cu em função do nível das águas e da hora coletada. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 33 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação da concentração de Pb em função do nível das águas e da hora coletada. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 34: Rio da Guarda, Gerdau COSIGUA, e Porto de Itaguai.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 35: Variação do Log de Zn, Cd, Cu, e Pb em função do MPS.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 36: Dendograma de análise de conglomerados..... **Erro! Indicador não definido.**

- Figura 37 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação do fluxo de Zn em função da vazão das águas e da hora coletada. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 38 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação do fluxo de Cd em função da vazão das águas e da hora coletada. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 39 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação do fluxo de Cu em função da vazão das águas e da hora coletada. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 40 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação do fluxo de Pb em função da vazão das águas e da hora coletada. .... **Erro! Indicador não definido.**

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Principais áreas de contaminação da costa brasileira **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 2: Resultados obtidos no estudo de Lacerda (1987). ..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 3: Resultados das análises de sedimento de fundo efetuadas por Barcellos (1991). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4: Resultados das análises de águas efetuadas por Barcellos (1991).**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5: Resultados das análises de MPS efetuadas por Barcellos (1991).**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6: Estimativas das principais fontes de poluição de Zn e Cd para a Baía de Sepetiba. 39
- Tabela 7: Parâmetros de análise voltamétricos utilizados. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 8: Parâmetros de análise por ICP-OES utilizados. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 9: Concentração Zn, Cd, Pb, e Cu dissolvido, particulado, e total na coluna de água da Baía de Sepetiba, e em outras regiões do mundo. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 10: Relação metal (D) / metal (P) ..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 11: Relação metal (P) / metal (D) ..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 12: Matriz de significância dos coeficientes de correlação**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 13: Fluxos médios mensais nos períodos de maré vazante e enchente. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 14: Estimativa dos fluxos de Zn, Cd, Cu, e Pb. .... **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 15: Resultados das análises de Zn, Cd, Pb, Cu, e MPS. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 16: Resultados das análises de Na, K, Ca, Mg, Cl, Mn, e Fe. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 17: Dados de fluxo. .... **Erro! Indicador não definido.**

## RESUMO

Este estudo quantificou o aporte de Zn, Cd, Pb, e Cu para a Baía de Sepetiba, oriundos do Saco do Engenho, via transporte aquático superficial, buscando estimar a carga da poluição anual, proveniente em grande parte, dos rejeitos industriais armazenados na área da antiga Ingá Mercantil. Os resultados mostram o quão preocupante é a carga dos contaminantes metálicos que ainda são exportados para a Baía de Sepetiba através do Saco do Engenho. Zn e Cd foram caracterizados como os principais metais que são lixiviados do rejeito pela ação das águas da Baía e das chuvas locais, sendo então os metais que apresentam os maiores riscos ao ambiente aquático local, principalmente se a este fato for acrescentado às suas altas concentrações no rejeito. Nas análises realizadas, em 71% das amostras, a concentração de Zn total superou os limites máximos permissíveis na Classe 2 para águas, segundo a legislação ambiental brasileira. Comparando-se os resultados deste estudo com outras regiões, as concentrações de Zn, Cd, Pb, e Cu encontrados no Saco do Engenho são comparáveis às concentrações encontradas em outras áreas altamente impactadas por atividades industriais e portuárias. Os resultados referentes ao fluxo de contaminantes que aportam à Baía de Sepetiba

a partir do Saco do Engenho foram de  $33 \text{ t.ano}^{-1}$  de Zn,  $0,3 \text{ t.ano}^{-1}$  de Cd, e  $0,06 \text{ t.ano}^{-1}$  de Pb. O metal Cu apresentou um fluxo de  $0,51 \text{ t.ano}^{-1}$ , mas no sentido inverso. Zn e Cd, apresentaram valores de fluxo maiores, ou pelo menos na mesma ordem de grandeza, que os encontrados no Canal de São Francisco e no Rio Guandú, rios estes altamente contaminados por metais pesados, sobretudo em seus trechos finais devido a grande concentração de indústrias com elevado potencial poluidor, e que possuem uma vazão anual cerca de 100 vezes maior, que a o maior valor de vazão medido no Saco do Engenho.

**Palavras-chave:** contaminação ambiental, metais pesados, rejeitos industriais.

## ABSTRACT

This study quantified the superficial aquatic apourt of Zn, Cd, Pb, e Cu at Sepetiba Bay, derivative from Engenho Inlet, to look for the daily values of trace metals pollution, mostly originated of a large environmental liabilitie in that place, the tailing of Ingá Mercantil. The results show how concern is the load of metal contaminants that are still exported to the Sepetiba Bay through the Engenho Inlet. Zn and Cd were characterized as the main metals that are leached from the tailings by the action of the waters of the Bay and local rains, and then the metals that pose the greatest risks to the local aquatic environment, especially if this fact is added to their high concentrations to reject. In the analysis performed, in 71% of the samples, the concentration of Zn total exceeded the maximum allowable for Waters Class 2, according to Brazilian environmental legislation. Comparing our results with other regions, the concentrations of Zn, Cd, Pb, and Cu found in the Engenho Inlet are comparable to concentrations found in other areas highly impacted by industrial and portuary activities. The results for the flow of contaminants who come to Sepetiba Bay from the Engenho Inlet were  $33 \text{ t.year}^{-1}$  of Zn,  $0.3 \text{ t.year}^{-1}$  of Cd and  $0.06 \text{ t.year}^{-1}$  of Pb. The metal Cu showed a flow of

0.51 t.ano<sup>-1</sup>, but in reverse flux. Zn and Cd showed higher flow values, or at least the same order of magnitude, than those found in the Canal of San Francisco and Rio Guandu rivers, these highly contaminated by heavy metals, especially in its final stretches due to high concentration of industries with high pollution potential, and have an annual flow of about 100 times greater than the highest value of flow measured in the Engenho Inlet.

**Keywords:** environmental contamination, heavy metals, industrial waste.

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de industrialização ocorrido nas últimas décadas teve foco relevante nas áreas costeiras, resultando em intensa contaminação da costa, sobretudo por metais pesados, um dos principais subprodutos da industrialização (Lacerda *et al.*, 1986).

Historicamente sempre houve, a nível mundial, uma tendência a instalar indústrias junto a estuários e baías devido à existência de estruturas portuárias, e no Brasil isto também ocorreu. Devido a este fato vários estuários e baías ficaram cronicamente poluídos devido a efluentes industriais (Weber, 1992).

Um exemplo desse cenário pode ser visualizado na Baía de Sepetiba, situada no litoral sudeste do estado do Rio de Janeiro. Na década de 80, a Baía de Sepetiba era considerada como um sistema de contaminação moderada, com níveis de metais pesados semelhantes ao golfo de Veneza e o de Long Island, nos Estados Unidos. No entanto, a Baía de Sepetiba recebera aportes industriais por apenas 20 anos, enquanto os demais haviam sofrido impacto da industrialização desde o início do século XX (Lacerda *et al.*, 1987).

Atualmente a Baía de Sepetiba encontra-se altamente contaminada por metais traço provenientes da área industrializada em seu entorno. As indústrias de natureza pirometalúrgica, localizadas dentro da Bacia Hidrográfica de Sepetiba, e o Porto Organizado de Itaguaí (antigo Porto de Sepetiba), despejam grandes quantidades de metais nesta Baía, principalmente Zn, Cu, Cd e Pb (Lacerda *et al.*, 2007).

Entre as indústrias destaca-se, inicialmente a Cia Mercantil INGÁ, atualmente em situação falimentar — que tem, em termos de passivo ambiental, estoques de resíduos, acumulados há mais de trinta anos no local de produção (INEA, 2009).

Estes rejeitos representam atualmente, a maior área de contaminação de lixo tóxico do Brasil (Pinto, 2005), onde elementos como Zn e Cd principalmente, continuam poluindo o solo e as águas da região (Barcellos, 1991).

Baseando-se então, neste caso de contaminação pontual, este trabalho fez uma estimativa do aporte dos principais metais traço para a Baía de Sepetiba, oriundos do Saco do Engenho, via transporte aquático superficial, buscando estimar a poluição diária proveniente em grande parte do efluente industrial anteriormente referenciado.

## 1.1 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL EM REGIÕES COSTEIRAS

Os sistemas costeiros mundiais são altamente diversificados, abrangendo desde ambientes polares, temperados, subtropicais, e tropicais. Diversos tipos de ecossistemas com diferentes níveis de produtividade biológica são encontrados na zona costeira, abrangendo uma porção terrestre e outra marinha.

Historicamente, a espécie humana sempre procurou as porções de terras costeiras para estabelecer seus núcleos populacionais. Atualmente, estima-se que cerca de 50% da população mundial encontra-se estabelecida em uma faixa terrestre de 60 km da zona litorânea (Weber, 1992).

As conseqüências das crescentes pressões de uso e ocupação dos sistemas costeiros pela expansão urbana, atividades industriais, portuárias, agrícolas, e turísticas têm promovido alterações significativas na hidrodinâmica, geomorfologia, biologia, e ecologia dos ambientes costeiros (Tommasi, 1982; Weber, 1992; Wong *et al.*, 2006).

Como conseqüência da degradação, tem ocorrido uma redução na quantidade e qualidade dos bens e serviços proporcionados pelos sistemas naturais costeiros para a população humana. A crescente degradação ambiental pela poluição e contaminação dos ecossistemas costeiros tem, inclusive, trazido riscos à saúde pública por meio da proliferação de doenças veiculadas pela água e por alimentos contaminados (Tommasi, 1982; Weber, 1992; Wong *et al.*, 2006).

Em geral, os principais problemas de contaminação do ambiente aquático costeiro estão relacionados a esgotos domésticos (Readman *et al.*, 2005; Mudge & Duce, 2005; Hughes & Thompson, 2004), efluentes industriais (Bigot *et al.*, 2006; Brown *et al.*, 2002; Carballo & Naranjo, 2002), material em suspensão devido à erosão ou obras de engenharia de grande porte (Luo *et al.*, 2006), e relacionados à exploração ou transporte de petróleo e derivados (Bence *et al.*, 1996; Penela-Arena *et al.*, 2009).

O Brasil seguiu a tendência mundial de distribuição populacional. Nos 7.048 km de costa brasileira, 15 capitais estaduais situam-se na zona costeira ou próxima à mesma. Todos estes núcleos urbanos têm importantes complexos industriais (figura 1) (Weber, 1992).

O desenvolvimento do setor urbano e industrial nas zonas costeiras brasileiras resultou, assim como em outros países, em intensa contaminação da costa no decorrer dos anos, devido às fontes poluidoras citadas anteriormente.

Segundo estudos de Weber (1992), a introdução deste material antropogênico acontece geralmente de forma pontual, concentrada em determinadas áreas. Tommasi (1982) realizou um levantamento das principais áreas de contaminação aquática da costa brasileira (tabela 1).

Embora este estudo tenha sido realizado há algum tempo, o cenário atual não mudou significativamente na maioria das regiões (Alves *et al.*, 2007; Menezes *et al.*, 2009; Melo-Magalhães *et al.*, 2009; Venturini *et al.*, 2008; Calza *et al.*, 2004; Gomes *et al.*, 2009; Hortellani *et al.*, 2008; César *et al.*, 2006).

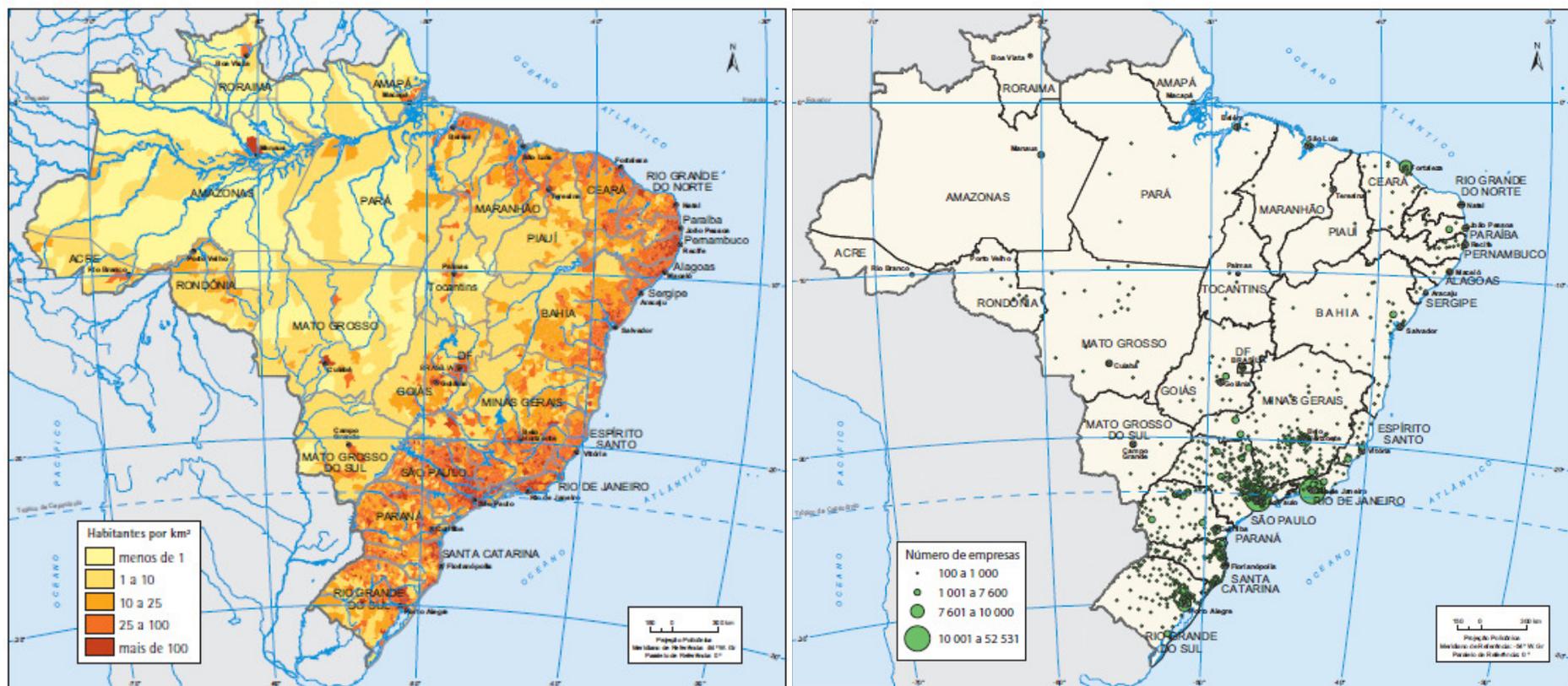


Figura 1: Distribuição espacial populacional e industrial no Brasil (IBGE, 2001).

Tabela 1: Principais áreas de contaminação da costa brasileira  
(adaptado de Tommasi, 1982).

<b>Região</b>	<b>Área</b>	<b>Fontes Poluidoras</b>
Norte	Baía de Marajó	Atividade industrial e poluição doméstica
Nordeste	Golfão Maranhense (MA), e Estuário dos Rios Ipojuca (PE)	Atividade portuária e industrial
	Estuário do Rio Parnaíba (PI), e Estuário do Rio Jaguaribe (CE)	Atividade portuária
	Estuário do Rio Açu (RN)	Atividade portuária e exploração de petróleo
	Estuário do Rio Paraíba do Norte (PB)	Atividade industrial
	Estuário dos Rios Capibaribe e Beberipe (PE), e Complexo estuarino das Lagoas Mundaú-Manguaba (AL)	Atividade industrial e poluição doméstica
	Estuário do Rio Sergipe (SE)	Atividade industrial, petrolífera, e poluição doméstica
	Estuário do Rio Mucuri e Baía de Todos os Santos (BA)	Atividade industrial, portuária, petrolífera, e poluição doméstica
Sudeste	Estuário do Rio Doce (ES)	Atividade industrial e poluição doméstica
	Estuário do Rio Paraíba do Sul (RJ), e Baías de Guanabara, Sepetiba, e de Ilha Grande (RJ)	<i>Atividade industrial, portuária, e poluição doméstica</i>
	Litoral de São Sebastião, Bertioga-Santos (SP)	Atividade portuária e industrial
Sul	Baías de Paranaguá e Antonina (PR), e Sistema Lagunar Patos-Mirim-Mangueira (RS)	Atividade portuária e industrial
	Estuário do Rio Itajaí e Baía de São Francisco (SC)	Atividade industrial

## 1.2 A POLUIÇÃO INDUSTRIAL NA BAÍA DE SEPETIBA POR METAIS PESADOS

A Baía de Sepetiba está localizada no mais importante entorno geoeconômico do Brasil, abrangendo as cidades do Rio de Janeiro, São Paulo, Belo Horizonte, e Vitória, onde num raio de 500 km (figura 2), concentram-se as maiores atividades sócio econômicas da população brasileira. A região desponta ainda, como um dos pólos industriais do Estado do Rio de Janeiro.

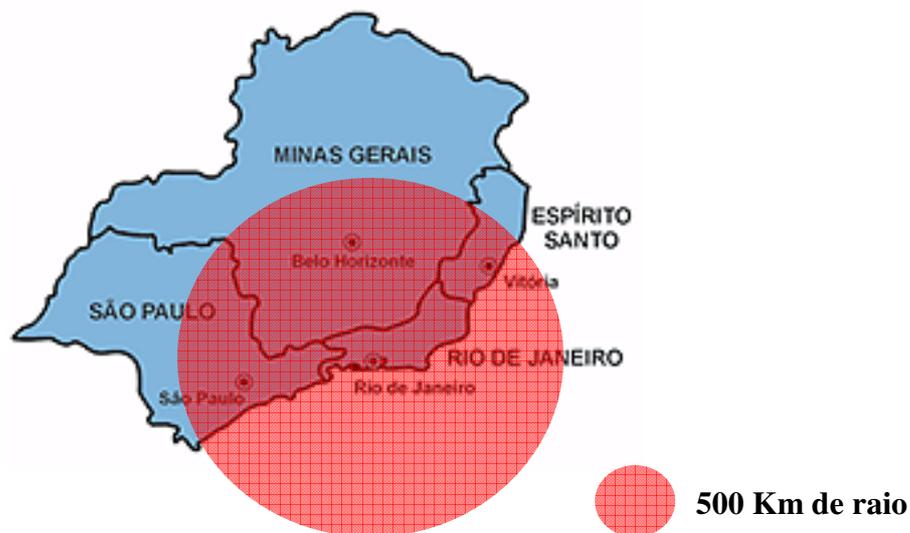


Figura 1: Principal centro sócio econômico do Brasil.

A atividade industrial deste parque é responsável pelo lançamento de várias substâncias potencialmente tóxicas na baía, destacando-se os metais pesados (Pinto, 2005). Nas últimas três décadas cerca de 400 indústrias instalaram-se na região com a criação do pólo industrial de Santa Cruz, incluindo siderúrgicas de grande porte, metalúrgicas, e indústrias químicas (Lacerda, 2007). Na figura 3, encontram-se as principais indústrias localizadas na bacia hidrográfica de Sepetiba, classificadas segundo avaliação de seu potencial poluidor. Os critérios para a definição dos níveis de potencial poluidor adotados pela FEEMA (1992) contêm os seguintes itens: metodologia de codificação (apresenta os critérios adotados e a estrutura dos códigos); metodologia de classificação (apresenta os critérios de classificação da tipologia das atividades de acordo com o potencial poluidor); listagem do gênero das atividades; e listagem das tipologias de atividades classificadas de acordo com seu potencial poluidor.

O documento trata de cada tipologia especificamente no que concerne à poluição da água e do ar e, a partir daí, do potencial poluidor geral. Esta classificação prevê o potencial teórico por tipologia e não o potencial real por atividade, para o qual seria necessário a qualificação de outras variáveis, como o porte de cada empresa e o seu processo industrial de extração ou construção, a carga poluidora lançada, etc. Assim, a classificação de potencial poluidor define, para cada tipo de atividade, a nível de subgrupo, o seu potencial poluidor teórico em relação ao ar (PPAR), a água (PPAG) e, ainda, o potencial geral (PPG).

A metodologia adotada pela FEEMA prevê quatro níveis de potencial poluidor: A – alto potencial poluidor; M – médio potencial poluidor; B – baixo potencial poluidor e D – potencial poluidor desprezível. Para a definição do potencial poluidor, foram considerados os seguintes parâmetros de ar e água:

#### AR

PS – particulado em suspensão

SO<sub>2</sub> – dióxido de enxofre

NO<sub>x</sub> – óxido de nitrogênio

HC – hidrocarbonetos

Odor

#### ÁGUA

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

STOX – substâncias tóxicas (metais pesados, produtos químicos solúveis, etc.)

OG – óleos e graxas

MS – material em suspensão

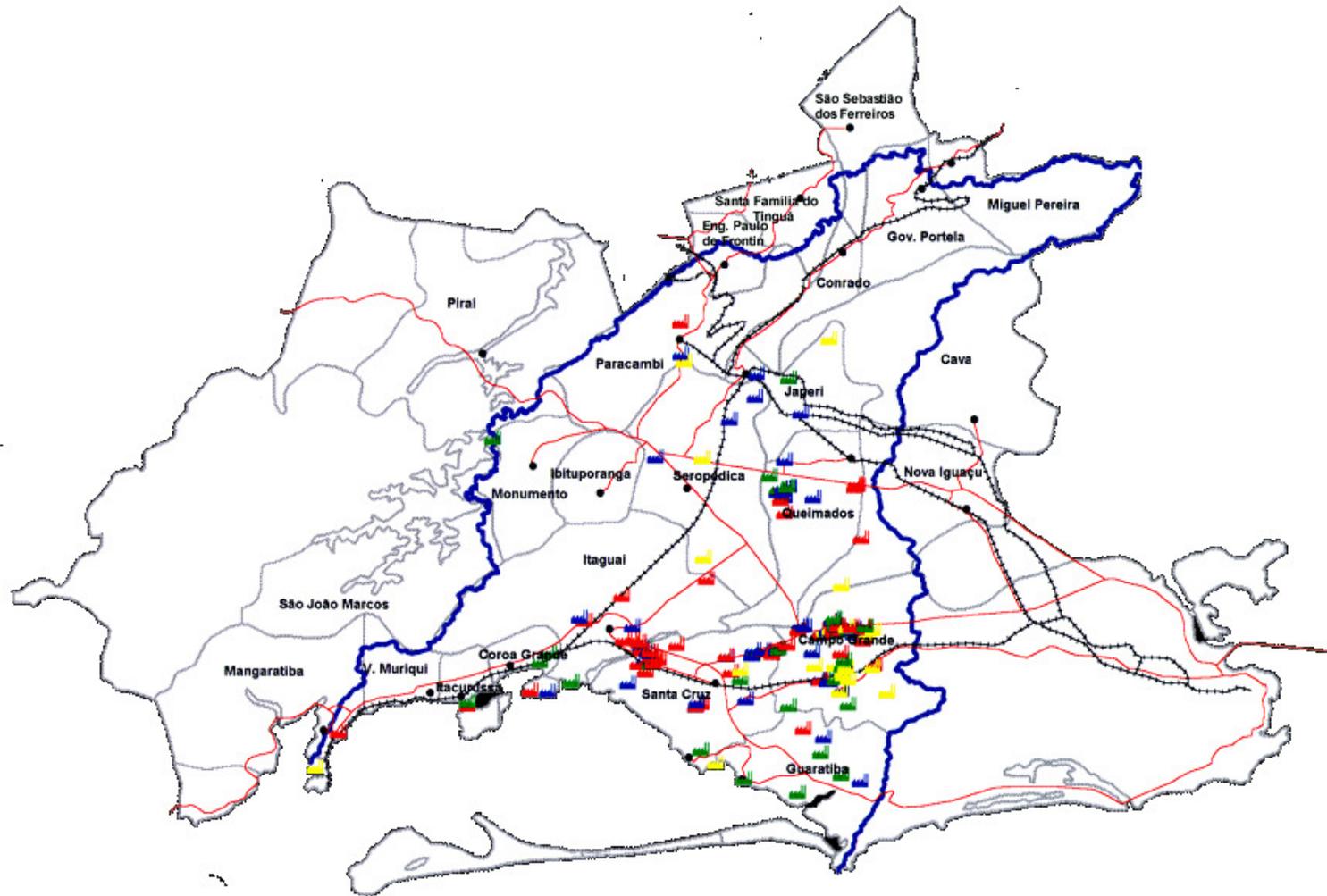


Figura 1: Principais indústrias localizadas na bacia hidrográfica contribuinte a Baía de Sepetiba. As indústrias foram classificadas segundo avaliação de seu potencial poluidor seguindo os critérios para a definição dos níveis de potencial poluidor adotados pela FEEMA (1992).

A contaminação ambiental da Baía de Sepetiba por metais pesados, entre os quais, Zn, Cd, Pb, Cr, e As foi constatada por vários estudos, através da análise de sedimentos coletados na região (FEEMA (1980), Fiszman *et al.* (1984); Pestana (1989); Dib & Argento, (1989); Lima *et al.* (1986); Patchineelam *et al.* (1989); Barcellos (1991); Kurita *et al.* (1991); Watts (1991); Rezende (1993); Leitão Filho (1995)).

Nas figuras 4 e 5 encontram-se uma revisão efetuada por Barcellos (1995) de trabalhos publicados que mostram em seus resultados, os níveis de Zn e Cd em diversas regiões baía de Sepetiba. Alguns cuidados foram tomados pelo autor para a análise conjunta dos resultados. Em primeiro lugar, através da seleção de trabalhos que procederam a uma padronização granulométrica de sedimentos, utilizando-se peneiramento em peneiras de poro 63 ou 74  $\mu\text{m}$ . Em segundo, visando atenuar as possíveis flutuações temporais de concentrações, procurou-se selecionar trabalhos realizados a partir da década de 1980. Finalmente, pela própria necessidade de geo-referenciar os dados, foram excluídos os trabalhos que não continham mapas ou descrição detalhada dos locais de coleta de amostras. Além disso, foi realizada análise de variância do resultados procurando identificar trabalhos com diferentes valores de concentração de metais. Todos os trabalhos mostraram valores médios semelhantes de concentração de Cd e Zn com exceção do levantamento realizado pelo órgão de controle ambiental do estado (FEEMA, 1980), que centrou os pontos de coleta na região próxima a Ilha da Madeira, onde são encontrados altos níveis de metais pesados devido à disposição no local de rejeitos industriais.

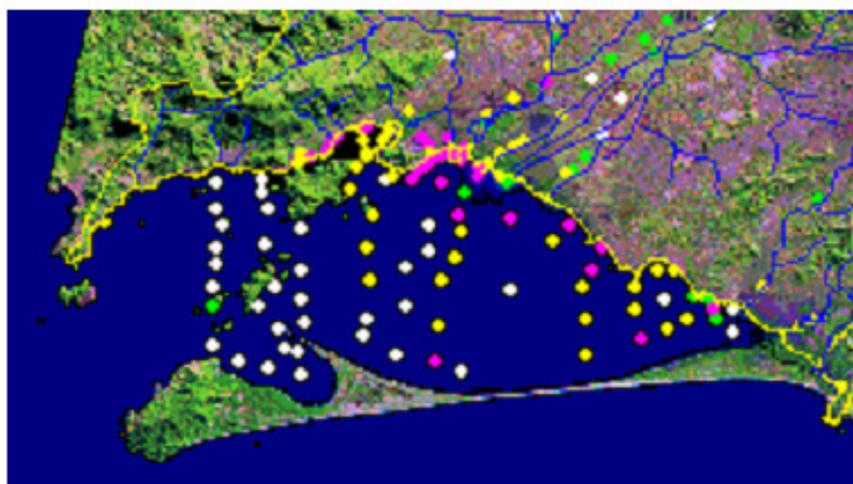


Figura 1: Distribuição das concentrações de Zn (em  $\mu\text{g/g}$ ) em amostras de sedimento de fundo da Baía de Sepetiba.

