

CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO (Cd, Cu, Hg, Zn) EM DUAS LAGOAS  
COSTEIRAS DO NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO - BRASIL: EFEITOS  
DOS USOS DO SOLO E AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO

**DANIELE CARVALHO PEREIRA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

### FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

P436

Pereira, Daniele Carvalho.

Concentração de elementos-traço (Cd, Cu, Hg, Zn) em duas lagoas costeiras do norte do estado do Rio de Janeiro - Brasil : efeitos dos usos do solo e avaliação de risco ecológico / Daniele Carvalho Pereira. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2021.

77 f. : il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Biociências e Biotecnologia, 2021.

Orientador: Inácio Abreu Pestana.

Coorientador: Marcelo Gomes de Almeida.

1. Contaminação.. 2. Perfil Sedimentar. . 3. Lagoa do Campelo. . 4. Lagoa do Jacaré.. 5. Elementos-Traço.. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 577

CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO (Cd, Cu, Hg, Zn) EM DUAS LAGOAS  
COSTEIRAS DO NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO - BRASIL: EFEITOS  
DOS USOS DO SOLO E AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO

**DANIELE CARVALHO PEREIRA**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biociências da  
Universidade Estadual do Norte  
Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das  
exigências para a obtenção do título de  
mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientador: Dr. Inácio Abreu Pestana  
Coorientador: Dr. Marcelo Gomes de Almeida

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
JULHO 2021

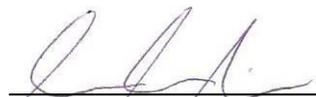
CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO (Cd, Cu, Hg, Zn) EM DUAS LAGOAS  
COSTEIRAS DO NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO - BRASIL: EFEITOS  
DOS USOS DO SOLO E AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO

**DANIELE CARVALHO PEREIRA**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biociências da  
Universidade Estadual do Norte  
Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das  
exigências para a obtenção do título de  
mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em: **26/07/2021**

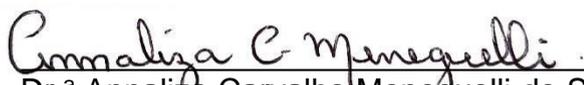
Comissão Examinadora:



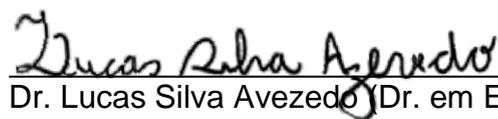
Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani (Dr. em Geociências) – NUPEM/UFRJ



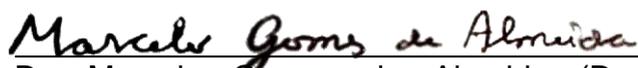
Dr.ª Ligia Macabu Ribas (Dr.ª em Ecologia e Recursos Naturais) – Porto do Açu



Dr.ª Annaliza Carvalho Meneguelli de Souza (Dr.ª em Ecologia e Recursos Naturais)  
– UENF



Dr. Lucas Silva Avezedo (Dr. em Ecologia e Recursos Naturais) – UENF



Dr. Marcelo Gomes de Almeida (Dr. em Biociências e Biotecnologia) –  
LCA/CBB/UENF (Coorientador)



Dr. Inácio Abreu Pestana (Dr. em Ecologia e Recursos Naturais) – LCA/CBB/UENF  
(Orientador)



Governo do Estado do Rio de Janeiro  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

## DECLARAÇÃO

Eu, Marina Satika Suzuki, coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais (PPG-ERN) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), seguindo a Resolução CPPG nº2 de 2021, declaro validadas as assinaturas constantes da Folha de Assinaturas da Dissertação intitulada “**Concentração de elementos-traço (cd, cu, hg, zn) em duas lagoas costeiras do norte do estado do Rio de Janeiro - Brasil: efeitos dos usos do solo e avaliação de risco ecológico**” de autoria de Daniele Carvalho Pereira, defendida no dia 26 de julho de 2021.

Campos dos Goytacazes, 15 de outubro de 2021

Marina Satika Suzuki  
Coordenadora PPG-ERN / UENF  
ID. Funcional 641333-1



Documento assinado eletronicamente por **Marina Satika Suzuki, Coordenadora**, em 15/10/2021, às 09:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento nos art. 21º e 22º do [Decreto nº 46.730, de 9 de agosto de 2019](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.fazenda.rj.gov.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=6](http://sei.fazenda.rj.gov.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=6), informando o código verificador **23499503** e o código CRC **126D8A90**.

Referência: Processo nº SEI-260009/002124/2021

SEI nº 23499503

Avenida Alberto Lamego, 2000, - Bairro Pq. Califórnia, Campos dos Goytacazes/RJ, CEP 28013-602  
Telefone: - [www.uenf.br](http://www.uenf.br)

**Cada pessoa deve trabalhar para o seu  
aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,  
participar da responsabilidade coletiva por  
toda a humanidade.**

**- Marie Sklodowska Curie**

**Aos meus amados pais, Maria Gorete e  
Antônio Carlos.  
E à memória da minha inesquecível  
orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Maria  
Magalhães de Souza.**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, para sempre os meus maiores incentivadores, motivos da minha força, persistência e pelos quais eu sempre lutarei para permanecerem orgulhosos.

Ao meu companheiro e amigos próximos que me ajudaram nas crises e estiveram sempre comigo nos melhores e piores momentos.

À inesquecível Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Maria Magalhães de Souza (*in memoriam*), por me conceder essa incrível oportunidade, e por ter acreditado em mim sem hesitar, fazendo o melhor que estava ao seu alcance para o bem-estar de todos do nosso grupo de pesquisa e de todos ao seu redor.

Ao Dr. Marcelo Gomes de Almeida, pela coorientação e por me acompanhar desde 2018, quando minha história foi iniciada na UENF, atuando como meu supervisor de estágio, sempre muito solícito e presente.

Ao Prof. Me. Kargean Vianna Barbosa, por todo suporte e atenção desde minha graduação no Instituto Federal Fluminense até a conclusão desta pesquisa.

A todos os meus amigos do grupo de geoquímica e do programa de forma geral, os quais desenvolvi um carinho muito grande e que transformaram todo o processo da pós-graduação mais leve e divertido.

A todos os professores e profissionais que fazem parte do Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais por todo conhecimento teórico, prático e profissional que me ensinaram, sempre com muito afinho e dedicação.

Ao Laboratório de Ciências Ambientais, pela disponibilização da infraestrutura de ponta e organização exemplares sempre a disposição de todos os pós-graduandos.

À CNPq, FAPERJ e UENF pela concessão das bolsas de estudos as quais tive a honra de ser contemplada.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIACÕES</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>xii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xiv</b>
<b>ESTE ESTUDO</b>	<b>xv</b>
<b>1. Introdução Geral</b>	<b>17</b>
<b>1.1 Elementos-Traço</b>	<b>18</b>
<b>1.1.2 Elementos-traço no Ambiente Aquático e Sedimentos</b>	<b>19</b>
<b>1.2 Avaliação de risco</b>	<b>22</b>

---

<b>ARTIGO</b>	<b>24</b>
<b>Concentração de elementos-traço (Cd, Cu, Hg, Zn) em duas lagoas costeiras do sudeste brasileiro: efeitos da urbanização e avaliação de risco ecológico</b>	<b>25</b>
1. Introdução	26
2. Materiais e Métodos	28
2.1 <i>Área de Estudo</i>	28
2.2 <i>Banco de Dados</i>	31
2.2.1 <i>Análises Físicas e Químicas</i>	32
2.3 <i>Índices de Avaliação de Risco Ambiental</i>	33
2.3.1 <i>Índice de Geoacumulação (<math>I_{geo}</math>)</i>	33
2.3.2 <i>Índice de Risco Ecológico (RI)</i>	33
2.3.3 <i>Quociente Médio da Concentração de Efeito Provável (mPEC-Q)</i>	34
2.4 <i>Análises Estatísticas</i>	35
3. Resultados	36
3.1 <i>Metais no Sedimento</i>	36
3.2 <i>Índices de Avaliação Ambiental</i>	38
3.2.1 <i>Índice univariado: de Geoacumulação (<math>I_{geo}</math>)</i>	38
3.2.2 <i>Índices multivariados: Risco Ecológico (RI) e Quociente Médio da Concentração de Efeito Provável (mPEC-Q)</i>	38
3.3 <i>Metais: Água Intersticial x em Sedimento</i>	41
4. Discussão	42
4.1 <i>Padrões de distribuição dos metais no perfil sedimentar</i>	42
4.2 <i>Fontes dos metais para as lagoas</i>	45
4.3 <i>Comparação com sistemas aquáticos brasileiros e mundais</i>	49
4.4 <i>Avaliação Ambiental das Lagoas</i>	52
4.4.1 <i>Aplicações e Limitações de Uso dos Índices</i>	54
4.5 <i>Água Intersticial na Disponibilidade de Metais e Avaliação de Risco</i>	56
5. Conclusão	58
6. Agradecimentos	59
7. Referências Bibliográficas	59
8. Material Suplementar	69

---

<b>3. Considerações Finais</b>	<b>72</b>
<b>4. Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>

## LISTA DE ABREVIACÕES

**ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas

**Al** – Alumínio

**As** – Arsnio

**BA** – Bahia

**CBH-BPSI** – Comitê de Bacias Hidrográficas do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana

**CCME** – Canadian Council of Ministers of the Environment

**Cd** – Cádmio

**CNPq** – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

**CPRM** – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

**Cr** – Cromo

**Cu** – Cobre

**DNOS** – Departamento Nacional de Obras de Saneamento

**DIVEA** – Divisão de Estudos Ambientais, Rio de Janeiro

**EPA** – United States Environmental Protection Agency

**Eq.** – Equação

**Er** – Fator de Risco Ecológico

**FAPERJ** – Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo  Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

**Fe** – Ferro

**FEEMA** – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente

**Hg** – Mercúrio

**IBGE** – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**ICP-AES** – Emissão Atmica com Plasma Acoplado

**I<sub>geo</sub>** – ndice de Geoacumulação

**LABHID** – Laboratório de Hidrologia e Estudos Ambientais

**LCA** – Laboratório de Ciências Ambientais

**LD** – Limite de Detecção

**mPEC-Q** – Quociente Médio da Concentração de Efeito Provável

**MPS** – Material Particulado em Suspensão

**Mn** – Manganês

**MRA** – Macrorregião Ambiental

**MRA5** – Macrorregião Ambiental 5

**MRA6** – Macrorregião Ambiental 6

**NBR** – Norma Brasileira

**Ni** – Níquel

**NOAA** – National Oceanic and Atmospheric Administration

**Pb** – Chumbo

**Ppm** – Partes por milhão

**Ppb** – Partes por bilhão

**PVC** – Policloreto de Vinila

**RH - IX** – Região Hidrográfica IX

**RI** – Índice de Risco Ecológico

**RJ** – Rio de Janeiro

**RPS** – Rio Paraíba do Sul

**Se** – Selênio

**SEMADS** – Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável

**SP** – São Paulo

**SQGs** – Sediment Quality Guidelines

**T1** – Testemunho 1

**T2** – Testemunho 2

**T3** – Testemunho 3

**T4** – Testemunho 4

**T5** – Testemunho 5

**T6** – Testemunho 6

**T7** – Testemunho 7

**UENF** – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

## LISTA DE TABELAS

### Artigo

- Tabela 1** – Dados referentes às coletas dos testemunhos sedimentares realizadas em cada lagoa estudada. 31
- Tabela 2** – Parâmetros dos modelos de regressão linear (apresentados na Fig. 2) entre a concentração dos metais e a profundidade dos perfis sedimentares. O intercepto (a) e *slope* (b) das equações de regressão, assim como seu coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e valor de p associado são reportados. A ANCOVA testa a diferença das taxas de variação dos metais com a profundidade entre lagoas. 37
- Tabela 3** – Comparação das concentrações (médias e medianas, no caso deste estudo, e, quando existentes, as respectivas medidas de dispersão; valores mínimos - máximos) de Cd, Cu, Zn ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e Hg ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) encontradas nos sedimentos das lagoas Jacaré e Campelo com outras lagoas e regiões costeiras. Em destaque estão as informações deste estudo. 52
- Tabela 4** – Relação entre a concentração dos elementos analisados e os suportes geoquímicos presentes nos perfis de cada lagoa. O intercepto (a) e *slope* (b) das equações de regressão, assim como seu coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e valor de p associado são reportados. Como múltiplas regressões foram calculadas, valores de p corrigidos pelo método de Bonferroni também foram reportados. 71

## LISTA DE QUADROS

### Introdução

**Quadro 1** – Fenômenos físicos e biogeoquímicos atuantes após a deposição sedimentar que interferem na dinâmica dos elementos-traço no perfil sedimentar. 20

### Artigo

**Quadro 1** – Síntese das metodologias aplicadas por Guedes (2005) para preparo e determinação dos metais e dos suportes geoquímicos nas amostras analisadas. 31

**Quadro 2** – Comparação das classificações de cada índice para as duas lagoas ao longo do perfil sedimentar. 54

## LISTA DE FIGURAS

### Introdução

**Fig. 1** – Interações entre compartimentos no ambiente aquático relacionados à movimentação de elementos-traço. Adaptado de Salomons e Förstner (1984). 20

**Fig. 2** – Demonstração dos três diferentes tipos de organismos bentônicos nos sedimentos: A) epibentônicos; B) infaunais; C) tolerantes. Chapman *et al.* (2002). 22

### Artigo

**Fig. 1** – Mapa de localização das lagoas estudadas com a delimitação territorial de bacia vigente entre 2001-2002: MRA-5 e MRA-6/3 e os principais rios e canais de ligação atuantes em cada lagoa (Campelo e Jacaré: RPS, rios Pomba, Muriaé e Dois Rios; apenas no Jacaré: rios Ururai e Macabu). 30

**Fig. 2** – Concentrações dos metais (Zn, Cd, Hg e Cu) ao longo dos perfis sedimentares de ambas as lagoas. As linhas tracejadas representam modelos de regressão linear (descritos na Tabela 2). 36

**Fig. 3** – Boxplot comparativo da concentração dos metais estudados em cada lagoa. As concentrações de Cu, Cd e Zn estão em ppm ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e de Hg em ppb ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). 37

**Fig. 4** – Índice de Geoacumulação ( $I_{\text{geo}}$ ) de cada metal ao longo do perfil sedimentar nas duas lagoas. As linhas tracejadas indicam os limites críticos de Müller (1969): não contaminado ( $I_{\text{geo}} < 0$ ), não a moderadamente contaminado ( $0 < I_{\text{geo}} < 1$ ) e moderadamente contaminado ( $1 < I_{\text{geo}} < 2$ ). 39

**Fig. 5** – Índices multivariados calculados para as duas lagoas nas profundidades do perfil sedimentar: **(A)** Risco Ecológico (RI). As linhas tracejadas indicam os limites inferiores dos níveis de risco ecológico baixo (RI = 150), considerável (RI = 300) e muito alto (RI = 600; Hankason, 1980); **(B)** Quociente Médio da Concentração de Efeito Provável (mPEC-Q). A linha tracejada indica o valor máximo do nível menos crítico, situação de baixa prioridade, com > 14% de probabilidade do ambiente ser tóxico (Long *et al.*, 2006). 40

**Fig. 6** – Relação entre a razão das concentrações dos metais no sedimento com as concentrações na água intersticial, e profundidade do perfil sedimentar para cada metal analisado. 41

**Fig. 7** – Mapas sobre a contribuição local de Cd (A), Cu (B), e Zn (C) em sedimentos ao entorno das lagoas do Campelo (O) e do Jacaré (□) até ano de 2000 de acordo com o Levantamento Geológico do Estado do Rio de Janeiro. A graduação de cores no mapa de azul escuro ao vermelho/rosa corresponde ao aumento da menor à maior contribuição do metal para o local, respectivamente. Cunha *et al.*, (2000). 68

**Fig. 8** – Precipitação na Sub-Bacia da lagoa Feia de 1971 a 2000. Lima (2014). 68

**Fig. 9** – Localização da extração de argila na Baixada Campista alcançando as margens da Lagoa do Jacaré. Vieira (2001). 69

**Fig. 10** – Relação entre a porcentagem da fração fina (silte + argila) e a concentração dos metais dos perfis sedimentares de ambas as lagoas analisadas. 69

**Fig. 11** – Relação entre o carbono orgânico e a concentração dos metais nos perfis sedimentares de ambas as lagoas analisadas. 70

**Fig. 12** – Relação entre oxihidróxidos de Al, Fe e Mn e a concentração dos metais nos perfis sedimentares de ambas as lagoas analisadas. 70

## RESUMO

Interferências humanas em lagoas do Norte Fluminense desde o séc. XVII, pela proximidade à capital agroindustrial da região, foram intensificadas a partir de 1940 com obras de infraestrutura realizadas pelo Departamento Nacional de Obras e Saneamento. O objetivo desse estudo foi avaliar os efeitos dos usos do solo em áreas adjacentes às lagoas do Campelo e do Jacaré na acumulação de elementos-traço (Cd, Cu, Hg e Zn) em perfis sedimentares, assim como realizar avaliações de risco ambiental nas lagoas aplicando três métodos distintos (univariado:  $I_{geo}$ ; multivariados: RI e mPEC-Q). Os metais foram divididos em 2 grupos baseado em seus padrões de distribuição: 1) Zn (homogêneo nas duas lagoas); e 2) Cd, Cu e Hg (aumento com a profundidade no Campelo e redução com a profundidade no Jacaré). Maiores teores medianos de Cd e Zn foram observados no sedimento da lagoa do Jacaré em relação ao Campelo, provavelmente associados à influência urbana 42,4% maior e drenagem mais eficiente na primeira, junto às atividades antrópicas ligadas aos metais ao redor da lagoa (usinas sucroalcooleiras, agropecuária, pequeno parque industrial e extração de argila). Maiores teores de Cu na lagoa do Campelo foram associados à anomalia local junto ao despejo de resíduos da segunda maior usina sucroalcooleira da região a um dos canais da lagoa. Para Hg, maiores teores na lagoa do Campelo em relação ao Jacaré foram observados, provavelmente pela convergência de duas atividades antrópicas ligadas ao metal nesta lagoa (aplicação de pesticidas organomercuriais em cultivo de cana-de-açúcar e extração de ouro aluvionar no RPS). A proibição do uso de agroquímicos à base de Hg, o controle de Hg na mineração a partir de 1981, e o encerramento da usina principal em 1994 são possíveis explicações para o padrão de redução no enriquecimento de Cu e Hg no Campelo. As avaliações dos índices tiveram discrepâncias entre o uni ( $I_{geo}$ ) e os multivariados (mPEC-Q e RI) e entre os últimos, atribuídas às diferentes propostas e às bases de construção dos índices, respectivamente. A expectativa sobre os índices multivariados fornecerem um cenário de avaliação de risco mais preciso e holístico em relação aos univariados foi aceita, sendo capazes de indicar também o grau de poluição das lagoas. A aplicação dos índices em conjunto à análise da troca dos metais do sedimento para água intersticial forneceu uma avaliação de risco mais robusta para os sedimentos das lagoas à nível de: enriquecimento, disponibilidade e toxicidade dos metais à biota.

**Palavras-chave:** Contaminação. Perfil Sedimentar. Lagoa do Campelo. Lagoa do Jacaré.

## ABSTRACT

Human interference in coastal lagoons located at Northern Rio de Janeiro State has been occurring since the 17th century, due to their proximity to the agro-industrial region, were intensified during the 40s with infrastructure interventions of Departamento Nacional de Obras e Saneamento. The aim of work was to evaluate the effects of soils use in adjacent áreas of Campelo and Jacaré lagoons in accumulation of trace elements (Cd, Cu, Hg and Zn) in sediment cores, as well as carrying out environmental risk assessments in the lagoons using three different methods (univariate:  $I_{geo}$ ; multivariate: RI and mPEC-Q). The metals were separated in 2 groups based on their distribution patterns: 1) Zn (constant in the two lagoons); and 2) Cd, Cu and Hg (increasing with depth in Campelo and decreasing with depth in Jacaré). Higher Cd and Zn median concentrations were observed in the sediment from the Jacaré lagoon in relation to Campelo, probably associated with the 42.4% greater urban influence and more efficient drainage in the first lagoon, along with the anthropic activities linked to the metals near the first lagoon (agricultural crops using agrochemicals and animal manure, small industrial plant, and clay extraction). Higher levels of Cu in Campelo lagoon were associated with a local anomaly added by the waste from the region's second largest sugar and alcohol plant on lagoon channel. Higher Hg levels in Campelo lagoon compared to Jacaré, are probably due to the presence of two Hg related anthropic activities (organomercurial pesticides application in sugarcane crops and RPS's alluvial gold extraction) in the first. The prohibition of Hg-based agrochemicals use and the control of Hg use in mining activities since 1981 and the plant closure in Campelo in 1994 are possible explanations for the decreasing with depth of Cu and Hg concentrations in Campelo lagoon. The indexes's evaluations showed distinctions between uni ( $I_{geo}$ ) and multivariates, and the multivariates ones (mPEC-Q e IR), ascribed to different proposals and the construction basis of indexes, respectively. The hypothesis about multivariate indices provide more accurate and holistic risk assessment scenarios than univariate indices was accepted, where they are able to indicate the pollution degree in the lagoons. The application of indices added to exchange of metals from sediment to pore water provided a more robust risk assessment for lagoons sediments regarding: enrichment, availability, and biota exposure to metals toxicity.

**Keywords:** Contamination. Sediment cores. Campelo Lagoon. Jacaré Lagoon.

## **ESTE ESTUDO**

O objetivo desse estudo foi 1) avaliar os efeitos dos usos do solo nas proximidades de duas lagoas costeiras do sudeste brasileiro na acumulação de quatro metais considerados elementos-traço (Cd, Cu, Hg e Zn) em perfis sedimentares e em sua água intersticial; assim como 2) realizar avaliações de risco ambiental nas lagoas, aplicando três metodologias distintas, univariada ( $I_{geo}$ ) e duas multivariadas (RI e mPEC-Q), compreendendo as discrepâncias de seus resultados.

Essa dissertação é composta de (1) uma introdução geral, onde é abordado o tema da contaminação dos elementos traço Cd, Cu, Hg e Zn em lagoas costeiras e do emprego de metodologias de avaliação de risco em estudos ambientais; e (2) um artigo científico que contém os resultados desse trabalho.

## 1. Introdução Geral

Elementos-traços são os elementos químicos presentes no ambiente em concentrações bem reduzidas (em partes por milhão – ppm ou partes por bilhão – ppb). O uso e ocupação desordenados do solo, normalmente associados à expansão da urbanização e industrialização, têm intensificado a presença destes elementos em sistemas aquáticos de água doce (Jordão *et al.*, 2002; Vieira, 2017). Quando elementos-traço assumem teores acima dos considerados de recomendação internacional, podem ser potencialmente tóxicos à biota exposta, dispersando-se entre os indivíduos envolvidos em sua teia alimentar, inclusive os humanos, atuando como um dos principais contaminantes em ambientes aquáticos (Fakhri *et al.*, 2018).

