



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA



JOEL DE MATTOS JUNIOR

**Avaliação da Biodisponibilidade de Metais Traço em um Sistema  
Lagunar Eutrofizado: Lagoa de Maricá, RJ**

Niterói, RJ

2025

JOEL DE MATTOS JUNIOR

**Avaliação da Biodisponibilidade de Metais Traço em um Sistema  
Lagunar Eutrofizado: Lagoa de Maricá, RJ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade  
Federal Fluminense como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Biogeoquímica.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto

Niterói, RJ

2025

JOEL DE MATTOS JUNIOR

**Avaliação da Biodisponibilidade de Metais Traço em um Sistema  
Lagunar Eutrofizado: Lagoa de Maricá, RJ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Biogeoquímica.

Aprovada em: 13/03/2025

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto (Orientador)  
Departamento de Geologia e Geofísica Marinha - UFF

---

Prof. Dra. Valquíria Maria de Carvalho Aguiar,  
Departamento de Geoquímica - UFF

---

Prof. Dr. Rodrigo Coutinho Abuchacra  
Departamento de Geografia – UERJ

---

Dr. Alex da Silva Freitas  
Departamento de Geologia e Geofísica Marinha - UFF

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

J95a Junior, Joel de Mattos  
Avaliação da Biodisponibilidade de Metais Traço em um Sistema Lagunar Eutrofizado: Lagoa de Maricá, RJ / Joel de Mattos Junior. - 2025.  
90 p.: il.

Orientador: José Antônio Baptista Neto.  
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências, Niterói, 2025.

1. Metais Traço. 2. Biodisponibilidade. 3. Extração Sequencial. 4. Lagoa de Maricá. 5. Produção intelectual. I. Baptista Neto, José Antônio, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Geociências. III. Título.

CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

Dedico este trabalho a Deus, o maior orientador da minha vida, sem Ele nada disso seria possível. E aos meus pais, Lilian e Joel, os dois maiores incentivadores das realizações dos meus sonhos.

## AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Valquíria Aguiar, que me ajudou imensamente em todas as etapas desta jornada. Sua orientação, paciência e apoio foram fundamentais para que eu pudesse superar os desafios do mestrado e me desenvolver tanto acadêmica quanto pessoalmente.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Antonio, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho e pela confiança.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra (UFF), por toda a troca de conhecimento, apoio e parceria ao longo do mestrado. Em especial, à minha amiga Patrícia, minha companheira de jornada desde as primeiras coletas até as aulas do mestrado. Seu apoio, parceria e amizade tornaram esse percurso muito mais leve e significativo.

Aos amigos que fiz no Lagoa Viva: Bia, Lara e Victor, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando em tudo que faço. Além de colegas de trabalho, se tornaram verdadeiros amigos para a vida, compartilhando desafios, aprendizados e muitas boas risadas.

Ao Khaue, por sempre me apoiar com conselhos valiosos e por estar presente em tantos momentos importantes da minha trajetória. Sua amizade e incentivo fizeram toda a diferença.

Ao meu grupo de amigos, os Vidokos, por todo carinho, apoio e por me lembrarem constantemente da importância da amizade e do companheirismo. Obrigado por estarem sempre por perto, nos momentos bons e nos desafios.

À equipe do Biocentro - Laboratório de Inteligência Ambiental, e ao projeto Lagoa Viva, pela oportunidade de contribuir com a pesquisa aplicada à gestão ambiental.

À minha família, e amigos pelo apoio incondicional, paciência e incentivo em todos os momentos. Sem vocês, nada disso seria possível.