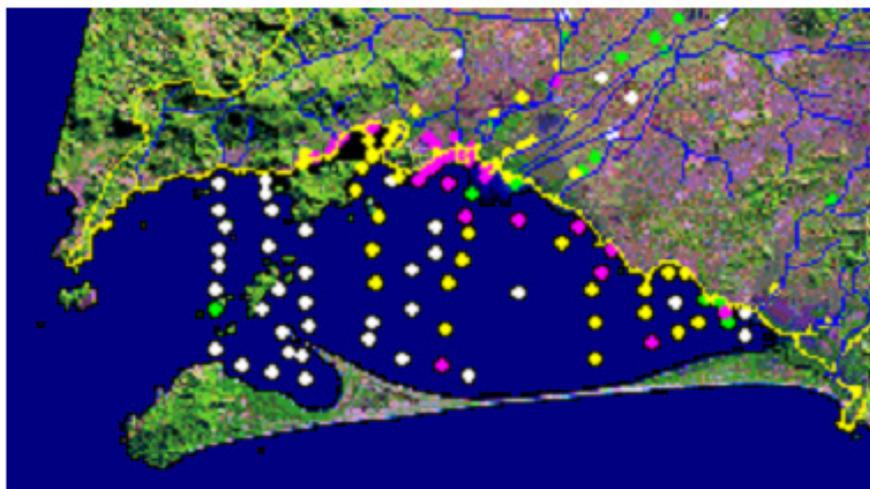


Figura 2: Distribuição das concentrações de Cd (em  $\mu\text{g/g}$ ) em amostras de sedimento de fundo da Baía de Sepetiba.

Quanto a análise da contaminação das águas da Baía de Sepetiba, além de estudos realizados pela FEEMA (atualmente Instituto Estadual do Ambiente - INEA) poucos trabalhos são reportados na literatura (Lacerda, 1987; Barcellos, 1991; Aguiar, 1994).

Lacerda (1987) estimou o aporte de metais pesados dos principais rios contribuintes a Baía de Sepetiba, o Canal de São Francisco e o Rio Guandú. Segundo Fonseca *et al.* (1978), estes dois rios representam 75% do aporte total de águas que drenam para a Baía de Sepetiba, correspondendo a uma vazão anual de  $1,45 \times 10^{11}$  l. Foram coletadas na foz desses rios 19 amostras de águas (figura 6). Estas amostras foram filtradas e analisadas as frações correspondentes ao material dissolvido e particulado separadamente, por espectrometria de absorção atômica. Na tabela 2, são descritos os resultados obtidos.

No trabalho de Lacerda (1987) também foi feita uma estimativa do fluxo anual destes contaminantes para a Baía de Sepetiba. O fluxo foi calculado através da estimativa dos resultados para um ano, a partir da multiplicação das concentrações dos metais pesados analisados pela vazão anual dos dois rios estudados. Os resultados mostram uma elevada contribuição de metais pesados para a Baía de Sepetiba a partir destes afluentes. O autor compara a contaminação de metais pesados do Canal de São Francisco e do Rio Guandú a rios históricos contaminados da Europa como o Rio Reno, destacando o curto período de industrialização da região de Sepetiba, na época em torno de 15-20 anos. A razão para a alta contaminação foi atribuída a grande concentração de indústrias, com predominância de indústrias metalúrgicas, ao longo de um pequeno segmento dos rios, muito próximos da Baía.

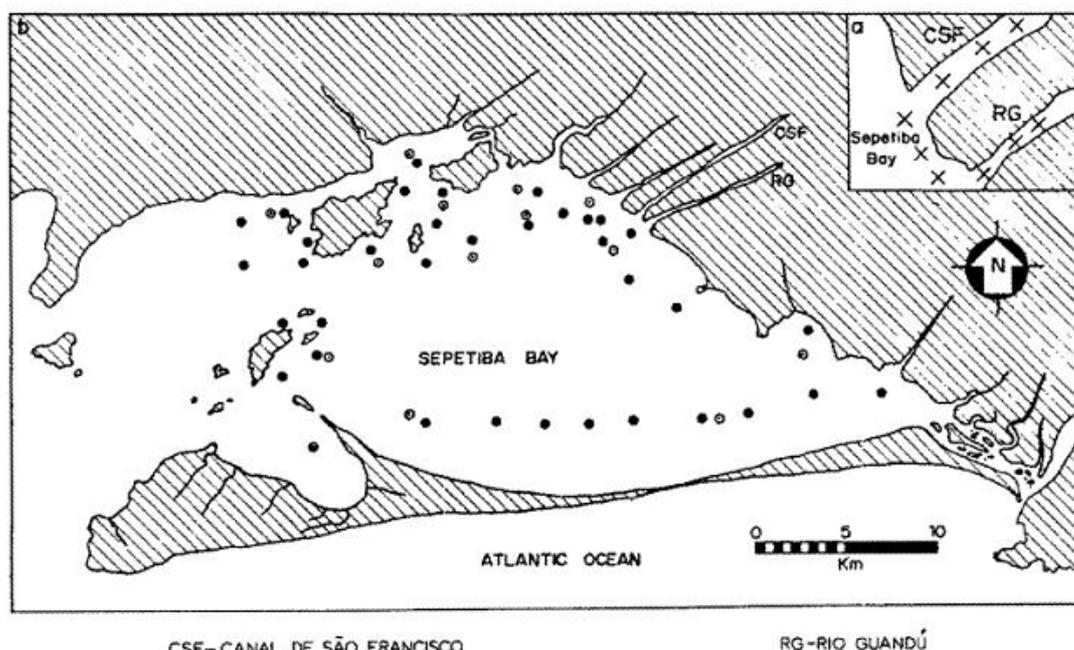


Figura 3: Pontos de amostragem de Lacerda (1987).

Tabela 1: Resultados obtidos no estudo de Lacerda (1987).

Heavy metal concentrations (mean and range) and fluxes in the main fluvial system to Sepetiba Bay

Element	Dissolved concentration ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) ( $n = 19$ )	Particulate concentration ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ( $n = 11$ )	Dissolved flux (tons year $^{-1}$ )	Particulate flux <sup>a</sup> (tons year $^{-1}$ )	Total flux (tons year $^{-1}$ )
Cu	6.1 (1.0–9.7)	76.4 (26.1–116.0)	0.9	1.8	2.7
Cr	36.7 (1.8–83.2)	253 (58.9–680.0)	5.3	5.6	10.9
Cd	5.8 (0.2–11.1)	4.0 (0.9–7.6)	0.8	0.1	0.9
Zn	14.0 (2.1–35.0)	412 (219–798)	2.0	9.5	11.5
Mn	27.0 (0.3–275.0)	719 (353–1036)	3.9	16.5	20.4
Pb	12.7 (1.9–26.7)	116 (51.3–320)	1.8	2.7	4.5

<sup>a</sup> Mean mass concentration of suspended matter =  $0.16 \text{ g l}^{-1}$ .

Barcellos (1991) concentrou seus estudos na contaminação gerada pelos resíduos sólidos da antiga usina de beneficiamento de Zn e Cd, a Ingá Mercantil, localizada no interior da Ilha da Madeira, litoral norte da Baía. Foram analisadas amostras de sedimentos e de água locais, além de amostras dos resíduos sólidos gerados pela indústria. Nas tabelas 3, 4 e 5, encontram-se um resumo dos resultados obtidos.

Tabela 2: Resultados das análises de sedimento de fundo efetuadas por Barcellos (1991).

	Sedimento de fundo	
	SE	BS
Zn <sup>(2)</sup>	2,55	0,68
Cd	141	57
Pb	1810	132
Cu	549	216
Co	18	12
Fe <sup>(1)</sup>	6,60	4,60
Mn	290	390

1) em %

Tabela 3: Resultados das análises de águas efetuadas por Barcellos (1991).

	Zn	Cd	Mn	Fe
SE	540 - 4230	10 - 30	40 - 107	400 - 780

Tabela 4: Resultados das análises de MPS efetuadas por Barcellos (1991).

metal	Zn	Cd	Pb	Cu
T1	45.600	214	4.960	860
T2	27.300	591	1.780	3400
R1	54.600	241	2.630	233
SE	37.253	396	3.597	679 <sup>(1)</sup>

Barcellos (1991) concluiu que o processo de contaminação da região é atualmente um processo combinado da erosão e lixiviação dos rejeitos industriais estocados na região. Os sedimentos coletados na região registram todo o histórico da poluição industrial gerada pela Companhia, devido ao acúmulo e a eventuais descartes dos rejeitos do processo de produção nas margens do Saco do Engenho desde o início de suas atividades (figura 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, e 14).

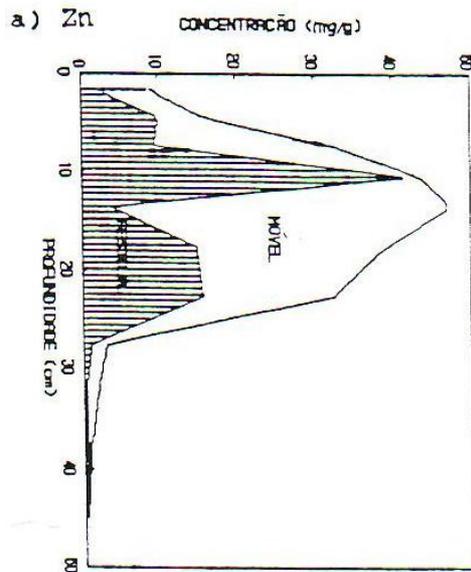


Figura 4: Concentração de Zn em perfil sedimentar do Saco do Engenho.

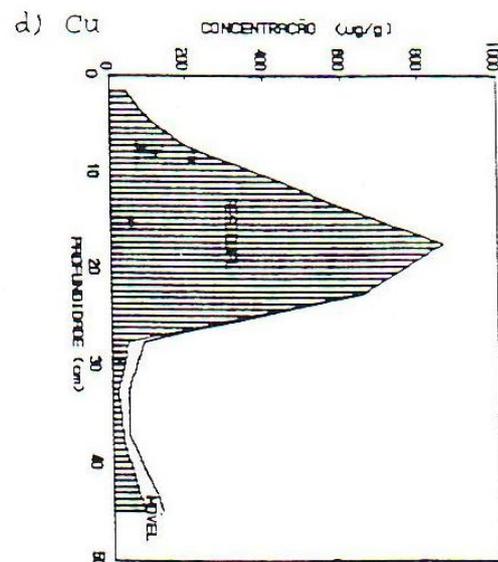


Figura 6: Concentração de Cu em perfil sedimentar do Saco do Engenho.

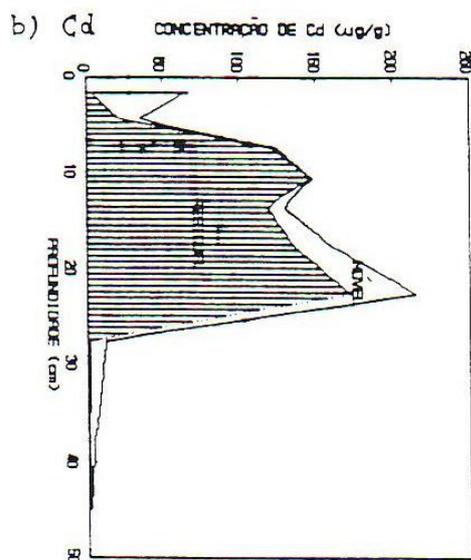


Figura 5: Concentração de Cd em perfil sedimentar do Saco do Engenho.

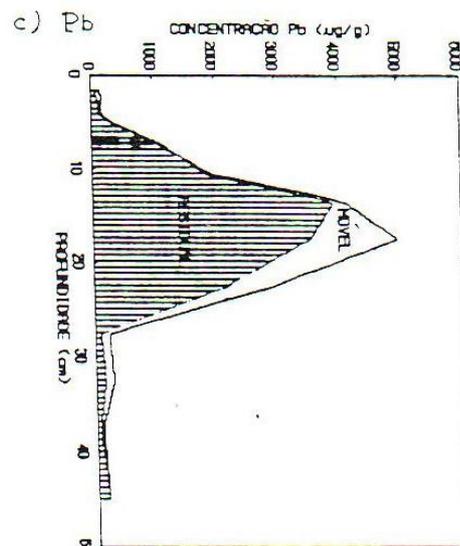


Figura 7: Concentração de Pb em perfil sedimentar do Saco do Engenho.

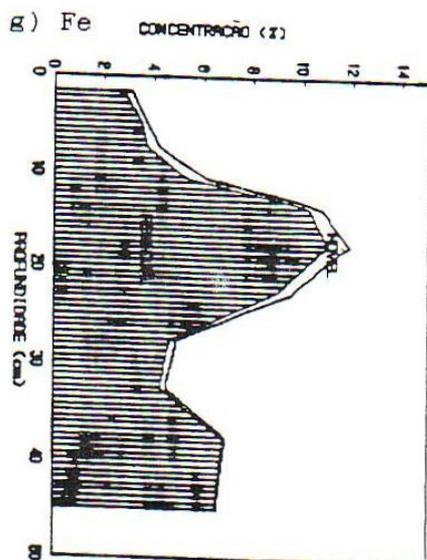


Figura 8: Concentração de Fe em perfil sedimentar do Saco do Engenho.

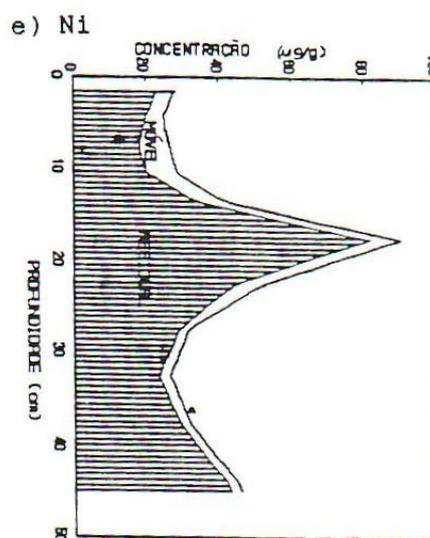


Figura 10: Concentração de Ni em perfil sedimentar do Saco do Engenho.

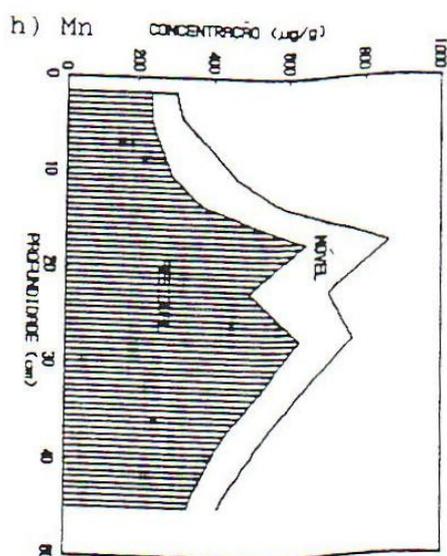


Figura 9: Concentração de Mn em perfil sedimentar do Saco do Engenho.

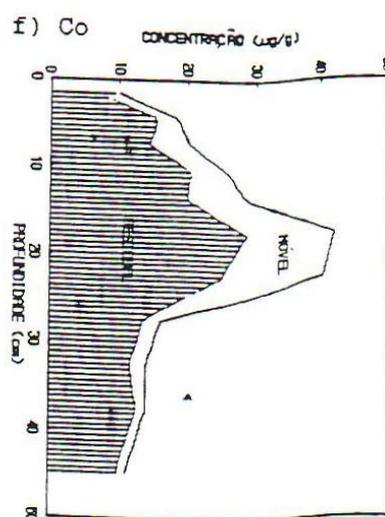


Figura 11: Concentração de Co em perfil sedimentar do Saco do Engenho.

As menores concentrações de Zn e Cd, foram encontradas nas amostras mais profundas. Os demais metais analisados (Pb, Cu, Ni, Co, Fe, e Mn) apresentaram uma distribuição vertical semelhante, caracterizada por valores menores na superfície e fundo, e concentrações maiores em camadas intermediárias. A camada mais profunda pode ser considerada representativa de um período pré-industrial. Acima desta camada nota-se um enriquecimento dos metais, que marca provavelmente o início da atividade industrial local (Barcellos, 1991).

Aguiar (1994), estudou o comportamento e a distribuição do Zn na Baía de Sepetiba, utilizando-se de um método eletroquímico extremamente sensível para a análise de metais, a voltametria de redissolução. Os resultados obtidos mostram as principais regiões onde são concentradas as fontes de contaminação de Zn para a Baía de Sepetiba (figura 15). Corroborando os trabalhos anteriores, as regiões onde o aporte de Zn é elevado são: a região próxima a Ilha da Madeira, e na região próxima a foz dos principais rios contribuintes a Baía, ambas afetadas diretamente por atividade industriais. Destaca-se também que nas análises realizadas, considerável parcela do Zn encontra-se na forma lábil, potencialmente mais tóxica aos organismos vivos.

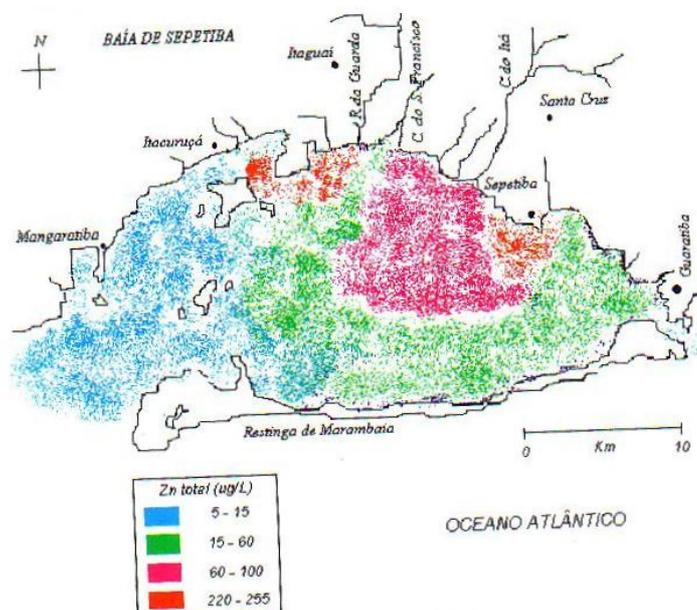


Figura 12: Distribuição de Zn total na Baía de Sepetiba segundo estudo de Aguiar (1994).

### 1.2.1 A Companhia Ingá Mercantil – Breve Histórico

Entre as principais fontes de poluição industrial para a Baía de Sepetiba, destaca-se a Cia. Mercantil Ingá localizada no município de Itaguaí, na Ilha da Madeira, que tinha como principal atividade a produção de zinco de alta pureza (Barcellos, 1991, Aguiar, 1994; Magalhães & Pfeiffer, 1995).

A Cia. Ingá iniciou suas atividades em 1962, a partir de uma pequena atividade de galvanoplastia, que evoluiu rapidamente para a produção de zinco em 1966, e de cádmio, a partir de 1974. Como matéria-prima era utilizada a Calamita ( $Zn_2SiO_3(OH)_2$ ) proveniente de Minas Gerais e, mais recentemente, a Willemita ( $Zn_2SiO_4$ ) importada (Barcellos, 1995; Magalhães & Pfeiffer, 1995).

Ainda na década de 60, surgiram as primeiras denúncias por parte dos moradores da região próxima à área da Cia. Ingá. As denúncias se referiam a um processo queimação nasal, provavelmente oriunda do ar inalado próximo a área da fábrica, e ainda ao lançamento de um líquido quente numa vala que desembocava no manguezal adjacente a área, provocando mortandade de espécies nativas da região (Pinto, 2005).

Nesta mesma época iniciou-se a deposição dos rejeitos industriais na área adjacente a indústria, formando uma imensa pilha de rejeitos a céu aberto. A plasticidade dos rejeitos somada a ausência de barreiras físicas de contenção, permitiram a erosão deste material acumulado em direção à Baía de Sepetiba, principalmente após chuvas intensas. Estes episódios, caracterizados como acidentes, tornaram-se conhecidos através de denúncias frequentes nos meios de comunicação (Jornal do Brasil, 1988).

Em 1987, a empresa e a FEEMA assinaram um termo de compromisso com a finalidade de adequar a disposição dos resíduos sólidos e o tratamento dos resíduos líquidos gerados. Os principais pontos do documento eram: arruamento, drenagem seletiva, e asfaltamento da área industrial; construção de estações de tratamento de esgoto e de efluentes industriais; construção de bacias para armazenamento de águas pluviais e de águas e resíduos industriais (Pinto, 2005). No final da década de 80 então, a empresa iniciou a execução das medidas para minimizar o despejo contínuo de resíduos tóxicos na Baía de Sepetiba, onde realizou a construção das estações de tratamento acordadas, e de um grande dique de contenção feito de argila, no perímetro da área de deposição dos resíduos, além da instalação de sistemas de exaustão e purificação de gases e partículas emitidas durante o processo industrial (Barcellos, 1991; Pinto, 2005).

Em 1996, a Cia Ingá Mercantil era uma das três maiores produtores de zinco do país. Sua capacidade total era de 60 mil toneladas por ano, o que na época representava 30% do mercado brasileiro. Entretanto a empresa estava altamente endividada. Só com o Banco Bradesco, a empresa possuía uma dívida estimada em R\$ 75,5 milhões (Pinto, 2005). Em fevereiro desse ano, houve o pior acidente ambiental registrado até hoje na Baía de Sepetiba: 50 milhões de litros de resíduos tóxicos vazaram do reservatório para a baía (Bufoni, 2007).

Em 1998 foi decretada a falência da companhia, deixando, um passivo ambiental avaliado em R\$20 milhões, onde foram abandonados uma pilha de 45 m de altura (figura 16) composta de 20 milhões de toneladas de rejeitos metalúrgicos, ricos em Zn e Cd, com cerca de 200 mil e 380 toneladas respectivamente, além de Pb, Cu, As, Ni, Co, Fe, e Mn, entre outros metais, classificados como rejeitos de Classe 1: altamente perigosos; nocivo à natureza e à saúde humana (Barcellos, 1991; Santos, 2005; Lacerda & Molisani, 2006; Bufoni, 2007).



Figura 13: Pilha de rejeitos industriais da Ingá Mercantil, Ilha da Madeira.

Após a falência, ocorreram mais dois grandes acidentes envolvendo o vazamento de rejeitos oriundos do dique de contenção para a Baía. No último acidente, noticiado pelo jornal O Globo em 31 de Janeiro de 2006, ocorreu o transbordamento no dique de contenção da Ingá, levando 15 milhões de litros de água contaminada por metais pesados a atingirem as águas da baía de Sepetiba, além da constatação de vários pontos de vazamento (O Globo, 2006).

Em junho de 2008, o terreno foi arrematado, em leilão, pela Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S. A. (USIMINAS). O edital do leilão estabeleceu que o comprador conclua definitivamente o processo de descontaminação do terreno, orçado em R\$ 40 milhões, além de efetuar o envelopamento dos resíduos tóxicos restantes, processo que interromperá a contínua contaminação do solo e de água da região (SEA, 2009).

Com a construção da rodovia Arco Metropolitano, ligando os municípios de Itaboraí e de Itaguaí, junto ao Porto de Itaguaí, a área da Ingá se transformará em local extremamente valorizado, sendo importante para o desenvolvimento econômico do estado. No local, a Usiminas construirá um terminal portuário para suprir suas necessidades de exportação de minério de ferro, com investimentos estimados em R\$ 1 bilhão. Com previsão para entrar em operação entre fins de 2013 e início de 2014, o terminal deverá gerar cerca de 500 empregos diretos durante sua construção. Quando as operações iniciarem, é prevista a geração de 230 empregos diretos e outros 100 indiretos (SEA, 2009).

### 1.2.2 A Companhia Ingá Mercantil – Processo Industrial

A tecnologia de processos adotada pela Cia Ingá pode ser considerada obsoleta segundo os padrões aceitos de qualidade e de responsabilidade ambiental (Pinto, 2005).

Os minérios eram tranpostados por caminhões e descarregados no pátio indústria. O minério era encaminhado para um moinho de via úmida com recirculação de água, e depois para tanques de madeira para estocagem da polpa formada (constituída de uma suspensão dos minérios) (FEEMA, 2002).

Em paralelo, soluções de óxido de manganês, sulfato ferroso, e ácido sulfúrico (solução de ataque) eram preparadas em tanques auxiliares. Na fase denominada de primeiro tratamento, a suspensão era lixiviada com as soluções preparadas, aquecida, neutralizada com borra alcalina de carbureto de cálcio, e decantada. Após o tratamento o material sólido era transportado por esteiras rolantes móveis para o “aterro provisório”, no interior de sua área industrial, enquanto a fração líquida era encaminhada para o segundo tratamento (FEEMA, 2002).

Nesta segunda etapa, marca-se a desvinculação entre os setores de produção de Zn e Cd. Para separar o Cd, era adicionado a solução Zn em pó, e depois nos tanques, ácido sulfúrico concentrado. A suspensão resultante era filtrada e o filtrado encaminhado para o terceiro tratamento. A fase sólida composta de polpa de Cd era misturada novamente com a solução de ataque do primeiro tratamento e lixiviada, gerando uma solução de Cd e um segundo rejeito sólido (FEEMA, 2002).

O terceiro tratamento consistia na remoção química de íons Ni e Co, que poderiam interferir no processo eletroquímico. Além disto, nesta etapa do tratamento, era realizada uma etapa auxiliar de purificação que consistia no aquecimento da solução obtida no segundo tratamento e adição de óxido de arsênio e sulfato de cobre. Neste processo era formada novamente uma suspensão, onde o material sólido era separado da solução por filtros prensa, gerando o terceiro rejeito do processo. Um quarto tratamento, que visava a remoção de Fe e Pb, foi eliminado através da otimização das etapas anteriores (FEEMA, 2002).

No processo final, a solução composta predominante de sulfato de zinco, era bombeada para as cubas eletrolíticas compostas de um eletrodo de alumínio (catodo) e outro de chumbo-prata (anodo). O Zinco que era reduzido junto ao catodo, era raspado manualmente pelos operários e transportados para fornos elétricos de indução à 500 °C, para fundição e modelamento sobre a forma de lingotes de Zn. Com a entrada de ar no forno, tinha-se a

formação de óxido de zinco durante este processo, constituindo-se em um quarto rejeito, oriundo da etapa de fundição.

Para o Cd, a solução oriunda do segundo tratamento a partir do lixiviamento da polpa de Cd era transportada para outro conjunto de cubas eletrolíticas semelhantes as utilizadas no processo de eletrólise do Zn. As placas de Cd eram levadas também para um forno de fundição e aquecidas com solução de hidróxido de sódio, para obtenção dos bastões de Cd (FEEMA, 2002).

Um fluxograma do processo industrial descrito, obtido do relatório gerado pela FEEMA (2002), é apresentado na figura 17.