Lagoas costeiras são ambientes formados entre ecossistemas terrestres e marinhos, altamente influenciados por trocas de energia e de matéria com suas áreas adjacentes (Gonenc e Wolflin, 2004). Sedimentos de lagoas são um dos destinos para elementos-traço, cujo aporte pode ocorrer por deposições atmosféricas seca e úmida, escoamento superficial e subsuperficial dos solos e lançamentos diretos por canais e rios contribuintes (Massoudieh *et al.*, 2010). A sobreposição de material depositado ao longo dos anos, com as contribuições mais antigas ao fundo e mais novas ao topo, dá origem aos perfis sedimentares profundos ou testemunhos. O acúmulo de contaminantes nos testemunhos sedimentares sinaliza alterações temporais de contaminações do ecossistema, sendo uma ferramenta essencial para o monitoramento da dinâmica e da qualidade/integridade de sistemas aquáticos a longo prazo (Ferreira, 2001; Moreira e Boaventura, 2003; Tsakovski *et al.*, 2012). Características dos sedimentos (granulometria, área superficial) e a presença e natureza de suportes geoquímicos, como carbonatos, matéria orgânica e oxihidróxidos de alumínio (Al), ferro (Fe) e manganês (Mn), influenciam na dinâmica e no tempo de retenção dos elementos-traço ao longo do perfil sedimentar, e devem ser levadas em consideração durante avaliações de risco (Yu *et al.*, 2011).

As lagoas da região norte do estado do Rio de Janeiro, no sudeste brasileiro, sofrem interferências humanas desde o séc. XVII, pela proximidade à capital agroindustrial da região, que foram fortemente intensificadas a partir de 1940 com obras de infraestrutura realizadas pelo Departamento Nacional de Obras e Saneamento (DNOS) (Luz *et al.*, 2006; Soffiati, 2009; CBH-BPSI, 2020). Estudos desenvolvidos na região norte fluminense apontam contaminações por mercúrio (Hg) nos principais contribuintes para as lagoas locais: o rio Paraíba do Sul e seus

tributários, e associaram essa contaminação a atividades antrópicas praticadas (Sousa *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2008; Almeida e Souza, 2008). Outros trabalhos apontam anomalias nos teores de zinco (Zn) e cobre (Cu) para a região em relação ao estado e a classificam como uma das áreas potencialmente impactadas por ações humanas do estado (Cunha *et al.*, 2000). Portanto, realizar investigações sobre a acumulação de elementos-traço e a composição geoquímica dos sedimentos de lagoas com características distintas na região são de grande importância para compreensão dos níveis de contaminação destes ambientes.

Como uma ferramenta geoquímica para avaliação da qualidade ambiental de ambientes aquáticos, diferentes indicadores/índices foram desenvolvidos na literatura sob o contexto de risco ecológico por elementos-traço (Müller, 1969; Hakanson, 1980; Long *et al.*, 2006). A aplicação de índices com diferentes métodos em um mesmo local pode apresentar inconsistências, com métodos multivariados apresentando maior capacidade de sumarizar impactos causados por acúmulo de metais em sedimentos quando comparado com técnicas univariadas (Yu *et al.*, 2011; Gao *et al.*, 2015). Ainda, a existência de uma gama de metodologias com conceitos distintos e limitados dentro de suas propostas pode gerar um conflito quanto à ideal interpretação de seu uso e, portanto, aplicações equivocadas. Para ser possível avaliar as discrepâncias entre índices e garantir uma avaliação adequada é necessária uma compreensão holística dos métodos de análise de risco (Qiao *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014).

### **1.1 Elementos-Traço**

Elementos-traço podem ser divididos, com base em influência biológica, em essenciais, os quais são necessários em baixos teores para o desenvolvimento metabólico de vegetais e animais, como cobre (Cu), ferro (Fe), selênio (Se) e zinco (Zn); e não essenciais, sem função conhecida para a biota, como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e níquel (Ni). Dentre as propriedades dos elementos-traço consideradas prejudiciais para os organismos vivos estão a capacidade de bioacumulação, alta resistência, solubilidade em água, incapacidade de biodegradação e facilidade em se transformar em espécies químicas ainda mais tóxicas (Jordão *et al.*, 2002; Edelstein e Ben-Hur, 2018; Fakhri *et al.*, 2018). Alguns elementos-traço também podem ser chamados de metais-pesados, porém esta terminologia é mais restrita aos elementos-traço que são classificados como metais,

com alta densidade e presentes na tabela periódica entre os grupos III ao XVI e entre o 4º ao 7º período (como Cd, Zn, Cu, Hg) (Hawkes, 1997; Edelstein e Ben-Hur, 2018).

As fontes naturais de elementos-traço para ambientes aquáticos podem ser de origem autóctone e alóctone, como erupções vulcânicas, rochas e solos e seus minerais constituintes pós-intemperismo (Bradl, 2005). Os principais minerais compostos por Hg são o cinábrio e cloreto de mercúrio; por Cd são greenockita e por Zn e Cu são: olivina, hornblenda, augita, biotita, anortita, andesina, oligoclase, albita, orthoclase e muscovita e magnetita (Alloway, 1990; Bradl, 2005; Trindade, 2010).

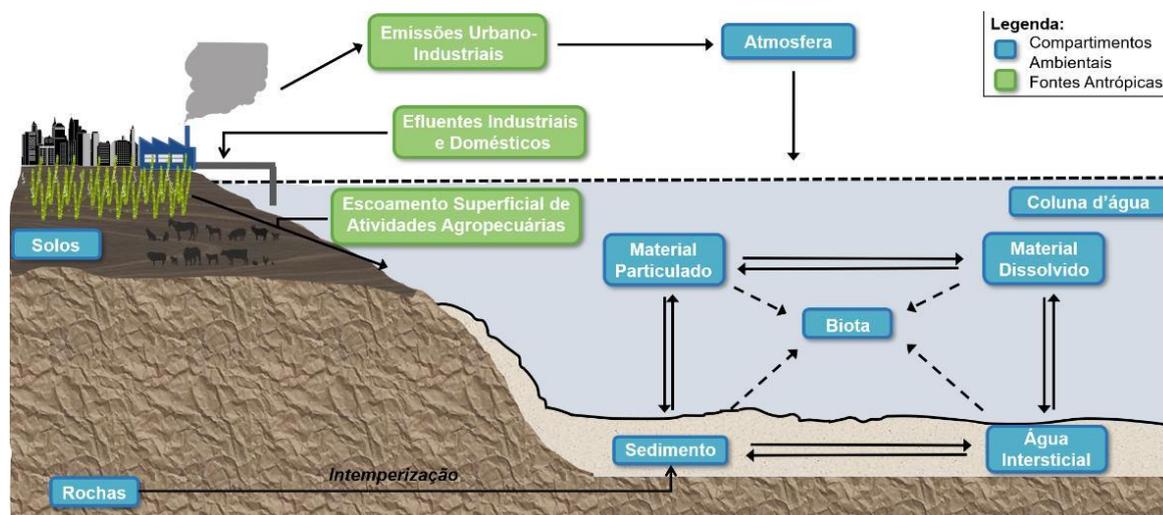
As fontes de influência humana estão normalmente associadas ao desenvolvimento de áreas urbanas como: resíduos orgânicos e efluentes domésticos (Zn e Cu) (Bradl, 2005; Milesi *et al.*, 2008; Soares *et al.*, 2019). Diferentes ramos da indústria atuam com emprego de elementos-traço como queima de combustíveis fósseis (Cd, Cu), produção de tintas e pigmentos (Cd, Cu, Hg, Zn), metais galvanizados (Zn), baterias (Zn, Ni-Cd), de policloreto de vinila (PVC - Cd, Hg), cimento (Cd), cerâmicas (Zn) e laticínios (Cu e Zn) (Milesi *et al.*, 2008; Couto, 2016; Soares *et al.*, 2019). Cd e Zn são metais que tendem a ser empregados em conjunto na indústria e normalmente estão associados por apresentarem semelhanças nos processos geoquímicos e arranjos atômicos (Barcellos, 1995).

Outras fontes de metais (Cu, Cd, Hg e Zn) por atividades antrópicas são atividades de mineração e agropecuárias, com aplicação de agroquímicos (fertilizantes, inseticidas, herbicidas, fungicidas, algicida), rações, esterco animal e lodo de esgoto (Lacerda *et al.*, 1993; Bradl, 2005; Bhardwaj *et al.*, 2009; Jiao *et al.*, 2012; Souza, 2016). Indústrias de beneficiamento da cana-de-açúcar fornecem elementos-traço através da produção da vinhaça e das lavagens da cana, dos pisos e dos equipamentos (barômetros) (Bidegain *et al.*, 2002). Em aplicações agrícolas de lodo de esgoto, o Zn é encontrado até 200 vezes acima do Cd (Couto, 2016).

### **1.1.2 Elementos-traço no Ambiente Aquático e Sedimentos**

Os elementos-traços atingem sistemas aquáticos na forma iônica, complexada em matéria orgânica ou em partículas suspensas orgânicas e inorgânicas. A dinâmica dos contaminantes nos diferentes compartimentos aquáticos é complexa e coordenada por processos biogeoquímicos ocorridos na coluna d'água e no sedimento como: pH, Eh, teores dos elementos, presença de quelantes orgânicos, atuação da biota e suportes geoquímicos. Na coluna d'água podem ocorrer processos

de dessorção/dissolução (pH baixo) que disponibilizam elementos-traços em sua fase dissolvida, ou adsorção/co-precipitação (pH e energia hidráulica altos) que os imobilizam nas partículas suspensas (**Fig. 1**). Em casos de baixa energia hidráulica do ambiente após a co-precipitação, os elementos-traço podem ser depositados nos sedimentos por ação da gravidade (Salomons e Förstner, 1984; Bradl, 2005; Rigaud *et al.*, 2013 ; Yu *et al.*, 2015).



**Fig. 1** – Interações entre compartimentos no ambiente aquático relacionados à movimentação de elementos-traço. Adaptado de Salomons e Förstner (1984).

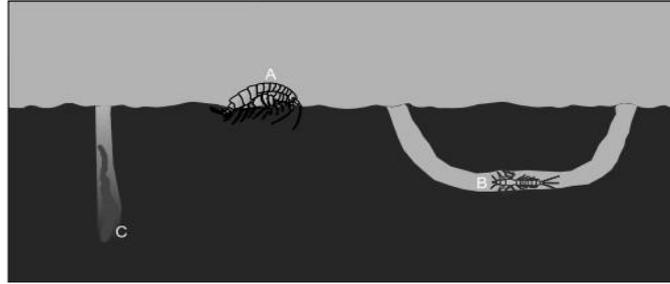
Nos sedimentos, os poros existentes entre as deposições das partículas são preenchidos por uma solução de água e substâncias dissolvidas, conhecida como água intersticial. As diferentes camadas do sedimento são compostas por substâncias distintas, capazes de imobilizar e acumular elementos-traços, como a matéria orgânica, os oxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn e as partículas de granulometria fina como argilas, mais reativas pela maior área superficial, porém de menor afinidade com os metais que os demais (Elder, 1988; Almeida e Souza, 2008). Fenômenos pós-deposicionais naturais ou induzidos por distúrbios antrópicos podem gerar alterações nos fatores que controlam a dinâmica dos elementos-traço (**Quadro 1**) e mobilizá-los para sua água intersticial ou diretamente à coluna d'água. A interação entre água intersticial e coluna d'água também permite o retorno de elementos-traço na forma dissolvida (difusão/ advecção) para a última (Salomons e Förstner, 1984; Bradl, 2005; Tiquio *et al.*, 2016).

A biota dependente dos sedimentos, ou bentônica, é dividida em três tipos (**Fig. 2**): organismos epibentônicos (**Fig. 2A**), que vivem predominantemente sobre o topo

dos sedimentos, em contato com a interface coluna d'água-sedimento, principal via de exposição aos contaminantes; organismos infaunais (**Fig. 2B**), que escavam e residem em túneis com formato da letra “U” que são regularmente irrigados e oxigenados pela coluna d'água, principal via de exposição também para esses seres; organismos tolerantes (**Fig. 2C**), que em porções quase anóxicas, habitam microporos sedimentares preenchidos de água intersticial (forma de exposição a contaminantes deste tipo bentônico). A ingestão direta de sedimentos contaminados é uma rota de exposição para todos os organismos bentônicos (Chapman *et al.*, 2002).

**Quadro 1** – Fenômenos físicos e biogeoquímicos atuantes após a deposição sedimentar que interferem na dinâmica dos elementos-traço no perfil sedimentar.

Fenômeno Pós-Deposicional	Possíveis causas	Referência
Transportes biológicos: bioturbação, bioirrigação geram a deformação / mistura de porções do sedimento pelo deslocamento de seres vivos que gera redistribuição pós-deposicional de metais entre camadas e remobilização para coluna d'água.	<b>Natural:</b> macroinvertebrados bentônicos	Nazneen <i>et al.</i> , (2018)
Bolhas gasosas geradas pela decomposição de material orgânico soterrado em camadas inferiores sobem e causam perturbações e alterações nas camadas mais superficiais.	<b>Natural:</b> organismos decompositores	Förstner e Patchineelam, (1981); Fukumoto, (2007)
O aporte de sulfato no meio otimiza a mineralização da matéria orgânica soterrada, gerando a precipitação de camadas autigênicas de sulfeto. Essas porções anóxicas adsorvem os íons metálicos divalentes solúveis (Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ) mobilizados (Eh alto), enquanto se mantiverem as condições de anoxia.	<b>Natural:</b> geologia local e alóctone <b>Antrópica:</b> Mineração	Audry <i>et al.</i> , (2010)
A ressuspensão de porções dos sedimentos anóxicos para porções com presença de oxigênio, pode induzir a oxidação do material orgânico e de sulfetos desta camada, liberando os metais a eles adsorvidos <sup>1</sup> . Em ambientes aquáticos mais rasos, como lagoas costeiras <sup>2</sup> , há um potencial de perturbação do sedimento também em profundidades maiores <sup>3</sup> , devido à grande atuação de energias hidrodinâmicas que alcançam essas porções.	<b>Natural:</b> ventos, marés inundações fluviais e tempestades <b>Antrópica:</b> dragagens, diques e navegação	<sup>1</sup> Audry <i>et al.</i> , (2010) <sup>2</sup> Kjerfve, (1994) <sup>3</sup> Depinto <i>et al.</i> , (1994)
Aumento nas concentrações de íons com sítios ativos de ligação semelhantes nas camadas superficiais dos sedimentos, os quais competem e podem mobilizar os elementos-traços adsorvidos ao ocupar seu lugar.	<b>Natural:</b> geologia local e alóctone <b>Antrópica:</b> Efluentes urbanos	Sposito (2008); Jiao <i>et al.</i> , (2012)



**Fig. 2** – Demonstração dos três diferentes tipos de organismos bentônicos nos sedimentos: A) epibentônicos; B) infaunais; C) tolerantes. Chapman *et al.* (2002).

## 1.2 Avaliação de risco

Com base no potencial de toxicidade de elementos-traço aos organismos vivos, agências internacionais de regulação ambiental estabeleceram referências para a recomendação de risco à integridade de ambientes aquáticos: os guias de qualidade dos sedimentos (SQGs – Sediment Quality Guidelines). Os SQGs canadenses estão entre os mais aplicados na literatura e são baseados em testes ecotoxicológicos para efeitos crônicos e de longo prazo em organismos bentônicos (**Fig. 2**), dos quais resultam dois limites importantes: nível tolerável de efeito (TEL) e nível de efeito provável (PEL). O TEL é entendido como o nível seguro para o elemento no sedimento até o qual não são esperados efeitos deletérios na biota estudada. No intervalo entre o TEL e o PEL admite-se uma possibilidade de alteração na biota, e acima do PEL, ou limite máximo para efeito, são esperados efeitos prejudiciais nos organismos associados ao elemento com uma maior frequência (CCME, 2001; Buchman, 2008). No Brasil, por meio da Resolução 454/2012 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), são seguidos os valores estabelecidos internacionalmente como limites regulatórios de contaminação por metais em sedimentos, denominados como nível 1 (corresponde ao TEL) e o nível 2 (correspondente ao PEL), porém voltados para material dragado (CONAMA, 2012).

Uma das limitações para o uso dos SQGs está relacionada às divergências entre os valores de referência para um mesmo elemento desenvolvidos por cada agência reguladora ou país (Poletto e Merten, 2008). Dessa forma, é possível sub- ou superestimar os níveis de contaminação de um ecossistema ao comparar os valores encontrados a limites estabelecidos para outro local ou genéricos. Como uma possível solução, metodologias distintas para medição da qualidade dos ecossistemas aquáticos foram criadas utilizando como parâmetro os valores de *background* locais

dos elementos analisados, como o  $I_{geo}$  (Müller, 1969; 1986). Para obter o *background* de um ambiente é preciso coletar ou buscar na literatura amostras de locais que mantêm sua composição original, como áreas vegetadas não perturbadas ou do fundo de testemunhos sedimentares em lagoas com baixa hidrodinâmica (Poletto e Merten, 2008). A maior aplicação do  $I_{geo}$  é direcionada a contaminações de origem antrópica, utilizando como base valores pré-industriais dos elementos no local analisado a partir de testemunhos dos sedimentos devidamente datados (Yu *et al.*, 2011; Gao *et al.*, 2015). Porém, como um limitante deste tipo de abordagem, nem sempre é possível alcançar as porções sedimentares anteriores à implementação industrial. Ainda, outra limitação destes métodos está relacionada a inexistência de um componente que traga informações sobre os possíveis danos ecotoxicológicos que um elemento-traço possa causar na biota (Poletto e Merten, 2008; Charzyński *et al.*, 2017).

Outras abordagens são capazes de realizar uma análise combinada dos elementos-traços desejados que leve em conta o comprometimento da biota, como o índice de risco ecológico potencial (RI) e o quociente médio da concentração de efeito provável (mPEC-Q) (Hakanson, 1980; Long *et al.*, 2006). O aumento do valor destes índices indica um aumento proporcional da intensidade de prejuízo aos organismos bentônicos e toda biota relacionada (**Fig. 2**). A limitação dessas abordagens está na capacidade de apenas apontar a possibilidade de risco associada aos elementos-traço presentes no sedimento, porém, não indica se este efeito nocivo de fato alcança a biota no ecossistema estudado (Yu *et al.*, 2011; Qiao *et al.*, 2013). A análise dos elementos-traço em água intersticial é uma ferramenta alternativa que permite identificar a mobilidade e biodisponibilidade destes elementos à biota com menores custos quando comparados a técnicas de análises laboratoriais mais complexas, como a técnica de extração sequencial (Arain *et al.*, 2008; Okoro e Fatoki, 2012). A tendência para os teores da maioria dos elementos-traço entre a água intersticial e o sedimento é previsível, ou seja, o aumento da concentração de um metal na água intersticial, tende a indicar sua redução no sedimento, assumindo que os metais derivam do último (Bufflap e Allen, 1995).

**ARTIGO**

Concentração de elementos-traço (Cd, Cu, Hg, Zn) em duas lagoas costeiras do norte do estado do Rio de Janeiro - Brasil: efeitos dos usos do solo e avaliação de risco ecológico

## **Concentração de elementos-traço (Cd, Cu, Hg, Zn) em duas lagoas costeiras do norte do estado do Rio de Janeiro - Brasil: efeitos dos usos do solo e avaliação de risco ecológico**

*Daniele Carvalho Pereira<sup>1</sup>; Luciano Guedes<sup>2</sup>; Marcelo Gomes de Almeida<sup>1</sup>; Inácio Abreu Pestana<sup>1</sup>; Cristina Maria Magalhães de Souza<sup>\*1</sup>*

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro - RJ, CEP: 28013-602, Brasil.

<sup>2</sup>Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Cariacica, Espírito Santo - ES, CEP: 29140-500, Brasil.

*\*in memoriam*

### **Resumo**

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos dos usos do solo em áreas adjacentes às lagoas do Campelo e do Jacaré na acumulação de 4 metais considerados elementos-traço (Cd, Cu, Hg e Zn) em perfis sedimentares, e realizar avaliações de risco ambiental destas lagoas aplicando três índices com diferentes abordagens: univariada ( $I_{geo}$ ) e multivariadas (RI e mPEC-Q). Os metais foram divididos em 2 grupos baseado em seus padrões de distribuição: 1) Zn (homogêneo ao longo do perfil nas duas lagoas); e 2) Cd, Cu e Hg (aumento com a profundidade no Campelo e diminuição com a profundidade no Jacaré). Maiores concentrações de Cd e Zn foram observadas no sedimento da lagoa do Jacaré em relação ao Campelo, provavelmente associadas à influência urbana 42,4% maior e drenagem mais eficiente na lagoa do Jacaré, em relação ao Campelo, junto às atividades antrópicas ligadas aos metais desenvolvidas próximo à lagoa (aplicação de agroquímicos fosfatados e esterco animal em plantações e usinas sucroalcooleiras, pequeno parque industrial e extração de argila). Maiores teores de Cu encontrados na lagoa do Campelo foram associados a anomalia local acrescida pelo despejo de resíduos da segunda maior usina sucroalcooleira da região a um dos canais de ligação da lagoa. Para Hg, maiores teores foram observados na lagoa do Campelo em relação ao Jacaré, provavelmente pela convergência de duas atividades antrópicas ligadas ao metal nesta lagoa (aplicação de pesticidas organomercuriais em cultivo de cana-de-açúcar e extração de ouro aluvionar realizada no RPS). A proibição do uso dos agroquímicos à base de Hg e o controle da quantidade de Hg para mineração a partir de 1981, e o encerramento da usina sucroalcooleira do Campelo na década de 90 são possíveis explicações para o padrão de diminuição do enriquecimento apresentado pelo Cu e Hg nesta lagoa. A expectativa sobre os índices multivariados (mPEC-Q e RI) fornecerem um cenário de avaliação de risco mais preciso e holístico em relação aos índices univariados ( $I_{geo}$ ) foi aceita, sendo mais sensíveis e capazes de indicar o grau de poluição nas lagoas. A aplicação dos índices em conjunto à troca dos metais do sedimento para água intersticial no perfil forneceu uma avaliação de risco mais robusta para os sedimentos de lagoas à nível de: enriquecimento ( $I_{geo}$ ), disponibilidade (água intersticial), e toxicidade dos metais à biota (RI e mPEC-Q).

**Palavras-chave:** Contaminação. Perfil sedimentar. Lagoa do Campelo. Lagoa do Jacaré.

## 1. Introdução

Elementos-traço são os elementos químicos presentes no ambiente em concentrações bem reduzidas (em partes por milhão – ppm ou partes por bilhão – ppb). Podem ser divididos, com base na influência biológica, em essenciais, necessários em baixos teores para o desenvolvimento metabólico da biota, como cobre (Cu), ferro (Fe), selênio (Se) e zinco (Zn); e não essenciais, sem função conhecida para os organismos, como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e níquel (Ni). Quando elementos-traço assumem teores acima dos considerados de recomendação internacional, inclusive os essenciais, podem ser potencialmente tóxicos à biota exposta, dispersando-se entre os indivíduos envolvidos em sua teia alimentar, inclusive os humanos. Dentre as propriedades dos elementos-traço consideradas prejudiciais estão a capacidade de bioacumulação, alta resistência, não biodegradáveis, solubilidade em água, e facilidade de transformação em espécies químicas ainda mais tóxicas, atuando como um dos principais contaminantes em sistemas aquáticos (Jordão *et al.*, 2002; Fakhri *et al.*, 2018).

As principais fontes de elementos-traço para o ambiente aquático são naturais (erupções vulcânicas, rochas, solos e minerais pós-intemperismo) e antrópicas, estando as últimas relacionadas ao desenvolvimento em áreas urbanas: resíduos orgânicos, efluentes domésticos e descargas industriais e queima de combustíveis fósseis (Bradl, 2005; Milesi *et al.*, 2008; Soares *et al.*, 2019). Diferentes ramos da indústria atuam com emprego de elementos-traço como mineração (Cd, Cu, Hg, Zn), produção de tintas e pigmentos (Cd, Cu, Hg, Zn), metais galvanizados (Zn), baterias (Zn, Cd), cimento (Cd), cerâmicas (Zn) e laticínios (Cu e Zn) (Milesi *et al.*, 2008; Couto, 2016; Soares *et al.*, 2019). Cd e Zn tendem a ser empregados em conjunto na indústria e normalmente estão associados por apresentarem semelhanças nos processos geoquímicos e arranjos atômicos (Barcellos, 1995). Algumas das principais fontes de metais derivadas de práticas rurais são a aplicação de agroquímicos, vinhaça, lodo de esgoto, esterco animal e rações para criações (Lacerda *et al.*, 1993; Bidegain *et al.*, 2002; Bhardwaj *et al.*, 2009; Jiao *et al.*, 2012; Souza, 2016).