À Universidade Federal Fluminense (UFF), à Codemar, à Prefeitura de Maricá e às agências de fomento que possibilitaram a realização deste trabalho, seja por meio de infraestrutura, apoio técnico ou financiamento.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho, meu muito obrigado.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

## RESUMO

Os sistemas lagunares costeiros são ecossistemas altamente produtivos, mas vulneráveis à degradação ambiental. A Lagoa de Maricá (RJ) é um exemplo típico, afetada por intensos aportes antrópicos que favorecem a acumulação de metais traço nos sedimentos. Este estudo teve como objetivo avaliar a biodisponibilidade de chumbo (Pb), cobre (Cu), cádmio (Cd), zinco (Zn) e níquel (Ni) nos sedimentos da lagoa, visando compreender os riscos ecológicos associados. Foram coletadas amostras de fundo em 29 pontos distribuídos ao longo da lagoa, utilizando draga Van Veen. As análises laboratoriais incluíram a determinação de carbono orgânico total (COT), análise granulométrica, e a aplicação do protocolo de extração sequencial BCR, que fraciona os metais em formas trocáveis, redutíveis, oxidáveis e residuais. Os extratos foram quantificados por espectrometria de absorção atômica (FAAS). Os dados foram interpretados por meio de estatísticas descritivas, correlação de Spearman e análise de componentes principais (PCA), além da aplicação do índice de risco ecológico Risk Assessment Code (RAC). Os resultados demonstraram que os metais Ni, Cd, Zn e Pb apresentaram altas porcentagens nas frações biodisponíveis (F1-F3), com máximos de 98,55%, 97,15%, 95,72% e 97,88%, respectivamente. O Cu mostrou maior variabilidade, com teores entre 15,4% e 98,34% nas frações biodisponíveis, e até 84,46% na fração residual, o que reduz seu risco imediato. A análise granulométrica indicou predominância de sedimentos finos em regiões centrais, propícios ao acúmulo de metais. O COT apresentou forte correlação com Pb e Cu, sugerindo associação com matéria orgânica. O índice RAC apontou riscos muito altos para Zn, Pb e Ni, ressaltando a necessidade de monitoramento contínuo. Os dados obtidos oferecem subsídios valiosos para a gestão ambiental da Lagoa de Maricá, especialmente no contexto de processos de biorremediação em andamento, e reforçam a importância do fracionamento geoquímico como ferramenta para avaliação da toxicidade potencial de metais em ambientes eutrofizados.

**Palavras-chave:** metais traço, sedimento de lagoa, biodisponibilidade, extração sequencial BCR, RAC, Lagoa de Maricá

## ABSTRACT

Coastal lagoon systems are highly productive ecosystems but are also vulnerable to environmental degradation. The Maricá Lagoon (RJ) is a representative example, impacted by intense anthropogenic inputs that favor the accumulation of trace metals in sediments. This study aimed to assess the bioavailability of lead (Pb), copper (Cu), cadmium (Cd), zinc (Zn), and nickel (Ni) in lagoon sediments to understand the associated ecological risks. Bottom sediment samples were collected at 29 points across the lagoon using a Van Veen grab sampler. Laboratory analyses included total organic carbon (TOC) quantification, grain size analysis, and the application of the BCR sequential extraction method, which fractionates metals into exchangeable, reducible, oxidizable, and residual forms. The extracted fractions were analyzed using flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Data interpretation involved descriptive statistics, Spearman correlation, and principal component analysis (PCA), along with the application of the Risk Assessment Code (RAC). Results showed that Ni, Cd, Zn, and Pb were predominantly associated with bioavailable fractions (F1–F3), with maximum values of 98.55%, 97.15%, 95.72%, and 97.88%, respectively. Cu displayed greater variability, with values ranging from 15.4% to 98.34% in the bioavailable fractions and up to 84.46% in the residual fraction, indicating a lower immediate risk. Grain size analysis revealed a predominance of fine sediments in central areas, which are more prone to metal accumulation. TOC was strongly correlated with Pb and Cu, suggesting an association with organic matter. The RAC index indicated very high environmental risk for Zn, Pb, and Ni, emphasizing the need for continuous monitoring. The findings provide essential insights for the environmental management of Maricá Lagoon, particularly in the context of ongoing bioremediation efforts, and highlight the importance of geochemical fractionation in assessing the potential toxicity of trace metals in eutrophic environments.