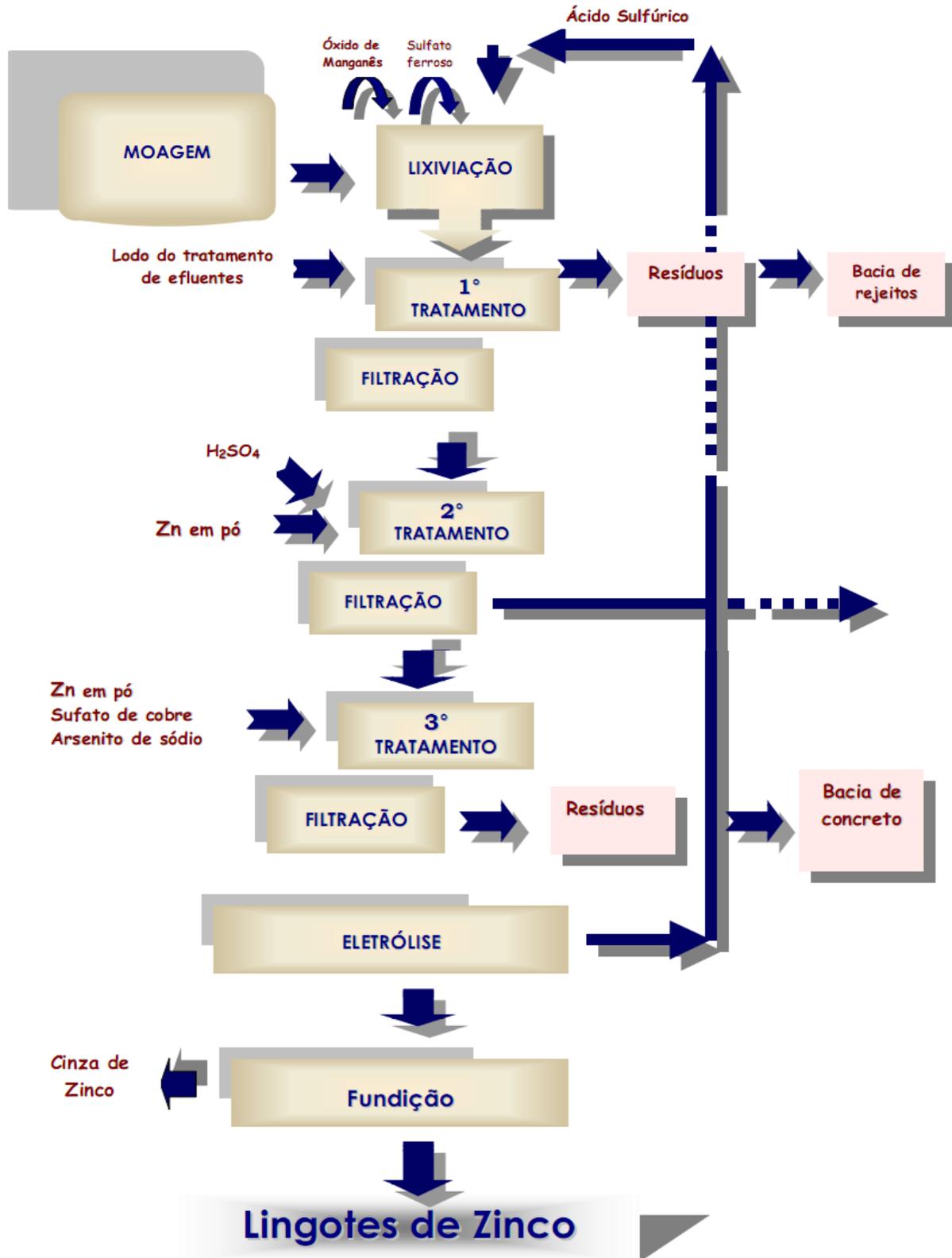


Figura 14: Fluxograma do processo industrial de produção de Zn e Cd da Cia. Ingá Mercantil Fonte: FEEMA (2002).

## 1.3 METAIS PESADOS NO MEIO AMBIENTE AQUÁTICO

### 1.3.1 Fonte e Toxicidade

Os metais são constituintes naturais da crosta terrestre. Eles são estáveis e persistentes não podendo ser degradados ou destruídos por nenhum processamento biológico ou químico. A contaminação por metais pesados nas zonas costeiras deve-se principalmente aos efluentes industriais. O escoamento superficial da água da chuva, após lavagem e lixiviação do solo, e o transporte de material particulado atmosférico também ocorrem, mas geralmente em uma extensão muito menor (Malm, 1986).

O Zn é um dos elementos mais comuns na crosta terrestre e pode ser encontrado no ar, no solo, na água, e nos alimentos. Ocorre no ambiente geralmente no estado de oxidação +2, combinado com elementos como Cl, O, e S, formando cloretos, sulfatos, sulfetos, e óxidos de zinco. Em águas naturais é um microelemento, presente em concentrações geralmente abaixo de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . É um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano. A atividade de diversos processos enzimáticos dependem da sua presença. O zinco se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito elevadas, geralmente acima de 100 a  $300 \text{ mg.dia}^{-1}$ , podendo provocar distúrbios gastrointestinais como náuseas, vômitos, e dores abdominais (ATSDR, 2005). O valor máximo permitido de zinco total em corpos aquosos de águas salobras e salinas, é de  $120 \mu\text{g.L}^{-1}$ , segundo a legislação ambiental brasileira, utilizando-se do critério menos restritivo (BRASIL, 1995).

O cádmio é encontrado na natureza quase sempre associado ao zinco em uma grande variedade de materiais geológicos. A principal fonte de poluição por cádmio ao meio ambiente é devido ao refino de minérios de zinco e de outros metais, como chumbo, e cobre. Outras fontes são atividades voltadas para a produção de pigmentos, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes e acessórios fotográficos, bem como por poluição difusa causada por fertilizantes e poluição do ar local. Normalmente a concentração de cádmio em águas não poluídas é inferior a  $1 \mu\text{g/L}$ . O cádmio é um metal extremamente tóxico e bioacumulativo. A principal via de exposição para a população não exposta ocupacionalmente ao cádmio e não fumante é a oral. A ingestão de alimentos ou água contendo altas concentrações de cádmio causa irritação no estômago, levando ao vômito, diarreia, e até a morte. Na exposição crônica o cádmio pode causar problemas renais (ASTDR, 2005).

O valor máximo permitido de cádmio total em corpos aquosos de águas salobras e salinas, é de  $40 \mu\text{g.L}^{-1}$ , segundo a legislação ambiental brasileira, utilizando-se do critério menos restritivo (BRASIL, 1995).

Assim como o zinco, o cobre é um microconstituente das águas naturais. A maioria do cobre emitido para os corpos d'água ocorre na forma de material particulado, sendo adsorvido pela matéria orgânica, pela argila ou pelos óxidos hidróxidos de ferro e manganês, depositando-se nos sedimentos de fundo. Em pequenas concentrações é benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue, facilitando a cura de anemias. Quando em concentrações elevadas, é prejudicial à saúde humana, causando entre outros efeitos, lesões no fígado. Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas, podendo ser letais em concentrações superiores a  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (ASTDR, 2005). O valor máximo permitido de cobre dissolvido em corpos aquosos de águas salobras e salinas, é de  $7,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ , segundo a legislação ambiental brasileira, utilizando-se do critério menos restritivo (BRASIL, 1995).

A presença de chumbo em águas naturais geralmente ocorre por deposição atmosférica ou lixiviação do solo. O chumbo raramente é encontrado na água de torneira, exceto quando os encanamentos são à base de chumbo, ou possuem soldas, acessórios, ou outras conexões feitas deste metal. A exposição da população em geral ocorre principalmente por ingestão de alimentos e águas contaminados. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos e sistemas do corpo, mas o mais sensível é o sistema nervoso, tanto em adultos como em crianças. A exposição aguda causa sede intensa, inflamação gastrintestinal, vômitos e diarreias. Na exposição prolongada são observados efeitos renais, cardiovasculares, neurológicos e nos músculos e ossos, entre outros. É um composto cumulativo provocando um envenenamento crônico denominado saturnismo. As doses letais para peixes variam de  $0,1$  a  $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ , embora alguns resistam até  $10 \text{ mg/L}$  em condições experimentais (ASTDR, 2005). O valor máximo permitido de chumbo total em corpos aquosos de águas salobras e salinas, é de  $210 \mu\text{g.L}^{-1}$ , segundo a legislação ambiental brasileira, utilizando-se do critério menos restritivo (BRASIL, 1995).

### 1.3.2 Comportamento

Uma vez introduzidos no ambiente aquático, os metais pesados estão sujeitos a processos físicos, químicos, e biológicos que promoverão sua dispersão ou acumulação no meio (figura 18).

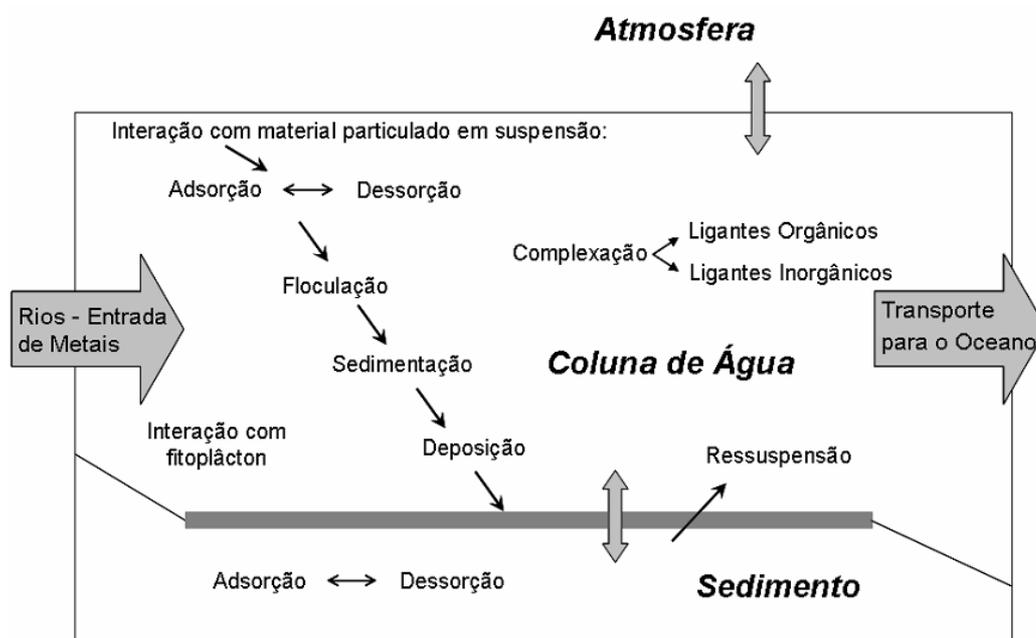


Figura 15: Esquema representativo da distribuição de metais no meio aquático.

A distribuição, o transporte, e a biodisponibilidade de metais em ambientes aquáticos são controlados pelos processos que ocorrem no sedimento e na coluna de água. A mobilização de metais depende da textura física e da natureza química do sedimento, cuja variação determina a quantidade e a força de ligação do metal. A composição físico-química da coluna de água determina os mecanismos de associação do metal, tais como forma particulada, coloidal, iônica dissolvida, e complexada dissolvida. Frequentemente, metais encontram-se associados a diversos tipos de ligantes naturais ou antrópicos que podem governar a distribuição e a especiação das espécies metálicas em corpos aquáticos.

Dentre os ambientes sob maior risco ecológico e sanitário estão as regiões estuarinas, pois concentram grande parte das atividades humanas e apresentam condições particulares para a retenção de metais. Estes ambientes são sistemas complexos e muito dinâmicos devido ao forte gradiente de salinidade, pH, composição química da água, grande variação de concentração do material em suspensão e complexos processos hidrodinâmicos.

Eles desempenham um importante papel no ciclo hidrológico, atuam na ligação entre o ambiente terrestre e oceânico e no controle da transferência de poluentes presentes nas águas fluviais para as águas oceânicas.

Alguns processos que afetam a retenção e/ou mobilização dos metais pesados nestas regiões são a influência da matéria orgânica, a formação de complexos metálicos inorgânicos e orgânicos, e a atuação de marés na mistura e ressuspensão de sedimentos. Via de regra, a maior parte dos metais de origem continental é retida em estuários pela adsorção ao material particulado em suspensão e subsequente sedimentação.

Já sob o aspecto que envolve as características associadas a cada metal, estudos mostram que Zn e Cd são encontrados em ambientes naturais geralmente associados, principalmente devido as suas semelhantes estruturas atômicas e comportamento geoquímico, estabelecendo em vários materiais geológicos, relações proporcionais bem definidas. Possuem como principal característica em ambientes aquáticos estuarinos uma grande mobilidade, devido à facilidade de formação de hidróxi e cloro-complexos.

O zinco ocorre em ambientes aquático principalmente no estágio de oxidação +2. Segundo Zirino e Yamamoto (1972), as formas dominantes do Zn em ambientes marinhos, pH 8,1, são  $ZnOH_2$  (63%) e Zn livre (15%). As formas clorocomplexas  $ZnCl^+$ ,  $ZnCl_2^0$ ,  $ZnCl_3^-$ , e  $ZnCO_3$ , encontram-se geralmente em menor proporção. A adsorção é a reação dominante resultando no seu enriquecimento no material particulado em suspensão e nos sedimentos. Os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, argilas minerais, e matéria orgânica têm um papel importante nos processos de adsorção. A adsorção ocorre mais rapidamente em faixas de pH mais elevadas ( $pH > 7$ ). A liberação do zinco dos sedimentos e do material particulado é fortemente favorecida com o aumento da salinidade, onde o Zn é deslocado por cátions dos metais alcalinos e alcalino terrosos de águas salinas (Callahan *et al.*, 1979).

Para o Cd, na maioria das águas superficiais, a afinidade para a formação de complexos ligantes obedece a seguinte ordem: ácidos húmicos  $> CO_3^{2-} > OH^- > Cl^- > SO_4^{2-}$  (Callahan *et al.*, 1979). Por outro lado, o cádmio é mais móvel em ambientes aquáticos que a maioria dos metais pesados (por exemplo: chumbo). A complexação do cádmio com cloretos aumenta com a salinidade até o ponto em que, em ambientes marinhos, passa a existir totalmente na forma das espécies complexas  $CdCl^+$ ,  $CdCl_2^0$ ,  $CdCl_3^-$ , e uma menor participação de  $Cd^{2+}$  (Burton & Liss, 1976; Salomons & Forstner, 1984).

Os metais Zn e Cd possuem também um comportamento semelhante aos nutrientes nestes ambientes, assumindo perfis verticais e horizontais, além de incorporação por fitoplâncton, e outras características, similares ao fósforo e ao silício, sendo indicados em alguns estudos, como traçadores de produção primária em paleo-ambientes costeiros (Yeats, 1988).

Diferentemente dos dois metais vistos anteriormente, Pb e Cu possuem características de mobilidade inferior em ambientes aquáticos. Possuem alta afinidade à matéria orgânica, potencializada pela presença no meio de substâncias húmicas. Embora sejam fortemente influenciados pelas características do meio como os demais metais, via de regra, são retidos em estuários pela adsorção ao material particulado em suspensão, sofrendo subsequente sedimentação (Mundell *et al.*, 1989; Sodré, 2005; Anjos, 2006).

Em ambientes aquáticos, o cobre forma compostos coordenados ou complexos tanto com ligantes orgânicos como com os inorgânicos. Em ambientes marinhos, a matéria orgânica é geralmente o complexante mais importante (Coale & Bruland, 1988). Os processos simultâneos de complexação, adsorção, e precipitação controlam a concentração do cobre. As condições químicas na maioria das águas naturais são tais que, mesmo em concentrações relativamente elevadas de cobre, os processos citados reduzem a concentração de Cu dissolvido para níveis extremamente baixos (USEPA, 1979).

O chumbo tem a tendência de formar compostos de baixa solubilidade com uma grande quantidade de ânions normalmente encontrados em águas naturais, tais como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e fosfatos. Por esta razão, uma parcela significativa do chumbo nas águas naturais encontra-se não dissolvida, formada por partículas coloidais ou maiores, sendo incorporado por processos de troca iônica com óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. Desta forma, somente uma pequena parcela é transportada pelas águas superficiais ou subterrâneas. Em ambientes estuarinos, os sedimentos anaeróbicos, geralmente ricos em sulfetos, fixam este metal e são reconhecidos como seu maior depositário (USEPA, 1986; Mundell *et al.*, 1989).

## 2 OBJETIVOS

Este estudo teve o objetivo de quantificar o aporte dos principais metais traço para a Baía de Sepetiba, oriundos do Saco do Engenho, via transporte aquático superficial, buscando estimar a carga da poluição anual, proveniente em grande parte, dos rejeitos industriais armazenados na área da falida indústria Ingá Mercantil.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar o transporte de Zn, Cd, Pb, e Cu nos períodos de maré vazante e enchente no Saco do Engenho;
- Avaliar a distribuição dos metais analisados no meio aquoso, em suas fases dissolvida e associada ao material particulado em suspensão.
- Quantificar os fluxos totais de Zn, Cd, Pb, e Cu via transporte aquático superficial na desembocadura do Saco do Engenho.

### 3 JUSTIFICATIVA

Mesmo considerando-se toda a problemática relacionada à poluição, existe uma grande falta de informação a respeito do contínuo aporte de metais via transporte aquático oriundo da pilha de rejeitos metálicos estocada no Saco do Engenho, que sabidamente, ainda continuam contaminando as águas e sedimentos da região. Estudos relatam contaminação por metais pesados, tais como Zn e Cd, em sedimentos e águas da Baía de Sepetiba, e como visto anteriormente, os seus resultados destes estudos descritos espacialmente, apontam o Saco do Engenho, como um dos principais exportadores de metais pesados para a Baía (figuras 4 e 5). Dessa forma, é fundamental que se avalie a carga oriunda por esta fonte pontual de contaminação.

Na tabela 6, encontram-se estimativas realizadas por Lacerda & Molisani (2006) das principais fontes de poluição de Zn e Cd para a Baía de Sepetiba baseando-se em dados publicados na década de 80 e em trabalhos recentes.

Os dados da tabela 6 mostram que a principal fonte destes metais pesados para a Baía no decorrer das últimas décadas tem sido o processo de erosão e lixiviação dos rejeitos da antiga Ingá Mercantil, contribuindo com uma carga extremamente elevada se comparado com as outras fontes de contaminação. No entanto, a contribuição desta fonte desde a desativação da indústria, no final da década de 90, até o presente momento ainda não foi avaliada.

Tabela 1: Estimativas das principais fontes de poluição de Zn e Cd para a Baía de Sepetiba.

Source	1980s		2005	
	Cd	Zn	Cd	Zn
Zn smelting	1	60	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>
Other smelters	0.11	17	0.3	46
Wastewaters	0.05	12	0.07	20
Solid urban waste disposal	0.02	2	0.1	7
Urban runoff	0.03	0.06	0.05	1
Power generation	0.01	0.6	0.01	0.6
Agriculture	0.001	0.01	0	0
Harbor & Navigation	0.05	10	0.09	18
Manufactures (chemical paper, plastic and rubber)	0.02	4	0.02	4
Total	1.28	105	0.63	96

Numbers are rounded. *Source*: Barcellos and Lacerda (1994); Lacerda et al. (2004); Molisani et al. (2004).

<sup>a</sup> Runoff from tailings occurs but has not been quantified to date.

Além disso, a Baía de Sepetiba ainda se constitui um criadouro natural para diversas espécies animais e vegetais em suas áreas de mangue e zonas estuarinas, sendo a atividade pesqueira, entre outras, um dos mais importantes suportes econômicos e sociais para a região. Suas águas servem também à preservação da flora e fauna, à recreação, à navegação e, graças à beleza da região, com suas cachoeiras e ilhas, servem também ao turismo (INEA, 2009).

Logo, estudos que monitorem a qualidade das águas da região, podem se transformar em ferramentas de grande valia no exercício de cobrança junto aos órgãos competentes, de melhorias no que se refere ao estruturamento ambiental, social, e sanitário local, refletindo-se diretamente na qualidade de vida desta população, já deveras fragilizada pelo processo de expansão industrial da região ainda curso.

#### 4 ÁREA DE ESTUDO

Localizada no litoral Sul do Estado do Rio de Janeiro, a Baía de Sepetiba (figura 19) é uma laguna costeira separada do mar pela Restinga de Marambaia, porém com ampla troca de águas através de um canal largo e profundo entre a Ilha Grande e a Marambaia. É limitada pelos paralelos 22°54' e 23°04' Sul e pelos meridianos 43°33' e 44°02' Oeste. Sua área total varia entre 419 e 447 km<sup>2</sup>, com uma profundidade média de 6 metros, um regime de micro maré, e um tempo de residência da massa d'água de 4,17 dias (Rodrigues, 1990).

O Clima é tropical, quente, e úmido. Dezembro e Janeiro são os meses mais chuvosos (27 a 34% da pluviosidade anual), e geralmente Julho é o mês mais seco, onde as chuvas não ultrapassam 4% da pluviosidade anual (Lacerda *et al.*, 2007). Na figura 20 é exibido um gráfico com os dados pluviométricos mensais no ano de 2009.

A região hidrográfica do Guandú, contribuinte à baía de Sepetiba (figura 21), abrange 12 municípios. A metade tem a totalidade de suas áreas geográficas incluídas na bacia: Itaguaí, Japeri, Mangaratiba, Paracambi, Queimados, e Seropédica. Nos demais municípios, a área da bacia hidrográfica abrange apenas uma parcela de suas superfícies, como é o caso do município do Rio de Janeiro, Nova Iguaçu, Paulo de Frontin, Rio Claro, Miguel Pereira e Piraí (IPEA, 2002).

A bacia hidrográfica da Baía de Sepetiba, é uma das principais fontes de poluição da Baía de Sepetiba, na medida em que a poluição de suas águas por lançamentos de efluentes domésticos e industriais compromete a qualidade das águas da Baía, acrescenta-se, também, a precariedade de um planejamento urbano e territorial, a deficiência dos sistemas de resíduos sólidos e de drenagem, bem como a ocorrência de processo de desmatamento e o uso inadequado do solo tanto urbano quanto rural (INEA, 2009).

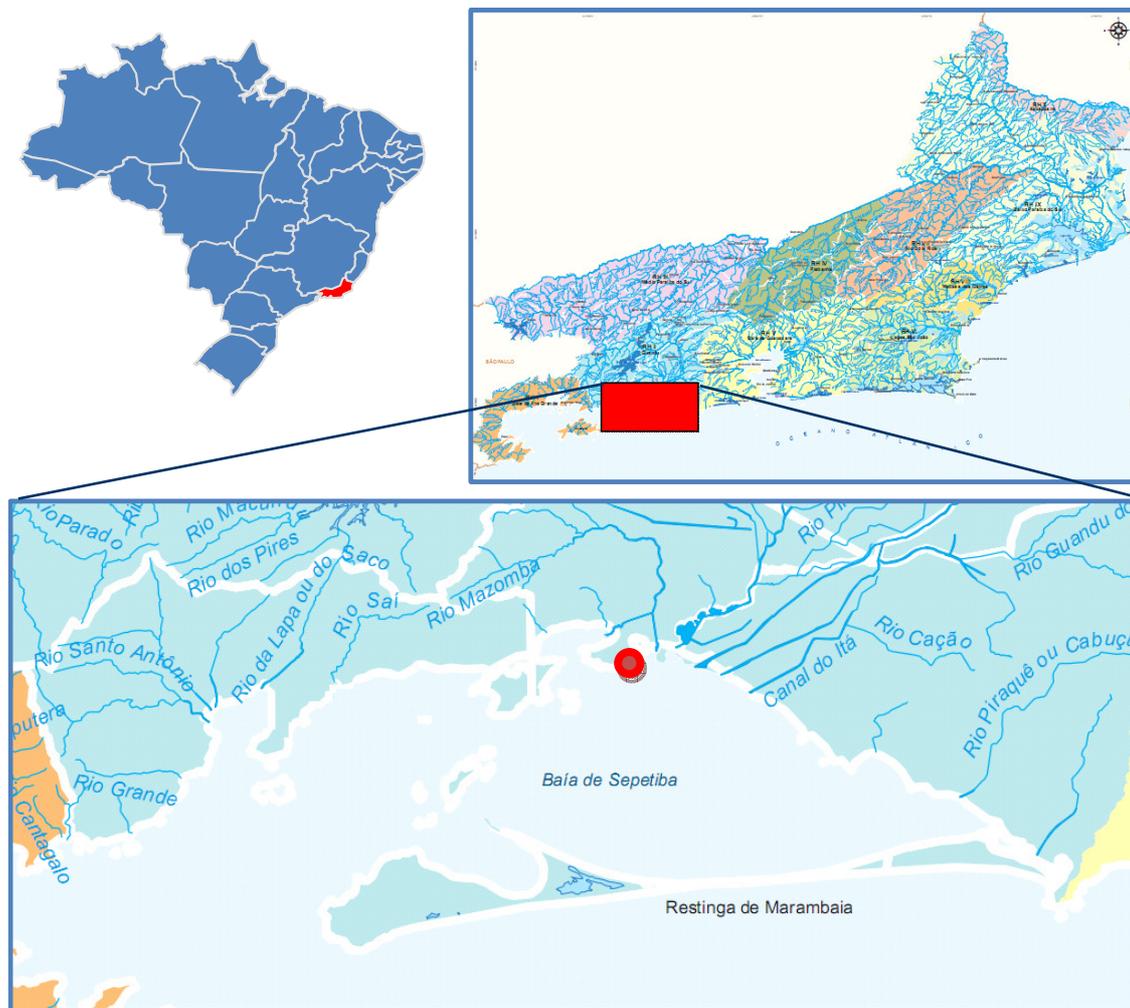


Figura 1: Baía de Sepetiba, RJ.

Ponto em vermelho no mapa indica a localização do Saco do Engenho.

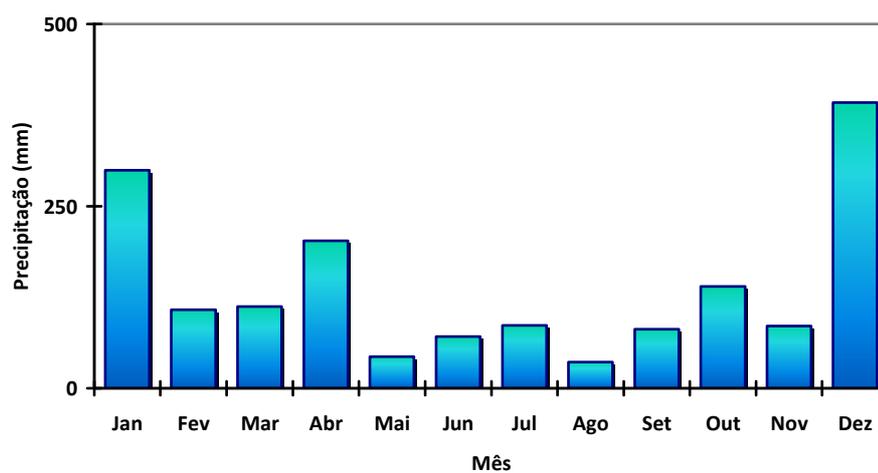


Figura 2: Dados pluviométricos mensais de 2009.