Sedimentos de lagoas são um dos destinos de elementos-traço, cujo aporte pode ocorrer por deposições atmosféricas seca e úmida, escoamentos subsuperficial e superficial, e transportes efetivos por corpos d'água (Massoudieh *et al.*, 2010). A acumulação de camadas depositadas, que formam o perfil ou testemunho sedimentar, atua como verdadeiros arquivos de contaminações remotas no ambiente, sendo uma

ferramenta essencial em análises de monitoramento da dinâmica, da contaminação e da qualidade de sistemas aquáticos a longo prazo (Moreira e Boaventura, 2003; Tsakovski *et al.*, 2012). A presença e natureza dos suportes geoquímicos dos sedimentos como granulometria, presença de matéria orgânica e oxihidróxidos de Al, Fe e Mn, influenciam na dinâmica dos elementos-traço ao longo do perfil e devem ser levadas em consideração durante avaliações de risco (Yu *et al.*, 2011).

As lagoas da região norte do estado do Rio de Janeiro (RJ), no sudeste brasileiro, sofrem interferências humanas desde o séc. XVII, pela proximidade à capital agroindustrial da região, que foram fortemente intensificadas a partir de 1940 com obras de infraestrutura realizadas pelo extinto Departamento Nacional de Obras e Saneamento (DNOS) (Soffiati, 2009; CBH-BPSI, 2020). Estudos desenvolvidos na região norte fluminense apontam contaminações por Hg nos principais contribuintes para lagoas locais, o rio Paraíba do Sul (RPS) e seus tributários, e associaram atividades antrópicas praticadas (Sousa *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2008; Almeida e Souza, 2008). Outros trabalhos apontam anomalias de Cd, Cu e Zn para a região em relação ao estado e a classificam como uma das áreas potencialmente impactadas por ações humanas do estado (Cunha *et al.*, 2000). Portanto, realizar investigações sobre a acumulação de elementos-traço e composição geoquímica dos sedimentos de lagoas com características distintas na região são de grande importância para compreensão dos níveis de contaminação destes ambientes.

Como uma ferramenta geoquímica para avaliação de qualidade ambiental, diferentes índices foram desenvolvidos na literatura para ambientes aquáticos no contexto de risco ecológico por elementos-traço (Müller, 1969; 1986 Hakanson, 1980; Long *et al.*, 2006). A aplicação de índices com diferentes métodos em um mesmo local pode apresentar inconsistências, com abordagens multivariadas apresentando maior capacidade de sumarizar impactos causados por acúmulo de metais em sedimentos quando comparado com técnicas univariadas (Yu *et al.*, 2011; Gao *et al.* 2015).

O objetivo desse estudo foi avaliar os efeitos dos diferentes usos de solo em áreas adjacentes às lagoas do Campelo e do Jacaré na acumulação de 4 metais considerados elemento-traço (Cd, Cu, Hg e Zn) em perfis sedimentares, assim como realizar avaliações de risco ambiental nas lagoas aplicando três métodos distintos (univariado:  $I_{geo}$ ; e multivariados: RI e mPEC-Q). Três hipóteses foram desenvolvidas para o estudo: (1) é esperada uma maior acumulação de Hg para a lagoa do Campelo quando comparado ao Jacaré, visto à convergência de duas atividades

antropogênicas associadas ao metal realizadas no entorno deste ambiente (cultivo de cana-de-açúcar com aplicação de pesticidas organomercuriais e extração de ouro aluvionar realizada no RPS) (Câmara *et al.*, 1986; Campos, 2003; Higino *et al.*, 2012). Em contrapartida, (2) maiores teores de metais associados à urbanização e industrialização (Zn, Cu e Cd) são esperados no sedimento da lagoa do Jacaré em relação ao Campelo (Yang *et al.*, 2009; Soares *et al.*, 2019), devido à influência urbana drenada para esta lagoa, 42,4% maior na primeira (IBGE, 2021). E, por fim, (3) espera-se uma avaliação de risco mais precisa dos índices multivariados (mPEC-Q e RI) do que pelo univariado ( $I_{geo}$ ), uma vez que os primeiros trazem uma perspectiva mais holística para um mesmo problema.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Área de Estudo

A lagoa do Campelo, com 9,5 Km<sup>2</sup> de área e 0,8 a 1,7 m de profundidade, está situada sobre os limites territoriais dos municípios de Campos dos Goytacazes (90% população urbana) e São Francisco de Itabapoana (51% da população urbana), na região Norte Fluminense (RJ) (Luz *et al.*, 2006; CBH-BPSI, 2020) (**Fig. 1**). A lagoa do Jacaré, com 9,6 Km<sup>2</sup>, está localizada integralmente no município de Campos dos Goytacazes, Norte Fluminense (RJ), entre o distrito de Tócos e Ponta Grossa dos Fidalgos, e ao norte da lagoa Feia, a qual detém uma profundidade máxima de 2,70 m (SEMADS, 2001; Alves *et al.*, 2013). O clima da região, de acordo com a classificação de Köppen (1928), é do tipo Aw, característico por altas temperaturas e estações definidas em verões com precipitações mais intensas (de outubro a março) e invernos mais secos (de abril a setembro) (Ramalho, 2005).

Geologicamente, a lagoa do Campelo foi formada durante o Período Quaternário do Holoceno paralelamente a cordões arenosos locais. A região ao redor da lagoa é formada predominantemente por dois depósitos sedimentares alóctones: 1) sobre as planícies de inundação no período Quaternário; e um 2) da formação Barreiras com tabuleiros costeiros de até 30 m de altura entre os períodos Mesozóico e Terciário (CPRM, 2001; Santos e Pereira, 2011; Franco, 2017). Já a lagoa do Jacaré trata-se de porção drenada do complexo lagunar da Lagoa Feia formado durante no Período Quaternário (Amador, 1985). A paisagem ao redor do Jacaré é composta por planícies costeiras de inundação (Baixada Campista) e tabuleiros de bacias sedimentares (Quissamã) com deposições de origem lagunar e flúvio-marinha mais

recentes (Período Quaternário), acima de sedimentos marinhos e da formação Barreiras pré-existentes (Ramos, 2000; Freitas, 2003; Santos e Pereira, 2011). Os principais solos ao entorno do Jacaré são Gleissolos Tiomórficos, Latossolo Vermelho-Amarelo, Organossolo e Neossolo Quartzarênicos; e do Campelo são o argiloso amarelo na formação Barreiras e o Podzol Hidromórfico na planície (SEMADS, 2001; Santos e Pereira, 2011; Lima, 2014).

A vegetação natural às margens da lagoa do Campelo é composta por florestas estacionais semidecíduais, com espécies herbáceas nos pântanos/brejos e grande invasão de macrófitas aquáticas (Luz *et al.*, 2006; Conceição-Gomes e Suzuki, 2008). Na lagoa do Jacaré, a vegetação é composta por florestas ombrófilas densas e estacionais mais próximas aos tabuleiros; gramíneas e matas facilmente inundáveis nas porções mais planas; e uma densa camada de macrófitas nos brejos marginais (SEMADS, 2001; Lima, 2014). Sobre o uso e ocupação do solo próximo a ambas às lagoas, há um grande desenvolvimento da agropecuária (criação de gado e cultivo de cana-de-açúcar, café, arroz e mandioca). Na cidade de Campos dos Goytacazes há expansão da urbanização e indústrias, como usinas sucroalcooleiras, extrativista (argila e areia) e ceramista, com produção de tijolos, lajotas e telhas. No interior das duas lagoas são realizadas a pesca, turismo, lazer e suas águas são utilizadas para abastecimento público (Ramos, 2000; Silva, 2017; CBH-BPSI, 2020).

As lagoas estão em posições opostas em relação ao RPS (Campelo: à margem esquerda e Jacaré: à margem direita), principal contribuinte que percorre 1.137 km entre o principal eixo urbano-industrial do país (São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro) e sua foz no município de São João da Barra (RJ) (Molisani *et al.*, 1999) (**Fig. 1**). Sob o pretexto de conter inundações do RPS à área urbana, criar canais de irrigação e ampliar áreas agrícolas/fabris, o DNOS construiu uma rede com 1450 km de canais artificiais, comportas e diques-estrada. As obras alteraram drasticamente o escoamento natural da região, impactando negativamente as lagoas estudadas e as populações envolvidas. A maioria dos canais necessitam do manejo correto com comportas fechadas durante a estiagem, para manter os níveis satisfatórios das lagoas e do lençol freático da baixada Campista (Luz *et al.*, 2006; CBH-BPSI, 2020).

No período de amostragem dos perfis sedimentares nas lagoas (2001 - 2002), as bacias hidrográficas eram divididas territorialmente em Macrorregiões Ambientais (MRA) pela então Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMADS) (**Fig. 1**). As MRAs eram usadas como base de decisões do

poder público para gestão hídrica e também foram consideradas neste estudo para definir os rios e canais de ligação responsáveis pela drenagem direta e efetiva dos municípios às lagoas estudadas (SEMADS, 2001). Para a lagoa do Campelo, que integrava a MRA 6/3, subdivisão da MRA-6, 16 municípios localizados no curso inferior do RPS eram drenados diretamente ou parcialmente, totalizando 779.438 habitantes (2002) e 9.690 km<sup>2</sup> drenáveis. A influência dos municípios da MRA-6/3 atinge as duas lagoas estudadas devido ao RPS ser um contribuinte para ambas (pelo canal do Vigário no Campelo, lagoa com cota mais baixa neste trecho; pelos canais Campos-Macaé e de Tócos no Jacaré, também conectando à lagoa Feia e à área urbana de Campos) (Luz *et al.*, 2006; Monteiro e Teixeira, 2016; Ribeiro, 2017). Já a lagoa do Jacaré fazia parte da MRA-5, conhecida como sub-bacia da Lagoa Feia, a qual recebia influência parcial ou total de 8 municípios: Campos dos Goytacazes e Macaé (pelo canal Campos-Macaé); Santa Maria Madalena, Trajano de Moraes e Conceição de Macabu (pelo rio Ururá); Quissamã e Carapebus (pelo rio Macabu); e São João da Barra (pelo canal artificial e subaquático das Flechas), que totalizavam 644.852 habitantes (2002) e 2.900 km<sup>2</sup> drenados (FEEMA, 1993; Lima, 2014; IBGE, 2021).



**Fig. 1** – Mapa de localização das lagoas estudadas com as suas respectivas Macrorregiões Ambientais (MRA-5 e MRA-6/3) e os principais rios e canais de ligação atuantes em cada lagoa (Campelo e Jacaré: RPS, rios Pomba, Muriaé e Dois Rios; apenas no Jacaré: rios Ururá e Macabu).

## 2.2 Banco de Dados

Todos os dados utilizados nas análises e nas avaliações realizadas foram extraídos da dissertação de mestrado desenvolvida por Guedes (2005). As amostras dos testemunhos sedimentares, coletadas pelo autor, foram selecionadas com tubos de acrílico, seguido de separação em: 1) 2 em 2 cm na fração superficial até 10 cm de profundidade; e 2) 5 em 5 cm para todas as profundidades posteriores (11 – 100 cm). Todos os perfis foram coletados em um único ponto ao centro de cada lagoa. Após coleta, as amostras foram ajustadas em comprimentos específicos e tratadas em laboratório para posterior submissão às análises (**Tabela 1**). A água intersticial foi segregada do sedimento por meio de centrifugação, seguida dos processos de liofilização, para manter inalteradas as frações geoquímicas, e do armazenamento para o preparo adequado às determinações posteriores.

**Tabela 1** – Dados referentes às coletas dos testemunhos sedimentares realizadas em cada lagoa estudada.

Local	Coordenada	Data	Testemunho	Profundidade (cm)
Lagoa do Campelo RJ, Brasil	21°39'46.03"S 41°11'16.12"O	27/07/2001	T1	78
			T2	102
			T3	83
			T4	78
Lagoa do Jacaré RJ, Brasil	21°55'47.7"S 41°18'23.0"O	22/02/2002	T2	50
			T3	30
			T5	95
		04/03/2002	T6	65
			T7	75

### 2.2.1 Análises Físicas e Químicas

**Quadro 1** – Síntese das metodologias aplicadas por Guedes (2005) para preparo e determinação dos metais e dos suportes geoquímicos nas amostras analisadas.

	Física	Química				
	Granulometria	Cd, Cu, Zn Sedimento	Hg Sedimento	Carbono Orgânico	Óxidos de Al, Fe e Mn	Cd, Cu, Zn <sup>3</sup> Água Intersticial
Método	ABNT/NBR 7181 (1984) e Lei de Stokes (Mudroch <i>et al.</i> , 1997)	Digestão Total (Krause <i>et al.</i> , 1995) (Almeida, 1998)	Digestão (Bastos <i>et al.</i> , 1998)	Atmosfera ácida, HCl <sub>conc.</sub> (Hedges e Stern, 1984)	Extração (Lucotte e D'Anglejan, 1977; Roulet <i>et al.</i> , 1998)	Digestão total (Malm, 1986)
Equipamento	Analizador de Partículas (Shimadzu SALD-3101)	ICP-AES (Varian Liberty Series II)	Quick Trace M-7500 (Cetac Varian)	Analizador Elementar (Perking Elmer 2.400 Séries II)	Espectrofotômetro de Raios-X EDX-700/800 (Shimadzu)	ICP-AES (Varian Liberty Series II)
Limites de Detecção ( $LD = 3 \times \frac{s}{a}$ ) <sup>1,2</sup>	--	Cd: 0,04 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) Cu: 0,03 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) Zn: 0,01 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0,2 ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0,02%	0,2 ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Cd: 0,001 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) Cu: 0,004 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) Zn: 0,003 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )
Amostra Padrão Certificada de Sedimento			Standard Reference Material 2704: Buffalo River Sediment – National Institute of Standards & Technology (EUA)			
Percentual de recuperação			Superior a 85% (Almeida, 1998)			
Coeficiente de variação triplicatas			Abaixo de 10 % (Almeida, 1998)			

<sup>1</sup>s = desvio padrão calculado entre dez determinações do branco da curva analítica.

<sup>2</sup>a = coeficiente angular da curva analítica.

<sup>3</sup>Hg não foi analisado na água intersticial.

## 2.3 Índices de Avaliação de Risco Ambiental

### 2.3.1 Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ )

O índice univariado de geoacumulação foi desenvolvido por Müller (1969; 1986) como uma métrica de avaliação do enriquecimento, ou intensidade de contaminação causada por metais pesados em ambientes aquáticos, baseada na geoquímica de fundo local. Neste estudo, o  $I_{geo}$  foi calculado para cada elemento químico (Zn, Cd, Cu, Hg) e cada profundidade (0 – 100 cm) nas duas lagoas, através da Eq. (1):

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1,5 \cdot B_n}\right) \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde  $C_n$  representa a concentração do elemento  $n$  no ambiente, e  $B_n$  ao *background* geoquímico do elemento no sedimento. Os *backgrounds* geoquímicos escolhidos para Cd, Cu, Zn neste estudo foram extraídos do levantamento geoquímico do estado do Rio de Janeiro (Zn = 70,73 mg·kg<sup>-1</sup>; Cd = 1,52 mg·kg<sup>-1</sup>; Cu = 15,37 mg·kg<sup>-1</sup>; Cunha *et al.*, 2000), o qual é baseado em sedimentos da rede hidrográfica à nível estadual. Como o Hg não estava incluído no levantamento, o *background* para este elemento foi extraído da tese de Souza (1994), baseado na rede hidrográfica à nível da região do Norte Fluminense (Hg = 40 µg·kg<sup>-1</sup>). A constante de 1,5 é empregada a fim de considerar no cálculo possíveis oscilações nos valores naturais dos elementos no meio e interferências humanas sucintas. O valor calculado é adimensional e indica a situação do ambiente de acordo com as classes propostas por Müller (1969; 1986):

- 1) não contaminado, com  $I_{geo} \leq 0$ ;
- 2) não contaminado a moderadamente contaminado,  $0 < I_{geo} \leq 1$ ;
- 3) moderadamente contaminado,  $1 < I_{geo} \leq 2$ ;
- 4) moderado a altamente contaminado,  $2 < I_{geo} \leq 3$ ;
- 5) altamente contaminado,  $3 < I_{geo} \leq 4$ ;
- 6) altamente a extremamente contaminado,  $4 < I_{geo} \leq 5$ ;
- 7) extremamente contaminado, com  $I_{geo} \geq 5$  (Charzyński *et al.*, 2017).

### 2.3.2 Índice de Risco Ecológico (RI)

O segundo índice empregado neste estudo, RI, é multivariado, criado por Hankason (1980), com o objetivo de avaliar de forma quantitativa e integrada o risco de exposição de elementos tóxicos presentes em um ambiente à biota que habita os sedimentos. O cálculo foi realizado para cada profundidade (0 – 100 cm) dos perfis sedimentares analisados através da Eq. (2):

$$RI = \sum_{i=1}^n Er_i \quad Er_i = \left( T_i \times \frac{C_i}{C_o} \right) \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde  $T_i$  é o fator de resposta tóxica e sedimentológica, também elaborado por Hankason (1980), como uma medida de magnitude da toxicidade dos elementos químicos que leva em consideração alguns fatores como as vias de exposição (coluna d'água, sedimento, biota), abundância e diferenças nas tendências de sedimentação dos contaminantes (Zn = 1, Cu = 5, Cd = 30 e Hg = 80).  $C_i$  é a concentração do elemento  $i$ , encontrada nas amostras de sedimento analisadas, e  $C_o$  é o *background* geoquímico do elemento em sedimento como utilizado para o cálculo do  $I_{geo}$  (Zn = 70,73 mg·kg<sup>-1</sup>; Cd = 1,52 mg·kg<sup>-1</sup>; Cu = 15,37 mg·kg<sup>-1</sup>, Cunha *et al.*, 2000; Hg = 40 µg·kg<sup>-1</sup>, Souza, 1994). O  $Er_i$  é o fator de risco ecológico, expressa o risco ecológico de cada elemento traço para a lagoa que, ao ser somado, gera o RI (Cunha *et al.*, 2000; Silva *et al.*, 2008). As categorias de contaminação do ambiente criadas por Hankason (1980) para o RI são:

- 1) baixo risco, com  $RI < 150$ ;
- 2) risco moderado,  $150 \leq RI < 300$ ;
- 3) risco considerável,  $300 \leq RI < 600$ ; e
- 4) risco muito alto, com  $RI \geq 600$  (Yang *et al.*, 2014).

### 2.3.3 Quociente Médio da Concentração de Efeito Provável (mPEC-Q)

O último índice multivariado empregado foi o chamado mPEC-Q, criado para determinar quantitativamente o efeito biológico provável associado a uma combinação de elementos-traço presentes em um ambiente. Para isso, foi calculada uma razão média, para cada profundidade do perfil, representada na Eq. (3) (Long *et al.*, 2006):

$$mPEC-Q = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{C_i}{PEC_i} \right)}{n} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde  $C_i$ , assim como no RI, corresponde à concentração do elemento  $i$  medida no sedimento analisado. O  $PEC_i$  ou PEL é um dos guias de qualidade dos sedimentos (SQGs – *Sediment Quality Guidelines*) estabelecidos por agências internacionais de regulação ambiental e representa a concentração de efeito provável do elemento  $i$ , ou seja, teor a partir do qual são esperados efeitos do elemento  $i$  em organismos bentônicos em maior frequência (Cd = 3,53 mg·kg<sup>-1</sup>, Cu = 197 mg·kg<sup>-1</sup>, Hg = 486 µg·kg<sup>-1</sup>, Zn = 315 mg·kg<sup>-1</sup>) (CCME, 2001). O  $n$  é a quantidade total de elementos analisados. Os valores calculados pelo índice são constantes que correspondem a um nível de

contaminação e a uma porcentagem de risco associada (probabilidade de um ambiente ser tóxico). A classificação acontece da seguinte forma:

- 1)  $mPEC-Q \leq 0,1$ , situação de baixa prioridade, com  $< 14\%$  de probabilidade;
- 2)  $0,1 < mPEC-Q \leq 1,0$ , situação de baixa à média prioridade, com probabilidade entre 15 a 29%;
- 3)  $1,0 < mPEC-Q \leq 5,0$ , situação de média à alta prioridade, com probabilidade entre 33 a 58%; e
- 4)  $mPEC-Q > 5,0$ , situação de alta prioridade, com probabilidade entre 75 a 81% (Yang *et al.*, 2014).

É importante ressaltar que só foram reportados valores tanto de RI como de mPEC-Q para as profundidades onde as concentrações dos 4 elementos puderam ser simultaneamente determinadas acima do limite de detecção do equipamento.

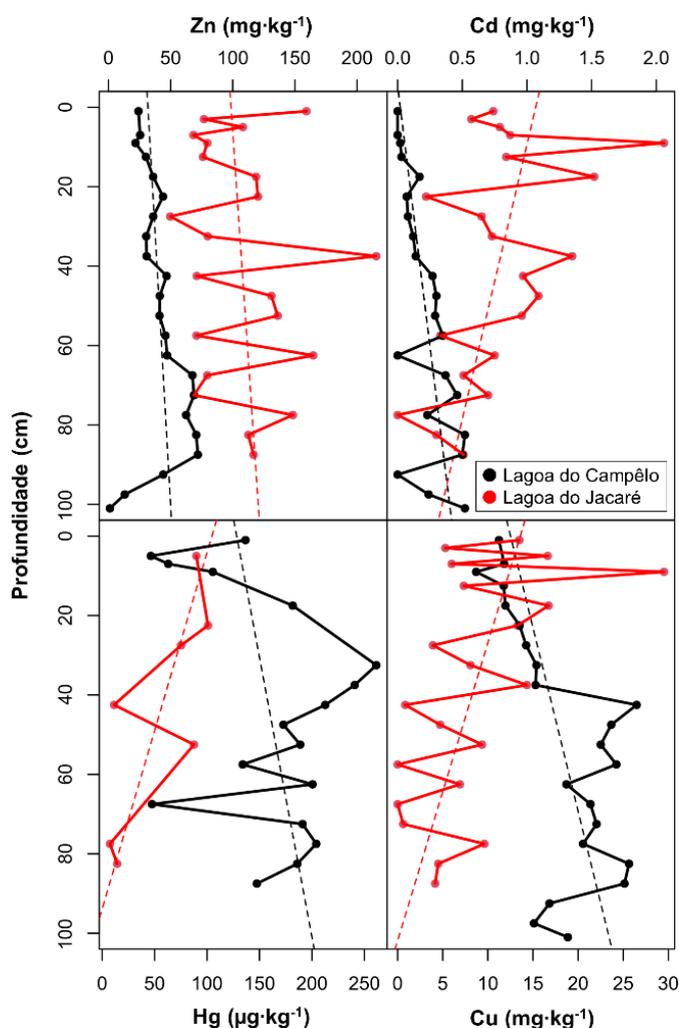
#### 2.4 Análises Estatísticas

Todas as análises e gráficos deste trabalho foram gerados no R Software (R Core Team, 2021). *Boxplots* foram elaborados (*boxplot*, BASE package; R Core Team, 2021) com as medianas, intervalos interquartis (IQR) e *whiskers* para cada metal em cada lagoa. Regressões (*lm*; BASE package; R Core Team, 2021), foram realizadas para analisar as relações entre: 1) a concentração dos metais e as profundidades ao longo perfil sedimentar de cada lagoa; 2) a concentração dos metais e os suportes geoquímicos (carbono orgânico, fração silte + argila, oxihidróxidos de Al, Fe e Mn) analisados; e 3) as razões (das concentrações de metais no sedimento e na água intersticial) e as profundidades do perfil sedimentar para cada metal. Foram aplicados os testes paramétricos Análise de Variância (ANOVA; *aov*, BASE package; R Core Team, 2021), para diferenciar as concentrações entre as lagoas para cada metal; e a Análise de Covariância (ANCOVA; *lm*; BASE package; R Core Team, 2021) para 1) diferenciar as lagoas quanto às taxas da variação das concentrações (*slopes*) ao longo do perfil sedimentar; e 2) avaliar o efeito dos suportes geoquímicos nas concentrações dos metais após a remoção do efeito da profundidade. Os dados foram ajustados utilizando uma função de verossimilhança máxima (*boxcox*; Pacote MASS; Venables e Ripley, 2002), quando necessário, para atender as premissas dos testes (linearidade, normalidade e homocedasticidade dos resíduos). Todos os testes assumiram o erro ( $\alpha$ ) de 5% *a priori*. Os modelos lineares foram validados a partir do uso de gráficos diagnósticos (Altman e Krzywinski, 2016).