**Keywords:** trace metals, lagoon sediments, bioavailability, BCR sequential extraction, RAC, Maricá Lagoon.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Lagoa de Maricá e pontos amostrais.....	34
Figura 2- Amostragem de sedimentos de fundo a partir da draga Van Ven.....	35
Figura 3: Distribuição granulométrica dos sedimentos de fundo na Lagoa de Maricá. ....	44
Figura 4: Concentração de carbono orgânico total (COT) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá. ....	47
Figura 5: Estatística básica para as concentrações de cobre (Cu) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá. ....	50
Figura 6: Fracionamento de cobre (Cu) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá. ....	51
Figura 7: Risk Assessment Code (RAC) para o cobre (Cu) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.....	52
Figura 8: Estatística básica para as concentrações de zinco (Zn) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá. ....	56
Figura 9: Fracionamento de zinco (Zn) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá. ....	57
Figura 10: Risk Assessment Code (RAC) para o zinco (Zn) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.....	58
Figura 11: Estatística básica para as concentrações de chumbo (Pb) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá. ....	61
Figura 12: Fracionamento de chumbo (Pb) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá. ....	62
Figura 13: Risk Assessment Code (RAC) para o chumbo (Pb) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.....	65
Figura 14: Estatística básica para as concentrações de níquel (Ni) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá. ....	68
Figura 15: Fracionamento de níquel (Ni) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá. ....	68
Figura 16: Risk Assessment Code (RAC) para o níquel (Ni) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.....	70
Figura 17: Estatística básica para as concentrações de cádmio (Cd) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá. ....	73

Figura 18: Fracionamento de cádmio (Cd) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá. .....	74
Figura 19: Risk Assessment Code (RAC) para o cádmio (Cd) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.....	76
Figura 20: Análise dos componentes principais para as variáveis dos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações mínimas relativas aos elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn que são detectáveis através do método FAAS no espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer®. ...	39
Tabela 2: Classificação de risco de acordo com Risk Assessment Code (RAC). .....	40
Tabela 3: Concentrações mínimas e máximas de cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb), níquel (Ni) e cádmio (Cd) ( $\mu\text{g/g}$ ); porcentagem de cada elementos nas frações solúvel em ácido (F1), redutível (F2), oxidável (F3) e residual (F4); somatório das frações biodisponíveis ( $\% \Sigma F1-F3$ ); diretrizes ambientais TEL e PEL .....	49
Tabela 4: Resultado da análise de correlação de Spearman ( $p < 0,05$ ).....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APA: Área de Preservação Ambiental

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BCR: Community Bureau of Reference, European Commission

Cd: Cádmio

CERHI-RJ: Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CPRM: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

Cr: Cromo

CRM: Certified Reference Material (Material de referência certificado) CTC: Capacidade de troca catiônica

Cu: Cobre

DER-RJ: Departamento de Estradas de Rodagem do Estado do Rio de Janeiro

EDTA: Ethylene diamine tetraacetic acid (Ácido etilenodiamino tetra-acético)

FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de absorção atômica por chama)

Fe: Ferro

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ISO: International Organization for Standardization (Organização Internacional de Normalização)

LAGEMAR: Laboratório de Geologia Marinha

LD: Limite de detecção

Mn: Manganês

MO: Matéria orgânica

n.a.: Não analisado

n.d.: Não detectado

Ni: Níquel

Pb: Chumbo

PEL: Probable Effect Level (Nível de efeito provável)

pH: Potencial hidrogeniônico

RAC: Código de Avaliação de Risco

TEL: Threshold Effect Level (Nível de efeito limiar)

UFF: Universidade Federal Fluminense

UNDP: United Nations Development (Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento)