Fonte: Dados da **Estação pluviométrica de Sepetiba** pertencente a Fundação Instituto de Geotécnica do Município do Rio de Janeiro



Na região norte da Baía de Sepetiba, no município de Itaguaí, encontra-se o ponto onde foram efetuadas as amostragens deste trabalho, na desembocadura da região denominada Saco do Engenho (figura 22).

O Saco do Engenho é um canal de maré com cerca de 1 Km de extensão, localizado na costa leste da Ilha da Madeira. É em grande parte composta por uma área de manguezal, e em outra parte, composta por uma área aterrada, pertencendo à área operacional do Porto de Itaguaí.

A obra de implantação do porto reduziu cerca de 1/3 da área alagável do Saco do Engenho, e para cerca de 45m a largura de sua embocadura, além modificar o padrão de circulação de suas águas e o transporte de sedimentos da região.

Outra modificação severa foi ocasionada pela instalação da indústria metalúrgica Ingá na década de 60, causando como já visto, uma elevada depreciação das condições ambientais locais.



Figura 1: Saco do Engenho.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

Como esse trabalho envolve o estudo de elementos em concentrações traço em águas naturais, foram adotados procedimentos baseados em técnicas limpas validados internacionalmente (U.S.EPA, 2001). Tais procedimentos visam diminuir possíveis contaminações durante todas as etapas de processamento das amostras, desde a amostragem até o momento final de análise (Sodré, 2005).

Os materiais utilizados nas análises deste estudo foram deixados por um dia em banho de *Extran* 5% em recipiente plástico com tampa. Posteriormente, os frascos foram enxaguados com água corrente e depois com água destilada. Os frascos foram deixados imersos durante mais um dia em banho de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 10%. Finalmente, os frascos foram lavados com água Milli-Q, secos, e colocados em uso ou armazenados em sacos plásticos (Sodré, 2005).

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. No preparo de todas as soluções visando a análise de elementos traço, foi utilizada água ultra-pura, tipo Milli-Q (Millipore).

As análises realizadas neste trabalho foram realizadas nos laboratórios de Radioisótopos e Geoquímica Ambiental (GEO-UFF), Análise Multielementar (GQA-UFF), e Química Ambiental e do Petróleo (GQA-UFF), onde obteve-se todo o suporte e infraestrutura necessários.

## 5.2 AMOSTRAGEM

As amostragens de água foram realizadas em 6 coletas, realizadas mensalmente no período de janeiro à julho de 2009, na desembocadura do Saco do Engenho (figura 23). Neste ponto, o Saco do Engenho possui um comprimento entre margens de 45m, e uma profundidade de 2,50m máxima, localizado em  $22^{\circ} 55' 12''$  S e  $43^{\circ} 49' 02''$  W.



Figura 1: Local de coleta; ponte sobre a desembocadura do Saco do Engenho.

Nas campanhas foram coletadas amostras de água, utilizando-se garrafa van Dorn, em intervalos de 2 em 2 horas, durante o período de maré enchente e vazante, a aproximadamente 30 cm de profundidade, a partir do espelho d'água.

As amostras foram estocadas em frascos de polietileno, e mantidas sob refrigeração durante o transporte até o laboratório. No laboratório, as amostras foram imediatamente filtradas em duplicata em microfiltros descartáveis de acetato de celulose de  $0,22 \mu\text{m}$  de porosidade. Após isto, foram acidificadas com  $\text{HNO}_3$  P.A. até  $\text{pH} < 2$ .

### 5.3 ANÁLISES QUÍMICAS

A escolha do procedimento a ser empregado na análise de elementos traço depende não só do tipo de informação a ser obtida, mas também dos recursos logísticos e operacionais disponíveis. Sendo assim, neste estudo foram utilizados métodos clássicos e instrumentais, para as análises químicas necessárias à realização deste trabalho. Nos próximos subtópicos são apresentados breves resumos sobre cada método, seguido da descrição das metodologias empregadas.

#### 5.3.1 Voltametria de redissolução anódica (VRA)

Diversos métodos voltamétricos têm sido amplamente empregados na análise de metais e metalóides em diversas matrizes ambientais, devido ao baixo custo, à simplicidade de execução das análises e aos baixos limites de detecção (Aleixo, 2003).

A voltametria compreende uma série de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre o analito são obtidas pela medida da corrente em função de um potencial aplicado, que possibilita a polarização do eletrodo de trabalho, geralmente um eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE). Neste caso, a corrente do eletrodo é monitorada em função de uma varredura sistemática de potencial, proporcionando uma curva de registro de corrente em função do potencial, chamada de voltamograma (Figura 24). A magnitude da corrente é proporcional à concentração do analito possibilitando uma determinação analítica precisa e representativa (Harris, 2001).

Uma possibilidade de melhorar os limites de detecção é a utilização de processos de pré-concentração do elemento a ser determinado. Uma das técnicas que utiliza processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (VRA).

Nesta técnica, a etapa de pré-concentração consiste na deposição feita eletroliticamente do analito na superfície do eletrodo, aplicando-se um potencial de deposição pré-estabelecido, durante um determinado tempo. O tempo de deposição é escolhido em função da espécie eletroativa e de sua concentração (Wang, 1985). Ao promover a redissolução da espécie, registra-se um voltamograma, cuja corrente de pico é proporcional à concentração da espécie previamente depositada na superfície do eletrodo.

A VRA, empregando eletrodo gotejante de mercúrio, apesar de ser uma técnica muito sensível e conveniente para a análise de elementos traços, é restrita a metais que apresentem solubilidade no mercúrio, sendo aplicável, segundo Wang (1985), a cerca de 30 elementos.

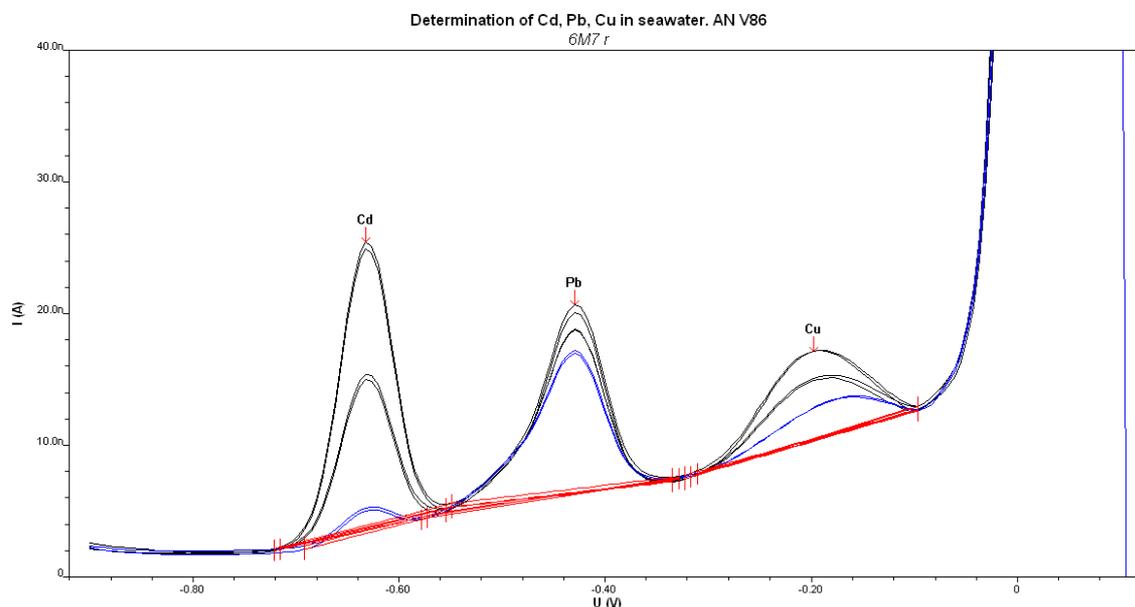


Figura 2: Voltamograma da determinação de Cd, Pb, e Cu em águas da Baía de Sepetiba.

### 5.3.1.1. Determinação de Cd, Pb, e Cu por VRA

As medidas voltamétricas, envolvendo a determinação das concentrações dos elementos Cd, Pb, e Cu, foram realizadas utilizando-se um polarógrafo METROHM, modelo 797 (Figura 25), com uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos:

- eletrodo de referência constituído por Ag/AgCl, KCl 3 mol.L<sup>-1</sup>;
- eletrodo auxiliar de platina (Pt);
- eletrodo de trabalho, de gota pendente de mercúrio (HMDE).

Alíquotas de 10,0mL de amostra foram transferidas quantitativamente para a célula voltamétrica contendo 0,5 mL de solução tampão ácido acético / acetato, pH = 4,6, e 0,1 mL de KCl 3 mol.L<sup>-1</sup>. Os demais parâmetros de análise encontram-se descritos na tabela a seguir (tabela 7).



Figura 3: Polarógrafo METROHM modelo 797.

Tabela 1: Parâmetros de análise voltamétricos utilizados.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Tempo de purga inicial com N <sub>2</sub>	300 s
Modulo de pulso	Diferencial (DP)
Velocidade de varredura	0,04 V. s <sup>-1</sup>
Amplitude	0,05 V
Potencial de deposição	-0,58 V (Cd), -0,38 V (Pb), -0,15 V (Cu)
Potencial inicial de varredura	- 1,20 V
Potencial final de varredura	- 0,10 V
Tempo de deposição e equilíbrio	90 s; 5 s

### 5.3.2 Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é amplamente utilizada em análises ambientais, devido a permitir análises multielementares simultâneas rápidas, com sensibilidade e precisões altas, e em uma ampla faixa dinâmica linear (Harris, 2001; Skoog, 2002). É utilizada no Brasil desde a década de 70, quando foram instalados os primeiros equipamentos (Petry, 2005).

Esta técnica faz uso de uma fonte de plasma de argônio à alta temperatura para converter os componentes das amostras em estudo, em espécies monoatômicas, e nesse processo provocar também a excitação de uma fração dessas espécies a elevados estados eletrônicos. Neste processo de excitação, há a emissão de radiação eletromagnética em comprimentos de onda característicos de cada elemento presente na amostra original. As intensidades das radiações emitidas são correlacionadas às concentrações correspondentes do analito na amostra, através de uma prévia etapa de calibração com soluções padrão (figura 26) (Harris, 2001; Skoog, 2002).

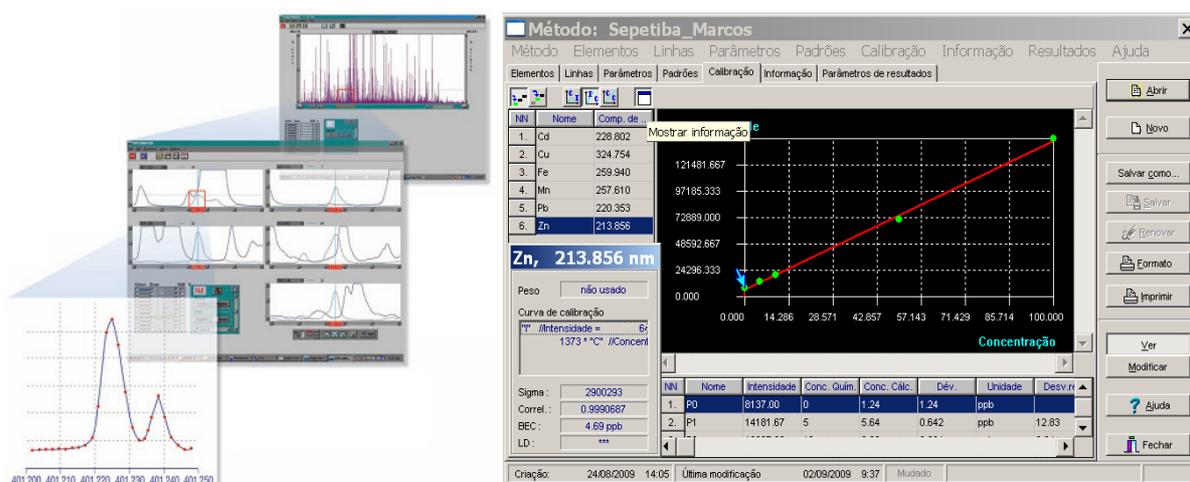


Figura 4: Curva de calibração ICP-OES.

A técnica de ICP-OES possibilita a identificação e quantificação de aproximadamente 70 elementos em uma ampla variedade de amostras (Petry, 2005).

Historicamente, a espectroscopia de emissão atômica baseou-se na atomização e excitação por chama, arco, e centelha elétrica (Harris, 2001, Skoog, 2002). Esses métodos continuam tendo aplicações importantes na análise de elementos metálicos em amostras ambientais, entretanto, fontes de plasma têm se tornado na atualidade o método mais importante e largamente utilizado para a espectroscopia de emissão atômica (Petry, 2005).

A espectrometria de emissão por plasma oferece muitas vantagens quando comparadas com as por chama e métodos de absorção eletrotérmica. Uma dessas vantagens é a baixa interferência entre elementos, que é uma consequência direta de suas altas temperaturas. Em segundo lugar, bons espectros de emissão são obtidos para a maioria dos elementos em um único conjunto de condições de excitação; como consequência, os espectros para vários elementos podem ser registrados simultaneamente.

Outra vantagem das fontes de plasma é que elas permitem a determinação de baixas concentrações de elementos que tendem a formar compostos refratários (isto é, compostos altamente resistentes à decomposição térmica).

Além disso, as fontes de plasma permitem a determinação de elementos não-metais, tais como cloro, bromo, iodo e enxofre. Finalmente, os métodos baseados em fonte de plasma usualmente apresentam faixas de concentração de muitas décadas, em contraste com as duas ou três décadas apresentadas pelos métodos de absorção (Harris, 2001, Skoog, 2002).

#### 5.3.2.1. Determinação de Zn, Na, K, Ca, e Mg por ICP-OES

As medidas por ICP-OES, envolvendo a determinação das concentrações dos elementos Zn, Na, K, Ca, Mg, Fe, e Mn foram realizadas utilizando-se um Sistema de ICP-OES, modelo ULTIMA 2 da Jobin-Yvon (figura 27). Os parâmetros de análise encontram-se descritos na tabela a seguir (tabela 8).

Tabela 2: Parâmetros de análise por ICP-OES utilizados.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Potência do plasma	1200 w
Vazão do gás do plasma	PL 1
Vazão do gás auxiliar	0,0
Vazão do gás de revestimento	G2
Linhas de emissão	Zn (213,856nm), Na (588,995nm), K (766,940nm), Ca (393,366nm), Mg (279,553nm), Fe (259,940nm), e Mn (257,610nm)



Figura 5: Sistema de ICP-OES, modelo ULTIMA 2 da Jobin-Yvon.

### 5.3.3 Análise Volumétrica

Os métodos volumétricos são um grupo de procedimentos quantitativos baseados na determinação da concentração de um constituinte de uma amostra a partir de uma reação, em solução, deste com um reagente de concentração conhecida, acompanhada pela medida de quantidades discretas de solução adicionada. Genericamente, trata-se de determinar a concentração de uma espécie de interesse em uma amostra a partir do volume (ou massa) de uma solução com concentração exatamente conhecida (solução padrão) necessária para reagir quantitativamente com esta amostra em solução (Skoog, 2002).

Estes métodos volumétricos tem sido usados para a realização de análises quantitativas há mais de 200 anos. Nos séculos XVIII e XIX, as análises químicas eram realizadas quase exclusivamente por processos gravimétricos e volumétricos. Entretanto, a partir de 1920, a análise quantitativa foi se enriquecendo com a introdução de métodos baseados na medida de propriedades físicas (ópticas, elétricas, térmicas, entre outras) com o uso de instrumentos apropriados, mais complexos que os requeridos pela volumetria. Esses novos métodos passaram a ser chamados de métodos instrumentais (Terra & Rossi, 2005).

Os métodos analíticos instrumentais estão em amplo processo de evolução, sendo utilizados para análises das matrizes mais diversas, entre elas, as ambientais, apresentando vantagens como: maior rapidez, simplicidade, seletividade, e sensibilidade, se comparado com os métodos clássicos na maioria absoluta das análises.

No entanto, segundo um levantamento da AOAC (Association of Official Analytical Chemists) sobre os métodos oficiais de análise, que correspondem a um conjunto de métodos considerados pela comunidade científica os mais adequados para determinadas análises, que fornecem resultados rápidos, seletivos, e sensíveis, os métodos volumétricos correspondem a 17% das análises (Terra & Rossi, 2005).

#### 5.3.3.1. Determinação de Cloreto e Sulfato por Volumetria

A concentração de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) nas amostras foi determinada segundo o método de Mohr para análise de haletos, que é baseado em uma titulação fracionada, onde a amostra é titulada com nitrato de prata em presença de cromato de potássio como indicador, primeiro precipitando o cloreto de prata, e depois, o cromato de prata.

Uma limitação do método é a faixa de pH das amostras a serem tituladas, que devem estar na faixa de 6,5 a 10,5, ou serem ajustadas para esta faixa. Abaixo de pH 6,5, o íon cromato se converte a íon dicromato, e neste caso, a concentração de íon cromato diminui de tal forma que o produto de solubilidade do cromato de prata não é alcançado e, conseqüentemente, o indicador perde sua funcionalidade. Em pH acima de 10,5, há a possibilidade de precipitação de hidróxido de prata, superestimando o resultado, pois haverá um excesso de consumo de titulante (Vogel, 1992). Para resolver estes empecilhos nas análises de cloreto pelo método de Mohr, geralmente adiciona-se bicarbonato de sódio a solução, para ajustar o pH nesta faixa ótima de determinação.

Já a concentração de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) nas amostras foi determinada por determinação indireta através da técnica de volumetria de complexação com EDTA (ver Carmourze, 1994). Neste método adicionam-se íons  $\text{Ba}^{2+}$  em excesso na amostra, ocorrendo a precipitação de sulfato de bário. O excesso de bário é determinado através de titulação com EDTA, e o sulfato é determinado através da diferença entre o bário em excesso e o bário titulado.

Nas análises de águas naturais utilizando-se esta metodologia, pode-se haver uma superestimativa dos resultados, devido à quantificação de outros íons nas águas com EDTA (alcalinos terrosos, principalmente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Carmourze, 1994). A interferência desses íons foi eliminada, em uma titulação preliminar onde estes são quantificados.

#### 5.4 MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

O material particulado em suspensão (MPS) foi determinado por gravimetria (Bicudo & Bicudo, 2004). Microfiltros de fibra de vidro GF/F Millipore (0,22 $\mu$ m de porosidade), foram levados a estufa à 105 °C por 2h para perda de umidade. A seguir, estes filtros foram pesados e utilizados no processo de filtração das amostras de água coletadas. Os microfiltros contendo o MPS foram novamente levados à estufa, desta vez por 12h, e então repesados. A diferença entre as massas foi relacionada com o volume de amostra filtrado (200 mL), obtendo-se por fim o MPS em mg.L<sup>-1</sup>.

Após determinação do MPS, efetuou-se uma extração ácida, com 10mL de HCl P. A., 3mL de HNO<sub>3</sub> P. A., e 3mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, levados a quase secura em placa de aquecimento. O resíduo da extração de cada filtro foi dissolvido em 20mL de água Milli-Q, e novamente filtrado. Por fim, foram feitas as análises químicas referentes à determinação de Zn, Cd, Cu, e Pb associados ao MPS.

#### 5.5 CÁLCULO DO FLUXO

O fluxo de contaminantes metálicos foi determinado através do cálculo estimado da vazão das águas na desembocadura do Saco do Engenho (figura 28), segundo a metodologia de Bicudo & Bicudo (2004), onde levou-se em consideração as variações da velocidade superficial de suas águas, e da medida da seção transversal neste ponto, além da concentração dos contaminantes metálicos analisados. Todos estes parâmetros foram analisados de hora em hora, durante o período de maré vazante e enchente ( tabela 17 do Apêndice 1).

De forma exemplificada, o fluxo foi calculado da seguinte forma:

- 1) Primeiramente foi determinada a área da seção transversal da desembocadura do Saco do Engenho, efetuando-se a medida da largura (distância entre as margens), e da profundidade do canal em 8 pontos a cada 5 metros (estas medições foram feitas apenas na primeira coleta);
- 2) Depois, a cada hora, foram medidos:
  - o nível da água, medido como a diferença entre o comprimento do fundo do canal e a ponte (referencial fixo), e o espelho d'água e a ponte (variável);

- e a velocidade superficial das águas, através da medição do tempo que um objeto flutuador percorria uma determinada distância no sentido vertical, que neste estudo foi o comprimento entre as margens verticais da ponte (12 metros);



Figura 6: Desembocadura do Saco do Engenho.

3) Com as medidas do item 1, pôde-se esboçar a área da seção transversal do canal a cada hora (figura 29). Para o cálculo da área, fez-se uma divisão desta em figuras geométricas regulares, onde a soma das áreas destas figuras é a área total da seção transversal do canal;

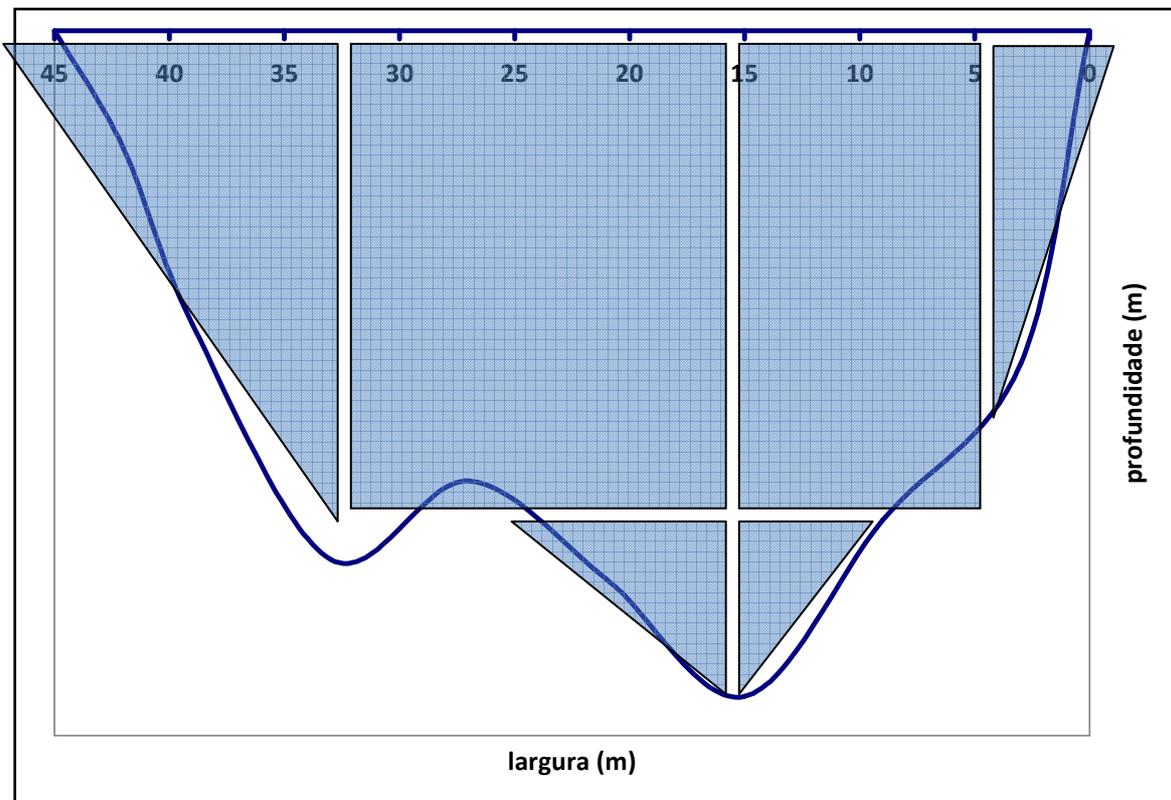


Figura 7: Esquema da secção transversal do canal.

4) Por fim, foi determinado o fluxo dos contaminantes em estudo através da fórmula abaixo (Bidone, 2006):

$$\text{FLUXO (g.h}^{-1}\text{)} = \text{CONCENTRAÇÃO DO METAL (}\mu\text{g.L}^{-1}\text{)} \times \text{VELOCIDADE DA CORRENTE (m.s}^{-1}\text{)} \times \text{ÁREA DA SEÇÃO TRANSVERSAL (m}^2\text{)} \times 3600 \text{ (s.h}^{-1}\text{)} \times 1000 \text{ (L.m}^{-3}\text{)} \times 0,000001 \text{ (g.}\mu\text{g}^{-1}\text{)}$$

Esta fórmula quantifica o fluxo dos contaminantes na água através do produto entre a concentração do metal e a vazão específica (vazão do canal em um determinado ponto ou segmento). Os 3 últimos termos da fórmula são fatores de conversão representados simbolicamente com as unidades para melhor compreensão de suas conversões.

## 5.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Devido à existência de diferentes fatores que podem afetar a mobilidade dos metais nos ambientes aquáticos, aplicaram-se os procedimentos de agrupamento de componentes nos resultados das análises das amostras de água. Os dados foram analisados utilizando-se uma matriz de significância dos coeficientes de correlação, utilizada para análise de agrupamentos entre variáveis, e pela análise de agrupamento hierárquica (HCA).

O método HCA interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. Sua interpretação básica prediz que quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. Os dendrogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três, onde a representação de gráficos convencionais não é possível (Neto & Moita, 1998). Neste estudo o método de agrupamento utilizado foi o Ward's method.

Todas as operações matemáticas e estatísticas foram realizadas com auxílio dos programas Microsoft Excel XP (Microsoft Corp.) e Statistica 8 (StatSoft Inc.).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 9 encontram-se as concentrações de Zn, Cd, Cu, e Pb na fração dissolvida, particulada, e total, analisadas neste e em outros estudos realizados na Baía de Sepetiba. Os resultados das análises encontram-se discriminados com mais detalhes nas tabela 15, 16, e 17 do apêndice 1.

As concentrações de Zn dissolvido deste trabalho encontram-se dentro da faixa de valores obtida por Aguiar (1994) em amostras de água coletadas na região próxima a desembocadura ao Saco do Engenho. Os resultados médios das concentrações de Zn dissolvido deste trabalho também encontram-se em um valor intermediário entre as concentrações de Zn encontradas por Barcellos (1991) no interior do Saco do Engenho, e por Lacerda *et al* (1987) e Barcellos (1995) na região exterior. Os demais elementos dissolvidos encontram-se com níveis de concentração semelhantes aos encontrados por Lacerda *et al* (1987) na Baía de Sepetiba.

Estes resultados mostram que parte dos metais pesados advindos da pilha de rejeitos, localizada no interior do Saco do Engenho, ficam retidos em grande parte na própria região, visto que ocorre uma diminuição significativa entre as concentrações destes metais no interior do Saco até a sua desembocadura. Este processo ocorre devido a um efeito de diluição natural em consequência do afastamento da fonte pontual de contaminação, além da atuação de processos de retenção de metais pesados promovidos pelo manguezal circundante a área de rejeitos. Por sua alta capacidade adsortiva, é sabido que os sedimentos dos manguezais apresentam características que favorecem o acúmulo de metais. A alta quantidade de matéria orgânica e sulfetos retém os íons metálicos como sulfetos insolúveis e substâncias orgânicas formando compostos organo-metálicos.