### 3. Resultados

#### 3.1 Metais no Sedimento

A distribuição das concentrações no perfil sedimentar das lagoas apresentou padrões que podem separar os metais em 2 grupos (**Fig. 2; Tabela 2**): o primeiro, composto pelo Zn, que aponta uma distribuição homogênea de suas concentrações com a profundidade para ambas as lagoas ( $p = 0,91$ ); e o segundo, composto pelo Cd, Cu e Hg, que na lagoa do Campelo, apresentam uma tendência de aumento com a profundidade; e na lagoa do Jacaré, um padrão de diminuição com a profundidade ( $p = 0,002$ ,  $0,00009$  e  $0,07$  respectivamente). Dessa forma, há influência da profundidade nas concentrações dos metais do grupo 2 (Cd, Cu e Hg) no sedimento de ambas as lagoas. De forma geral, as maiores concentrações dos elementos foram detectadas em subsuperfície (entre 10 cm e 40 cm de profundidade).

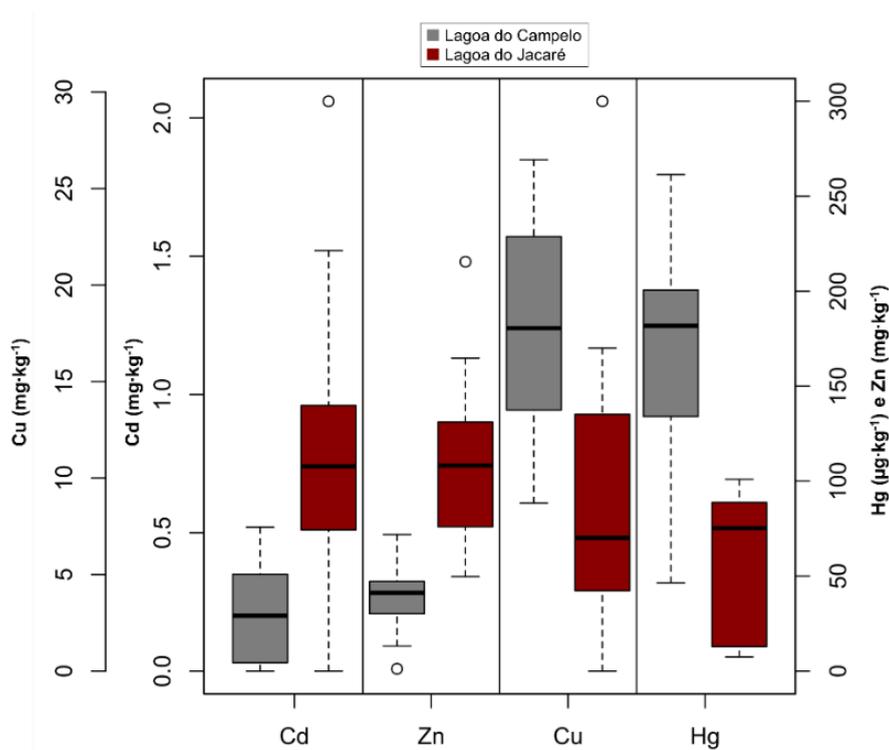


**Fig. 2** – Concentrações dos metais (Zn, Cd, Hg e Cu) ao longo dos perfis sedimentares de ambas as lagoas. As linhas tracejadas representam modelos de regressão linear (descritos na Tabela 2).

**Tabela 2** – Parâmetros dos modelos de regressão linear (apresentados na Fig. 2) entre a concentração dos metais e a profundidade dos perfis sedimentares. O intercepto (a) e *slope* (b) das equações de regressão, assim como seu coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e valor de p associado são reportados. A ANCOVA testa a diferença das taxas de variação dos metais com a profundidade entre lagoas.

Lagoa	Elemento	Estatísticas do modelo				ANCOVA
		a	b	$R^2$	p	
Campelo	Cd	0,020	0,004	0,440	0,00077	0,00161
Jacaré		1,068	-0,007	0,200	0,04237	
Campelo	Cu	12,512	0,108	0,402	0,00152	0,00009
Jacaré		13,588	-0,133	0,285	0,01269	
Campelo	Zn	31,731	0,183	0,093	0,16670	0,91720
Jacaré		98,671	0,218	0,022	0,51710	
Campelo	Hg	128,320	0,710	0,102	0,21060	0,06602
Jacaré		104,603	-1,114	0,577	0,04753	

De forma geral, a concentração mediana dos metais entre lagoas apontou duas tendências distintas (**Fig. 3**): Cu e Hg apresentaram maiores concentrações na lagoa do Campelo (2,6 e 2,4 vezes maior, respectivamente,  $p < 0,001$ ) enquanto que o Cd e o Zn apresentaram maiores concentrações na lagoa do Jacaré (3,7 e 2,6 vezes maior, respectivamente,  $p < 0,00001$ ).



**Fig. 3** – Boxplot comparativo da concentração dos metais estudados em cada lagoa. As concentrações de Cu, Cd e Zn estão em ppm ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e de Hg em ppb ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

As associações entre a concentração dos metais e os suportes geoquímicos (carbono orgânico, fração silte + argila, oxihidróxidos de Al, Fe e Mn), de modo geral, não apresentaram significância para efeito sobre os metais ao longo do perfil (**Fig. 10, 11, 12** – Material Suplementar), principalmente após a remoção do efeito da profundidade (**Tabela 4** – Material Suplementar).

### 3.2 Índices de Avaliação Ambiental

#### 3.2.1 Índice univariado: de Geoacumulação ( $I_{geo}$ )

De modo geral, o  $I_{geo}$  indica para cada lagoa a ordem de enriquecimento médio dos metais que segue: Hg > Cu > Zn > Cd na lagoa do Campelo; e Zn > Hg > Cd > Cu na lagoa do Jacaré. Para o enquadramento, o índice médio entre as profundidades aponta para ambas as lagoas (Campelo = -0,83; Jacaré = -0,73) a classificação de “não contaminadas” com relação aos metais estudados, uma vez que a maioria dos valores de  $I_{geo}$  calculados foram menores que zero (**Fig. 4**).

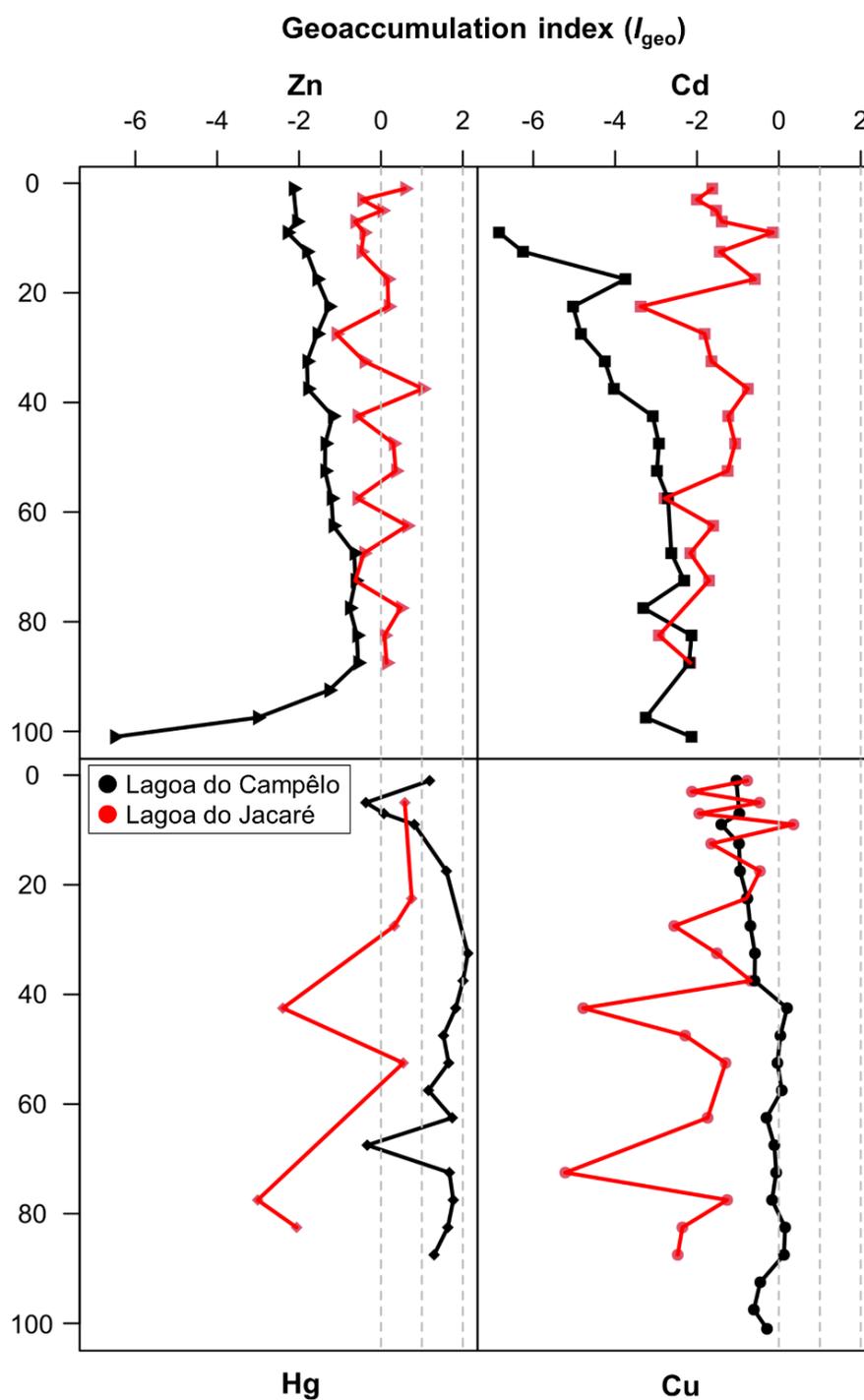
Entretanto, ao analisar o  $I_{geo}$  calculado para cada metal e profundidade, os valores oscilam ao longo do perfil sedimentar de -6,83 a 2,12 na lagoa do Campelo, e de -5,22 a 1,02 na lagoa do Jacaré. Dessa forma, a classificação de cada ambiente varia grandemente desde não contaminada à moderada até altamente contaminada.

#### 3.2.2 Índices multivariados: Risco Ecológico (RI) e Quociente Médio da Concentração de Efeito Provável (mPEC-Q)

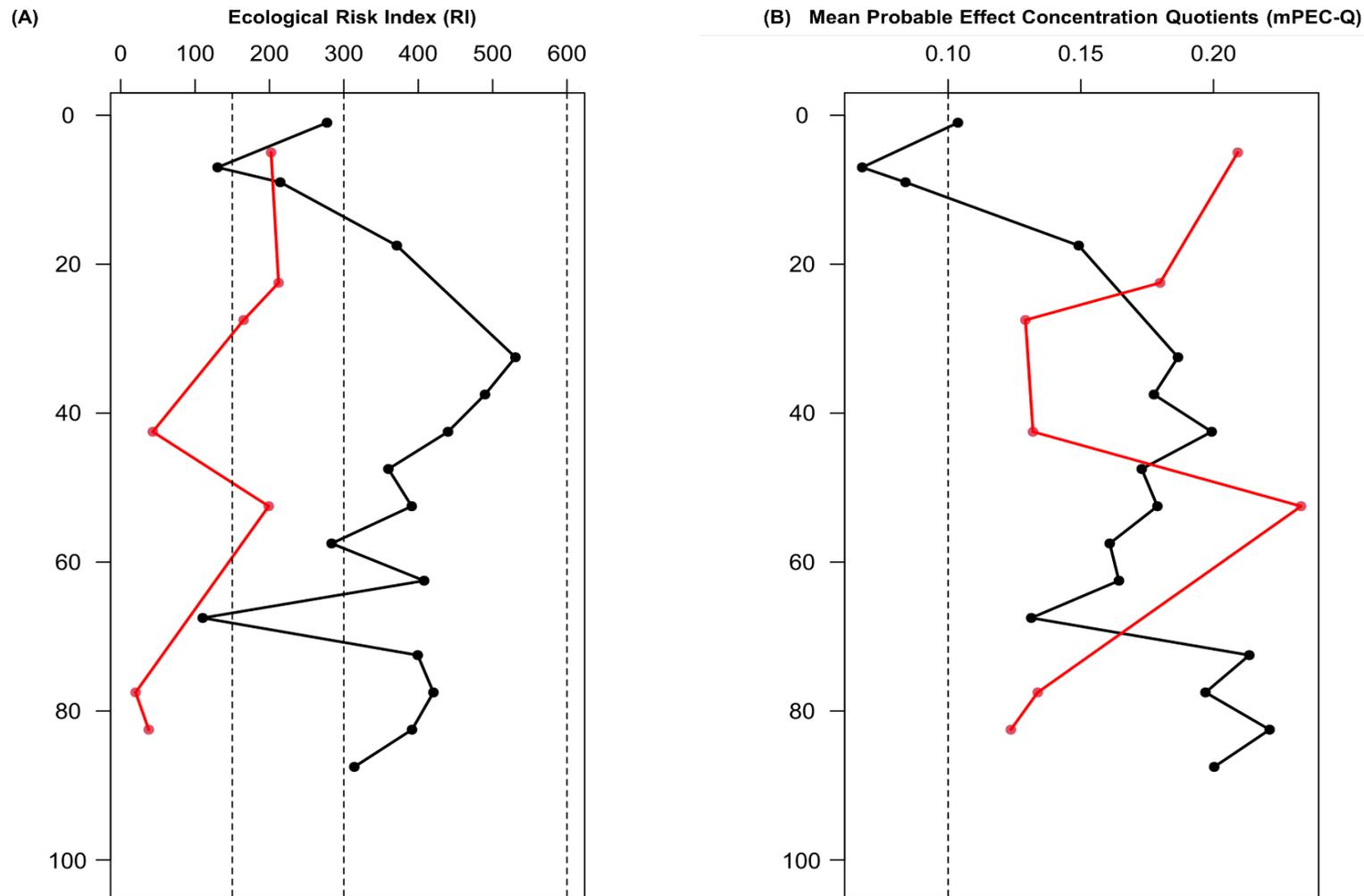
Os valores de RI calculados ao longo do perfil sedimentar variaram de 110,31 a 530,64 na lagoa do Campelo, e de 20,10 a 212,28 na lagoa do Jacaré (Fig. 5A). Dessa forma, o índice médio entre as profundidades aponta para a lagoa do Jacaré (RI = 125,69) a classificação de ambiente com baixo risco ecológico (RI < 150), e para lagoa do Campelo (RI = 345,75) a classificação de risco ecológico considerável (300 ≤ RI < 600), para as espécies que abrigam, no que tange os metais em questão.

No cálculo do índice mPEC-Q ao longo do perfil sedimentar, os valores variaram de 0,07 a 0,22 para a lagoa do Campelo, e de 0,12 à 0,23 para a lagoa do Jacaré (Fig. 5B), excedendo de forma geral a classificação menos crítica do método. Dessa forma, o enquadramento sugerido pelo mPEC-Q para as duas lagoas de forma geral é em situação de baixa à média prioridade do ambiente (0,1 < mPEC-Q ≤ 1,0), com uma probabilidade de toxicidade aos organismos pertencentes entre 15 a 29%. Destaque aos valores superficiais do índice para a lagoa do Campelo que apontam a

classificação do ambiente em situação de baixa prioridade ( $mPEC \leq 0,1$ ), com probabilidade de toxicidade à biota menor que 14%.



**Fig. 4** – Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ) de cada metal ao longo do perfil sedimentar nas duas lagoas. As linhas tracejadas indicam os limites críticos de Müller (1969): não contaminado ( $I_{geo} < 0$ ), não a moderadamente contaminado ( $0 < I_{geo} < 1$ ) e moderadamente contaminado ( $1 < I_{geo} < 2$ ).

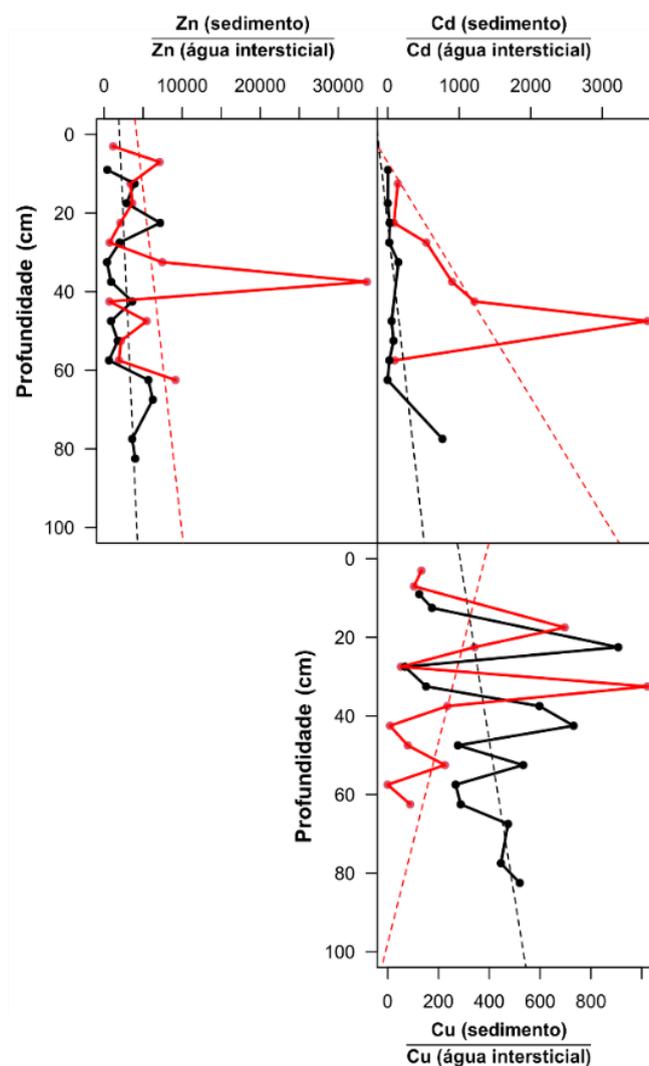


**Fig. 5** – Índices multivariados calculados para as duas lagoas nas profundidades do perfil sedimentar: **(A)** Risco Ecológico (RI). As linhas tracejadas indicam os limites inferiores dos níveis de risco ecológico baixo (RI = 150), considerável (RI = 300) e muito alto (RI = 600; Hankason, 1980); **(B)** Quociente Médio da Concentração de Efeito Provável (mPEC-Q). A linha tracejada indica o valor máximo do nível menos crítico, situação de baixa prioridade, com > 14% de probabilidade do ambiente ser tóxico (Long *et al.*, 2006).

### 3.3 Metais: Água Intersticial x em Sedimento

De forma geral, a diminuição da profundidade gera a diminuição da razão entre os metais contidos no sedimento e na água intersticial, exceto o Cu na lagoa do Jacaré (**Fig. 6**). Isso sugere maiores teores de metais presentes na água intersticial nas superfícies nas lagoas, quando comparado aos contidos em sedimento na mesma porção do perfil.

O padrão distinto observado para o Cu da lagoa do Jacaré, de redução da razão com o aumento da profundidade, indica que a troca do Cu presente no sedimento para a água intersticial ocorre em maior quantidade ao fundo nesta lagoa. Picos das razões dos três elementos analisados em subsuperfície na lagoa do Jacaré indicam teores bem maiores nos sedimentos em relação à água intersticial.



**Fig. 6** – Relação entre a razão das concentrações dos metais no sedimento com as concentrações na água intersticial, e profundidade do perfil sedimentar para cada metal analisado.

#### 4. Discussão

##### 4.1 Padrões de distribuição dos metais no perfil sedimentar

Como não foram encontradas diferenças nos teores de topo e fundo no padrão do primeiro grupo para as duas lagoas (Zn homogêneo no perfil sedimentar) (**Fig. 2**), é possível sugerir a ocorrência de fenômenos pós-depositivos por movimentações, ressuspensões e redeposições dos sedimentos nas lagoas, que alteraram e uniformizaram a distribuição do Zn ao longo do perfil (Kjerfve, 1994; Fukumoto, 2007; Audry *et al.*, 2010). Alguns fatores atuam conjuntamente nas lagoas estudadas tornando seus sedimentos bem dinâmicos: a baixa profundidade das lagoas aliada aos ventos; as dragagens realizadas na região e os eventos de inundação nas duas lagoas (Ramalho, 2005; Luz *et al.*, 2006; Soffiati, 2009; Silva, 2018). Os últimos foram fortemente intensificados pelas constantes interferências humanas, como as obras do DNOS, o aterramento realizado em áreas inundáveis nas lagoas e a ausência de limpeza regular nos canais de ligação, que em terreno plano compromete ainda mais o escoamento hídrico (LABHID, 2001). De forma geral, os fenômenos descritos podem também ser responsáveis pelos picos das concentrações dos metais encontrados em profundidades subsuperficiais nas duas lagoas.

Sem a influência da profundidade nos teores de Zn nas lagoas (**Fig. 2**), foram analisados os níveis centrais das lagoas junto aos dados do Levantamento Geoquímico do estado do RJ (Cunha *et al.*, 2000), para compreensão das dinâmicas ocorridas e de eventos a elas relacionados de forma integrada (**Fig. 3**). Os teores de Zn apresentado pela lagoa do Campelo ( $41,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) está bem abaixo do encontrado para o mesmo elemento na lagoa do Jacaré ( $108,19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Segundo o mapa da distribuição espacial de metais em sedimentos para o estado do RJ (Cunha *et al.*, 2000), as amostras do RPS apresentam uma anomalia geoquímica para Zn e Cu na altura de Campos dos Goytacazes (**Fig. 7 – Material Suplementar**), de acordo com limiar utilizado no estudo (Zn:  $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  e Cu:  $25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Prater e Anderson, 1977). Essas informações, junto à baixa oscilação na distribuição do metal detectada no perfil sedimentar do Campelo, permitem sugerir uma contribuição regional de baixa influência humana de substâncias compostas por Zn para esta lagoa.