USEPA: United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

Zn: Zinco

## Sumário

<b>1. Introdução .....</b>	<b>17</b>
<b>2. Fundamentação Teórica.....</b>	<b>21</b>
2.1    Sistemas Lagunares .....	21
2.1.1    Sistema Lagunar de Maricá-Guarapina.....	23
2.2.    Poluição de sistemas lagunares .....	24
2.3.    Poluição por Metais Traço .....	26
2.4.    Fracionamento de Metais.....	28
<b>3. Hipótese de trabalho e objetivos .....</b>	<b>31</b>
3.1. Objetivo Geral.....	31
3.2. Objetivo Específico .....	31
<b>4. Materiais e Métodos .....</b>	<b>31</b>
4.1. Área de Estudo .....	31
4.2. Amostragem .....	33
4.3. Procedimentos Analíticos .....	35
4.3.1 Determinação de matéria orgânica sedimentar (MO).....	35
4.3.2. Determinação do carbonato de cálcio.....	35
4.3.3. Análise Granulométrica .....	36
4.3.4. Extração sequencial de metais traço – aplicação do método BCR.....	36
4.3.5. Análises estatísticas .....	39
4.3.6. Índice de avaliação de risco (Risk Assessment Code – RAC).....	40
<b>5. Resultados e Discussões.....</b>	<b>40</b>
<b>5.1. Granulometria.....</b>	<b>40</b>
<b>5.2. Carbono Orgânico Total (COT).....</b>	<b>44</b>
<b>5.3. Fracionamento de metais traços .....</b>	<b>47</b>
<b>5.4. Análises Estatísticas .....</b>	<b>78</b>

<b>6. Conclusão .....</b>	<b>79</b>
<b>7. Referencias .....</b>	<b>81</b>

## 1. Introdução

Os sistemas lagunares são ecossistemas costeiros de grande relevância ambiental, caracterizados por interações dinâmicas entre ambientes terrestres, aquáticos e marinhos. Eles desempenham um papel crucial na conectividade ecológica, servindo como corredores biológicos e áreas de reprodução, alimentação e refúgio para inúmeras espécies de fauna e flora. Essa diversidade biológica é essencial para a manutenção de cadeias alimentares e para o equilíbrio dos ecossistemas costeiros (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; SOUZA, 2011; DIAS; MATOS, 2023).

Lagunas costeiras são reconhecidas por sua elevada produtividade primária, sendo habitats ricos para organismos como fitoplâncton, macroalgas e vegetação aquática. Essas comunidades autotróficas são a base da cadeia alimentar, sustentando populações de peixes, crustáceos, aves e mamíferos marinhos (KJERFVE, 1994; PAREDES; PEIXINHO; BRITO, 2002; MARINHO; FONSECA; ESTEVES, 2016;). Além disso, os sistemas lagunares atuam como zonas de berçário para diversas espécies marinhas de importância ecológica e econômica, contribuindo diretamente para a sustentabilidade das atividades pesqueiras (ESTEVES, 1998; THOMAZ; ENRICH-PRAST; ROBERTO, 2004).

Do ponto de vista biogeoquímico, as lagoas costeiras desempenham funções críticas no ciclo dos nutrientes, promovendo processos como a ciclagem do carbono, nitrogênio e fósforo. Esses ecossistemas atuam como zonas de retenção e transformação de matéria orgânica, atenuando a entrada de poluentes no ambiente marinho (PAREDES; PEIXINHO; BRITO, 2002; BRAGA et al., 2006; MARINHO; FONSECA; ESTEVES, 2016;). Essas funções são particularmente relevantes em um cenário de mudanças climáticas, dado o papel das lagoas como sumidouros de carbono e mitigadoras de emissões de gases de efeito estufa (COSTANZA et al., 1997; DIAS; MATOS, 2023; SILVA, 2024;).

As lagoas costeiras influenciam a hidrodinâmica regional e a estabilidade do solo nas zonas adjacentes, protegendo as áreas costeiras contra eventos extremos, como tempestades e inundações. Essas interações físicas, químicas e biológicas criam um sistema único, no qual a conectividade entre os diferentes compartimentos ambientais

potencializa os serviços ecossistêmicos (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; ESTEVES, 1998; SOUZA, 2011).