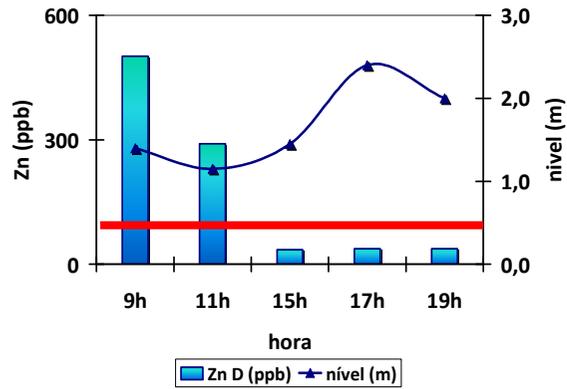
O mesmo comportamento de redução das concentrações dos metais pesados foi observado comparando-se os valores médios do estudo de Barcellos (1991), realizado no interior do Saco do Engenho, com este estudo. Comparando-se os valores entre este estudo e os demais trabalhos, nota-se que este estudo apresenta valores de concentração de Zn e Cd associado ao MPS mais elevados.

Neste estudo utilizou-se durante o processo de separação das frações dissolvida e particulada das amostras de água, filtros de 0,22  $\mu\text{m}$  de porosidade. Nos demais trabalhos em comparação foram utilizados filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade. Logo algumas diferenças são esperadas devido a uma retenção maior de partículas suspensas de menor diâmetro, e um conseqüente enriquecimento de metais pesados nesta fração, no presente estudo. Outro fator importante é referente mais uma vez a proximidade da fonte de contaminação. O MPS analisado mostra a influência direta da contaminação local, devido ao seu enriquecimento em Zn e Cd, se comparado com o MPS analisado na Baía pelos demais trabalhos.

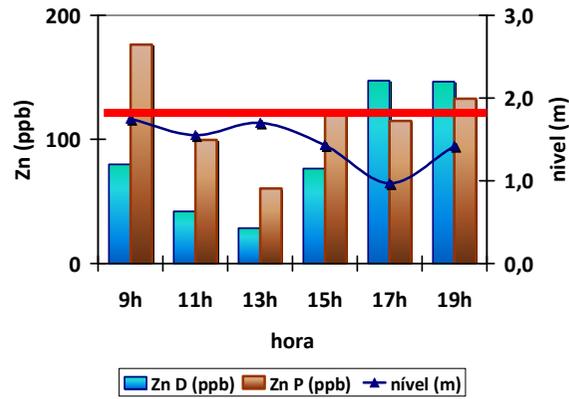
Comparando-se os resultados deste estudo com outras regiões, as concentrações de Zn, Cd, Pb, e Cu encontrados no Saco do Engenho são comparáveis às concentrações encontradas em outras áreas impactadas por atividades industriais e portuárias como o East London harbor (na Inglaterra, região altamente contaminada pela intensa atividade portuária, industrial e doméstica). Estes contaminantes encontram-se em concentrações superiores a corpos aquáticos afetados por poluição difusa como a Baía de Guanabara, e outras regiões com menor concentração de atividades poluidoras, ou melhores condições de diluição de contaminantes, como no Port Elizabeth Harbor (na África do Sul), e no Schedlt Estuary (norte da França e da Bélgica).

Nos gráficos a seguir (figuras 30, 31, 32, 33) são exibidos com maiores detalhes os resultados das análises dos elementos contaminantes em estudo, nas 6 coletas realizadas nos meses de janeiro à julho de 2009.

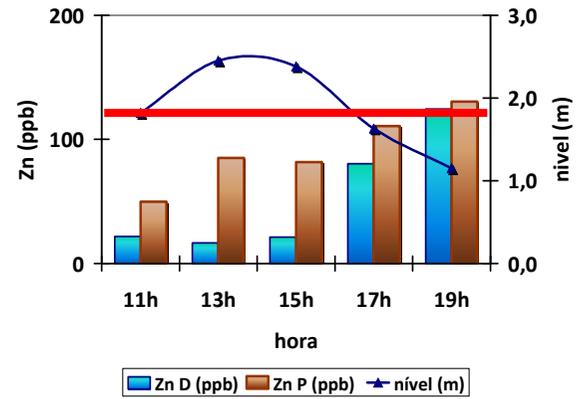
Nas análises realizadas, em 71% das amostras, a concentração de Zn total superou os limites máximos permissíveis na Classe 2 para águas salobras (limite menos restritivo), segundo a legislação ambiental brasileira. A concentração máxima estabelecido é de 120  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Isto pode ser visualizado pela linha vermelha inserida nos gráficos de concentrações das figuras 30a à 30f. As concentrações dos demais metais analisados encontraram-se abaixo do limite permitido pela legislação.



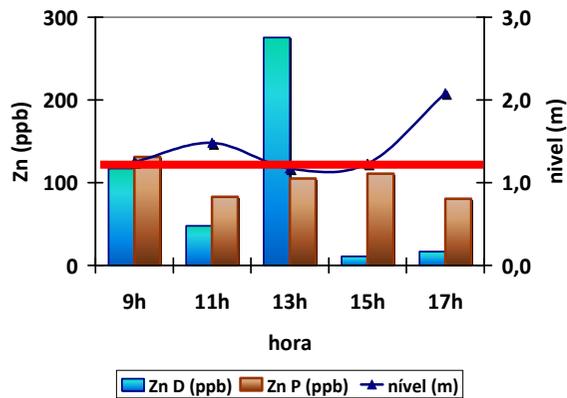
(a)



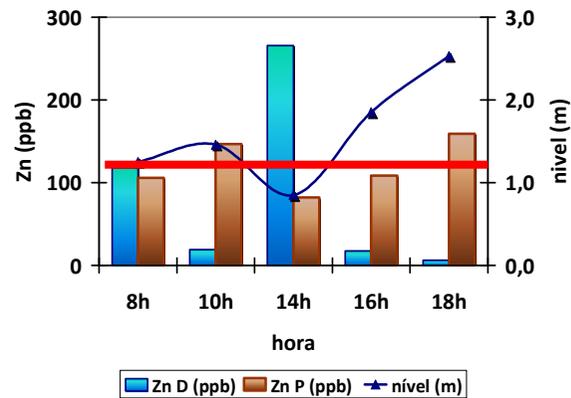
(b)



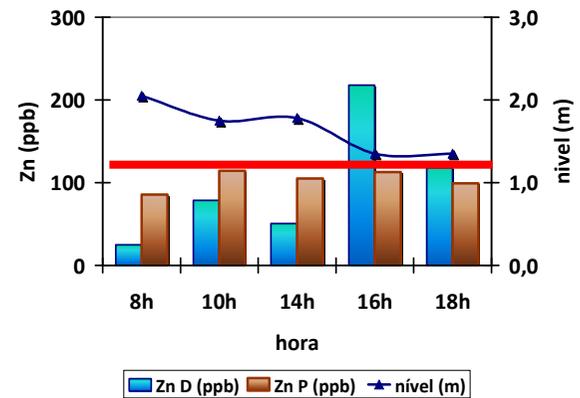
(c)



(d)

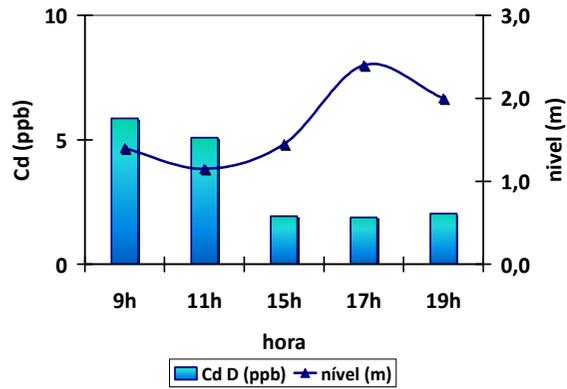


(e)

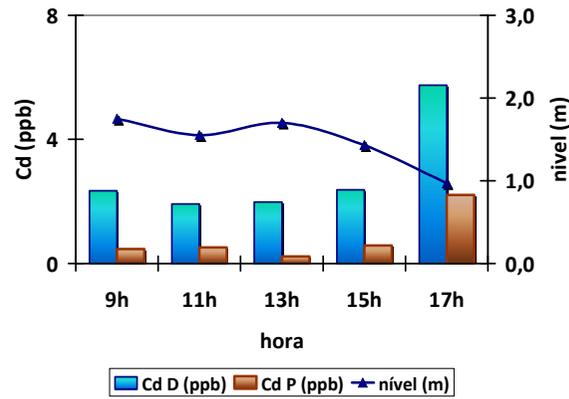


(f)

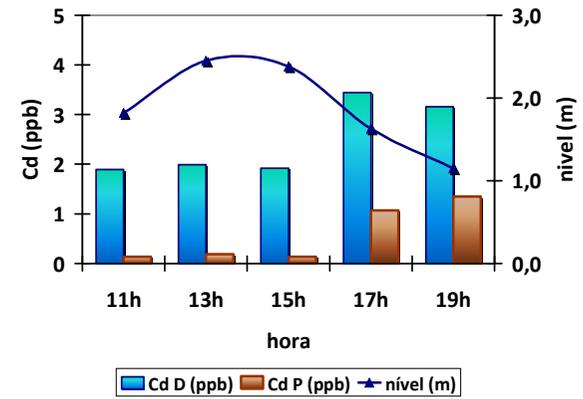
Figura 1 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação da concentração de Zn em função do nível das águas e da hora coletada.



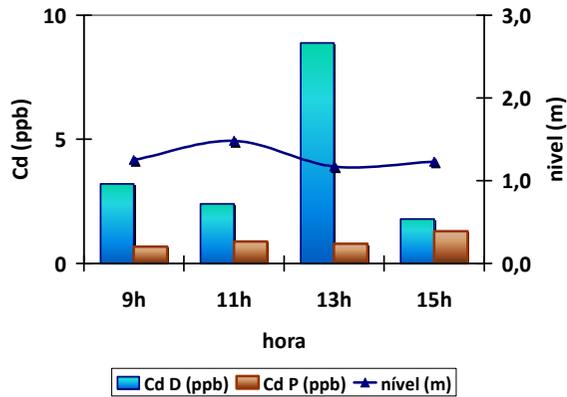
(a)



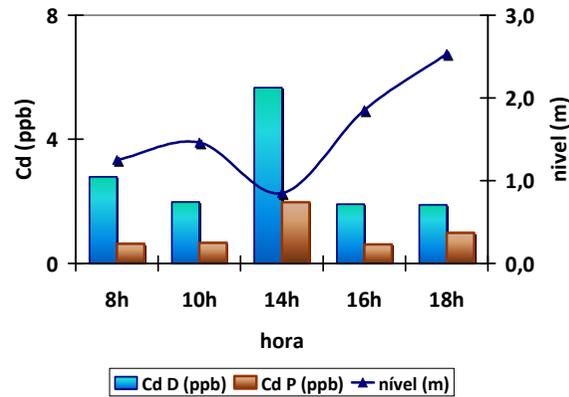
(b)



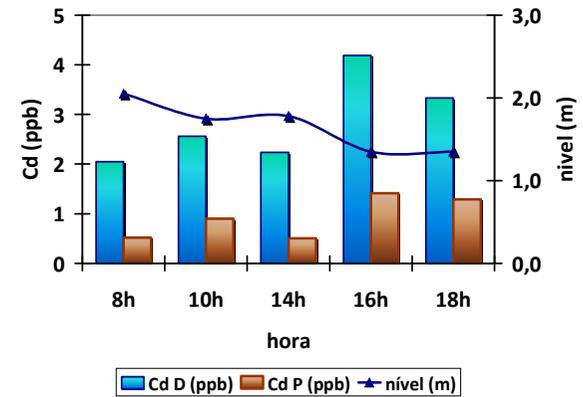
(c)



(d)

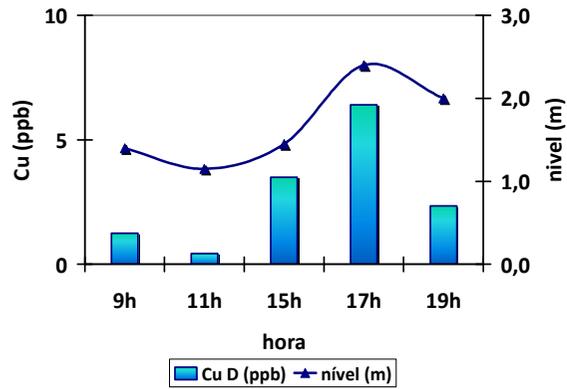


(e)

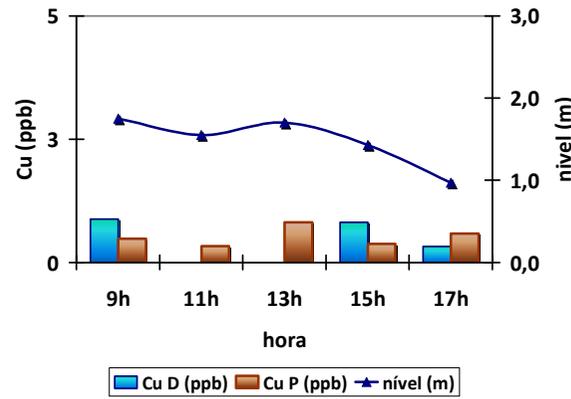


(f)

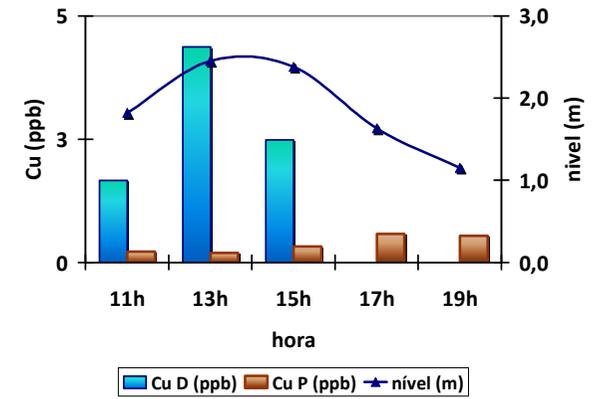
Figura 2 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação da concentração de Cd em função do nível das águas e da hora coletada.



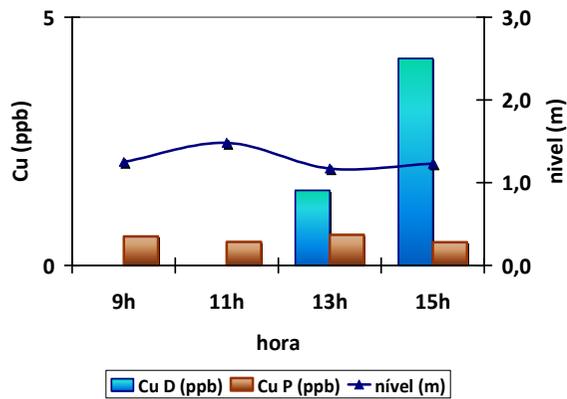
(a)



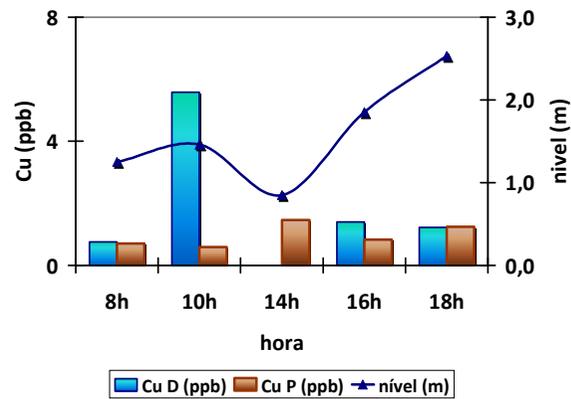
(b)



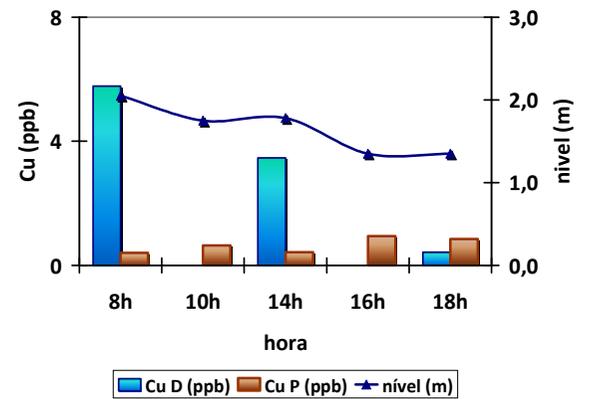
(c)



(d)

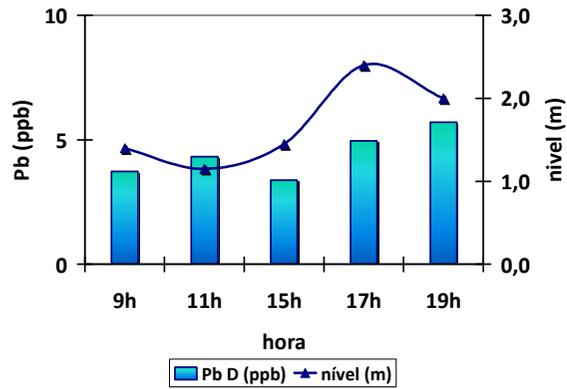


(e)

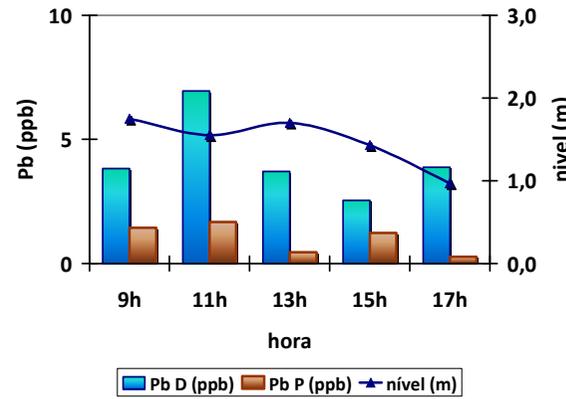


(f)

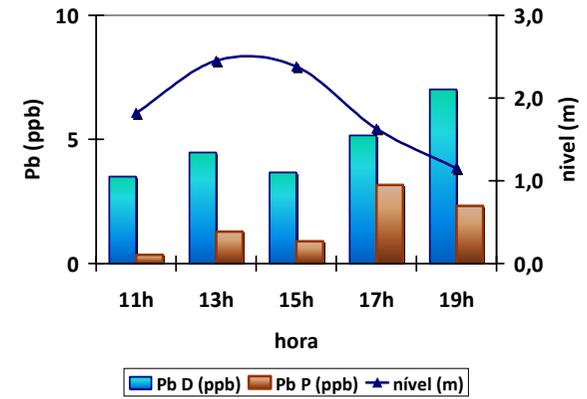
Figura 3 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação da concentração de Cu em função do nível das águas e da hora coletada.



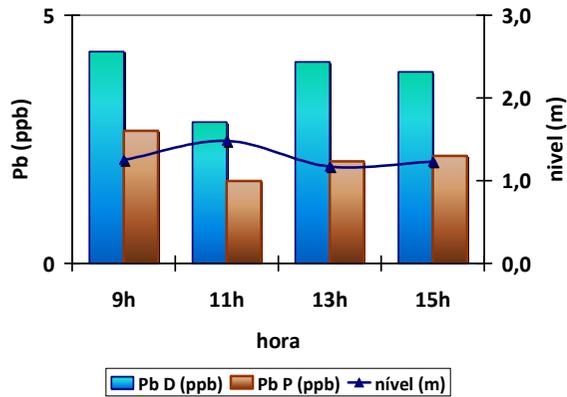
(a)



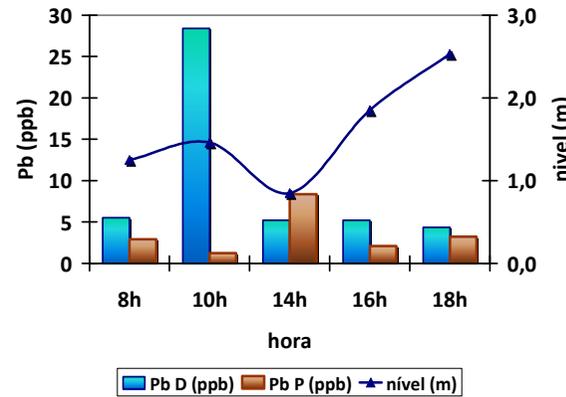
(b)



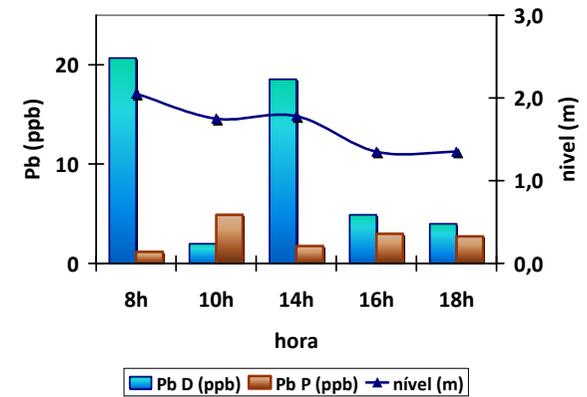
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação da concentração de Pb em função do nível das águas e da hora coletada.

Como pôde ser visualizado nos gráficos das figuras 30 à 33, a variação do nível da água na desembocadura do Saco do Engenho influencia diretamente na concentração dos metais na coluna de água. As concentrações de Zn e Cd acompanham sensivelmente a variação da maré, sempre aumentando na maré vazante, quando o sentido do fluxo das águas encontra-se direcionado do interior do Saco do Engenho para a Baía, e diminuindo no processo inverso. Este fenômeno mostra possivelmente a ação do processo de lixiviação exercido pela águas da Baía, carreando os principais metais oriundos da pilha de rejeitos do interior do Saco do Engenho para a Baía.

Pode ser observado também associado a este processo, a ação das chuvas locais, potencializando a lixiviação destes metais pesados. No mês de Janeiro, foram encontrados os maiores valores de concentração de Zn na fração dissolvida, sendo cerca de 2 vezes o valor médio encontrado nos demais meses de coleta. Uma possível explicação para este resultado seria a influência de um maior volume de chuvas registrada neste mês, ocorrendo uma precipitação moderada no dia anterior ao dia de coleta. Mesmo considerando o efeito natural de diluição, a chuva atuaria para um aumento da concentração de metais pesados na água, principalmente de Zn devido a suas elevadas concentrações na pilha de rejeitos, se comparado com os demais metais pesados.

Barcellos (1991) efetuou estudos de lixiviação em amostras do rejeito sólido da Ingá Mercantil, para avaliar o risco potencial que estes representam ao meio ambiente, caso sejam submetidos a fatores que favoreçam sua mobilização, como por exemplo a ação das águas da Baía ou de chuvas. Nos resultados obtidos por Barcellos (1991), Zn e Cd apresentaram as maiores disponibilidades relativas, em torno de 25 e 30 %, respectivamente, utilizando-se apenas água deionizada como extrator. Entre 5 e 12 % de Mn, e Cu foram retirados do rejeito pela lixiviação. Pb e Fe apresentaram baixa disponibilidade química, permanecendo quase que inteiramente na fração residual do rejeito.

Os resultados obtidos por Barcellos (1991) corroboram os resultados obtidos por este estudo, caracterizando Zn e Cd, como os principais metais que são lixiviados do rejeito pela ação das águas da Baía e das chuvas locais, sendo então os que apresentam os maiores riscos ao ambiente aquático local, principalmente se a este fato for acrescentado às suas altas concentrações no rejeito. Ainda segundo Barcellos (1991), os demais metais alcançariam as águas do Saco do Engenho principalmente por processos erosivos da pilha de rejeito.

Com relação a variação das concentrações de Cu em função da variação da maré (figuras 32a, 32b, 32c, 32d, 32e, e 32f), pode ser observado um fenômeno contrário ao visto para Zn e Cd, exibindo um aumento significativo de sua concentração na forma dissolvida na coluna de água em horários de maré enchente, e sua forma associada ao MPS, praticamente apresentando valores constantes durante às variações de maré, em todas as coletas realizadas. As variações observadas indicam que o Saco do Engenho não se comporta como um exportador efetivo de Cu através de suas águas superficiais, mas sim aporta este elemento sob em grande parte sob a forma dissolvida oriundo da Baía.

Pb apresenta um comportamento uniforme não mostrando ser afetado pela variação da maré tanto na forma dissolvida quanto associada ao MPS, mas apresentando aumentos elevados de concentração em horários coincidentes como os vistos nos gráficos de concentração de Cu em períodos de maré enchente, com decréscimo substancial no período seguinte (figuras 32e, 32f, 33e, e 33f). Esses eventos de alta concentração de Pb e Cu simultâneos indicam um aporte destes elementos de forma associada, possivelmente de uma mesma fonte de origem. E, assim como para o Cu, os resultados indicam que o Saco do Engenho recebe quantidades significativas de Pb proveniente das águas da Baía de Sepetiba.

Patchineelam (1989) e Franz (2004) concluíram com base em seus resultados, que os rejeitos industriais da Ingá, são uma fonte significativa de Pb para a Baía, mas que há outras fontes de liberação deste metal, com influências mais representativas. As outras fontes potenciais de metais pesados citadas pelos autores são: o Porto de Itaguaí, situado na parte sul da Ilha da Madeira, especializado em carvão metalúrgico, minério de ferro, alumina, e sucata; e, a poluição por efluentes industriais oriunda principalmente do Rio da Guarda, localizado a leste da Ilha da Madeira (figura 34). Segundo Patchineelam (1989) e Pestana (1989), a indústria Gerdau COSIGUA lança seus efluentes contendo Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, cianetos, e fenóis no canal de Santo Agostinho, afluente do Rio da Guarda.

Em termos de seu potencial poluidor hídrico, a Gerdau COSIGUA responde por cerca de 94 % do potencial de toxicidade de efluentes líquidos do conjunto do setor industrial da Baía, decorrente tanto pela combinação dos tipos de poluentes inerentes ao setor siderúrgico, quanto pela magnitude da vazão de efluentes líquidos por ele lançados (FEEMA, 2000).