Ao considerar o comportamento similar do Zn para as duas lagoas (**Fig. 2, Tabela 2**), a sugestão de um aporte externo pode ser válida para os dois ambientes estudados. Porém para a lagoa do Jacaré, o nível basal de Zn ( $108,19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), além de ser quase o triplo do Campelo, excede a anomalia encontrada na região ( $94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

<sup>1</sup>), com seu valor máximo alcançando mais que o dobro do valor anômalo. Isso significa que o aporte recebido na lagoa do Jacaré em algum momento foi maior do que o fornecido ao Campelo, de forma a suprir a contribuição local e inflar o nível basal da primeira lagoa. Considerando o ruído acentuado na distribuição do metal pelo testemunho do Jacaré (**Fig. 2**), há uma possibilidade de observação de um aporte externo antrópico de Zn para a lagoa do Jacaré. Detalhamentos sobre as possíveis interferências humanas nas lagoas são discutidas no tópico 4.2.

Em relação ao padrão expresso pelo segundo grupo de metais na lagoa do Campelo (Cd, Cu e Hg com aumento proporcional à profundidade) (**Fig. 2**), o efeito claro da profundidade nos teores permite sugerir um encerramento ou redução gradual do aporte de substâncias compostas por estes três metais ao longo dos anos até o período mais recente de coleta. Neste estudo esta tendência pode ser entendida como um padrão de empobrecimento recente. A mesma tendência de diminuição da concentração de metais ao longo do tempo também foi observada para Al e Fe na lagoa Rodrigo de Freitas (RJ). Neste caso, os autores associaram o padrão a um aporte local, que, após a construção de um canal artificial e a expansão da ocupação humana ao redor a lagoa, sofreu diminuições no nível de energia e na vazão do sistema (Loureiro *et al.*, 2012). Sousa *et al.* (2004), encontraram um padrão inverso para Hg na mesma lagoa, com concentrações superficiais mais elevadas, destoantes do observado neste estudo. A diferença de alguns anos entre as coletas realizadas para este estudo e para o trabalho citado pode ser uma justificativa para os comportamentos distintos detectados, visto que no período entre as amostragens podem ter ocorrido alterações na dinâmica do metal ao longo do perfil sedimentar, como já discutido anteriormente.

Analisando os aportes e as possíveis origens associadas ao padrão expresso pelo segundo grupo (Cd, Cu e Hg) na lagoa do Campelo, para o Cu, o nível basal na lagoa do Campelo ( $17,76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), embora não esteja acima da anomalia encontrada na região ( $25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), ultrapassa em quase o triplo o encontrado no Jacaré ( $6,90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Isso permite sugerir uma contribuição local de Cu para a lagoa do Campelo, em uma proporção maior que a realizada no Jacaré em algum período remoto, que elevou o *background* da primeira. Ainda, como toda a região está afetada pela anomalia, e há diferenças nos *backgrounds* das lagoas, a contribuição atuante para Cu no Campelo pode estar associada a uma origem antrópica. Visto que o Hg não foi avaliado no levantamento Geoquímico do RJ (Cunha *et al.*, 2000), foi utilizado o

*background* aplicado nos índices deste estudo (Souza, 1994) para a análise de contribuição local deste elemento, uma vez que é referente à região do Norte Fluminense e não ao estado do RJ (como para Cd, Cu e Zn). O nível base de Hg para a lagoa do Campelo ( $181,72 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) é mais que o dobro do encontrado para o Jacaré ( $75,26 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e ultrapassa em quatro vezes o *background* regional ( $40 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (**Fig. 2**). Desta forma, é possível extrapolar os apontamentos para o Zn no Jacaré para o Hg no Campelo (possibilidade de influência antrópica).

Analisando as origens dos aportes para Cd, segundo o mapa de distribuição espacial de metais em sedimentos (Cunha *et al.*, 2000), as áreas adjacentes à lagoa do Campelo apresentam maiores teores deste metal em relação às proximidades do Jacaré (**Fig. 7** – Material Suplementar), porém sem ultrapassar o parâmetro utilizado no estudo para sedimentos (Prater e Anderson, 1977). O trabalho sugeriu como responsáveis pelos aportes à região os valores anômalos de Cd também encontrados no tributário do rio Muriaé (contribuinte do RPS) (Cunha *et al.*, 2000). Com base nisso, é possível que a contribuição para a lagoa do Campelo de Cd seja associada a estes valores anômalos, que sofreu redução recente por um processo relacionado à capacidade de retenção eficiente deste metal por macrófitas aquáticas. Taboas (*Typha sp*) e elódeas (*Egeria densa*) (Pestana *et al.*, 2018; Bartmeyer *et al.*, 2019) são espécies presentes na lagoa do Campelo que expandiram abruptamente a área de colonização entre 1999 e 2001 (Luz *et al.*, 2006). É possível que as macrófitas na lagoa tenham bioacumulado e imobilizado estes metais, oriundos da contribuição local ou disponibilizado pelos sedimentos (**Fig. 6**), em maior quantidade neste período (Coutinho, 2018). Embora os estudos tenham analisado apenas Cd, é possível especular que os mesmos processos ocorram para os demais elementos (Zn, Cu e Hg) na lagoa.

Para o último padrão de distribuição expresso pelo segundo grupo de metais, na lagoa do Jacaré (Cd, Cu e Hg com incremento em direção à superfície), é sugerido um aporte externo crescente de substâncias compostas por Cd, Cu e Hg ao longo do tempo. Neste estudo, esta tendência pode ser entendida como um padrão de enriquecimento recente, e é comumente encontrada em ambientes contaminados, como: a Baía de Sepetiba (RJ), com o mesmo comportamento encontrado para Zn e Cd (Carvalho-Gomes *et al.*, 2009); a Baía de todos os Santos (BA), observado para Hg (Hatje *et al.*, 2019); e na já citada lagoa Rodrigo de Freitas, para Zn, Cu e Hg (Loureiro *et al.*, 2012). Todos são ambientes com grande influência antrópica urbana

e/ou industrial em suas proximidades que foram apontadas como possíveis responsáveis pelo aumento dos teores dos elementos em porções superficiais dos perfis analisados. Sousa *et al.* (2004) também encontraram um padrão de enriquecimento recente de Hg na lagoa vizinha ao Jacaré (Feia).

Na análise das origens associadas aos metais do segundo grupo (Cd, Cu e Hg) na lagoa do Jacaré, o nível base de Cd para a lagoa do Jacaré ( $0,74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) corresponde a mais que o triplo do valor para o Campelo ( $0,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (**Fig. 2**). O levantamento Geoquímico do RJ encontrou: 1) Cd menor nos sedimentos de áreas adjacentes ao Jacaré em relação aos próximos do Campelo; 2) teores anômalos de Cd, em relação aos limites da legislação brasileira para corpos d'água de água doce, para a água superficial dos rios Macabu e da Prata, contribuintes da lagoa do Jacaré (Cunha *et al.*, 2000). Dessa forma, é possível que tenha ocorrido um aporte externo associado às atividades antrópicas em áreas adjacentes ou de influência no Jacaré, em uma maior proporção que a oriunda do tributário do rio Muriaé para o Campelo (Cunha *et al.*, 2000), que aumentou nos anos recentes. Vale ressaltar que a absorção de metais por macrófitas aquáticas na lagoa do Jacaré também é apontada nos estudos (SEMADS, 2001; Lima, 2014), porém sua capacidade de retenção não foi suficiente para impedir o alcance do metal ao sedimento da lagoa em questão.

Para o caso do Hg, a comparação entre lagoas realizada demonstrou nível basal menor deste elemento na lagoa do Jacaré que no Campelo. Entretanto, como ambos estão acima do *background* regional, a sugestão de uma possível contribuição antrópica é mantida para o Jacaré, porém, neste caso, de forma crescente até o período mais recente analisado. Vale ressaltar que, mesmo aumentando nos últimos anos, o nível basal para Hg desta lagoa ainda apresenta metade do valor encontrado para o mesmo metal no Campelo. E, para o Cu neste padrão, o comportamento é semelhante ao Hg em relação às lagoas, com um nível basal, embora crescente, bem abaixo do encontrado para o Campelo. Porém, neste caso, o *background* de Cu também está abaixo da anomalia local encontrada para este elemento (**Fig. 7 – Material Suplementar**). Dessa forma, a contribuição de Cu para a lagoa do Jacaré pode ser associada a um aporte local externo.

#### 4.2 Fontes dos metais para as lagoas

Duas das três hipóteses deste trabalho envolveram a presença dos elementos traço entre lagoas e as possíveis fontes a ela associadas. A hipótese sobre maiores

teores de Hg na lagoa do Campelo comparativamente ao Jacaré foi atendida. Dentre as duas atividades antrópicas desenvolvidas nesta lagoa listadas como possíveis responsáveis por este aporte, está a exploração de ouro aluvionar ao longo do RPS, principal contribuinte da lagoa do Campelo, no final da década de 1980. O Hg era aplicado no processo de amalgamação para separação do ouro de partículas finas, que lançava cerca de  $150 \text{ kg.ano}^{-1}$  do elemento no rio (Lacerda *et al.*, 1993; Almeida e Souza, 2008). Vale ressaltar que o RPS também aporta para lagoa do Jacaré e esta possível fonte também pode ser considerada para a mesma.

A segunda atividade com Hg no Campelo também pode ser estendida para Cu: o cultivo de monoculturas nas áreas adjacentes, em especial de cana de açúcar. Ao longo dos anos, houve intensa pulverização de fungicidas organomercuriais e fertilizantes para melhoria da produtividade nas plantações canavieira locais (Câmara *et al.*, 1986; Campos, 2003; Higino *et al.*, 2012). Embora seja uma prática comum ao entorno de ambas as lagoas, alcançando 27 usinas espalhadas pelo município de Campos dos Goytacazes em 1922 (Mesquita, 2012), a lagoa do Campelo detinha um diferencial. A indústria sucrocooleira considerada como a segunda mais relevante de Campos dos Goytacazes em 1970, estava localizada próxima a uma das comportas de controle de fluxo do RPS para a lagoa e detinha uma produção de safra e de rejeito muito mais efetiva que as demais da região. Além da aplicação direta dos insumos mencionados, a usina também reaplicava lodo e vinhaça, rejeitos constituídos por metais derivados do processo industrial (como Hg, Cu e Zn) para fertirrigação da plantação, considerado uma possível fonte de Cu em estudos anteriores (Gonçalves *et al.*, 2009; Ferreira, 2016). Com base nisso, é possível sugerir que estes elementos, após o manejo inadequado do solo na região, tenham sido escoados superficialmente após precipitações para o RPS e encaminhados para a lagoa do Campelo pelos canais de ligação em períodos de cheia.

Porém ambos os usos de Hg listados para o Campelo (aplicação de pesticidas organomercuriais no cultivo de cana-de-açúcar e de Hg na extração de ouro aluvionar no RPS) sofreram interferências a partir de 1980. A proibição para a aplicação e de novos registros de fungicidas organomercuriais em plantações no Brasil entrou em vigor com a Portaria nº 6/1980 (Brasil, 1980). A partir da instauração da Política Nacional do Meio Ambiente (Lei nº 6.938/1981), e dos Decretos nº 97.507/1989 e nº 97.634/1989, foi instaurado o controle sobre a quantidade de Hg importada e utilizada no Brasil pelo IBAMA e proibido sua aplicação na mineração, com exceção de

atividades licenciadas pelo órgão ambiental competente (Brasil, 1981; 1989A; 1989B). Além disso, a segunda usina mais relevante de Campos dos Goytacazes anunciou o encerramento das atividades de produção em 1994. Todos esses fatores podem ser possíveis explicações para o padrão de empobrecimento recente apresentado pelo Cu e Hg na lagoa do Campelo, com contribuições antrópicas relevantes em um momento antigo que reduziram até o período mais recente do estudo.

Por fim, como um complemento aos aportes de Hg, há a possibilidade de uma contribuição por deposição atmosférica. Sousa *et al.* (2004) aponta esse processo como parte do ciclo de Hg na região norte fluminense justamente pelo histórico de aplicações em cultivos já discutido, junto à utilização em larga escala do método de pré-colheita da cana-de-açúcar via queimada pelos produtores regionais. O trabalho de Lacerda *et al.* (2002) associou a tendência sazonal encontrada na distribuição do Hg com o período das queimadas, ocorrido durante a estação seca. Ainda, os autores chamam atenção para exposição dos ecossistemas superficiais da região devido a altas taxas de deposição atmosféricas de Hg encontradas em Campos dos Goytacazes, consideradas anômalas mesmo pós-proibições. Vale ressaltar que em 2011, o governo do Estado criou a Lei que estabelece a necessidade de substituição do método de queima de forma gradativa, com conclusão máxima até 2024 (Rio de Janeiro, 2011). Esta contribuição de Hg pode ser atribuída para ambas as lagoas e é uma possível justificativa para os aumentos recentes apresentados no Jacaré.

A segunda hipótese do estudo, sobre maiores concentrações de metais associados a urbanização (Cd, Cu e Zn) na lagoa do Jacaré em relação a do Campelo, foi parcialmente aceita para Cd e Zn (**Fig. 3**). Neste caso, a diferença nos teores entre lagoas pode estar associada à influência urbana na lagoa do Jacaré, 42,4% maior que a atuante no Campelo no período de coleta, uma vez que a primeira recebe aportes efetivos dos municípios da MRA-6/3, como o Campelo, mais o excedente referente aos oito municípios da MRA-5 (SEMADS, 2001; IBGE, 2021). Junto a isso, a lagoa do Jacaré também é mais eficientemente drenada, já que a lagoa Feia a qual é ligada, é um ponto de encontro das águas da planície fluviomarina, apresentando quatro canais de ligação (Campos-Macaé, Tócos, Ururaí e do Macabu, **Fig. 1**) aos seus cursos d'água contribuintes: RPS, rio Ururaí e Macabu, em contrapartida ao Campelo, com apenas um canal para contribuição do RPS (pela diferença de cotas nos pontos de conexão com os outros dois canais) (CBH-PSI, 2020). Vale ressaltar que Freitas (2003), relatou sobre lançamentos clandestinos de esgoto *in natura* ocorridos em

canais de ligação da lagoa do Jacaré, como o Campos-Macaé, durante a análise do Aquífero Quaternário Deltaico da Baixada Campista.

O aporte urbano recebido constantemente nas lagoas pelos canais de ligação é intensificado durante eventos de precipitação, onde as águas pluviais transportam por escoamento superficial a contribuição difusa de toda área contemplada na bacia de drenagem para os rios e canais, incluindo elementos-traço (Righetto *et al.*, 2017). O mapa síntese de precipitação na sub-bacia da Lagoa Feia de 1971 a 2000, elaborado por Lima (2014) auxilia na compreensão da influência da bacia no aporte de metais para o Jacaré (**Fig. 8** – Material Suplementar). A grande concentração de chuvas (1500 a 1750 mm) na porção oeste da bacia (Santa Maria Madalena, Trajano de Moraes e Conceição de Macabu), abastece os rios Macabu e Imbé (e conseqüentemente, o Ururaí por ser formado pela junção dele com o rio Preto - CBH-BPSI, 2020), de forma que as contribuições nestes corpos d'água também acabam alcançando o Jacaré.

Ainda, considerando a elevada variação de Zn no Jacaré em relação ao do Campelo (**Tabela 3**) e as altas associações entre Zn e Cd (Barcellos, 1995), é possível sugerir que outras fontes, além das influências urbanas, como possíveis responsáveis pelo aporte dos metais para este ambiente (Carvalho-Gomes *et al.*, 2009). Dessa forma, a expressiva precipitação ocorrida ao entorno da lagoa do Jacaré (1250 a 1500 mm) assim como a mencionada para a porção oeste da bacia (**Fig. 8** – Material Suplementar), pode ter causado lixiviação de Zn e Cd para a mesma, por serem associados às atividades agropecuárias, como ração animal, uso inadequado de esterco animal, fertilizantes e fungicidas fosfatados para Cd ou à base de Zn nas plantações, que são intensamente desenvolvidas às margens da lagoa (Freitas, 2003; Prado *et al.*, 2004; Bhardwaj *et al.*, 2009; Jiao *et al.*, 2012; Souza, 2016).

Os valores anômalos de Cd encontrados nos rios tributários da lagoa do Jacaré (rio Macabu e Prata) mostram que o pequeno parque industrial localizado adjacente ao rio Macabu (porção oeste da lagoa), que incluem produção de laticínios e beneficiamento de produtos de origem vegetal, também pode ter contribuído com este elemento para a lagoa (Prado *et al.*, 2004). E, como última sugestão de possíveis fontes para Zn e Cd no Jacaré, está a extração de argila, atividade amplamente desenvolvida na margem direita do RPS até às margens da lagoa em questão (**Fig. 9**). A Baixada Campista detém grandes depósitos de caulim (termo comercial para

argilas com grande participação de caulinita), cujo resíduo gerado no processamento é constituído por Cd e Zn (Vieira, 2001; Silva, 2001; Alves e Barbosa, 2013).

A segunda hipótese não foi aceita para Cu, mesmo que tenha os aportes urbanos e agropecuários como possíveis fontes, e que esteja enriquecendo na lagoa do Jacaré, assim como Cd e Hg (**Fig. 2**) (Bradl, 2005; Bhardwaj *et al.*, 2009). A produção sucroalcooleira por usinas ao redor da lagoa do Jacaré permanece ativa até a publicação deste trabalho, com as mesmas possibilidades de aportes levantadas para a segunda usina mais relevante da região situada próxima ao Campelo (Mesquita, 2012; Ferreira, 2016). Porém, todas as contribuições reunidas no Jacaré não foram em nível suficiente para que a lagoa de forma geral atingisse um *background* elevado a ponto de ultrapassar o expresso pela lagoa do Campelo anteriormente.

É preciso salientar que, normalmente, os estudos sobre distribuição de metais em perfis sedimentares analisam e apontam os efeitos dos principais suportes geoquímicos (carbono orgânico, granulometria e oxihidróxidos de Fe, Al e Mn) nas concentrações dos elementos, por serem os principais fatores que controlam a distribuição de metais em sedimentos (Silva e Rezende, 2002; Charzyński *et al.*, 2017; Nazneen *et al.*, 2018). Porém, as associações encontradas entre esses parâmetros neste estudo são muito fracas, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e suportes estatísticos baixos (**Fig. 10, 11, 12 e Tabela 4** – Material Suplementar). Isso fornece evidências para a pouca influência da concentração da matéria orgânica, fração silte + argila e dos oxihidróxidos de Al, Fe e Mn do sedimento na dinâmica do Cd, Cu, Hg e Zn ao longo do perfil sedimentar das lagoas estudadas. Por esta razão, estas variáveis comumente relevantes não foram destacadas nos apontamentos realizados.

Com base nisso, é necessário analisar a associação destes elementos-traço com outros suportes geoquímicos do sedimento, como os carbonatos e a fração residual, para constatar se a origem destes aportes está mesmo associada às influências antrópicas sugeridas, evidenciando os apontamentos deste trabalho, ou a uma influência geológica/natural.

#### 4.3 Comparação com sistemas aquáticos brasileiros e mundiais

Os teores dos metais nos perfis sedimentares das lagoas estudadas foram comparados com os valores encontrados em estudos brasileiros e de outras partes do mundo (**Tabela 3**). Os teores de Cd das lagoas deste estudo estão acima apenas do

encontrado para a baía de Todos os Santos, no estado da Bahia. Esta região sofre com os impactos de atividades portuárias e dos usos de solo para ocupação urbana-industrial (Andrade *et al.*, 2017). Porém, Campelo e Jacaré apresentaram menor concentração mediana de Cd que a baía de Sepetiba, no estado do Rio de Janeiro, sistema receptor direto de efluentes de usinas metalúrgicas de fundição. O Cd do Jacaré ultrapassou o valor máximo expressado na baía de Ribeira (enseada bem preservada no estado de São Paulo), enquanto os teores do Campelo permanecem bem próximos (Carvalho-Gomes *et al.*, 2009). Isso também pode ter influência da maior população atuante na lagoa do Jacaré em relação à lagoa Campelo. Em relação às comparações internacionais, os valores de Cd permanecem bem abaixo do encontrado na lagoa indiana Chilika, considerada a segunda maior do mundo e altamente impactada por usos do solo adjacentes predominantemente de agricultura, turismo e atividades portuárias (Nazneen *et al.*, 2018).

A comparação do Cu encontrado nas lagoas analisadas com os valores da lagoa de Cima (coletado em 1998), situada na mesma região do estudo, as concentrações estão bem próximas, porém os picos estão mais elevados nas lagoas estudadas, principalmente no Jacaré. Ao comparar aos resultados internacionais, os sedimentos das lagoas norte fluminenses apresentam claramente menores teores que os obtidos na lagoa indiana Chilika e no sistema lagunar Alvarado, do México, submetido à grande pressão antrópica e alterações no uso de terras adjacentes, por exemplo supressão da mata nativa para atividades agrícolas (Botello *et al.*, 2018).

Quanto ao Hg, é possível comparar os dados encontrados neste estudo com os de Sousa *et al.* (2004) em algumas lagoas da região. Os resultados para o Campelo neste estudo detêm valores medianos mais elevados com o pico mais baixo que o encontrado em Sousa *et al.* (2004), discrepâncias essas que pode estar relacionado a alterações na dinâmica do metal do perfil, como discutido na Seção 4.1. Ao comparar os valores da lagoa do Jacaré deste estudo com os encontrados para a Feia em Sousa *et al.* (2004), os valores estão próximos, com a mediana deste estudo um pouco mais elevada, mas picos com valores próximos. As lagoas de Iquipari e Açú detêm concentrações médias e picos menores em relação as duas lagoas estudadas, assim como verificado em Sousa *et al.* (2004). Em relação ao país e o mundo, a lagoa do Jacaré detêm os menores teores entre a maioria das lagoas comparadas. Os perfis sedimentares da baía de Todos os Santos (BA) e da lagoa Rodrigo de Freitas (RJ) (com grande influência da urbanização, porém sem atividades industriais) apresentam

Hg mais elevado que ambas as lagoas estudadas (Loureiro *et al.*, 2012). A lagoa do Campelo detém valores próximos aos do sistema lagunar mexicano, ambiente que também detém influência de atividades agrícolas ao seu redor (Botello *et al.*, 2018).

Para Zn, a lagoa do Jacaré destaca-se em relação a lagoa de mesma região, de Cima, com valores destoantes e picos 2,6 vezes maiores que os regionais comparados. Essa discrepância não pode ser atribuída a descarga de efluente doméstico apontada na seção 4.2 para o Jacaré, uma vez que a lagoa de Cima é interligada à lagoa Feia e por sua vez ao Jacaré. Porém a diferença pode estar na maior precipitação ocorrida no Jacaré, que favorece a contribuição por escoamento superficial das atividades agrícolas próximas nesta lagoa em detrimento à de Cima (**Fig. 8** – Material Suplementar). Quanto ao cenário do país, a baía de Sepetiba e a lagoa Rodrigo de Freitas, ambientes brasileiros com grande influência antrópica, apresentaram Zn bem acima das lagoas estudadas norte fluminense (Carvalho-Gomes *et al.*, 2009; Loureiro *et al.*, 2012). Destaque aos valores da baía de Sepetiba, que ultrapassa em 2,6 vezes o maior pico de Zn encontrado neste estudo. O pico de Zn na lagoa do Jacaré aproxima-se do comumente expresso na lagoa Rodrigo de Freitas. Por fim, ao comparar com os valores internacionais, a lagoa do Campelo apresenta a metade dos valores encontrados na lagoa indiana Chilika, em contrapartida à lagoa do Jacaré, que detém valores mais elevados, com teor máximo quase o dobro do pico na lagoa indiana.