Entretanto, a degradação ambiental desses ecossistemas, impulsionada pela expansão urbana, acompanhada pelo descarte de efluentes e práticas de manejo inadequadas, compromete suas funções ecológicas. Essa pressão antropogênica afeta diretamente a biodiversidade e os serviços prestados pelos sistemas lagunares, ressaltando a necessidade de estudos detalhados que subsidiem estratégias de conservação e recuperação ambiental (THOMAZ; ENRICH-PRAST; ROBERTO, 2004; SOUZA, 2011; DIAS; MATOS, 2023; SILVA, 2024;).

A Lagoa de Maricá, localizada no estado do Rio de Janeiro, é um ecossistema costeiro de grande relevância ambiental, abrigando uma rica biodiversidade e desempenhando um papel essencial na conservação da fauna e flora locais. Além disso, a lagoa apresenta significativa relevância econômica, sendo um recurso fundamental para as atividades pesqueiras e o turismo, que contribuem diretamente para o sustento e a geração de renda de comunidades locais. Entretanto, nas últimas décadas, a urbanização desordenada tem causado profundos impactos nesse sistema. O crescimento urbano acelerado em Maricá, associado à ausência de um planejamento ambiental adequado, resultou no lançamento de grandes volumes de efluentes domésticos não tratados diretamente na lagoa. Essa pressão antrópica intensificou o processo de eutrofização, caracterizado pela floração excessiva de algas e pela consequente mortandade de peixes. Tais fenômenos são evidências diretas do aporte excessivo de macronutrientes, como fósforo e nitrogênio, provenientes do esgoto doméstico e também do escoamento superficial de áreas agrícolas (MIRANDA; MEDEIROS, 2013; BERNARDINO et al., 2019).

Os sedimentos em sistemas lagunares podem atuar como reservatórios de contaminantes mais persistentes, como metais traço, que representam uma ameaça adicional à qualidade ambiental. Esses elementos, liberados por fontes antropogênicas, como efluentes industriais e esgotos urbanos, podem se acumular nos sedimentos, onde permanecem inativos ou se tornam disponíveis dependendo das condições ambientais. A presença de metais traço nos sedimentos de corpos d'água é uma preocupação ambiental significativa, especialmente em ecossistemas sujeitos a pressões antropogênicas. Estudos científicos indicam que os sedimentos podem atuar como fontes de metais traço, pois

dependendo das condições físico-químicas do ambiente, esses elementos podem ser liberados para a coluna d'água, tornando-se biodisponíveis com potencial toxicidade para os organismos aquáticos. Fatores como pH, potencial redox e a presença de matéria orgânica influenciam diretamente a mobilidade desses metais nos sedimentos (ARAÚJO et al., 2019).

Além disso, pesquisas realizadas em diferentes ambientes aquáticos brasileiros demonstram que a urbanização e atividades industriais contribuem para a acumulação de metais traço nos sedimentos, afetando a qualidade ambiental e representando riscos à saúde pública (VIEIRA et al., 2017; Kuang et al., 2024). Portanto, a análise detalhada do fracionamento de metais nos sedimentos é essencial para compreender os impactos da poluição e desenvolver estratégias eficazes de remediação e gestão ambiental.

Os metais traços são considerados uma das principais categorias de contaminantes em ecossistemas aquáticos devido à sua persistência no ambiente, toxicidade e capacidade de bioacumulação. Em sistemas lagunares a contaminação por metais traço é particularmente preocupante, uma vez que esses contaminantes podem se acumular nos sedimentos e influenciar negativamente a biodiversidade, os serviços ecossistêmicos e a qualidade da água. Fontes comuns de metais traços incluem efluentes industriais, esgoto doméstico não tratado, deposição atmosférica e lixiviação de solos urbanos (TESSIER et al., 1979; BRAGA et al., 2006).