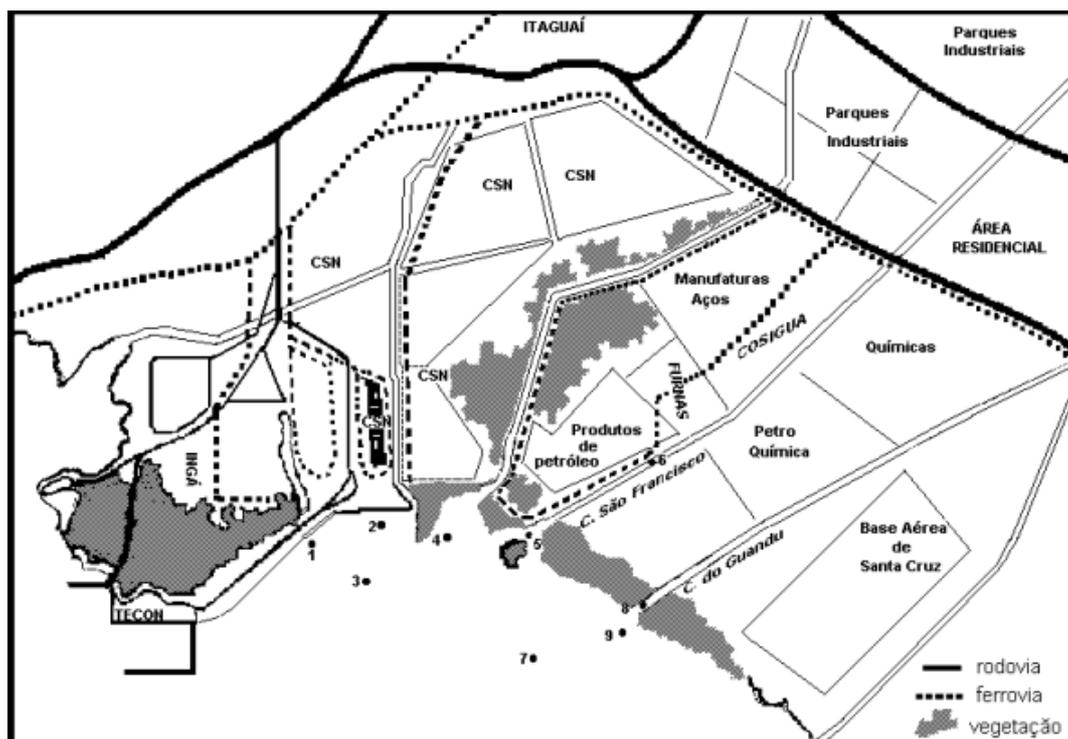


Figura 1: Localização da Gerda COSIGUA.

Nos gráficos de concentração das figuras 30, 31, 32, e 33, nota-se também que a fração dissolvida chega a representar importante parcela da concentração total dos metais analisados (tabela 10). Barcellos (1991), em trabalho realizado no interior do Saco do Engenho, obteve relações de Zn e Cd entre as frações dissolvida e particulada, variando entre 85 e 98%, respectivamente. Segundo levantamento feito por Lacerda (1987), em vários sistemas aquáticos marinhos com diferentes níveis de poluição, a concentração de metais pesados na fração dissolvida em sistemas não poluídos, representa menos de 10% da concentração total.

Tabela 1: Relação metal (D) / metal (P)

Amostra	Zn (%)	Cd (%)	Cu (%)	Pb (%)	Amostra	Zn (%)	Cd (%)	Cu (%)	Pb (%)
038	31,1	83,3	64,8	72,6	122	49,1	77,9	78,8	71,2
044	29,6	78,8	0,0	80,7	128	10,0	60,5	97,2	91,9
050	31,9	89,5	0,0	89,0	134	15,6	-	-	-
056	39,0	80,4	68,4	67,5	146	52,7	81,4	51,8	65,6
062	56,2	72,2	36,0	93,4	152	11,5	74,9	90,5	95,8
068	52,5	-	-	-	170	13,9	75,8	62,9	71,5
080	30,5	93,3	88,5	91,1	176	3,9	65,8	49,6	57,5
086	16,3	91,4	95,7	77,8	182	22,5	79,8	93,5	94,7
092	20,6	93,5	88,3	80,5	188	40,7	73,9	0,0	28,7
098	42,1	76,3	0,0	62,0	200	32,4	81,7	89,0	91,4
104	48,8	70,1	0,0	75,1	206	65,9	74,7	0,0	62,1
110	39,7	79,6	73,7	60,1	212	54,3	72,1	33,4	59,5
					<b>média</b>	<b>36,3</b>	<b>78,2</b>	<b>48,4</b>	<b>73,2</b>

Ainda com relação ao Cd, é possível observar que as concentrações de Cd na fração dissolvida são sempre superiores às concentrações associadas ao MPS (relação entre Cd (D) / Cd (P) sempre maior que 50,0%). Barcellos (1991), verificando este mesmo comportamento para o Cd no interior do Saco do Engenho, atribuiu esta solubilidade na coluna d'água à baixa concentração de sólidos em suspensão, às características intrínsecas do próprio metal, por possuir uma elevada tendência a formar cloro-complexos solúveis sob a influência de águas salinas (Burton & Liss, 1976; Salomons & Forstner, 1984), se mantendo então relativamente estável na fração dissolvida, ao baixo tempo de residência das águas neste sistema, calculado entre 5 e 16 horas, e principalmente, ao pH do meio, variando em uma faixa de 7,7 a 8,3.

A relação entre o Pb (D) / Pb (P) também apresenta uma média elevada. Esta relação é obtida visualmente através dos gráficos das figuras 33 (a, b, c, d, e, f), onde nota-se que em praticamente todas as análises realizadas, o Pb (D) é superior ao Pb (P), mostrando um constante aporte de Pb para a fração para a coluna d'água, visto que independente das condições ambientais (oxidante, redutor, ácido, ou básico), a mobilidade do Pb é muito baixa, geralmente co-precipitando com óxidos de Fe ou Mn, ou associando-se ao MPS do meio (Burton & Liss, 1976; Salomons & Forstner, 1984).

Uma das formas geralmente utilizadas para a avaliação da mobilidade de elementos em ambientes aquáticos, bem como para a modelagem de processos de retenção de metais nestes ambientes, tem sido o uso do coeficiente de distribuição entre o metal associado ao material particulado e o metal na forma dissolvida na água ( $K_d$ ), segundo a equação a seguir.

$K_d \text{ (L.kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Concentração do metal no MPS (}\mu\text{g.kg}^{-1}\text{)}}{\text{Concentração do metal na água (}\mu\text{g.L}^{-1}\text{)}}$
--

Na tabela 11 encontram-se os coeficientes de distribuição calculados. No Saco do Engenho, o  $K_d$  médio calculado por este estudo para os metais Zn, Cd, Cu, e Pb, foi de  $7,5 \times 10^4$ ,  $6,9 \times 10^3$ ,  $1,3 \times 10^4$ , e  $1,1 \times 10^4$ , respectivamente. Os valores de  $K_d$  para Zn e Cd concordam em ordem de grandeza com valores obtidos por Barcellos (1991), em análises efetuadas em águas e MPS da Baía de Sepetiba ( $K_{dZn} = 5 \times 10^4$ ;  $K_{dCd} = 5 \times 10^3$ ), e por outros trabalhos revistos pelo mesmo situados na ordem de  $10^4$  para Zn e Cd, mas encontram-se superiores aos valores reportados pelo mesmo em amostras oriundas do interior do Saco do Engenho ( $K_{dZn} = 5 \times 10^3$ ;  $K_{dCd} = 6 \times 10^2$ ).

Tabela 2: Relação metal (P) / metal (D)

Amostra	Zn (Kd) (L.Kg <sup>-1</sup> )	Cd (Kd) (L.Kg <sup>-1</sup> )	Cu (Kd) (L.Kg <sup>-1</sup> )	Pb (Kd) (L.Kg <sup>-1</sup> )	Amostra	Zn (Kd) (L.Kg <sup>-1</sup> )	Cd (Kd) (L.Kg <sup>-1</sup> )	Cu (Kd) (L.Kg <sup>-1</sup> )	Pb (Kd) (L.Kg <sup>-1</sup> )
038	3,9 x 10 <sup>4</sup>	3,5 x 10 <sup>3</sup>	9,3 x 10 <sup>3</sup>	6,6 x 10 <sup>3</sup>	122	2,2 x 10 <sup>4</sup>	6,1 x 10 <sup>3</sup>	5,8 x 10 <sup>3</sup>	8,7 x 10 <sup>3</sup>
044	6,1 x 10 <sup>4</sup>	6,9 x 10 <sup>3</sup>	-	6,1 x 10 <sup>3</sup>	128	1,8 x 10 <sup>5</sup>	1,3 x 10 <sup>4</sup>	5,8 x 10 <sup>2</sup>	1,8 x 10 <sup>3</sup>
050	4,8 x 10 <sup>4</sup>	2,6 x 10 <sup>3</sup>	-	2,8 x 10 <sup>3</sup>	134	1,1 x 10 <sup>5</sup>	6,1 x 10 <sup>3</sup>	-	-
056	4,8 x 10 <sup>4</sup>	7,5 x 10 <sup>3</sup>	1,4 x 10 <sup>4</sup>	1,5 x 10 <sup>4</sup>	146	2,4 x 10 <sup>4</sup>	-	2,5 x 10 <sup>4</sup>	1,4 x 10 <sup>4</sup>
062	2,7 x 10 <sup>4</sup>	1,3 x 10 <sup>4</sup>	6,2 x 10 <sup>4</sup>	2,5 x 10 <sup>3</sup>	152	2,2 x 10 <sup>5</sup>	9,8 x 10 <sup>3</sup>	3,1 x 10 <sup>3</sup>	1,3 x 10 <sup>3</sup>
068	2,8 x 10 <sup>4</sup>	-	-	-	164	8,2 x 10 <sup>3</sup>	9,2 x 10 <sup>3</sup>	-	4,2 x 10 <sup>4</sup>
080	5,8 x 10 <sup>4</sup>	1,8 x 10 <sup>3</sup>	3,3 x 10 <sup>3</sup>	2,5 x 10 <sup>3</sup>	170	1,3 x 10 <sup>5</sup>	6,5 x 10 <sup>3</sup>	1,2 x 10 <sup>4</sup>	8,1 x 10 <sup>3</sup>
086	1,5 x 10 <sup>5</sup>	2,8 x 10 <sup>3</sup>	1,3 x 10 <sup>3</sup>	8,5 x 10 <sup>3</sup>	176	3,9 x 10 <sup>5</sup>	8,2 x 10 <sup>3</sup>	1,6 X 10 <sup>4</sup>	1,2 x 10 <sup>4</sup>
092	1,2 x 10 <sup>5</sup>	2,1 x 10 <sup>3</sup>	3,9 x 10 <sup>3</sup>	7,2 x 10 <sup>3</sup>	182	7,0 x 10 <sup>4</sup>	5,2 x 10 <sup>3</sup>	1,4 x 10 <sup>3</sup>	1,1 x 10 <sup>3</sup>
098	3,1 x 10 <sup>4</sup>	7,1 x 10 <sup>3</sup>	-	1,4 x 10 <sup>4</sup>	188	2,7 x 10 <sup>4</sup>	6,5 x 10 <sup>3</sup>	-	4,6 x 10 <sup>4</sup>
104	3,4 x 10 <sup>4</sup>	1,4 x 10 <sup>4</sup>	-	1,1 x 10 <sup>4</sup>	200	5,1 x 10 <sup>4</sup>	5,4 x 10 <sup>3</sup>	3,0 x 10 <sup>3</sup>	2,3 x 10 <sup>3</sup>
110	2,9 x 10 <sup>4</sup>	4,9 x 10 <sup>3</sup>	6,9 x 10 <sup>3</sup>	1,3 x 10 <sup>4</sup>	206	1,1 x 10 <sup>4</sup>	7,4 x 10 <sup>3</sup>	-	1,3 x 10 <sup>4</sup>
116	2,2 x 10 <sup>4</sup>	8,8 x 10 <sup>3</sup>	-	7,5 x 10 <sup>3</sup>	212	1,5 x 10 <sup>4</sup>	7,0 x 10 <sup>3</sup>	3,6 x 10 <sup>4</sup>	1,2 x 10 <sup>4</sup>
					média	7,5 x 10 <sup>4</sup>	6,9 x 10 <sup>3</sup>	1,3 x 10 <sup>4</sup>	1,1 x 10 <sup>4</sup>

Todos estes valores refletem a elevada concentração de metais pesados nas formas dissolvidas, principalmente no interior do Saco do Engenho. O menor valor de Kd médio obtido, assim como, a maior relação Metal (D) / Metal (P), foi obtida para o Cd, refletindo mais uma vez, sua relativa estabilidade na forma dissolvida na coluna d'água desse meio. Entretanto, os demais metais apresentaram valores de Kd médios bem próximos ao do Cd. Em estudo realizado por Valenta *et al* (1987), o coeficiente de distribuição do Pb variou em uma faixa de 10<sup>6</sup> a 10<sup>8</sup>, sendo estes valores superiores em três ordens de grandeza aos encontrados para o Cd no mesmo estudo.

Nos gráficos a seguir (figura 35a, 35b, 35c, e 35d) foram plotados o log do coeficiente de distribuição destes elementos em função do MPS, verificando-se um comportamento não sujeito a influência nos processos de sorção e desorção dos metais durante todo o período de amostragem em função da concentração do MPS no meio, pois não houve uma tendência de aumento ou de redução das relações estabelecidas nos gráficos plotados.

Uma hipótese para explicar o baixo valor de Kd apresentado pelos metais, principalmente Cu e Pb, seria na adesão desse íons a colóides de Fe e Mn, permeando pelos poros do filtro, enriquecendo assim a fração dissolvida. No entanto, devido as condições físico-químicas do meio (pH ~ 8, e condições oxidantes), o Mn estaria preferencialmente na forma dissolvida (Salomons & Förstner, 1984), e o Fe, embora sob a forma de hidróxidos, devido as condições de filtração (através de membrana de 0,22 µm), ficou em sua maior parte retido neste processo.

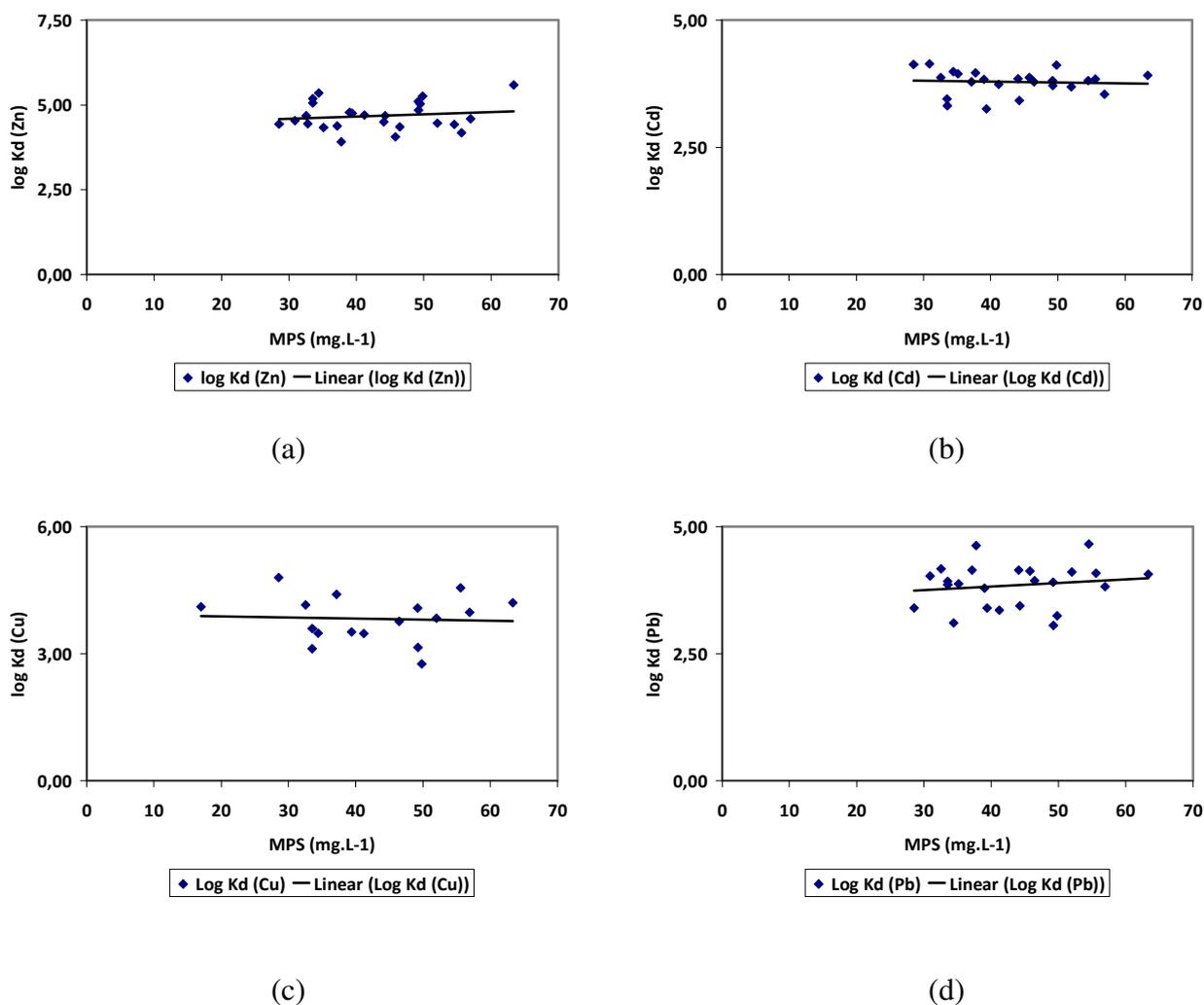


Figura 2: Variação do Log de Zn, Cd, Cu, e Pb em função do MPS.

Além destas considerações, outras podem ser discutidas através da análise estatística efetuada, utilizando-se uma matriz de significância dos coeficientes de correlação (tabela 12), e da análise por HCA através da interpretação do dendograma de análise de conglomerados da figura 36.

Entre as principais correlações destaca-se o par Zn x Cd na fração dissolvida ( $r = 0,89$ ). Esta elevada correlação é reflexo da grande semelhança química estrutural, acarretando também em um semelhante comportamento geoquímico destes elementos. Esta correlação, associada aos altos valores de correlação com Mn (Mn x Zn,  $r = 0,93$ ; Mn x Cd,  $r = 0,71$ ), e Fe (Fe x Zn =  $0,57$ ), e a correlação negativa com macroelementos marinhos (Na x Zn =  $-0,59$ ; Na x Cd =  $-0,66$ ; Cl x Zn =  $-0,46$ ; Cl x Cd =  $-0,47$ ), além da caracterização química dos rejeitos sólidos da Companhia Ingá, efetuada por Barcellos (1991) (tabela 5), que mostra

elevadas concentrações destes elementos, evidenciam que a principal fonte de liberação destes ocorre de forma conjunta, a partir da pilha de rejeitos, sendo carreados pelas águas superficiais do interior do Saco do Engenho para a Baía de Sepetiba. Pb (P) e Cu (P) mantêm uma correlação significativa ( $r = 0,72$ ) entre si, e com suas respectivas frações, e uma fraca correlação positiva com os macroelementos da água do Mar (Na e Cl). Pode-se verificar mais uma vez que estes elementos possuem uma determinada associação, possivelmente devido a mesma fonte de liberação para o corpo aquoso, e embora também estejam em concentrações elevadas nos rejeitos, sendo uma de suas fontes para o meio aquoso, a correlação com os íons marinhos mostra que Pb e Cu são transportados pelas águas da Baía, oriundos também de uma fonte externa ao Saco do Engenho.

O dendograma visto na figura 36 separou os diferentes elementos analisados em 3 grandes grupos, circundados por uma linha vermelha, e um pequeno grupo, circundado por uma linha azul. Os grupos visualizados no dendograma separam os elementos analisados basicamente em função de suas prováveis fontes ao ambiente aquático local. Zn, Cd, Fe, e Mn dissolvidos, são, como visto anteriormente em função das análises dos resultados obtidos, provenientes em sua maior parte da lixiviação direta da pilha de rejeitos da Ingá Mercantil. O grupo localizado no meio do dendograma é composto pelos macroelementos de águas marinhas, do Cd (P) e Cu (P). Este resultado, demonstra mais uma vez que o elemento Cu é pelas águas de maior salinidade oriundas de fora do Saco do Engenho. No entanto, o pequeno grupo localizado entre o grupo a direita e o grupo central, composto do Cu (D) e do Pb (D), demonstra que estes elementos possuem ligação intermediária entre o Saco do Engenho, e as águas da Baía, possivelmente sendo oriundo de ambas as fontes. O grupo a direita mostra a ligação entre os elementos Zn e Pb, com o material particulado em suspensão, e como visto nos gráficos de concentração em função da hora coletada, nas figuras 30 e 32, o MPS é importante carreador destes dois metais na coluna d'água.

Tabela 1: Matriz de significância dos coeficientes de correlação

(N = 24, p < 0,05).

Dados em vermelho indicam correlação significativa entre as variáveis.

Variável	Zn (D) (µg/L)	Cd (D) (µg/L)	Cu (D) (µg/L)	Pb (D) (µg/L)	Zn (P) (µg/L)	Cd (P) (µg/L)	Cu (P) (µg/L)	Pb (P) (µg/L)	MPS (mg/L)	Na (g/L)	K (g/L)	Ca (g/L)	Mg (g/L)	Cl (g/L)	SO4 (g/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)
Zn (D) (µg/L)	1,00	<b>0,89</b>	<b>-0,44</b>	-0,32	0,01	<b>0,72</b>	<b>0,53</b>	<b>0,61</b>	-0,18	<b>-0,59</b>	0,04	-0,22	0,18	<b>-0,46</b>	<b>-0,43</b>	<b>0,93</b>	<b>0,57</b>
Cd (D) (µg/L)	<b>0,89</b>	1,00	-0,35	-0,26	-0,01	<b>0,87</b>	<b>0,49</b>	<b>0,48</b>	-0,26	<b>-0,66</b>	-0,03	-0,19	<b>0,55</b>	<b>-0,47</b>	<b>-0,45</b>	<b>0,71</b>	0,40
Cu (D) (µg/L)	<b>-0,44</b>	-0,35	1,00	<b>0,76</b>	0,02	-0,06	-0,28	-0,18	0,10	<b>0,44</b>	0,04	-0,03	-0,08	0,33	0,14	-0,37	-0,34
Pb (D) (µg/L)	-0,32	-0,26	<b>0,76</b>	1,00	0,13	-0,02	-0,17	-0,15	-0,04	<b>0,50</b>	-0,04	-0,04	-0,07	<b>0,49</b>	0,08	-0,29	-0,34
Zµ (P) (µg/L)	0,01	-0,01	0,02	0,13	1,00	0,21	0,18	0,09	0,36	-0,19	-0,03	0,00	0,04	-0,06	-0,35	0,07	0,16
Cd (P) (µg/L)	<b>0,72</b>	<b>0,87</b>	-0,06	-0,02	0,21	1,00	<b>0,56</b>	<b>0,51</b>	-0,06	<b>-0,47</b>	-0,05	-0,11	<b>0,52</b>	-0,30	<b>-0,44</b>	<b>0,56</b>	0,30
Cu (P) (µg/L)	<b>0,53</b>	<b>0,49</b>	-0,28	-0,17	0,18	<b>0,56</b>	1,00	<b>0,72</b>	0,37	-0,02	0,01	0,15	-0,03	0,14	-0,25	<b>0,48</b>	0,08
Pb (P) (µg/L)	<b>0,61</b>	<b>0,48</b>	-0,18	-0,15	0,09	<b>0,51</b>	<b>0,72</b>	1,00	0,24	-0,03	-0,02	-0,02	-0,27	0,07	-0,10	<b>0,59</b>	0,18
MPS (mg/L)	-0,18	-0,26	0,10	-0,04	0,36	-0,06	0,37	0,24	1,00	0,33	0,10	0,15	-0,33	0,40	0,05	-0,10	-0,25
Na (D) (g/L)	<b>-0,59</b>	<b>-0,66</b>	<b>0,44</b>	<b>0,50</b>	-0,19	<b>-0,47</b>	-0,02	-0,03	0,33	1,00	-0,12	0,14	<b>-0,53</b>	<b>0,89</b>	<b>0,42</b>	<b>-0,54</b>	<b>-0,70</b>
K (D) (g/L)	0,04	-0,03	0,04	-0,04	-0,03	-0,05	0,01	-0,02	0,10	-0,12	1,00	-0,05	-0,10	-0,15	0,04	0,17	0,22
Ca (D) (g/L)	-0,22	-0,19	-0,03	-0,04	0,00	-0,11	0,15	-0,02	0,15	0,14	-0,05	1,00	-0,06	0,24	0,04	-0,22	-0,18
Mg (D) (g/L)	0,18	<b>0,55</b>	-0,08	-0,07	0,04	<b>0,52</b>	-0,03	-0,27	-0,33	<b>-0,53</b>	-0,10	-0,06	1,00	-0,31	-0,38	0,00	0,01
Cl (D) (g/L)	<b>-0,46</b>	<b>-0,47</b>	0,33	<b>0,49</b>	-0,06	-0,30	0,14	0,07	0,40	<b>0,89</b>	-0,15	0,24	-0,31	1,00	0,29	<b>-0,49</b>	<b>-0,76</b>
SO4 (D) (g/L)	<b>-0,43</b>	<b>-0,45</b>	0,14	0,08	-0,35	<b>-0,44</b>	-0,25	-0,10	0,05	<b>0,42</b>	0,04	0,04	-0,38	0,29	1,00	-0,39	-0,31
Mn (D) (µg/L)	<b>0,93</b>	<b>0,71</b>	-0,37	-0,29	0,07	<b>0,56</b>	<b>0,48</b>	<b>0,59</b>	-0,10	<b>-0,54</b>	0,17	-0,22	0,00	<b>-0,49</b>	-0,39	1,00	<b>0,70</b>
Fe (D) (µg/L)	<b>0,57</b>	0,40	-0,34	-0,34	0,16	0,30	0,08	0,18	-0,25	<b>-0,70</b>	0,22	-0,18	0,01	<b>-0,76</b>	-0,31	<b>0,70</b>	1,00

\* D = dissolvido, P = Particulado.

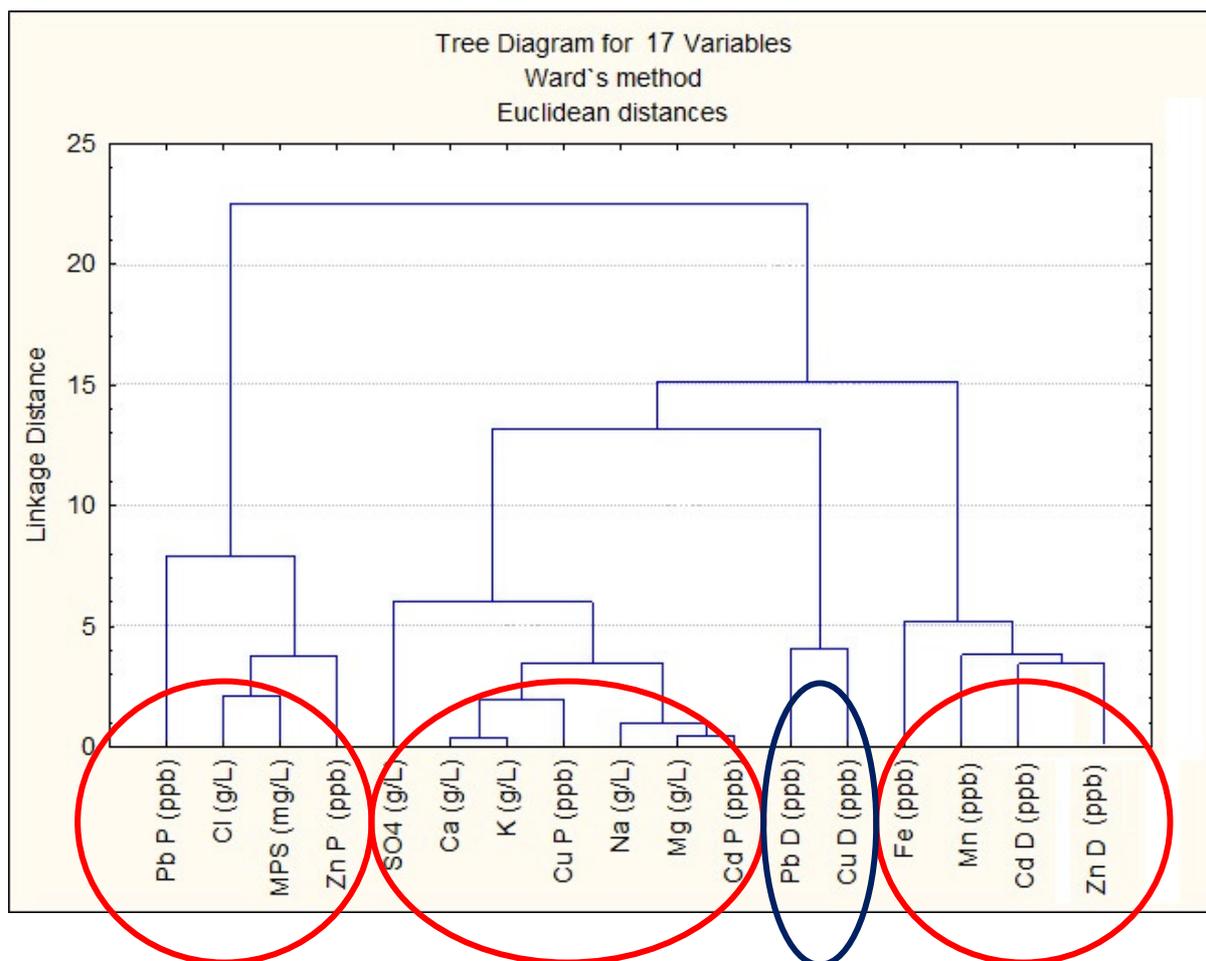


Figura 1: Dendrograma de análise de conglomerados

Analisando-se os gráficos dos fluxos totais de Zn, Cd, Cu, e Pb (figuras 37, 38,39, e 40), pode-se quantificar a carga destes contaminantes metálicos que são exportados pelo Saco do Engenho, ou que aportam ao mesmo, oriundo possivelmente das fontes de poluição anteriormente discutidas.