**Tabela 3** – Comparação das concentrações (médias e medianas e, quando existentes, as respectivas medidas de dispersão; valores mínimos - máximos) de Cd, Cu, Zn ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e Hg ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) nos perfis sedimentares das lagoas Jacaré e Campelo com outros sistemas aquáticos no Brasil e no mundo. Em destaque estão os dados deste estudo.

Localização	Cd	Cu	Hg	Zn
Lagoa Chilika - Índia <sup>1</sup>	4,05 (0,00 – 15,75)	108,26 (77,98 – 149,70)	-	83,10 (50,89 – 119,28)
Sistema Lagunar Alvarado (México) <sup>2</sup>	0,03 (0,02 – 0,04)	45,54 (40,06 – 52,59)	169,81 (170,00 – 210,00)	-
Baía de Ribeira (SP) <sup>3</sup>	0,21 ± 0,05 (0,14 – 0,32)	24,6 ± 2,20 (19,8 – 28,5)	-	109,00 ± 5,30 (99,00 – 118,00)
Baía de Sepetiba (RJ) <sup>3</sup>	3,22 ± 1,11 (0,34 – 4,90)	31,90 ± 10,20 (8,09 – 42,5)	-	567,00 ± 219,00 (54,00 – 779,00)
Baía de Todos os Santos (BA) <sup>4,5</sup>	- (0,02 – 0,18)	- (5,38 – 38,40)	251,52 (4,65 – 3520,00)	- (21,08 – 38,25)
Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ) <sup>6</sup>	-	64,72 (39,94 – 89,28)	427,86 (65,78 – 721,29)	252,23 (95,74 – 351,25)
Lagoa de Iquipari (RJ) <sup>7</sup>	-	-	34,35 (20,7 – 48,00)	-
Lagoa de Campelo (RJ) <sup>7</sup>	-	-	67,97 (1,00 – 349,00)	-
Lagoa Feia (RJ) <sup>7</sup>	-	-	52,00 (37,00 – 101,00)	-
Lagoa do Açú (RJ) <sup>7</sup>	-	-	45,50 (40,3 – 50,7)	-
Lagoa de Cima (RJ) <sup>8</sup>	-	- (7,50 – 16,00)	-	- (41,00 – 81,00)
<b>Lagoa do Campelo (RJ)</b>	<b>0,20 ± 0,30 (0,04 – 0,52)</b>	<b>17,76 ± 8,70 (8,70 – 26,49)</b>	<b>181,72 ± 66,54 (46,45 – 261,42)</b>	<b>41,20 ± 16,90 (1,17 – 71,90)</b>
<b>Lagoa do Jacaré (RJ)</b>	<b>0,74 ± 0,45 (0,04 – 2,06)</b>	<b>6,90 ± 9,14 (0,00 – 29,51)</b>	<b>75,26 ± 75,82 (7,44 – 100,96)</b>	<b>108,19 ± 55,14 (49,70 – 215,50)</b>

Fontes: <sup>1</sup>Nazneen *et al.*, (2018); <sup>2</sup>Botello *et al.*, (2018); <sup>3</sup>Carvalho-Gomes *et al.*, (2009); <sup>4</sup>Andrade *et al.*, (2017); <sup>5</sup>Hatje *et al.*, (2019); <sup>6</sup>Loureiro *et al.*, (2012); <sup>7</sup>Sousa *et al.*, (2004); <sup>8</sup>Silva e Rezende, (2002).

#### 4.4 Avaliação Ambiental das Lagoas

As avaliações dos três índices coincidem em relação à redução dos aportes de Cu e Hg na lagoa do Campelo recentemente, uma vez que, embora em níveis de classificação quanto à contaminação variáveis, todas as metodologias fizeram distinções entre as porções do perfil nesta lagoa, apontando a superfície como menos afetada em relação ao fundo (**Quadro 2**). Isso reforça as evidências para a possibilidade de uma contaminação por estes metais no Campelo reduzida recentemente (**Fig. 2**). Ao mesmo tempo, o comportamento inverso foi observado para a lagoa do Jacaré, com o RI indicando a superfície com contaminações mais elevadas (**Fig. 5**). Esse cenário condiz com o enriquecimento de metais encontrado na lagoa.

Além dos diferentes níveis de contaminação apontados pelos índices mesmo em um diagnóstico uniforme, também são percebidas indicações antagônicas entre os métodos. Um exemplo está na avaliação realizada pelo  $I_{geo}$  na lagoa do Jacaré para Cd, sem indicar um enriquecimento do metal em relação ao *background* estadual, em um mesmo cenário onde o mPEC-Q enquadra a lagoa em um nível intermediário de poluição (**Quadro 2**). Ou seja, o mPEC-Q detectou o metal acima do SQG PEL, com uma probabilidade entre 15 – 29% de efeito nocivo ocasional dos metais estudados em organismos bentônicos expostos via sedimentos nas lagoas, enquanto que o  $I_{geo}$  sequer indicou uma contaminação pelo metal (Matos, 2020). As incongruências também ocorreram entre os métodos multivariados, onde as classificações das lagoas pelo mPEC-Q (com indicação de risco de efeitos à biota para as duas lagoas) foram mais sensíveis do que as propostas pelo RI (com indicação de risco ecológico apenas para a lagoa do Campelo).

Uma possível explicação para divergências entre os índices univariados e multivariados, observadas em outros estudos (Yu *et al.*, 2011; Gao *et al.*, 2015), pode estar nas diferenças nas definições e critérios dos índices. O  $I_{geo}$  é voltado para o enriquecimento do metal por aporte antrópico no ambiente que possa culminar em uma contaminação. Ou seja, a medição dos teores de elementos traço presentes no meio superiores ao fundo natural (contaminação) não permite predizer sobre a ocorrência e relevância de efeito deste na biota, reveladas pelos SQGs (poluição) (Chapman, 2007). Em contrapartida, os índices multidimensionais avaliam justamente o risco inerente à sensibilidade da comunidade biológica aos teores informados, independente de valores pré-existentes no meio. Essas definições necessitam de grande atenção para evitar confusões quanto ao emprego adequado dos métodos nos estudos para evitar a realização de um diagnóstico sobre efeitos em organismos sem respaldo científico adequado (Qiao *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014).

Já as diferenças entre índices multivariados podem estar atreladas à segurança das derivações de cada método. O mPEC-Q é um índice que possui registro e instruções em manuais de avaliação de qualidade de sedimentos, como o do Programa Nacional dos Grandes Lagos da Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA, 2002). Já o RI é um método desenvolvido com base em fatores que são derivados de análises empíricas, não seguindo critérios regulatórios comprovados experimentalmente. Por esse motivo, o índice é incapaz de indicar de forma precisa o metal no sedimento responsável pelo efeito nocivo aos organismos, que abre margem

para sua rejeição por agências reguladoras, impossibilitando a aplicação em atividades de remediação (Long *et al.*, 2006). Além disso, o fator base de contaminação do método RI é simples, com possibilidade de erro em avaliações de ambientes mais complexos, como uma lagoa com grandes interferências por obras de infraestrutura.

**Quadro 2** – Comparação das classificações de cada índice para as duas lagoas ao longo do perfil sedimentar.

Índice	Metal	Lagoa	Porção do Perfil Sedimentar	Avaliação da Contaminação ou Poluição
Geoacumulação ( $I_{geo}$ )	Cd	Campelo	Todo	Não contaminada
		Jacaré	Todo	Não contaminada
	Cu	Campelo	Superfície Meio ao Fundo	Não contaminada Não à moderadamente contaminada
		Jacaré	Todo	Não contaminada
	Hg	Campelo	Superfície Meio ao Fundo	Não à moderadamente contaminada Moderadamente contaminada
		Jacaré	Superfície Meio ao Fundo	Não à moderadamente contaminada Não contaminada
	Zn	Campelo	Todo	Não contaminada
		Jacaré	Todo	Não à moderadamente contaminada
Risco Ecológico (RI)	Todos	Campelo	Superfície Meio ao Fundo	Risco moderado Risco ecológico considerável
		Jacaré	Superfície Meio ao Fundo	Risco moderado Baixo risco ecológico
Quociente Médio da Concentração de Efeito Provável (mPEC-Q)	Todos	Campelo	Superfície Meio ao Fundo	Baixa prioridade (< 14%) Baixa à média prioridade (15 – 29%)
		Jacaré	Todo	Baixa à média prioridade (15 – 29%)

#### 4.4.1 Aplicações e Limitações de Uso dos Índices

O Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ) é um método de avaliação univariado clássico, utilizado em estudos geoquímicos há muitos anos (Müller, 1969; 1986; Gao *et al.* 2015; Hou *et al.*, 2019). Porém, a incapacidade desse método em apontar o estado de contaminação das lagoas de forma integrada e objetiva é uma limitação deste método em relação ao demais índices analisados. A não combinação de todos os elementos atuantes resulta em uma análise fragmentada da contaminação por metais, que, dependendo do objetivo da pesquisa, pode não ser relevante. Uma aplicação válida para este índice seria em estudos que buscam avaliar a contaminação de algum metal específico, em detrimento daqueles que visam a caracterização do local em sua totalidade (Long *et al.*, 2006). Ainda, a atribuição ideal

do  $I_{geo}$  é como um ponto de partida para as avaliações de qualidade dos sedimentos, informando sobre a existência de elementos incomuns a determinados ambientes ou que excedem ao naturalmente encontrado (Chapman, 2007; Duodu *et al.*, 2016).

Em contrapartida, quando o objetivo é avaliar a poluição por elementos traço em um ambiente, os efeitos sinérgicos dos metais necessitam de maior atenção, uma vez que os riscos a eles associados podem ser cumulativos (Hakanson, 1980). Dessa forma, os métodos multivariados dos índices alternativos, RI e mPEC-Q, são indicados pela definição voltada ao efeito nocivo na biota e ainda solucionam a falta de integração dos dados, fornecendo uma avaliação de risco rápida e compreensível (Duodu *et al.*, 2016). Isso também pode ser uma desvantagem, uma vez que condensar informações de vários metais em um só índice tende a disfarçar suas influências pontuais. O mPEC-Q, embora detenha essa limitação, pode ser aplicado como ferramenta em atividades de remediação (Long *et al.*, 2006). O RI detém o artifício Fator de Risco (Er), que permite avaliar o risco associado a cada metal e distinguir elementos que requerem atenção (Hakanson, 1980). Porém, a imprecisão nesta indicação pela falta de critérios regulatórios comprovados mencionada, exige uma complementação nas informações, que pode aumentar os custos e a complexidade da análise (Long *et al.*, 2006). Como uma compensação, a metodologia do índice foi desenvolvida para ser aplicável a uma quantidade restrita de amostras e dispõe de padrões e dispositivos que facilitam a tomada de decisão sobre determinações necessárias para cada estudo (Hakanson, 1980).

Dessa forma, com base nas características, aplicações e avaliações resultantes dos índices discutidas, a última hipótese do trabalho, sobre avaliações de risco mais precisa pelos índices multivariados (mPEC-Q e RI) em relação aos univariados ( $I_{geo}$ ) foi aceita, uma vez que as metodologias multidimensionais, além de mais sensíveis e, portanto, mais próximas à realidade, retratam de forma mais holística a contaminação, quando comparado a metodologia unidimensional utilizada. Além disso, os índices multivariados agregaram informações sobre o estado de contaminação e poluição nas lagoas estudadas em detrimento ao índice univariado, que permite a análise restrita à contaminação.

Dentre as limitações dos índices multivariados de forma geral, as avaliações além de serem específicas para cada área, são baseadas e válidas apenas para os contaminantes que foram informados. Dessa forma, é inviável atribuir a classificação de um ambiente à outros elementos tóxicos que não estão sendo avaliados, assim

como a avaliação de um ambiente para outro, mesmo que em uma mesma região. O mesmo vale para metais que não tenham valores de SQGs já pré-definidos, para a aplicação do mPEC-Q (Long *et al.*, 2006). Entretanto as principais limitações para os três índices aplicados estão em considerar, durante a avaliação, somente a concentração total dos metais e em sedimentos, não apresentando um parâmetro que analise sua biodisponibilidade para água intersticial e para coluna d'água, que realmente indicam o alcance deste possível efeito à biota (Yu *et al.*, 2011; Qiao *et al.*, 2013). Dessa forma, estes métodos não são capazes de informar precisamente o potencial de toxicidade dos metais nos ecossistemas aquáticos. As questões levantadas são relevantes para uma avaliação do risco de um ambiente e tornam a aplicação única estes índices insuficientes para a proposta.

Com base nisso, o trabalho de Yu *et al.* (2011) apontou a necessidade da complementação de avaliações de risco de poluição (como RI e mPEC-Q), com dados sobre o teor de metais na água intersticial, uma vez que isso indicaria a liberação de elementos presentes sedimento e consequente disponibilidade para contato com organismos bentônicos. Ainda, a água intersticial age como uma ponte, transportando metais do sedimento para coluna d'água, assim como via de exposição para a biota da coluna d'água (Chapman *et al.*, 2002; Yu *et al.*, 2011; Moore *et al.*, 2019).

A distinção da porção do metal no sedimento que está associada a fração trocável (fracamente ligada aos metais e lábil a pequenas mudanças nas condições ambientais) também é extremamente relevante para indicar o potencial de troca dos metais na interface sedimento-coluna d'água e efeito deletério na biota neste compartimento (Arain *et al.*, 2008; Okoro e Fatoki, 2012). É importante ressaltar que, embora dados referentes à metodologia de extração sequencial não estejam disponíveis para este estudo, a análise da água intersticial nos sedimentos das duas lagoas estudadas permite levantar informações relativas à mobilidade dos metais.

#### *4.5 Água Intersticial na Disponibilidade de Metais e Avaliação de Risco*

Os sedimentos das lagoas do Campelo e do Jacaré atuam como fontes de Zn, Cd e Cu para sua água intersticial, com a troca entre compartimentos ocorrendo em superfície para Cd, Zn e Cu no Campelo, e para Cd e Zn no Jacaré (**Fig. 6**). Isso indica uma disponibilidade destes elementos à biota bentônica e uma maior facilidade em alcançar a coluna d'água. O Cd na lagoa do Jacaré foi o único elemento geodisponível, dentre os analisados para água intersticial, com um valor mediano na lagoa que o

classifica como passível de desempenhar um efeito deletério nos organismos bentônicos e em sua cadeia trófica envolvida (inclusive humanos), de acordo com os SQGs mínimos tolerável de efeito (TEL e nível 1) da National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), do *Canadian Council of Ministers of the Environment*, e da Resolução CONAMA nº 454/2012 (CCME, 2002; Buchman, 2008; CONAMA, 2012). Como o Hg não foi analisado em água intersticial, não foi possível detectar sua mobilidade nas lagoas e, portanto, seu acesso à biota, embora também tenha o valor mediano na lagoa do Campelo elegível à possibilidade de efeito à biota.

O comportamento distinto do Cu ao fundo do perfil do Jacaré pode estar relacionado à redução da capacidade de complexação deste elemento sob condições anóxicas, comum em grandes profundidades no sedimento. Ainda, Zn e Cu tendem a seguir padrões distintos sob condições de anoxia, sendo inclusive utilizados em estudos de rastreabilidade de porções óxicas em fósseis, justificando os padrões opostos encontrados (Salomons e Förstner, 1984). Os picos observados nos metais na lagoa do Jacaré podem indicar a observação de um fenômeno pós-deposicional chamado soterramento abrupto (**Fig. 6**). Comuns em dragagens, como já citadas como recorrentes na região, pode causar uma redução na quantidade e no tamanho de poros internos em uma camada específica do sedimento, mobilizando o metal associado no sedimento para a água intersticial, seguido da continuidade no processo ordinário de deposição (Salomons e Förstner, 1984; Soffiati, 2009; Lima, 2014).

Com base no comportamento dos elementos nos sedimentos das duas lagoas (com a transferência dos metais em sedimento para água intersticial, gerando maiores teores na última em superfície), e nas avaliações realizadas pelos índices de risco ambiental aplicados, os metais que demandam atenção são: Hg em ambas as lagoas, Cu na lagoa do Campelo e Zn e Cd na lagoa do Jacaré. Dessa forma, a aplicação dos três índices somada à análise da concentração de metais na água intersticial pelo perfil, como também percebido no estudo de Yu *et al.* (2011) e Gao *et al.* (2015) com seus índices aplicados, permitiram uma avaliação de risco mais completa para as lagoas, que envolve três contextos distintos: à nível de enriquecimento ( $I_{geo}$ ), à nível de disponibilidade (água intersticial) e à nível de toxicidade dos elementos traço à organismos bentônicos (RI e mPEC-Q).

## 5. Conclusão

De modo geral, os perfis sedimentares analisados permitiram perceber um padrão antagônico entre as lagoas estudadas em relação às concentrações de Cd, Cu e Hg ao longo dos anos (diminuição da contaminação na lagoa do Campelo em contrapartida ao aumento dos mesmos elementos na lagoa do Jacaré). A concentração homogênea apresentada pelo Zn em ambas as lagoas dificultou a análise exclusiva pelos perfis sedimentares. Com as informações de acúmulo dos elementos-traço nas lagoas, foi possível perceber que atividades comumente citadas em estudos realizados na lagoa do Campelo (agropecuárias e de mineração de ouro aluvionar) podem ter exercido uma influência maior em períodos remotos, porém após algumas tomadas de decisão do poder público (sanções à manipulação e à venda de Hg) e encerramento das atividades usineiras na região, os aportes vem reduzindo até o período mais recente estudado.

Os resultados fornecidos pelos índices de avaliação ambiental  $I_{geo}$ , RI e mPEC-Q aplicados foram inconsistentes. O motivo para as discrepâncias foi atribuído às diferenças de proposta dos índices univariado e multivariados assim como para a imprecisão do método RI associada à falta de experimentação e critérios regulatórios dos fatores bases da metodologia. Métodos multidimensionais são mais sensíveis e, portanto, mais próximos à realidade, e conseguem retratar de forma mais holística a contaminação, quando comparado ao método unidimensional utilizado, ao adicionarem informações sobre o estado de poluição nas lagoas estudadas.

A disponibilidade da maioria dos metais analisados em água intersticial na porção superficial do testemunho nas duas lagoas gera um alerta quanto ao risco da biota bentônica e presente na coluna d'água, principalmente após os índices multivariados indicarem níveis de poluição para as duas lagoas. Com base nas avaliações dos índices de risco ambiental realizadas e na maior disponibilidade para a maioria dos metais em camadas superficiais do sedimento, os elementos-traço que demandam atenção na lagoa do Jacaré são o Hg, Zn e Cd, e na lagoa do Campelo são o Hg e Cu. A aplicação dos índices com o particionamento dos metais do sedimento para água intersticial no perfil forneceu uma avaliação de risco mais robusta para os sedimentos de lagoas à nível de enriquecimento ( $I_{geo}$ ), disponibilidade (água intersticial), e efeitos nocivos à biota (RI e mPEC-Q).

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Estadual do Norte do Rio de Janeiro (UENF) por todo suporte. Daniele Carvalho Pereira recebeu apoio financeiro da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) (Processo N° E-26/201.195/2020). Este trabalho também obteve o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Dedicado à memória da inesquecível Prof.<sup>a</sup> Cristina Maria Magalhães de Souza.

## 7. Referências Bibliográficas

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). NBR 7181. Solo-Análise Granulométrica (Método de ensaio).
- Almeida, M. G. (1998). Geoquímica de metais pesados na Lagoa de Cima, RJ. Dissertação de Mestrado. Dissertação, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, Brasil.125p.
- Almeida, M. G.; Souza, C. M. M. (2008). Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 22(3), 140-158.
- Altman, N.; Krzywinski, M. (2016). Regression diagnostics. *Nat Methods* 13:385-386.
- Alves, J.; Barbosa, M. (2013). Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro. Departamento de Recursos Minerais, Serviço Geológico do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Alves, L. A.; Lima, V. S.; Miro, J. M. R.; Coelho, A. L. N. (2013). Classificação geomorfológica das lagoas da Região Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul - RJ. In: XV Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada, 1, 1200-1208.
- Amador, E. D. S. (1985). Lagunas fluminenses: classificação com base na origem, idade e processos da evolução. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 57(4), 526-527.
- Andrade, R. L. B.; Hatje, V.; Masqué, P.; Zurbrick, C. M.; Boyle, E. A.; Santos, W. P. C. (2017). Chronology of anthropogenic impacts reconstructed from sediment records of trace metals and Pb isotopes in Todos os Santos Bay (NE Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 125(1-2), 459–471.
- Arain, M.B.; Kazi, T.G.; Jamali, M.K.; Afridi, H.I.; Jalbani, N.; Sarfraz, R.A.; Baig, J.A.; Kandhro, G.A.; Memon, M.A. (2008). Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake, *Journal Hazardous Materials* 160: 235–239.
- Audry, S.; Grosbois, C.; Bril, H.; Schäfer, J.; Kierczak, J.; Blanc, G. (2010). Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelt-

impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry*, 25(6), 778–794.

Barcellos, C. (1995). *Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba*. Tese, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. 147 p.

Bartmeyer, B. C.; dos Santos Oliveira, L. H.; Coelho, L. H. G. (2019). Comparação da retenção de cádmio e chumbo nos tecidos vegetais das macrófitas aquáticas, aguapé (*Eichhornia* sp.) e taboa (*Typha* sp.) por biossorção e fitorremediação. *Holos Environment*, 19(1), 145-159.

Bastos, W. R.; Malm, O.; Pfeiffer, W. R.; Clearly, D. (1998). Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. *Ciência e cultura*. 50(4): 255-260.

Bhardwaj, V.; Singh, D. S.; Singh, A. K. (2010). Environmental repercussions of cane-sugar industries on the Chhoti Gandak river basin, Ganga Plain, India. *Environmental monitoring and assessment*, 171(1), 321-344.

Bidegain, P.; Bizerril, C. R. S. F.; Soffiati, A. (2002). *Lagoas do Norte Fluminense—perfil ambiental*. Rio de Janeiro: Semads, 148 p.

Bizerril, C. R. S. F.; Araújo, L. M. N.; Tosin, P. C. (1998). Contribuição ao Conhecimento da Bacia do Rio Paraíba do Sul. *Coletânea de Estudos*. Rio de Janeiro: ANNEL, 128p.

Botello, A. V.; Villanueva, F. S.; Rivera, R. F.; Velandia, A. L.; de la Lanza, G. E. (2018). Analysis and Tendencies of Metals and POPs in a Sediment Core from the Alvarado Lagoon System (ALS), Veracruz, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 75(1), 157–173.

Bradl, H. (2005). *Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation*. Interface Science and Technology, vol. 6. Elsevier: Neubrucke, Germany, 177 p.

Brasil (1980). Portaria n° 6, de 29 de abril de 1980. Proíbe o registro, a comercialização e o uso de defensivos agrícolas organomercuriais. Brasília, D.O.U.: 29 abr. 1980

Brasil (1981). Lei n° 6938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, D.O.U.: 02 set. 1981.

Brasil (1989A). Decreto n° 97.507, de 13 de fevereiro de 1989. Dispõe sobre licenciamento de atividade mineral, o uso do mercúrio metálico e do cianeto em áreas de extração de ouro, e dá outras providências. Brasília, D.O.U.: 14 fev. 1980.

Brasil (1989B). Decreto n° 97.634, de 10 de abril de 1989. Dispõe sobre o controle da produção e comercialização de substância que comporta risco para a vida, a qualidade de vida e o meio ambiente. Brasília, D.O.U.: 12 abr. 1989.

Buchman, M.F., (2008). *NOAA Screening Quick Reference Tables*. NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 p.