O fracionamento de metais é uma técnica amplamente utilizada para compreender a dinâmica e o comportamento desses contaminantes em sedimentos de ambientes aquáticos. Essa metodologia permite separar os metais em diferentes frações químicas, como frações solúvel/trocável, redutível e ligada à matéria orgânica e residual. Cada fração apresenta características específicas de mobilidade e biodisponibilidade, possibilitando uma avaliação detalhada do potencial de toxicidade e risco ambiental associado (TESSIER et al., 1979; FILGUEIRAS et al., 2002).

Devido a lagoa de Maricá estar impactada por processos de eutrofização, é possível que esse ambiente apresente também outros tipos de contaminação, como a presença de metais em diferentes frações químicas. A utilização da técnica de fracionamento permitirá investigar essa possibilidade, avaliando a distribuição desses elementos e as frações que podem representar maior risco ecológico e humano. Frações mais lábeis, como as trocáveis e ligadas a carbonatos, são suscetíveis a alterações nas

condições ambientais, como mudanças no pH ou no potencial redox, possibilitando a liberação de metais na coluna d'água. Por outro lado, frações residuais, geralmente imobilizadas nos minerais dos sedimentos, tendem a apresentar menor risco de mobilidade e toxicidade (PEREIRA et al., 2018).

Ao investigar as formas químicas predominantes e a biodisponibilidade de metais traço nos sedimentos da Lagoa de Maricá, este estudo oferecerá subsídios para o gerenciamento ambiental e formulação de estratégias de mitigação da contaminação e recuperação do ecossistema. Além disso, considera-se que o sistema está atualmente sob um processo de biorremediação, sendo esta pesquisa uma etapa preliminar para avaliar a eficácia dessas intervenções e propor medidas adicionais para a recuperação ambiental.

A biorremediação é uma técnica que utiliza microrganismos, como bactérias, fungos e algas, para degradar ou transformar contaminantes presentes no ambiente, convertendo-os em substâncias menos tóxicas ou inofensivas. Esse processo é amplamente aplicado na descontaminação de solos e águas poluídas por compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo metais pesados. Segundo Gadd (2004), os microrganismos podem influenciar diretamente a mobilidade dos metais, atuando na sua estabilização ou na liberação para o meio.

Os microrganismos envolvidos na biorremediação atuam principalmente através de mecanismos como biossorção, bioacumulação, biotransformação e biomineralização. A biossorção refere-se à capacidade das células microbianas de adsorver metais pesados em suas superfícies celulares, utilizando grupos funcionais presentes em componentes da parede celular, como polissacarídeos, proteínas e lipídios. Já a bioacumulação envolve o transporte ativo desses metais para o interior da célula, onde podem ser sequestrados ou transformados (SINGH; SINGH; SHARMA, 2015).

Durante a degradação da matéria orgânica, especialmente em ambientes contaminados, os microrganismos podem alterar a especiação química dos metais pesados. De acordo com Das e Chandran (2011), a decomposição de compostos orgânicos complexos pode liberar metais anteriormente complexados ou quelados, aumentando sua biodisponibilidade no ambiente. Além disso, alterações nas condições redox promovidas pela atividade microbiana podem converter metais de formas menos tóxicas para formas mais móveis e potencialmente mais prejudiciais à biota.

Pesquisas recentes demonstram que o uso de cianobactérias geneticamente modificadas pode aumentar a remoção de metais pesados, como o cádmio, de ambientes aquáticos. Conforme estudo de Chen, Wang e Lin (2023), essas cianobactérias apresentam maior capacidade de adsorção e tolerância aos metais, sendo uma alternativa promissora para biorremediação em áreas contaminadas.