Os gráficos mostram que a variação dos fluxos de Zn e Cd mostram um aumento à medida que a vazão diminui. Isto ocorre porque nos períodos de menor vazão são àqueles de maré vazante, onde as águas estão no sentido do Saco do Engenho para a Baía, ocorrendo o processo de transporte dos principais contaminantes metálicos nas águas superficiais do interior do Saco do Engenho para a região externa. Nestes períodos de maré vazante, são como já visto, os períodos onde foram obtidos as maiores concentrações destes dois metais nas águas analisadas. Além disto, outro fator que influenciou no aumento do fluxo destes contaminantes com a diminuição da vazão, é relativo ao aumento da velocidade das águas neste período, acarretando em um aumento na carga de contaminantes transportada por hora.

De forma oposta, os fluxos de Cu e Pb são, em geral, mais elevados nos períodos de maior vazão devido acima de tudo ao aumento da carga transportada destes metais durante a maré enchente, pois neste período o sentido das águas encontra-se no sentido da Baía para dentro do Saco do Engenho.

Na tabela 13, foram estimados os fluxos médios mensais nos períodos de maré vazante e enchente.

Tabela 1: Fluxos médios mensais nos períodos de maré vazante e enchente.

Data	Maré vazante				Maré enchente			
	Zn (g.mês <sup>-1</sup> )	Cd (g.mês <sup>-1</sup> )	Cu (g.mês <sup>-1</sup> )	Pb (g.mês <sup>-1</sup> )	Zn (g.mês <sup>-1</sup> )	Cd (g.mês <sup>-1</sup> )	Cu (g.mês <sup>-1</sup> )	Pb (g.mês <sup>-1</sup> )
29/1	4446	70	22	74	589	31	80	67
3/5	3443	65	15	88	2959	34	7	71
26/3	3586	73	9	142	1480	34	50	76
29/4	3201	59	27	121	2336	45	114	199
28/5	4131	83	61	348	2760	47	33	125
16/7	3399	62	42	196	2994	59	42	217
média	3701	69	29	161	2186	42	54	126

Os resultados referentes ao fluxo de contaminantes mostram valores nos períodos de maré vazante e enchente no Saco do Engenho variando entre 589 a 4446 g.mês<sup>-1</sup> de Zn, 31 a 83 g.mês<sup>-1</sup> de Cd, 7 a 114 g.mês<sup>-1</sup> de Cu, e 67 a 348 g.h<sup>-1</sup> Pb, sendo que para o Zn, Cd, e Pb, estes valores máximos foram alcançados no período de maré vazante, enquanto que para o Cu, nos períodos de maré enchente, ficando claro, o sentido do aporte majoritário destes contaminantes, assim como o nível de contaminação gerado por este aporte para a Baía.

Interpretações utilizando-se de dados que refletem momentos pontuais na escala de tempo, quando estimados a longo prazo requerem grande cautela em sua interpretação. Como exemplo, pode-se visualizar nos dados estimados de fluxos mensais calculados por este estudo, que os fluxos de Zn e Cd foram constantes ao longo do período analisado. No entanto, é sabido que vários fatores alteram estes fluxos de forma significativa durante todo o tempo, como por exemplo a variação da maré, a ação dos ventos, a ocorrência e a intensidade de precipitações atmosféricas. Em função disto, neste estudo foram feitas amostragens durante vários meses tentando incorporar nos resultados deste estudo estas variações esperadas.

Feitas estas considerações, na tabela 14 são apresentados os dados de fluxo anuais dos metais pesados analisados. Estes fluxos referem-se a carga líquida (a partir da diferença entre os fluxos de metais durante as marés vazante e enchente) de metais que é exportado do Saco do Engenho para a Baía de Sepetiba.

Na tabela 14 também encontram-se os resultados obtidos por Lacerda (1987), como fonte de comparação. Como visto anteriormente, Lacerda (1987) estimou o aporte de Zn, Cd, Pb, e Cu, dos principais rios contribuintes a Baía de Sepetiba, o Canal de São Francisco e o Rio Guandú. No trabalho de Lacerda (1987) foi feita uma estimativa do fluxo anual destes contaminantes para a Baía de Sepetiba. Os fluxos foram calculados através da estimativa dos resultados para um ano, a partir da multiplicação das concentrações dos metais pesados analisados nas águas superficiais, pela vazão anual dos dois rios estudados.

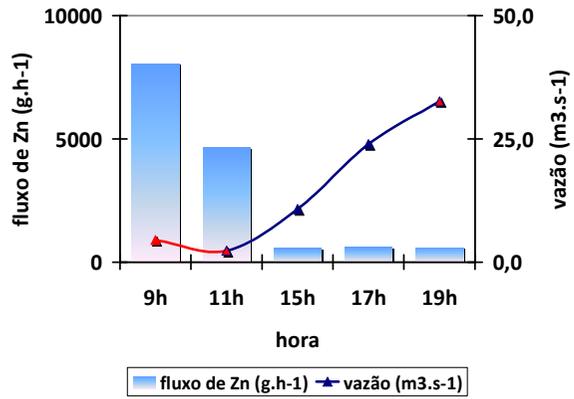
Tabela 2: Estimativa dos fluxos de Zn, Cd, Cu, e Pb.

Autores	Zn (t.ano <sup>-1</sup> )	Cd (t.ano <sup>-1</sup> )	Cu (t.ano <sup>-1</sup> )	Pb (t.ano <sup>-1</sup> )
Este estudo	33	0,3	-0,51	0,06
Lacerda (1987)	11,5	0,9	2,7	4,5

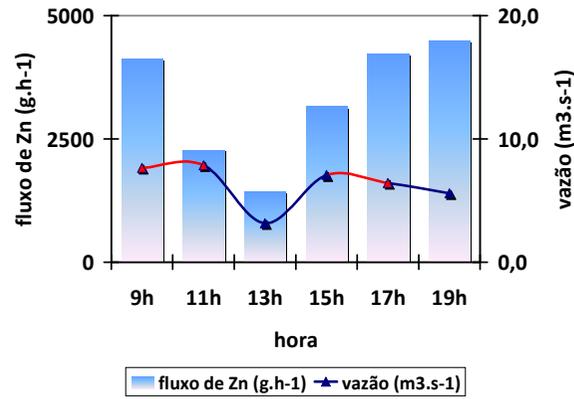
Os resultados mostram o quão preocupante é a carga dos contaminantes metálicos que aportam a Baía de Sepetiba através do Saco do Engenho, atingindo elevados valores de fluxo anual. Principalmente de Zn e Cd, que apresentam valores de fluxo superiores, ou pelo menos na mesma ordem de grandeza, que os encontrados no Canal de São Francisco e no Rio Guandú, rios estes altamente contaminados por metais pesados, sobretudo em seus trechos finais devido a grande concentração de indústrias com elevado potencial poluidor. Vale destacar o Canal de São Francisco e o Rio Guandú, apresentam uma vazão anual cerca de 100 vezes maior, que a o maior valor de vazão medido no Saco do Engenho.

Mesmo não apresentando concentrações elevadas de Pb na coluna d'água, o Saco do Engenho ainda assim exporta grande quantidade de Pb para a Baía de Sepetiba, com um fluxo apenas 10 vezes inferior ao encontrado no Canal de São Francisco e no Rio Guandú, consideráveis fontes de Pb para a Baía.

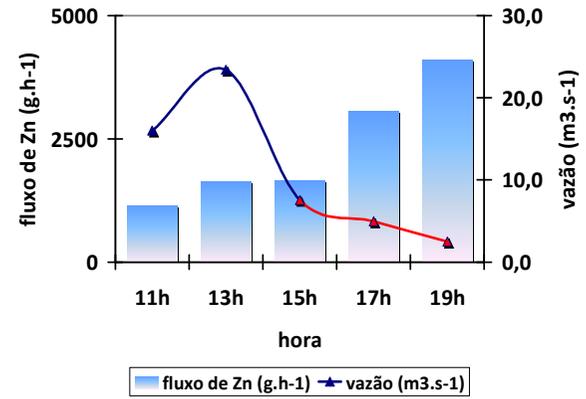
Já o Cu apresenta valores de fluxo negativo, mostrando que grande parte do Cu no Saco do Engenho é oriundo de fontes externas, possivelmente de atividades portuárias, e dos rios e canais próximos que como já visto, carregam grandes quantidades de Cu em suas águas.



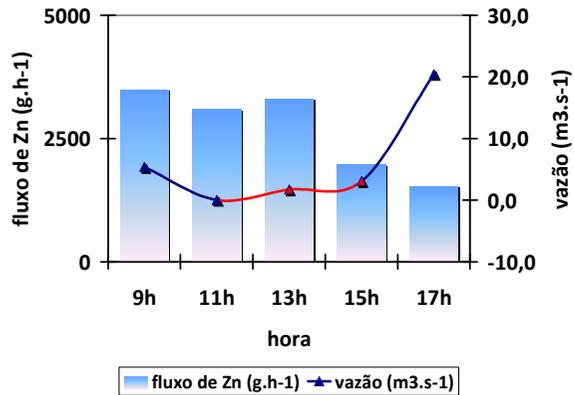
(a)



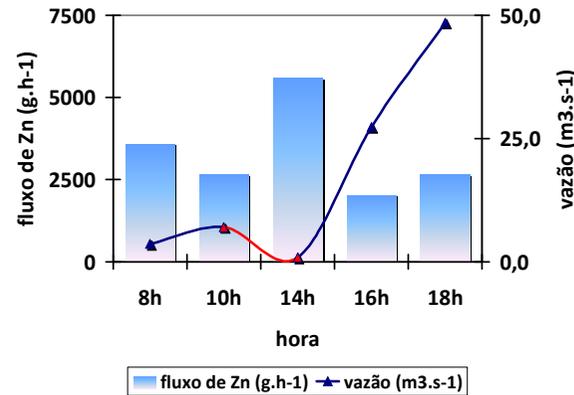
(b)



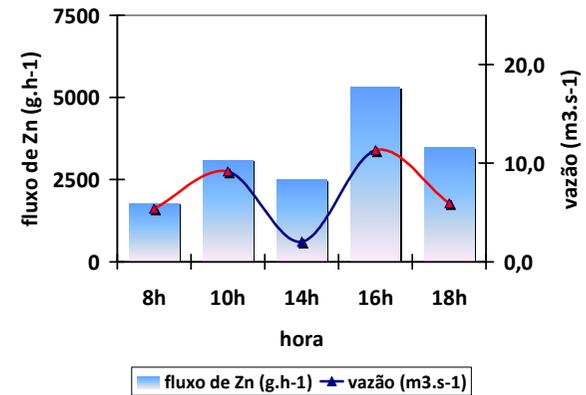
(c)



(d)

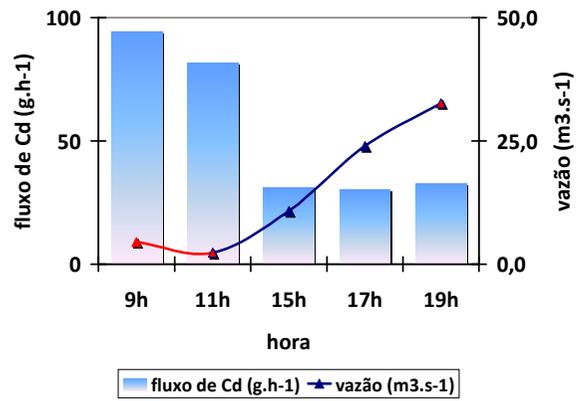


(e)

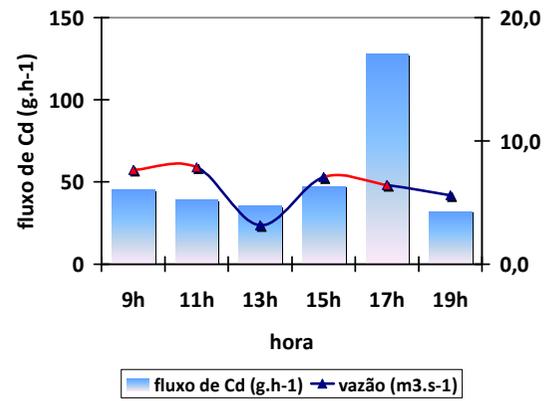


(f)

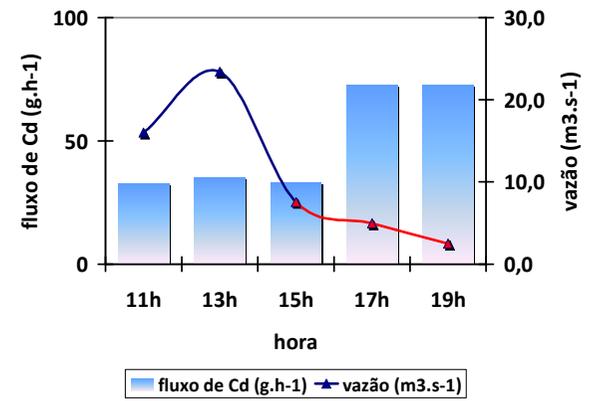
Figura 1 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação do fluxo de Zn em função da vazão das águas e da hora coletada.



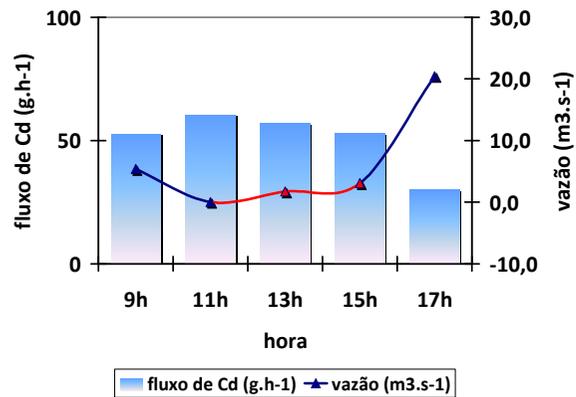
(a)



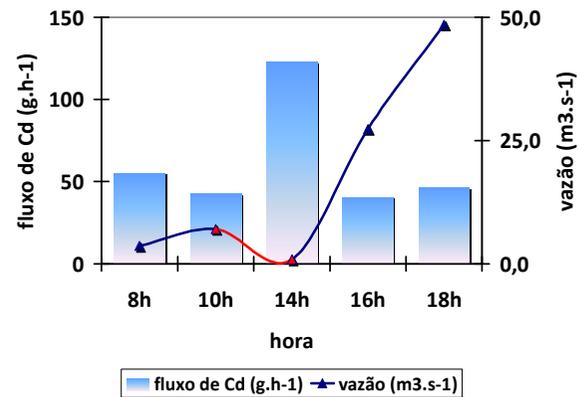
(b)



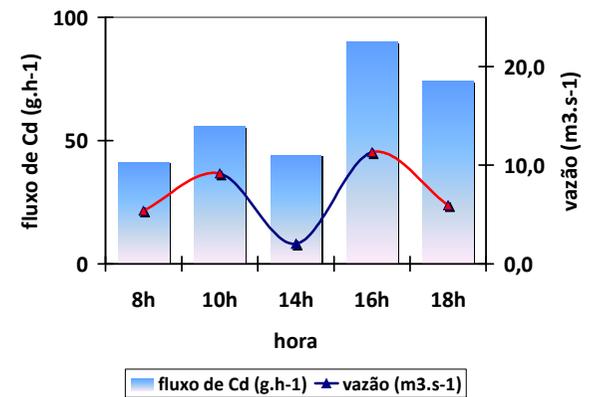
(c)



(d)

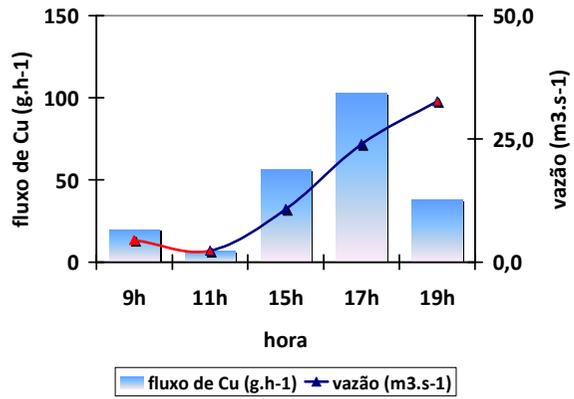


(e)

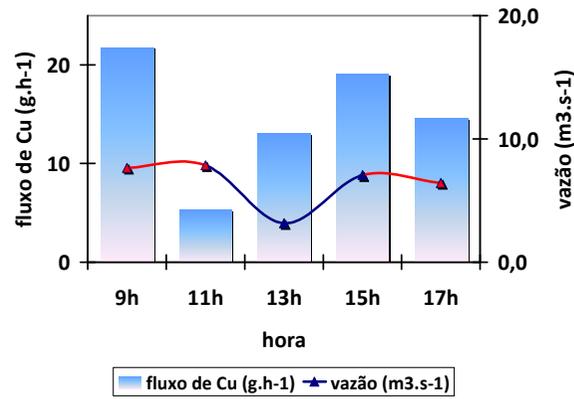


(f)

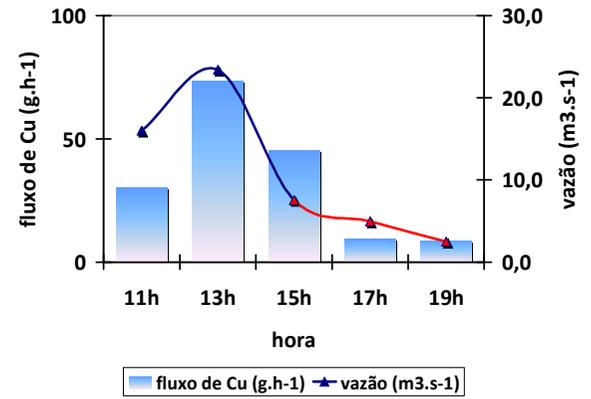
Figura 2 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação do fluxo de Cd em função da vazão das águas e da hora coletada.



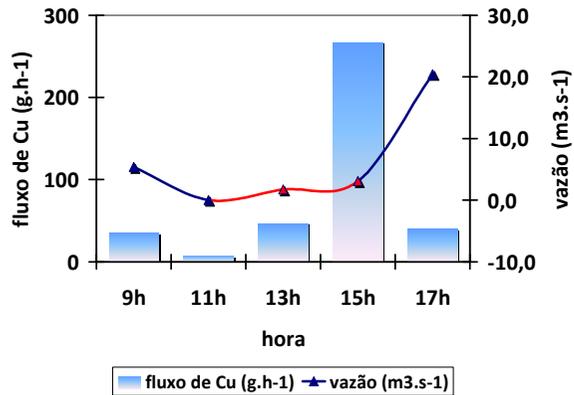
(a)



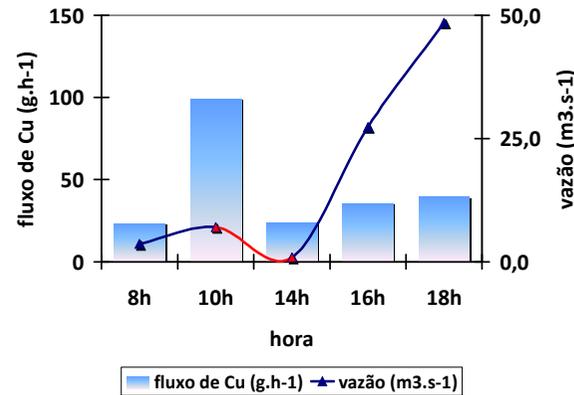
(b)



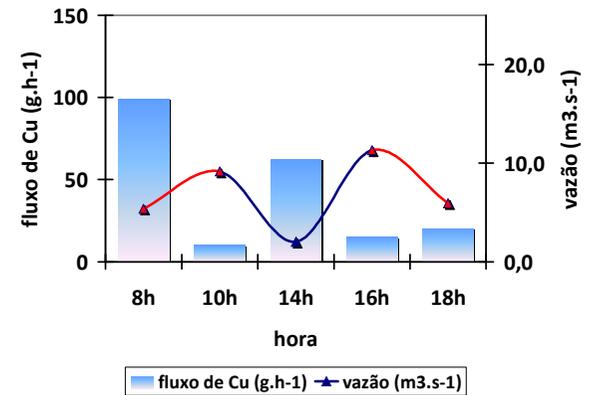
(c)



(d)

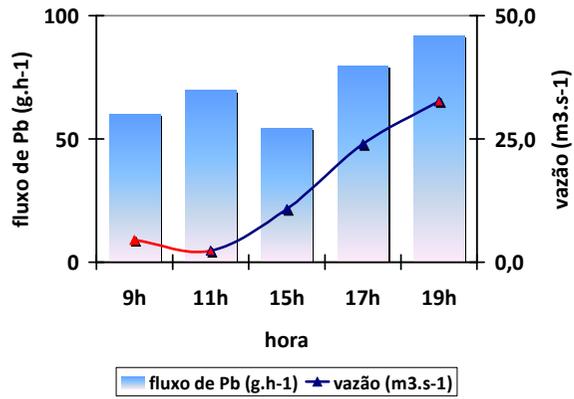


(e)

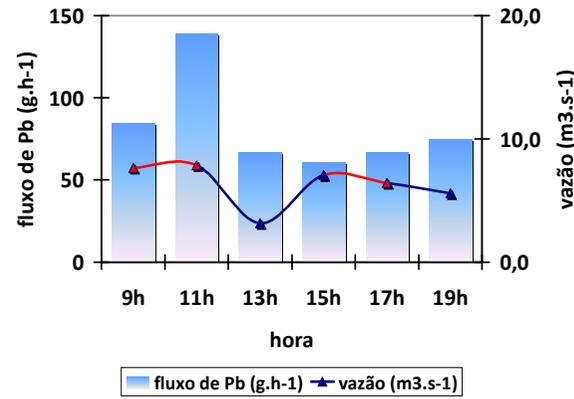


(f)

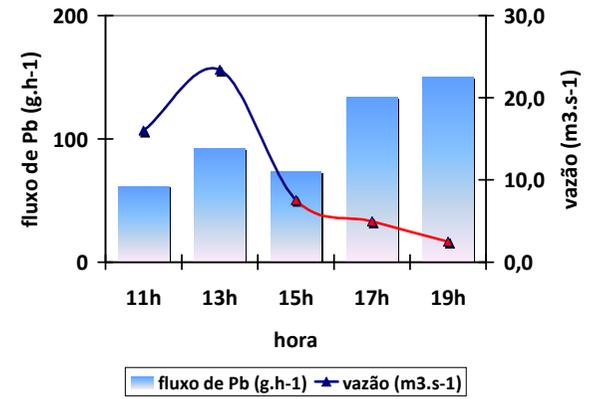
Figura 3 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação do fluxo de Cu em função da vazão das águas e da hora coletada.



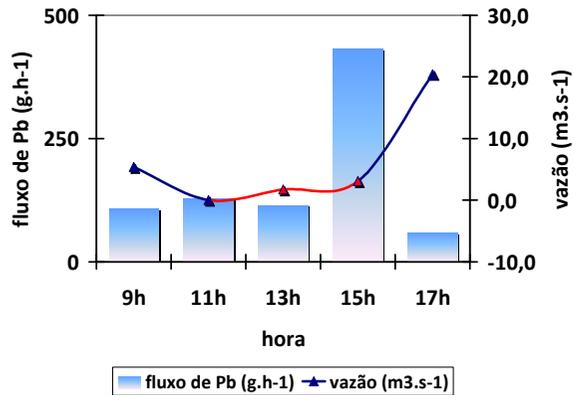
(a)



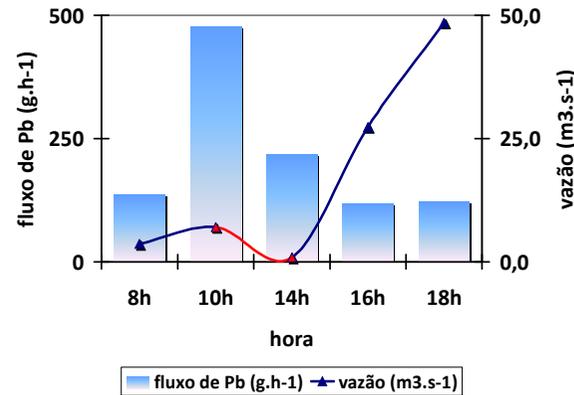
(b)



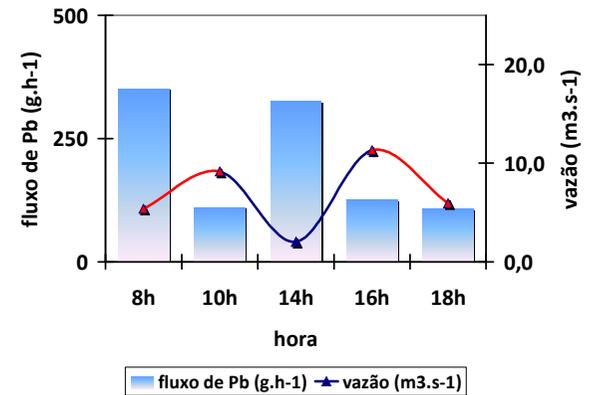
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4 (a), (b), (c), (d), (e), e (f): Variação do fluxo de Pb em função da vazão das águas e da hora coletada.

## 7 CONCLUSÕES

Este estudo teve o objetivo de quantificar o aporte dos principais metais traço para a Baía de Sepetiba, oriundos do Saco do Engenho, via transporte aquático superficial, buscando estimar a carga da poluição diária, proveniente em grande parte, dos rejeitos industriais armazenados na área da antiga Ingá Mercantil.