Câmara, V. D. M.; Campos, R. C.; Perez, M. A.; Tambelini, A. T.; Klein, C. H. (1986). Teores de mercúrio no cabelo: um estudo comparativo em trabalhadores da lavoura

de cana-de-açúcar com exposição pregressa aos fungicidas organo-mercuriais no município de Campos-RJ. *Cadernos de Saúde Pública*, 2, 359-372.

Campos, V. (2003) Trace Elements in Pesticides. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34:9-10, 1261-1268.

Carvalho-Gomes, F.; Godoy, J. M.; Godoy, M. L. D.; Carvalho, Z. L.; Lopes, R. T.; Sanchez-Cabeza, J. A.; Lacerda, L. D.; Wasserman, J. C. (2009). Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: a comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, 59(4-7), 123-133.

CBH-BPSI – Comitê de Bacias Hidrográficas do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana (2020). *Atlas da Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana*. Rio de Janeiro: Atlas.

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment (2001). *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables*. Updated: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Winnipeg, CA.

Chapman, P. M. (2007). Determining when contamination is pollution: Weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Env. Intern.*, 33(4), 492–501.

Chapman, P.M.; Wang, F.Y.; Germano, J.D.; Batley, G. (2002). Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 359-366.

Charzyński, P.; Plak, A.; Hanaka, A. (2017). Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4801-4811.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (2012). Resolução nº 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Publicação DOU: 08/11/2012, 66.

Conceição-Gomes, M. A.; Suzuki, M. S. (2008). Aspectos ambientais e históricos da lagoa do Campelo. *Perspectivas Online* 2007-2011, 2(7).

Coutinho, S. N. (2018). *Estudo de bioacumulação de metais tóxicos e elementos traço em amostras de macrófitas aquáticas flutuantes do reservatório Guarapiranga, São paulo - SP, Brasil*. Dissertação, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 174 p.

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. (2001). *Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil. Geologia do estado do Rio de Janeiro*. Serviço Geológico do Brasil. Brasília, DF. 94 p.

Cunha, F.; Machado, G.; Morais, E.; Ramos, A. (2000). *Levantamento geoquímico do Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Serviço Geológico do Brasil, Brasília, 39 p.

Duodu, G. O.; Goonetilleke, A.; Ayoko, G. A. (2016). Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environmental pollution*, 219, 1077-1091.

EPA – United States Environmental Protection Agency (2002). *Guidance Manual to Support the Assessment of Contaminated Sediments in Freshwater Ecosystems*.

Volume III: Interpretation of the Results of Sediment Quality Investigations; EPA-905-B02-001-C; Great Lakes National Program Office, Chicago, Illinois.

Fakhri, Y.; Mohseni-Bandpei, A.; Oliveri Conti, G.; Ferrante, M.; Cristaldi, A.; Jeihooni, A. K.; Alinejad, A.; Mohseni, S. M.; Sarkhosh, M.; Keramati H.; ... Baninameh, Z. (2018). Systematic review and health risk assessment of arsenic and lead in the fished shrimps from the Persian gulf. *Food and Chemical Toxicology*, 113, 278–286.

FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (1993). Diagnóstico dos Municípios do Estado do Rio de Janeiro. DIVEA – Divisão de Estudos Ambientais, Rio de Janeiro.

Ferreira, A. P. (2016). Usina São João: história, memória e patrimônio no ensino de história. Dissertação, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. 68 p.

Franco, C. C. M. (2017). Mapeamento geomorfológico na escala 1: 50.000 do baixo curso da bacia do Rio Muriaé no estado do Rio de Janeiro. *Os Desafios da Geografia Física na Fronteira do Conhecimento*, 1, 5836-5846.

Freitas, D. M. D. (2003). Águas subterrâneas na Baixada Campista (Campos dos Goytacazes, RJ): geometria, qualidade e dinâmica no aquífero quaternário deltaico. Dissertação, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil. 197 p.

Fukumoto, M. M. (2007) Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista, com base nos teores de metais e na suscetibilidade magnética dos sedimentos. Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 134 p.

Gao X; Zhuang W; Chen C-TA; Zhang Y (2015). Sediment quality of the SW coastal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: a comprehensive assessment based on the analysis of heavy metals. *Plos one*, 10(3): e0122190.

Gonçalves, H. M.; Borges, J. D.; da Silva, M. A. S. (2009). Acúmulo de metais pesados e enxofre no solo em áreas de influência de canais de vinhaça de fertirrigação. *Bioscience Journal*, 25(6).

Guedes, L. (2005). Associação Geoquímica de Metais Pesados em Perfis Sedimentares de dois Ecossistemas Lacustres do Norte do Estado do Rio de Janeiro - Lagoa do Campelo e Lagoa do Jacaré. Dissertação, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, Brasil. 62p.

Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975-1001.

Hatje, V.; Andrade; R.L.B.; Jesus, R.M.; Masqué, P.; Albergaria-Barbosa, A.C.R.; de Andrade, J.B.; Santos, A.C.S. (2019). Historical records of mercury deposition in dated sediment cores reveal the impacts of the legacy and present-day human activities in Todos os Santos Bay, Northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 145, 396-406.

Hedges, J. I.; Stern, J. H. (1984). Carbon and nitrogen determinations carbonate-containing solids. *Limnol. Oceanogr.*, 29(3), 657-663.

Higino, P. A. S.; Jesus, T. B.; Carvalho, C. E. V.; Tonial, L. S. S.; Calado, T. C. S. (2012). Variação sazonal de mercúrio total em Sururus (*Mytella charruana*, Orbigny, 1842) de uma laguna tropical, NE, Brasil. *Revista Virtual de Química*, 4 (4), 393-404.

Hou, S.; Zheng, N.; Tang, L.; Ji, X.; Li, Y.; Hua, X. (2019). Pollution characteristics, sources, and health risk assessment of human exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust across China between 2009 and 2018. *Environment International*, 128, 430-437.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, (2021). População residente estimada 2001 e 2002: SIDRA, Banco de Tabelas Estatísticas.

Jiao, W.; Chen, W.; Chang, A. C.; Page, A. L. (2012). Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. *Environmental Pollution*, 168, 44–53.

Jordão, C. P.; Pereira, M. G.; Bellato, C. R.; Pereira, J. L.; Matos, A. T. (2002). Assessment of water systems for contaminants from domestic and industrial sewages. *Environmental Monitoring and Assessment*, 79(1), 75-100.

Kjerfve, B. (1994). Coastal Lagoons Processes. In: Kjerfve, B. (Ed.). *Coastal Lagoons Processes*, Berlin: Elsevier Oceanography Series, p. 1-8.

Köppen, W.; Geiger, R. (1928). *Klimate der Erde*. Gotha: Verlag Justus Perthes, Wall-map 150cmx200cm.

Krause, P.; Erbsloh, B.; Niedergesab, R.; Pepelnik, R.; Prange, A. (1995). Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multi-element-screening of more than 50 elements in the sediments of River Elbe. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 353, 3-11.

Lacerda, L. D.; Carvalho, C. E. V.; Rezende, C. E.; Pfeiffer, W. C. (1993). Mercury in sediments from the Paraíba do Sul River continental shelf, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 26(4), 220-222.

Lacerda, L. D.; Paraquetti, H. H. M.; Rezende, C. E.; Silva, L. F. F.; Silva Filho, E. V.; Marins, R. V.; Ribeiro, M. G. (2002). Mercury concentrations in bulk atmospheric deposition over the coast of Rio de Janeiro, Southeast, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13(2), 165-169.

LABHID – Laboratório de Hidrologia e Estudos Ambientais (2001). *Diagnóstico de Drenagem Urbana Campos dos Goytacazes*, Rio de Janeiro. UFRJ/COPPE.

Lima, V. S. (2014). *Variação espaço-temporal do espelho d'água da lagoa Feia*, RJ. Tese, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, Brasil. 130 p.

Long, E.R.; Ingersoll, C.; MacDonald, D.D. (2006). Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1726-1736.

Loureiro, D. D.; Fernandez, M.; Herms, F.; Araújo, C.; de Lacerda, L. D. (2012). Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. *Oecologia Australis* 16(3), 353-364.

Lucotte, M.; D'Anglejan, B. (1985). A Comparison of Several Methods for the Determination of Iron Hydroxides and Associated Orthophosphates in Estuarine Particulate Matter. *Chemical Geology*, 48, 257-264.

Luz, C. F. P.; Barth, O. M.; Silva, C. G. (2006). Dinâmica temporal na lagoa do Campelo, região do norte do estado do Rio de Janeiro, baseada em estudos palinológicos. *Revista Brasileira de Paleontologia* 1, 127-136.

Malm, O. (1986). Estudo da Poluição por Metais Pesados no Sistema Rio Paraíba do Sul- Rio Guandu (RPS-RG) através da Metodologia de Abordagem pelos Parâmetros Críticos. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Massoudieh, A.; Bombardelli, F. A.; Ginn, T. R. (2010). A biogeochemical model of contaminant fate and transport in river waters and sediments. *Journal of contaminant hydrology*, 112(1-4), 103-117.

Matos, A. T. (2020). Poluição ambiental: impactos no meio físico. Viçosa: Editora UFV.

Mesquita, Z. C. (2012). O patrimônio industrial como elemento constituinte da paisagem cultural de Campos dos Goytacazes. Dissertação. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Brasil. 127p.

Milesi, S. V.; Biasi, C.; Restello, R. M; Hepp, L. U. (2008). Efeito de metais cobre (Cu) e Zinco (Zn) sobre a comunidade de macroinvertebrados bentônicos em riachos do sul do Brasil. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, 30 (3), 283-289.

Molisani, M. M.; Salomão, M. S. M. B; Ovalle, A. R. C.; Rezende, C. E.; Lacerda, L. D.; Carvalho, C. E. V. (1999). Heavy Metals in Sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 63: 682-690.

Moore, F.; Amini Birami, F.; Keshavarzi, B.; Kamali, M. (2019). Potentially toxic elements contamination in sediment, surface and pore water of Maharlu Saline Lake, south-west Iran. *Geopersia*, 9(1), 111-124.

Monteiro, J.O.; Teixeira, S. (2016). O Canal Campos-Macaé e sua importância como patrimônio hidráulico na região Norte Fluminense: uma análise sobre sua construção e viabilidade turística nos dias atuais (Brasil). *Boletín de Antropología* 31(52), 129-150.

Moreira, R. C. A.; Boaventura, G. R. (2003). Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranoá – DF. *Química Nova* 26: 812 – 820.

Mudroch, A.; Azcue, J. M.; Mudroch, P. (1997). *Manual of physico-chemical analysis of aquatic sediments*. Lewis/CRC Press, Inc. Boca Ranton, 286 p.

Müller, G. (1969). Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. *Geol J* 2, 108-118.

Müller, G. (1986). Schadstoffe in sedimenten-sedimente als schadstoffe. *Mitt, Österreichische Geologische Gesellschaft*, 79, 107-126.

Nazneen, S.; Singh, S.; Raju, N. J. (2018). Heavy metal fractionation in core sediments and potential biological risk assessment from Chilika lagoon, Odisha state, India. *Quaternary International*, 507, 370-388.

Okoro, H.K.; Fatoki, O.S. (2012). A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 1: 1-9.

Pestana, I. A.; Meneguelli-Souza, A. C.; Gomes, M. A. C.; Almeida, M. G.; Suzuki, M. S.; Vitória, A. P.; Souza, C. M. M. (2018). Effects of a combined use of macronutrients nitrate, ammonium, and phosphate on cadmium absorption by *Egeria densa* Planch. and its phytoremediation applicability. *Aquatic Ecology*, 52, 51-64.

Prado, R. B.; Ferraz, R. P. D.; Fidalgo, E. C. C.; Gonçalves, A. O.; Dantas, M.; Silveira, M. D. M. L.; de Mello, A. G.; Mansur, K. L.; de Carvalho, B. A.; Vieira, H.; Dourado, F. (2004). Diagnóstico do Meio Físico da Bacia Hidrográfica do Rio Macabu, RJ. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, Documentos: n. 63, 86 p.

Prater, B. L.; Anderson, M. A. (1977). 96-Hour Bioassay of Otter Creek, Ohio. Source: *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 49(10), 2099-2106.

Qiao, Y.; Yang, Y.; Gu, J.; Zhao, J. (2013). Distribution and geochemical speciation of heavy metals in sediments from coastal area suffered rapid urbanization, a case study of Shantou Bay, China. *Mar. Pollut. Bull.* 68, 140–146.

RADAMBRASIL. (1983). Levantamento de recursos naturais, geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação: uso potencial da Terra (Folhas SF 23/24- RJ - Vitória), Brasília: Ministério das Minas e Energia 32, 778 p.

Ramalho, R. S. (2005). Diagnóstico do Meio Físico como Contribuição ao Planejamento do Uso da Terra do Município de Campos dos Goytacazes. Tese, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, Brasil. 123 p.

Ramos, I. S. (2000). Delimitação, caracterização e cubagem da região de exploração de argila no Município de Campos dos Goytacazes. Dissertação, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Brasil. 83p.

R Core Team, (2021). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Ribeiro, J. S. (2017). Helminhos de bagre-africano, *Clarias gariepinus* Burchell, 1822 (pisces, siluriformes) da baixada campista de Campos dos Goytacazes, RJ. Dissertação, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, Brasil. 86 p.

Righetto, A. M.; Gomes, K. M.; Freitas, F. R. S. (2017). Poluição difusa nas águas pluviais de uma bacia de drenagem urbana. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 22(6), 1109-1120.

Rio de Janeiro (Estado) (2011). Lei nº 5990, de 20 de junho de 2011. Dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá outras providências.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rheault, I.; Farella, N.; Silva, E. J.; Dezencourt, J.; Passos, C. J. S.; Soares, G. S.; Guimarães, J. R. D.; Mergler, D.; Amorin, M. (1998). Geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará State, Brazil. *Science Total Environment*, 223: 1-24.

Salomons, W.; Fostner, V. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag: Berlim, Heidelberg, Nova York, Tóquio. p.6-10 e 63-93.

Santos, M. G. D.; Pereira, S. Y. (2011). Método AVI (Aquifer Vulnerability Index) para a classificação da vulnerabilidade das águas subterrâneas na região de Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 16(3), 281-290.

SEMADS – Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, (2001). *Bacias hidrográficas e rios fluminenses: síntese informativa por macrorregião ambiental*. Rio de Janeiro: Semads/GTAZ.

Silva, A. C. (2001). *Natureza fractal de ácidos húmicos e mobilidade de ferro, zinco e cádmio em área degradada por mineração de caulim*. Tese, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil. 78 p.

Silva, C. N. (2017). *Pesca artesanal e memória: tensões entre a abundância e a penúria na lagoa do Campelo em Campos dos Goytacazes/RJ*. Dissertação, Universidade Federal Fluminense, Campos dos Goytacazes, Brasil. 45 p.

Silva, L. B. C. (2018). *Lagoa Feia: mudanças do uso da terra em sua bacia hidrográfica e implicações sobre sua hidroquímica e estado trófico*. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé, Brasil. 200 p.

Silva, M. A. L.; Rezende, C. E. (2002). Behavior of selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. *The Science of Total Environment*, 292: 121-128.

Silva, M. M.; Souza, M. M.; Quintas, M.; Gonçalves, R. L. M. (2008). *Avaliação da contaminação ambiental por mercúrio através dos garimpos de ouro ao longo do baixo curso do Rio Pombo, Rio de Janeiro, Brasil*. Observatório Geográfico de América Latina.

Soares, N.; Costa, E. S.; Sá, F.; Barroso, G. F.; Neto, R. R.; Lima, A. T. (2019). Urban effects in the sediment of an Intermittently Closed and Open Lagoon (ICOLL) in southeastern Brazil: a high-resolution study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(4).

Soffiati, A (2009). *Redução do impacto das cheias pelo manejo das águas na planície fluvio-marinha do Norte Fluminense*. *Agenda Social*, 3 (2): 1-33.

Sousa, W. P. D.; Carvalho, C. E. V. D.; Carvalho, C. C. V. D.; Suzuki, M. S. (2004). Mercury and organic carbon distribution in six lakes from the North of Rio de Janeiro State. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 47(1), 139-145.

Souza, C. M. M. (1994). *Avaliação ambiental dos riscos do mercúrio em áreas de garimpo de Brasil*. PhD. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Souza, V. A. (2016). *Níveis de cádmio no solo e na água de consumo em Buriticupu-MA*. Dissertação, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brasil. 101 p.

Tsakovski, S.; Kudlak, B.; Simeonov, V.; Wolska, L.; Garcia, G.; Namieśnik, J. (2012). Relationship between heavy metal distribution in sediment samples and their ecotoxicity by the use of the Hasse diagram technique. *Analytica Chimica Acta* 719: 16-23.

Venables, W. N.; Ripley, B. D. (2002) *Modern Applied Statistics with S*. Fourth Edition. Springer, New York. ISBN 0-387-95457-0.

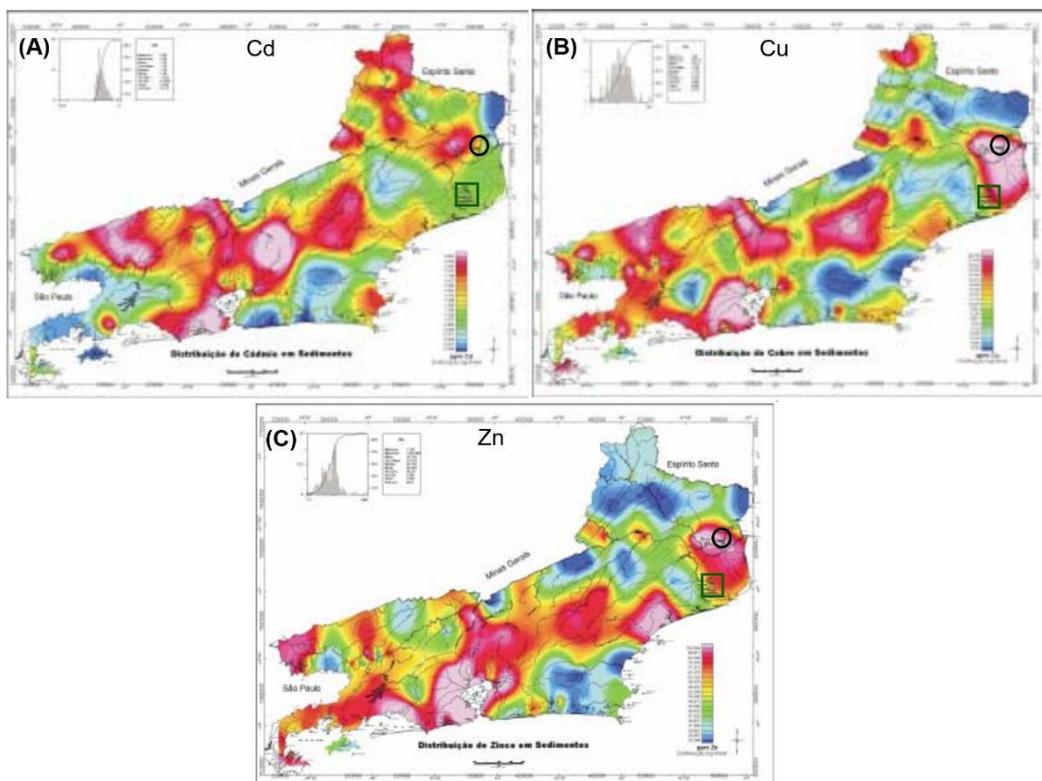
Vieira, C. M. F. (2001). Caracterização de argilas de Campos dos Goytacazes-RJ visando à fabricação de revestimento cerâmico semiporoso. Tese, Universidade Estadual Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Brasil. 126p.

Yang, J.; Chen, L.; Liu, L. Z.; Shi, W. L.; Meng, X. Z. (2014). Comprehensive risk assessment of heavy metals in lake sediment from public parks in Shanghai. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 129-135.

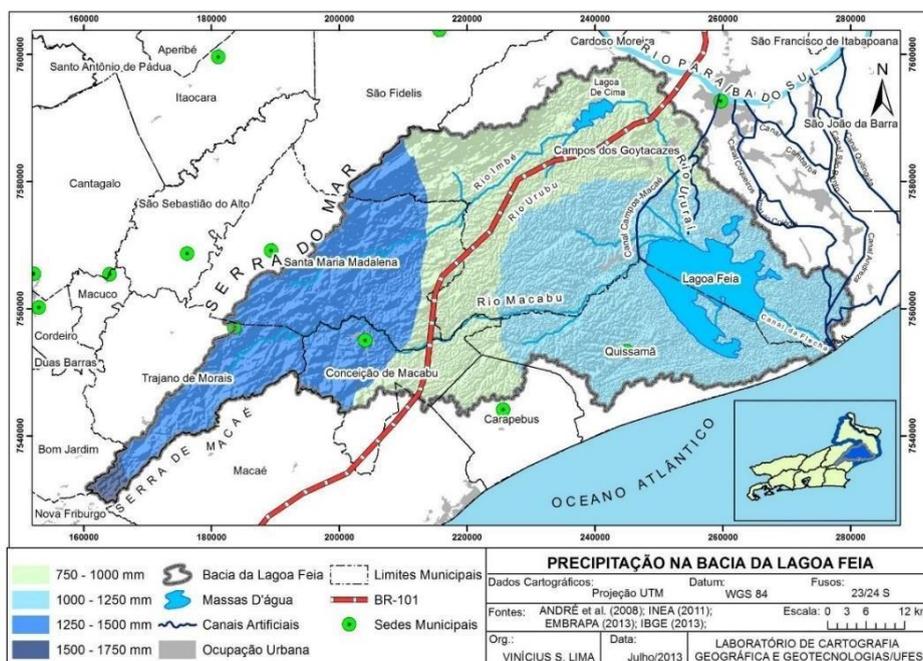
Yang, Z.; Wang, Y.; Shen, Z.; Niu, J.; Tang, Z. (2009). Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1186-1194.

Yu, G. B.; Liu, Y.; Yu, S.; Wu, S. C.; Leung, A. O. W.; Luo, X. S.; Wong, M. H. (2011). Inconsistency and comprehensiveness of risk assessments for heavy metals in urban surface sediments. *Chemosphere*, 85(6), 1080-1087.