Os resultados mostram o quão preocupante é a carga dos contaminantes metálicos que ainda são exportados para a Baía de Sepetiba através do Saco do Engenho, atingindo elevados valores de fluxo anual, mesmo passados mais de 10 anos após a finalização das atividades industriais da Cia Ingá. A contaminação por metais pesados da Baía de Sepetiba a partir do Saco do Engenho tem sido provocada no decorrer dos últimos anos por processos combinados de erosão e lixiviação da pilha de rejeitos.

Zn e Cd foram caracterizados como os principais metais que são lixiviados do rejeito pela ação das águas da Baía e das chuvas locais, sendo então os que apresentam os maiores riscos ao ambiente aquático local, principalmente se a este fato for acrescentado às suas altas concentrações no rejeito. Vale destacar, que nas análises realizadas, em 71% das amostras, a concentração de Zn total superou os limites máximos permissíveis na Classe 2 para águas salobras (limite menos restritivo), segundo a legislação ambiental brasileira.

Comparando-se os resultados deste estudo com outras regiões, as concentrações de Zn, Cd, Pb, e Cu encontrados no Saco do Engenho são comparáveis às concentrações encontradas em outras áreas impactadas por atividades industriais e portuárias como o East London harbor (na Inglaterra), e superiores a corpos aquáticos afetados por poluição difusa como a Baía de Guanabara, e outras regiões com menor concentração de atividades poluidoras, ou melhores condições de diluição de contaminantes, como no Port Elizabeth Harbor (na África do Sul), e no Schedlt Estuary (norte da França e da Bélgica).

Os resultados referentes ao fluxo de contaminantes que aportam à Baía de Sepetiba a partir do Saco do Engenho foram de 33 t.ano<sup>-1</sup> de Zn, 0,3 t.ano<sup>-1</sup> de Cd, -0,51 t.ano<sup>-1</sup> de Cu, e 0,06 t.ano<sup>-1</sup> de Pb, sendo que para o Zn, Cd, e Pb, estes valores máximos foram alcançados no período de maré vazante, enquanto que para o Cu, no período de maré enchente, ficando claro, o sentido do aporte majoritário destes contaminantes, assim como o nível de contaminação gerado por este aporte para a Baía. Especialmente de Zn e Cd, que apresentaram valores de fluxo superiores, ou pelo menos na mesma ordem de grandeza, que os encontrados no Canal de São Francisco e no Rio Guandú, rios estes altamente contaminados por metais pesados, sobretudo em seus trechos finais devido a grande concentração de indústrias com elevado potencial poluidor. Vale destacar que o Canal de São Francisco e o Rio Guandú, apresentam uma vazão anual cerca de 100 vezes maior, que a o maior valor de vazão medido no Saco do Engenho.

**REFERÊNCIAS**

AGUIAR, M. A. S. **Especiação de Metais Pesados em Ambientes Estuarinos: Zinco Lábil e Não Lábil na Água de Superfície da Baía de Sepetiba-RJ**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1994, 105p.

ALVES, J. P. H.; PASSOS, E. A.; GARCIA, C. A. B. Metals and Acid Volatile Sulfide in Sediment Cores from the Sergipe River Estuary, Northeast, Brazil. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v.18, n.4, p.748-758, 2007.

BARCELLOS, C. C. **Distribuição e Comportamento de Metais Pesados em uma área de lançamentos de rejeitos de uma indústria de zinco e cádmio (Baía de Sepetiba, RJ)**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, UFRJ, 1991, 98p.

BARCELLOS, C. **Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1995, 93p.

BARCELLOS, C.; LACERDA, L. D.; REZENDE, C. E.; MACHADO, J. H. Arsenic contamination in a coastal environment affected by a zinc smelting plant (Sepetiba Bay, Brazil) In: INTERNATIONAL SEMINAR. 1992, Santiago do Chile. *Proceedings...* Santiago do Chile, 1992, p. 59-62.

BENCE, A. E.; KVENVOLDEN, K. A.; KENNICUTT, M. C. Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill : a review. *Organic geochemistry*, v. 24, p.7-42, 1996.

BIGOT, L.; CONAND, C.; AMOUROUX, J. M.; FROUIN, P.; BRUGGEMANN, H.; GREMARE, A.; Effects of industrial outfalls on tropical macrobenthic sediment communities in Reunion Island (Southwest Indian Ocean); *Marine Pollution Bulletin*, v.52, p. 865-880, 2006.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 357. 17 de março de 2005.

BROWN J. E.; NIKITIN, A.; VALETOVA, N. K.; CHUMICHEV, V. B.; KATRICH, I.; BEREZHNOY, V. I.; PEGOEV, N. N.; KABANOV, A. I.; PICHUGIN, S. N.; VOPIYASHIN, Y.; LIND, B. Radioactive contamination in the marine environment adjacent to the outfall of the radioactive waste treatment plant at ATOMFLOT, northern Russia. *Environmental Radioactivity*, v.61, p.111- 131, 2002.

BUFONI, A. L.; CARVALHO, M. S. Ativo Financeiro ou Passivo Ambiental? O Caso da Companhia Mercantil e Industrial Ingá na Baía de Sepetiba. ENCONTRO NACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE, 9, 2007, Curitiba.

CALZA, C.; ANJOS, M. J.; CASTRO, C. R. F.; BARROSO, R. C.; ARAÚJO, F. G.; LOPES, R. T. Evaluation of heavy metals levels in the Paraíba do Sul River by SRTXRF in muscle, gonads and gills of *Geophagus brasiliensis*. **Radiation Physics and Chemistry**, v.71, p.787-788, 2004.

CARBALLO, J. L.; NARANJO, S. Environmental assessment of a large industrial marine complex based on a community of benthic filter-feeders. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p.605-610, 2002.

CARMOUZE, J. P. **O Metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas.** São Paulo: Edgard Blücher – FAPESP, 1994, 253 p.

CESAR, A.; PEREIRA, C. D. S.; SANTOS, A. R.; ABESSA, D. M. S.; FERNANDÉZ, N.; CHOUERI, R. B.; DEL VALLS, T. A. Ecotoxicological assessment of sediments from Santos and São Vicente estuarine system – Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v.54, n.1, p.55-63, 2006.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE. **Levantamento de Metais Pesados no Estado do Rio de Janeiro, Relatório Preliminar.** Rio de Janeiro, 1980, 94 p.

FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E. Chemical speciation in natural waters, **CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 9, p. 219-296, 1980.

GOMES, F. C.; GODOY, J. M.; GODOY, M. L. D. P.; CARVALHO, Z. L.; LOPES, R. T.; SANCHEZ-CABEZA, J. A.; LACERDA, L. D.; WASSERMAN, J. C. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. **Marine Pollution Bulletin**, v.59, p. 123-133, 2009.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente. **Química Nova**, v.31, n.1, p. 10-19, 2008.

HUGHES, K. A, THOMPSON, A. Distribution of sewage pollution around a maritime Antarctic research station indicated by faecal coliforms, *Clostridium perfringens* and faecal sterol markers. **Environmental Pollution**, v.127, p.315-321, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo demográfico 2000**: características da população e dos domicílios: resultados do universo. Rio de Janeiro, 2001.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. Disponível em < <http://www.inea.rj.gov.br/> >. Acesso em: dezembro de 2009.

LACERDA, L. D. **Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro**. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 1983, 125 p.

LACERDA, L. D. PFEIFFER, W. C.; FISZMAN, M. Heavy Metals Distribution, Availability and Fate in the Sepetiba Bay (SE-Brazil), **The Science of the Total Environment**, v. 65, p.163-173, 1987.

LACERDA, L. D.; PARAQUETTI, H. H. M.; MOLISANI, BERNARDES, M.C. Transporte de Materiais na Interface Continente-Mar na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. CONGRESSO LATINO –AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR , 12, 2007, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2007.

LUO X. J.; CHEN. S. J.; MAI, B. X.; YANG. Q. X.; SHENG. G. Y.; FU, J. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. **Environmental Pollution**, v.139, n.1, p. 9-20, 2006.

MAGALHÃES, V .F.; BASTOS, W. R.; PFEIFFER, W. C. Arsenic concentration in sediments near a metallurgical plant (Sepetiba Bay, Brazil). In: Heavy Metals in the Environment. **Proceedings...** Edinburg, v. 2, p.443-446, 1993.

MELO-MAGALHÃES, E. M.; MEDEIROS, P. R. P.; LIRA, M. C. A.; KOENING, M. L.; MOURA, A. N. Determination of eutrophic areas in Mundaú/Manguaba lagoons, Alagoas-Brazil, through studies of the phytoplanktonic community. **Brazilian Journal of Biology**, v.69, n.2, p.271-280, 2009.

MENEZES, M. O. B.; MACEDO. S. R. P.; CORRÊA. S. C.; FARAGE. E. R. Efeitos da Expansão Urbana nas Ilhas do Baixo Estuário do Amazonas: O Caso de Soure, Arquipélago do Marajó. **Revista da Gestão Costeira Integrada**, v.9, n. 2, p.113-126, 2009.

MUDGE, S. M.; DUCE, C. E.; Identifying the source, transport path and sinks of sewage derived organic matter. **Environmental Pollution**, v.136, 2005, p. 209-220.

NOVO Vazamento Atinge a Baía de Sepetiba. **Jornal o Globo**. Rio de Janeiro, 5 fev. 2009. Disponível em < [http://arquivoglobo.globo.com/ie\\_index.htm](http://arquivoglobo.globo.com/ie_index.htm) >. Acesso em: 5 de fevereiro de 2009.

PARAQUETTI, H. H. M.; LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; MOUNIER, S. Distribuição de Metais Dissolvidos (Cu, Cd, Pb E Hg) nas Águas da Baía de Sepetiba, Rio De Janeiro – Brasil. CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR COLACMAR, 12, 2007, Florianópolis, **Anais...** Florianópolis, 2007.

PATCHINEELAM, S. R.; LEITÃO-FILHO, C. M.; AZEVEDO, F. V.; MONTEIRO, E. A. Variation in the distribution of heavy metals in surface sediments of Sepetiba Bay. Rio de Janeiro, Brasil. **Heavy Metals In The Environment**, v. 2, p. 424-427,1989.

PENELA-ARENAZ, M.; BELLAS, J.; VÁZQUEZ, E.; Chapter 5. Effects of the Prestige oil spill on the biota of NW Spain: 5 years of learning. **Advances in marine biology**, v.56, p. 365-396, 2009.

PINTO, L. M. O. **Implicações da Contaminação por Metais Pesados no Meio Ambiente da Baía de Sepetiba e Entorno: O Caso da Cia Mercantil Ingá**. Programa de Pós-graduação em sistemas de Gestão, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Dissertação de Mestrado, 2005, 133p.

READMAN, J. W; CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 60, n.4, p.587-598, 2004.

SANTOS, F. S. **Remediação da Contaminação com Metais Pesados Provenientes da Disposição de Resíduos Perigosos da Produção de Zinco**. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Tese de Doutorado, 2005, 85p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Ed. Pioneira, São Paulo, 2006.

SECRETARIA DE ESTADO DO AMBIENTE. Disponível em < <http://www.ambiente.rj.gov.br/> >. Acesso em junho de 2009.

SKOOG, D A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5a. ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002.

TOMMASI, L. R. Poluição marinha no Brasil, uma síntese. *Ciência e Cultura*, v.34, n.3, p.325-332.

VENTURINI, N; MUNIZ, P; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. M.; TOMMASI, L. R. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: Integrating chemical and biological multivariate data. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.78, p.457-2008, p. 457-467.

WASSERMAN, J. C.; FIGUEIREDO, A. M. G.; PELLEGATTI, F.; SILVA, E. V. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 72, n. 2, p.129-146, 2001.

WEBER, R. Sistemas costeiros e oceânicos. *Química Nova*, v.15, 137-143,1992.

WONG, C. S. C.; LI, X.; THORNTON, I. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution*, v.142, p. 1-16, 2006.

YEATS, P. A. The Distribution of Trace Metals in Ocean Waters. *The Science of the Environment*, v. 72, p.131-149, 1988.

## **APÊNDICE I**

Tabela 1: Resultados das análises de Zn, Cd, Pb, Cu, e MPS.

DATA	Hora	Zn (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cd (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cu (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Pb (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Zn (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cd (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cu (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Pb (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	MPS ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
29012009	9h	501,31	5,86	1,24	3,72	-	-	-	-	-
29012009	11h	290,13	5,08	0,43	4,33	-	-	-	-	-
29012009	15h	35,31	1,93	3,50	3,39	-	-	-	-	-
29012009	17h	37,88	1,88	6,40	4,96	-	-	-	-	-
29012009	19h	37,58	2,03	2,35	5,71	-	-	-	-	-
DATA	Hora	Zn (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cd (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cu (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Pb (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Zn (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cd (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cu (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Pb (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	MPS ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
05032009	9h	79,74	2,34	0,88	3,82	176,33	0,47	0,48	1,44	56,95
05032009	11h	41,88	1,92	0,00	6,95	99,67	0,52	0,33	1,67	39,00
05032009	13h	28,26	1,98	0,00	3,71	60,33	0,23	0,81	0,46	44,30
05032009	15h	76,36	2,38	0,81	2,55	119,67	0,58	0,37	1,23	32,55
05032009	17h	147,34	5,75	0,33	3,88	115,00	2,21	0,58	0,28	28,55
05032009	19h	146,60	2,01	0,00	4,64	132,67	-	-	-	32,82
DATA	Hora	Zn (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cd (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cu (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Pb (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Zn (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cd (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cu (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Pb (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	MPS ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
25032009	11h	21,84	1,89	1,66	3,50	49,67	0,13	0,22	0,34	39,37
25032009	13h	16,61	1,99	4,37	4,48	85,00	0,19	0,19	1,27	33,53
25032009	15h	21,14	1,92	2,49	3,67	81,67	0,13	0,33	0,89	33,55
25032009	17h	80,32	3,44	0,00	5,16	110,67	1,07	0,58	3,17	44,12
25032009	19h	124,44	3,16	0,00	7,02	130,33	1,35	0,54	2,32	30,90
DATA	Hora	Zn (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cd (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cu (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Pb (D) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Zn (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cd (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Cu (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Pb (P) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	MPS ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
29042009	9h	86,38	2,61	1,63	4,02	131,00	0,67	0,58	2,67	52,02
29042009	11h	109,15	2,88	0,00	6,29	82,67	0,89	0,47	1,66	35,13
29042009	13h	101,14	2,76	2,29	5,07	105,00	0,78	0,62	2,05	46,47
29042009	15h	12,30	1,99	16,13	24,66	110,67	1,30	0,46	2,16	49,82
29042009	17h	14,90	1,86	2,49	3,67	80,33	-	-	-	49,47

Continuação da tabela 15.

<b>DATA</b>	<b>Hora</b>	<b>Zn (D) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cd (D) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cu (D) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Pb (D) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Zn (P) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cd (P) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cu (P) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Pb (P) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>MPS (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
28052009	8h	117,80	2,79	0,75	5,54	105,67	0,64	0,70	2,90	37,17
28052009	10h	19,00	1,98	5,59	28,39	146,67	0,66	0,59	1,25	34,42
28052009	14h	265,88	5,67	0,00	5,21	82,00	1,97	1,46	8,35	37,77
28052009	16h	17,51	1,91	1,40	5,22	108,33	0,61	0,82	2,08	49,20
28052009	18h	6,39	1,89	1,22	4,34	159,00	0,98	1,24	3,21	63,38
<b>DATA</b>	<b>Hora</b>	<b>Zn (D) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cd (D) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cu (D) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Pb (D) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Zn (P) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cd (P) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Cu (P) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Pb (P) (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>MPS (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
16072009	8h	24,82	2,05	5,78	20,66	85,67	0,52	0,40	1,17	49,23
16072009	10h	78,60	2,56	0,00	1,97	114,33	0,90	0,64	4,90	54,53
16072009	14h	50,41	2,24	3,47	18,53	105,00	0,50	0,43	1,74	41,20
16072009	16h	217,73	4,19	0,00	4,89	112,67	1,42	0,94	2,99	45,78
16072009	18h	117,86	3,33	0,43	3,99	99,00	1,29	0,85	2,72	55,58

Tabela 2: Resultados das análises de Na, K, Ca, Mg, Cl, Mn, e Fe.

DATA	Hora	ID	Na (D) (g.L <sup>-1</sup> )	K (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Ca (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Mg (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Cl (D) (g.L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Mn (D) (µg.L-1)	Fe (D) (µg.L-1)
29012009	9h	002	7,04	0,25	0,24	0,88	14,53	2,88	414,00	12,80
29012009	11h	008	7,94	0,29	0,27	0,95	16,66	-	247,79	8,27
29012009	15h	020	9,06	0,33	0,30	1,03	19,62	3,51	9,26	1,17
29012009	17h	026	9,76	0,35	0,34	1,21	20,64	3,27	7,24	0,28
29012009	19h	032	9,15	0,34	0,30	1,01	19,90	3,22	10,80	1,14
DATA	Hora	ID	Na (D) (g.L <sup>-1</sup> )	K (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Ca (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Mg (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Cl (D) (g.L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Mn (D) (µg.L-1)	Fe (D) (µg.L-1)
05032009	9h	038	6,67	0,25	0,21	0,71	14,81	2,21	53,83	2,86
05032009	11h	044	8,05	0,30	0,25	0,84	16,57	2,64	5,44	0,72
05032009	13h	050	7,96	0,29	0,25	0,86	17,03	2,74	0,26	0,85
05032009	15h	056	6,80	0,24	0,22	0,78	14,81	2,69	35,32	7,17
05032009	17h	062	5,39	0,20	0,18	6,32	13,70	2,07	42,18	3,19
05032009	19h	068	4,99	0,18	0,15	0,56	11,11	1,92	0,75	3,84
DATA	Hora	ID	Na (D) (g.L <sup>-1</sup> )	K (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Ca (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Mg (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Cl (D) (g.L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Mn (D) (µg.L-1)	Fe (D) (µg.L-1)
25032009	11h	080	7,49	0,27	0,24	0,89	15,73	3,07	1,06	0,60
25032009	13h	086	7,49	0,27	0,23	0,84	16,29	2,79	0,62	0,12
25032009	15h	092	8,27	0,29	0,27	1,01	17,03	2,88	2,71	0,73
25032009	17h	098	7,03	0,26	0,23	0,77	15,27	3,36	11,75	1,92
25032009	19h	104	6,91	0,24	0,23	0,75	14,35	2,21	55,03	6,02
DATA	Hora	ID	Na (D) (g.L <sup>-1</sup> )	K (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Ca (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Mg (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Cl (D) (g.L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> (D) (g.L <sup>-1</sup> )	Mn (D) (µg.L-1)	Fe (D) (µg.L-1)
29042009	9h	110	6,64	0,24	0,21	0,74	14,72	2,35	58,51	7,22
29042009	11h	116	7,09	0,26	0,24	0,86	14,62	2,98	87,13	6,56
29042009	13h	122	6,86	2,47	0,22	0,74	14,90	2,69	69,38	5,47
29042009	15h	128	8,35	0,30	0,25	0,92	17,12	2,79	5,28	0,49
29042009	17h	134	8,73	0,32	0,29	1,07	18,05	2,69	0,71	1,81

Continuação da tabela 16.

<b>DATA</b>	<b>Hora</b>	<b>ID</b>	<b>Na (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>K (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ca (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mg (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cl (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>SO<sub>4</sub> (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn (D) (µg.L-1)</b>	<b>Fe (D) (µg.L-1)</b>
28052009	8h	146	7,38	0,26	0,25	0,88	16,29	2,79	66,41	3,20
28052009	10h	152	8,22	0,31	0,28	0,97	18,70	2,83	4,84	0,40
28052009	14h	164	7,06	0,27	0,23	0,74	15,73	2,26	133,06	4,44
28052009	16h	170	7,81	0,29	2,52	0,91	17,77	2,69	0,35	0,79
28052009	18h	176	8,37	0,30	0,27	0,95	17,96	2,74	0,34	0,20
<b>DATA</b>	<b>Hora</b>	<b>ID</b>	<b>Na (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>K (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ca (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mg (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cl (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>SO<sub>4</sub> (D) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn (D) (µg.L-1)</b>	<b>Fe (D) (µg.L-1)</b>
16072009	8h	182	8,64	0,31	0,28	0,97	18,51	2,88	2,44	0,55
16072009	10h	188	7,79	0,29	0,25	0,89	18,42	3,03	33,91	1,12
16072009	14h	200	8,25	0,30	0,27	0,95	18,42	2,35	19,95	0,30
16072009	16h	206	7,16	0,26	0,24	0,82	16,11	2,69	106,73	3,32
16072009	18h	212	7,92	0,28	0,26	0,93	17,96	2,35	44,20	1,32

Tabela 3: Dados de fluxo.

DATA	Hora	ID	velocidade	profundidade	profundidade	profundidade	área da	Vazão	fluxo	fluxo	fluxo	fluxo	maré
			da água	(lado direito)	profundidade	(lado esquerdo)	seção		de Zn	de Cd	de Cu	de Pb	
			(m.s <sup>-1</sup> )	(m)	(centro) (m)	(m)	(m <sup>2</sup> )	(m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> )	(sizígia)
29012009	9h	002	0,110	1,10	1,40	0,75	40,63	4,47	8064,82	94,27	19,98	59,91	vazante
29012009	11h	008	0,071	0,85	1,15	0,75	32,50	2,31	4667,47	81,72	6,92	69,63	vazante
29012009	15h	020	0,250	1,15	1,45	1,05	43,00	10,75	568,05	31,05	56,23	54,46	enchente
29012009	17h	026	0,314	2,10	2,40	2,00	76,25	23,94	609,39	30,24	102,94	79,79	enchente
29012009	19h	032	0,524	1,70	2,00	1,60	62,25	32,62	604,57	32,66	37,81	91,80	vazante
DATA	Hora	ID	velocidade	profundidade	profundidade	profundidade	área da	Vazão	fluxo	fluxo	fluxo	fluxo	maré
			da água	(lado direito)	profundidade	(lado esquerdo)	seção		de Zn	de Cd	de Cu	de Pb	
			(m.s <sup>-1</sup> )	(m)	(centro) (m)	(m)	(m <sup>2</sup> )	(m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> )	(g.h <sup>-1</sup> )	(quadratura)
05032009	9h	038	0,143	1,45	1,75	1,35	53,50	7,65	4119,58	45,17	21,81	84,67	vazante
05032009	11h	044	0,169	1,25	1,55	1,15	46,50	7,86	2277,13	39,21	5,31	138,70	vazante
05032009	13h	050	0,061	1,40	1,70	1,30	51,75	3,16	1425,25	35,58	13,04	67,08	enchente
05032009	15h	056	0,167	1,13	1,43	1,03	42,30	7,06	3153,58	47,61	19,09	60,67	vazante
05032009	17h	062	0,245	0,67	0,97	0,57	26,20	6,42	4220,39	128,09	14,62	66,80	vazante
05032009	19h	068	0,133	1,12	1,42	1,02	41,95	5,58	4492,70	32,34	0,00	74,60	enchente

Continuação da tabela 17.

<b>DATA</b>	<b>Hora</b>	<b>ID</b>	<b>velocidade da água (m.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>profundidade (lado direito) (m)</b>	<b>profundidade (centro) (m)</b>	<b>profundidade (lado esquerdo) (m)</b>	<b>área da seção (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Vazão (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Zn (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Cd (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Cu (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Pb (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>maré (sizígia)</b>
25032209	11h	080	0,286	1,52	1,82	1,42	55,95	16,00	1150,36	32,58	30,20	61,85	enchente
25032209	13h	086	0,300	2,15	2,45	2,05	78,00	23,40	1634,65	35,04	73,40	92,53	enchente
25032209	15h	092	0,100	2,08	2,38	1,98	75,55	7,56	1653,90	33,05	45,31	73,28	enchente
25032209	17h	098	0,100	1,33	1,63	1,23	49,30	4,93	3072,50	72,57	9,30	134,05	vazante
25032209	19h	104	0,076	0,85	1,15	0,75	32,50	2,47	4098,67	72,47	8,69	150,23	vazante
<b>DATA</b>	<b>Hora</b>	<b>ID</b>	<b>velocidade da água (m.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>profundidade (lado direito) (m)</b>	<b>profundidade (centro) (m)</b>	<b>profundidade (lado esquerdo) (m)</b>	<b>área da seção (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Vazão (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Zn (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Cd (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Cu (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Pb (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>maré (quadratura)</b>
29042009	9h	110	0,148	0,96	1,26	0,86	36,35	5,38	3497,10	52,74	35,52	107,56	enchente
29042009	11h	116	0,000	1,02	1,32	0,92	38,45	0,00	3085,85	60,58	7,55	127,94	vazante
29042009	13h	122	0,040	1,15	1,45	1,05	43,00	1,72	3316,28	56,99	46,82	114,61	vazante
29042009	15h	128	0,133	0,58	0,88	0,48	23,05	3,07	1978,23	52,89	266,95	431,51	enchente
29042009	17h	134	0,400	1,38	1,68	1,28	51,05	20,42	1532,07	29,92	40,03	58,98	enchente

Continuação da tabela 17.

<b>DATA</b>	<b>Hora</b>	<b>ID</b>	<b>velocidade da água (m.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>profundidade (lado direito) (m)</b>	<b>profundidade (centro) (m)</b>	<b>profundidade (lado esquerdo) (m)</b>	<b>área da seção (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Vazão (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Zn (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Cd (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Cu (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Pb (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>maré (sizígia)</b>
28052009	8h	146	0,100	0,95	1,25	0,85	36,00	3,60	3595,02	55,11	23,44	135,77	enchente
28052009	10h	152	0,162	1,16	1,46	1,06	43,35	7,02	2665,16	42,55	99,37	476,85	vazante
28052009	14h	164	0,040	0,55	0,85	0,45	22,00	0,88	5596,52	122,91	23,46	218,18	vazante
28052009	16h	170	0,480	1,55	1,85	1,45	57,00	27,36	2024,50	40,52	35,72	117,40	enchente
28052009	18h	176	0,600	2,23	2,53	2,13	80,80	48,48	2660,71	46,20	39,66	121,43	enchente
<b>DATA</b>	<b>Hora</b>	<b>ID</b>	<b>velocidade da água (m.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>profundidade (lado direito) (m)</b>	<b>profundidade (centro) (m)</b>	<b>profundidade (lado esquerdo) (m)</b>	<b>área da seção (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Vazão (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Zn (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Cd (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Cu (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>fluxo de Pb (g.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>maré (quadratura)</b>
16072009	8h	182	0,084	1,75	2,05	1,65	64,00	5,38	1777,45	41,35	99,44	351,20	vazante
16072009	10h	188	0,171	1,45	1,75	1,35	53,50	9,15	3103,82	55,70	10,25	110,59	vazante
16072009	14h	200	0,039	1,40	1,70	1,30	51,75	2,02	2500,16	44,10	62,65	326,12	enchente
16072009	16h	206	0,207	1,48	1,78	1,38	54,55	11,29	5315,26	90,20	15,20	126,83	vazante
16072009	18h	212	0,150	1,05	1,35	0,95	39,50	5,93	3488,74	74,32	20,55	107,79	enchente

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)