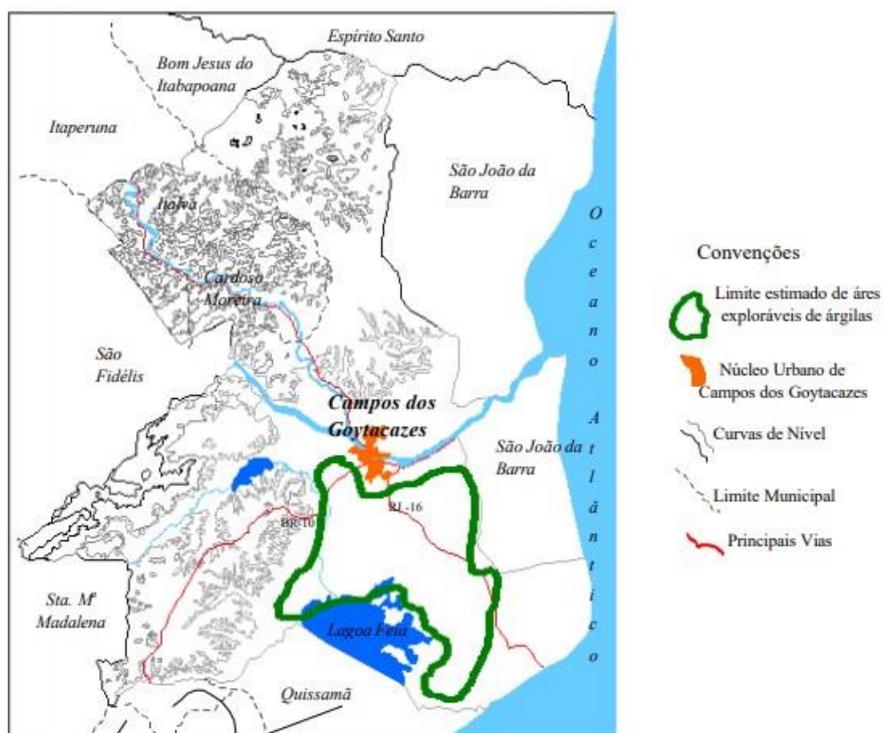
## 8. Material Suplementar



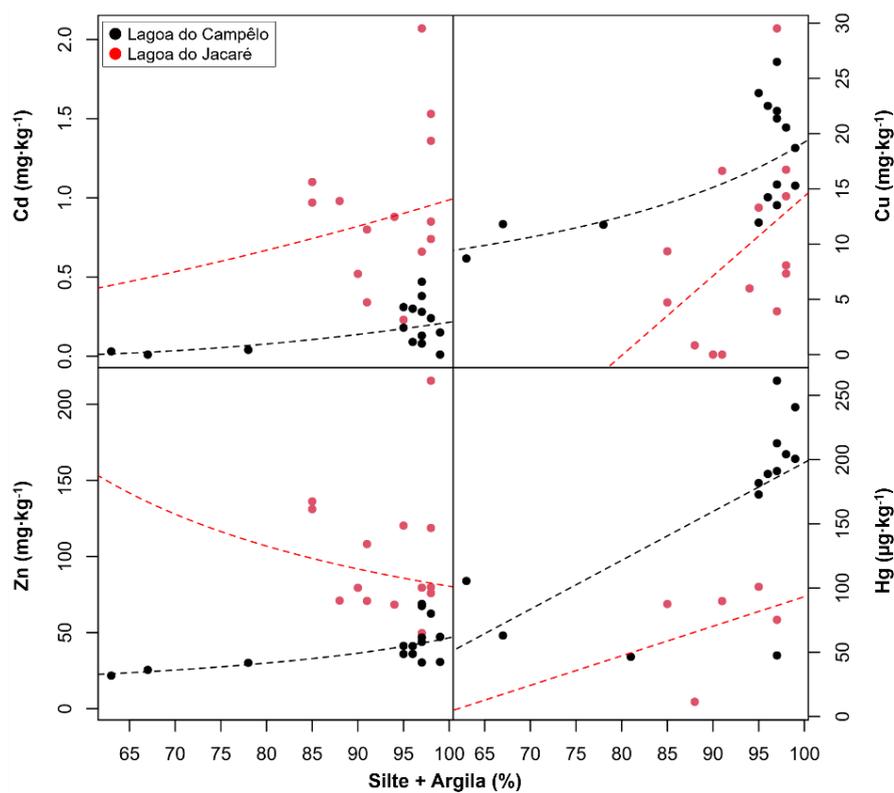
**Fig. 7** – Mapas sobre a contribuição local de Cd (A), Cu (B), e Zn (C) em sedimentos ao entorno das lagoas do Campelo (O) e do Jacaré (□) até ano de 2000 de acordo com o Levantamento Geológico do Estado do Rio de Janeiro. A graduação de cores no mapa de azul escuro ao vermelho/rosa corresponde ao aumento da menor à maior contribuição do metal para o local, respectivamente. Cunha *et al.*, (2000).



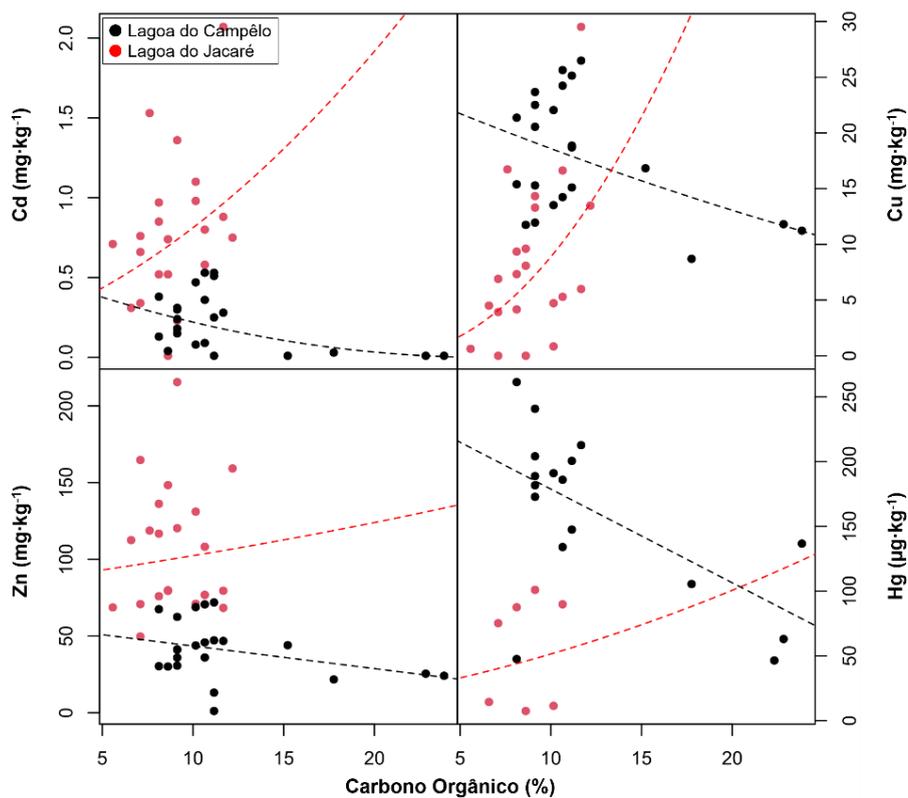
**Fig. 8** – Precipitação na Sub-Bacia da lagoa Feia de 1971 a 2000. Lima (2014).



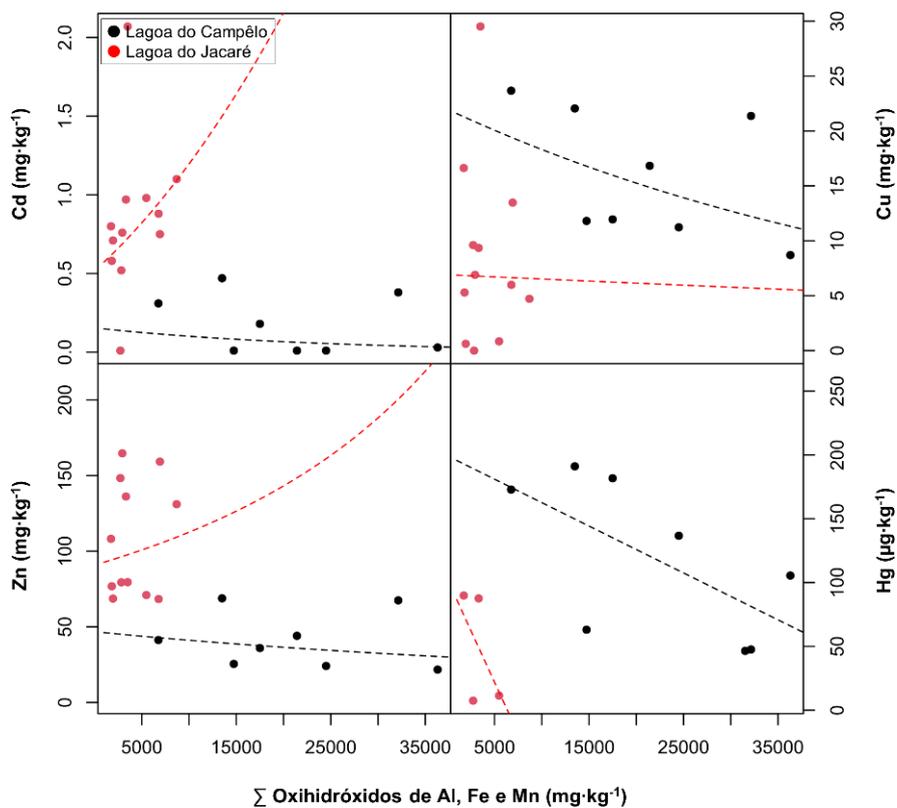
**Fig. 9** – Localização da extração de argila na Baixada Campista alcançando as margens da Lagoa do Jacaré. Vieira (2001).



**Fig. 10** – Relação entre a porcentagem da fração fina (silte + argila) e a concentração dos metais dos perfis sedimentares de ambas as lagoas analisadas.



**Fig. 11** – Relação entre o carbono orgânico e a concentração dos metais nos perfis sedimentares de ambas as lagoas analisadas.



**Fig. 12** – Relação entre oxidróxidos de Al, Fe e Mn e a concentração dos metais nos perfis sedimentares de ambas as lagoas analisadas.

**Tabela 4** – Relação entre a concentração dos elementos analisados e os suportes geoquímicos presentes nos perfis de cada lagoa. O intercepto (a) e slope (b) das equações de regressão, assim como seu coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e valor de p associado são reportados. Como múltiplas regressões foram calculadas, valores de p corrigidos pelo método de Bonferroni também foram reportados.

Suporte Geoquímico	Elemento	Lagoa	Estatísticas do modelo				
			a	b	R <sup>2</sup>	p	P ajustado (bonferroni)
Silte + Argila	Cd	Campelo	-0,462	0,009	0,341	0,02219	0,422
		Jacaré	0,116	0,009	0,029	0,56120	1,000
	Cu	Campelo	0,192	-0,001	0,593	0,00078	0,018
		Jacaré	-57,702	0,720	0,183	0,12740	1,000
	Zn	Campelo	0,082	-0,0006	0,614	0,00055	0,013
		Jacaré	-0,003	0,0002	0,035	0,52360	1,000
	Hg	Campelo	-182,914	3,806	0,420	0,01666	0,333
		Jacaré	-136,876	2,301	0,101	0,60230	1,000
Carbono Orgânico	Cd	Campelo	0,758	-0,029	0,319	0,00614	0,135
		Jacaré	0,418	0,048	0,096	0,17170	1,000
	Cu	Campelo	5,011	-0,070	0,219	0,02819	0,507
		Jacaré	-0,326	0,330	0,209	0,03731	0,634
	Zn	Campelo	58,249	-1,473	0,114	0,12340	1,000
		Jacaré	4,438	0,019	0,008	0,69040	1,000
	Hg	Campelo	251,182	-7,237	0,376	0,00884	0,186
		Jacaré	4,315	0,286	0,017	0,78170	1,000
Oxihidróxido de Al, Fe e Mn	Cd	Campelo	-1,870	-0,00004	0,055	0,57630	1,000
		Jacaré	0,720	0,00004	0,082	0,36800	1,000
	Cu	Campelo	3,090	-0,00002	0,231	0,22780	1,000
		Jacaré	2,628	-0,000008	0,0001	0,97060	1,000
	Zn	Campelo	0,146	0,000001	0,070	0,52730	1,000
		Jacaré	0,105	-0,000001	0,020	0,65860	1,000
	Hg	Campelo	199,369	-0,004	0,406	0,08941	1,000
		Jacaré	102,749	-0,016	0,311	0,44210	1,000

### 3. Considerações Finais

O estudo desenvolvido tem grande relevância para: 1) a complementação de informações da pesquisa iniciada por Guedes (2005), com um novo ponto de vista ao desenvolver as avaliações ambientais para as lagoas; e 2) à nível de comparação no comportamento dos metais nas lagoas com o presente e o futuro próximo, avaliando as mudanças no uso do solo e avanço da urbanização adjacente às lagoas nos últimos 20 anos, atraídos pelo pólo universitário da cidade de Campos dos Goytacazes, junto ao complexo portuário Porto do Açú, em São João da Barra, Rio de Janeiro, iniciado em 2008.

Ainda, foi possível desenvolver um estudo geoquímico das lagoas com o objetivo de divulgar informações para a sociedade mediante os dados encontrados, que possam auxiliar em decisões sobre atividades antrópicas locais e também alertar sobre questões de saneamento básico e saúde pública.

Recomenda-se que novas coletas de testemunhos de sedimento sejam realizadas nas mesmas lagoas, para aplicação da metodologia de extração sequencial. A partir dela, seria possível avaliar as associações dos elementos analisados com suportes geoquímicos de sedimento não analisados neste trabalho, como os carbonatos, em referência a fração lábil e mais influenciada antropicamente. Ainda, seria possível corroborar ou não a mobilidade dos mesmos para coluna d'água, identificada na análise da água intersticial no perfil. A nova coleta também permitiria atualizar as avaliações ambientais e realizar o monitoramento das mudanças nos padrões dos metais após 20 anos. Também é recomendável a aplicação de geocronologia com técnicas de datação às novas coletas para confirmação das sugestões de fontes para os metais deste trabalho.

#### 4. Referências Bibliográficas

- Alloway, B. J. (1990). Heavy metals in soils. New York: John Wiley, 339p.
- Almeida, M. G.; Souza, C. M. M. (2008). Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 22(3), 140-158.
- Audry, S.; Grosbois, C.; Bril, H.; Schäfer, J.; Kierczak, J.; Blanc, G. (2010). Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry*, 25(6), 778–794.
- Barcellos, C. (1995). Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba. Tese, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. 147 p.
- Bhardwaj, V.; Singh, D. S.; Singh, A. K. (2010). Environmental repercussions of cane-sugar industries on the Chhoti Gandak river basin, Ganga Plain, India. *Environmental monitoring and assessment*, 171(1), 321-344.
- Bidegain, P.; Bizerril, C. R. S. F.; Soffiati, A. (2002). Lagoas do Norte Fluminense – perfil ambiental. Rio de Janeiro: Semads, 148 p.
- Bradl, H. (2005). Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. *Interface Science and Technology*, vol. 6. Elsevier: Neubrucke, Germany, 177 p.
- Buchman, M.F., (2008). NOAA Screening Quick Reference Tables. NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 p.
- Bufflap, S. E.; Allen, H. E. (1995). Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: A review. *Wat. Res.*, 29 (1): 165-177.
- CBH-BPSI – Comitê de Bacias Hidrográficas do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana (2020). Atlas da Bacia Hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana. Rio de Janeiro: Atlas.
- CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment (2001). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables. Updated: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Winnipeg, CA.
- Charzyński, P.; Plak, A.; Hanaka, A. (2017). Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors. *Env. Sci. and Pol. Res.*, 24(5), 4801-4811.
- Chapman, P.M.; Wang, F.Y.; Germano, J.D.; Batley, G. (2002). Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 359-366.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, (2012). Resolução nº 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Publicação DOU: 08/11/2012, 66.
- Couto, L. M. V. D. (2016). Diagnóstico das alterações ambientais nos últimos 100 anos de um lago urbano da cidade de Londrina, PR. Tese, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.

Cunha, F.; Machado, G.; Morais, E.; Ramos, A. (2000). Levantamento geoquímico do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Serviço Geológico do Brasil, Brasília, 39 p.

Depinto, J. V.; Theis, T. L.; Young, T. C.; Thompson-Leach, S. (1994). Predicting metals partitioning during resuspension events. In: Depinto, J. V.; Lick, W.; Paul, J. F. (Eds.). Transport and transformation of contaminants near the sediment water interface. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 177–205.

Edelstein, M.; Ben-Hur, M. (2018). Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae*, 234, 431–444.

Elder, J.F. (1988). Metal Biogeochemistry in Surface-Water Systems – A Review of Principles and Concepts. U.S. Geological Survey Circular 1013.

Fakhri, Y.; Mohseni-Bandpei, A.; Oliveri Conti, G.; Ferrante, M.; Cristaldi, A.; Jeihooni, A. K.; Alinejad, A.; Mohseni, S. M.; Sarkhosh, M.; Keramati H.; Pouya, R. H.; Moradi, B.; Amanidaz, N.; Baninameh, Z. (2018). Systematic review and health risk assessment of arsenic and lead in the fished shrimps from the Persian gulf. *Food and Chemical Toxicology*, 113, 278–286.

Ferreira, R. J. S. (2001). Determinação de metais traço em sedimentos de rios: caso da bacia do baixo Itajaí-Açu. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 121 p.

Förstner, U.; Patchineelam, S. R. (1981). Chemical associations of metals in marine deposits with special reference to pollution in the German North Sea. *Reun. Cons. Int. Explor. Mer*, 181:49-58.

Fukumoto, M. M. (2007) Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista, com base nos teores de metais e na suscetibilidade magnética dos sedimentos. Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 134 p.

Gao X; Zhuang W; Chen C-TA; Zhang Y (2015). Sediment quality of the SW coastal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: a comprehensive assessment based on the analysis of heavy metals. *Plos one*, 10(3): e0122190.

Gonenc, I. E.; Wolflin, J. P. (2004). Coastal lagoons: ecosystem processes and modeling for sustainable use and development. CRC Press.

Guedes, L. (2005). Associação Geoquímica de Metais Pesados em Perfis Sedimentares de dois Ecossistemas Lacustres do Norte do Estado do Rio de Janeiro - Lagoa do Campelo e Lagoa do Jacaré. Dissertação, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, Brasil. 62p.

Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975-1001.

Hawkes, S. J. (1997). What is a "heavy metal"?. *Journal of Chemical Education*, 74(11), 1374.

Jordão, C. P.; Pereira, M. G.; Bellato, C. R.; Pereira, J. L.; Matos, A. T. (2002). Assessment of water systems for contaminants from domestic and industrial sewages. *Environmental Monitoring and Assessment*, 79(1), 75-100.

Jiao, W.; Chen, W.; Chang, A. C.; Page, A. L. (2012). Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review. *Environmental Pollution*, 168, 44–53.

Kjerfve, B. (1994). Coastal Lagoons Processes. In: Kjerfve, B. (Ed.). *Coastal Lagoons Processes*, Berlin: Elsevier Oceanography Series, p. 1-8.

Lacerda, L. D.; Carvalho, C. E. V.; Rezende, C. E.; Pfeiffer, W. C. (1993). Mercury in sediments from the Paraíba do Sul River continental shelf, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 26(4), 220-222.

Long, E.R.; Ingersoll, C.; MacDonald, D.D. (2006). Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1726-1736.

Luz, C. F. P.; Barth, O. M.; Silva, C. G. (2006). Dinâmica temporal na lagoa do Campelo, região do norte do estado do Rio de Janeiro, baseada em estudos palinológicos. *Revista Brasileira de Paleontologia* 1, 127-136.

Massoudieh, A.; Bombardelli, F. A.; Ginn, T. R. (2010). A biogeochemical model of contaminant fate and transport in river waters and sediments. *Journal of contaminant hydrology*, 112(1-4), 103-117.

Milesi, S. V.; Biasi, C.; Restello, R. M; Hepp, L. U. (2008). Efeito de metais cobre (Cu) e Zinco (Zn) sobre a comunidade de macroinvertebrados bentônicos em riachos do sul do Brasil. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, 30 (3), 283-289.

Moreira, R. C. A.; Boaventura, G. R. (2003). Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranoá – DF. *Química Nova* 26: 812 – 820.

Müller, G. (1969). Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. *Geol J* 2, 108-118.

Müller, G. (1986). Schadstoffe in sedimenten-sedimente als schadstoffe. *Mitt, Österreichische Geologische Gesellschaft*, 79, 107-126.

Nazneen, S.; Singh, S.; Raju, N. J. (2018). Heavy metal fractionation in core sediments and potential biological risk assessment from Chilika lagoon, Odisha state, India. *Quaternary International*, 507, 370-388.

Poleto, C.; Merten, G. H. (2008). Trace elements in urban sediments and their guidelines evaluation. *Holos Environment*, 8 (2), 100-119.

Qiao, Y.; Yang, Y.; Gu, J.; Zhao, J. (2013). Distribution and geochemical speciation of heavy metals in sediments from coastal area suffered rapid urbanization, a case study of Shantou Bay, China. *Mar. Pollut. Bull.* 68, 140–146.

Rigaud, S.; Radakovitch, O.; Couture, R. M.; Deflandre, B.; Cossa, D.; Garnier, C.; Garnier, J. M. (2013). Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment–water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry*, 31, 35-51.

Salomons, W.; Fostner, V. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag: Berlim, Heidelberg, Nova York, Tóquio. p.6-10 e 63-93.

Silva, A. R. D.; Rodrigues-Filho, S. (2000). Avaliação preliminar da evolução histórica da poluição por metais pesados no rio Paraíba do Sul, RJ. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral (org.). Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.

Silva, M. A. L.; Rezende, C. E. (2002). Behavior of selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. *The Science of Total Environment*, 292: 121-128.

Silva, M. M.; Souza, M. M.; Quintas, M.; Gonçalves, R. L. M. (2008). Avaliação da contaminação ambiental por mercúrio através dos garimpos de ouro ao longo do baixo curso do Rio Pomba, Rio de Janeiro, Brasil. *Observatório Geográfico de América Latina*.

Sposito, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 2008. 329 p.

Soares, N.; Costa, E. S.; Sá, F.; Barroso, G. F.; Neto, R. R.; Lima, A. T. (2019). Urban effects in the sediment of an Intermittently Closed and Open Lagoon (ICOLL) in southeastern Brazil: a high-resolution study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(4).

Soffiati, A (2009). Redução do impacto das cheias pelo manejo das águas na planície fluvio-marinha do Norte Fluminense. *Agenda Social*, 3 (2): 1-33.

Sousa, W. P. D.; Carvalho, C. E. V. D.; Carvalho, C. C. V. D.; Suzuki, M. S. (2004). Mercury and organic carbon distribution in six lakes from the North of Rio de Janeiro State. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 47(1), 139-145.

Souza, C. M. M. (1994). Avaliação ambiental dos riscos do mercúrio em áreas de garimpo de Brasil. PhD. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Souza, V. A. (2016). Níveis de cádmio no solo e na água de consumo em Buriticupu-MA. Dissertação, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, Brasil. 101 p.

Tiquio, M. G. J.; Hurel, C.; Marmier, N.; Taneez, M.; Andral, B.; Jordan, N.; Francour, P. (2016). Sediment-bound Trace Metals in Golfe-Juan Bay, Northwestern Mediterranean: Distribution, Availability and Toxicity. *Marine Pollution Bulletin* 118: 427-436.

Trindade. L. A (2010). *Aquimia dos processos de aprendizagem em Química*. Madras Editora: São Paulo, 128 p.

Tsakovski, S.; Kudlak, B.; Simeonov, V.; Wolska, L.; Garcia, G.; Namieśnik, J. (2012). Relationship between heavy metal distribution in sediment samples and their ecotoxicity by the use of the Hasse diagram technique. *Analytica Chimica Acta* 719: 16-23.

Vieira, L.; Froehner, S.; Paula, G.; Halmeman, M. R. C. (2017). Geoacumulação de metais em sedimentos de ambientes aquáticos brasileiros, uma revisão e comparação entre um lago no norte do Paraná e as demais localidades. *R. Eletr. Cient. Inov. Tecnol, Medianeira, Edição Especial SIAUT, E – 7059*, 20 (8).

Yang, J.; Chen, L.; Liu, L. Z.; Shi, W. L.; Meng, X. Z. (2014). Comprehensive risk assessment of heavy metals in lake sediment from public parks in Shanghai. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 129-135.

Yu, G. B.; Liu, Y.; Yu, S.; Wu, S. C.; Leung, A. O. W.; Luo, X. S.; Wong, M. H. (2011). Inconsistency and comprehensiveness of risk assessments for heavy metals in urban surface sediments. *Chemosphere*, 85(6), 1080-1087.

Yu, C., Zhang, J., Wu, L., Liu, Y., Ge, G. (2015). Effects of heavy metal and nutrients on benthic microbial communities in freshwater sediment of Poyang Lake (China). *J. Residuals Sci. Tech.*, 12, pp. 105- 111.