A eficácia da biorremediação depende de diversos fatores, incluindo a concentração e toxicidade dos metais, as condições ambientais (como pH, temperatura e disponibilidade de nutrientes) e as características dos microrganismos utilizados. Além disso, a liberação de metais durante a degradação da matéria orgânica pode representar um risco ecológico, exigindo monitoramento contínuo e estratégias complementares para garantir a segurança ambiental (GADD, 2004).

## **2. Fundamentação Teórica**

### **2.1 Sistemas Lagunares**

Os corpos d'água costeiros, como as lagunas, são ambientes caracterizados pela interação entre águas marinhas e continentais, frequentemente isolados do oceano por barreiras naturais, como cordões arenosos ou recifes. Essas áreas, marcadas pela presença de água salobra, salina e hipersalina apresentam processos dinâmicos que variam sazonalmente (KJERFVE, 1994; MIRANDA et al., 2002).

A formação das lagunas costeiras está intimamente ligada à dinâmica costeira e às mudanças climáticas ocorridas ao longo de períodos geológicos. Segundo KJERFVE (1994), essas áreas surgiram devido a variações no nível do mar durante o Holoceno, resultando na criação de barreiras arenosas que isolaram porções de água marinha. O acúmulo de sedimentos fluviais e marinhos em regiões de baixa energia hidrodinâmica contribuiu para o desenvolvimento dessas lagunas.

Além disso, fatores como a topografia da costa, a disponibilidade de sedimentos e a ação de correntes marinhas desempenham um papel fundamental no processo de formação. KJERFVE (1994) destaca que essas barreiras são estruturas dinâmicas, sujeitas a mudanças contínuas devido às forças naturais e às intervenções humanas.

A conectividade das lagunas com o oceano varia significativamente. Algumas mantêm trocas constantes com as águas marinhas, enquanto outras apresentam

isolamento parcial, favorecendo características biogeoquímicas únicas, como o predomínio de águas salobras (MIRANDA et al., 2002). Além disso, a retenção de nutrientes e o suporte a ecossistemas diversos reforçam sua importância ecológica (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995).

Do ponto de vista geomorfológico, as lagunas podem ser classificadas em três tipos principais: lagunas costeiras abertas, que mantêm conexão permanente com o oceano; lagunas costeiras fechadas, que apresentam isolamento completo, formando corpos d'água confinados; e lagunas intermitentes, cuja conectividade varia sazonalmente ou em função de eventos específicos, como tempestades ou intervenções humanas (KJERFVE, 1994). A Lagoa de Maricá se encaixa no terceiro tipo, sendo classificada como uma laguna intermitente do tipo afogada. Sua conectividade com o oceano é ocasional, frequentemente mediada por eventos naturais ou pela abertura artificial de barras arenosas, o que influencia diretamente sua dinâmica biogeoquímica e os processos de retenção e troca de nutrientes.

Esses ecossistemas desempenham papéis ecológicos essenciais por sua alta produtividade biológica e diversidade de habitats. Eles abrigam inúmeras espécies que encontram nesses locais condições ideais para reprodução e alimentação, incluindo peixes e crustáceos de relevância ecológica e econômica (BARBIER et al., 2011). Além disso, são responsáveis pela regulação de nutrientes, promovendo a qualidade da água (DING et al., 2020).

A capacidade das lagunas costeiras de atuar como sumidouros de carbono também merece destaque. Esses ambientes capturam e armazenam grandes quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), contribuindo para a mitigação dos efeitos das mudanças climáticas (KUMAR et al., 2021). Sua localização estratégica, como áreas de transição entre ecossistemas terrestres e marinhos, os torna fundamentais para a proteção contra eventos naturais extremos, como tempestades e elevações do nível do mar (MENÉNDEZ et al., 2020).

As lagunas costeiras são recursos valiosos para atividades econômicas variadas, como pesca, aquicultura e turismo. A pesca artesanal, por exemplo, é uma importante fonte de renda e segurança alimentar para comunidades locais (NAYLOR et al., 2021).

O turismo também desempenha um papel relevante nesses ecossistemas, atraindo visitantes interessados em esportes aquáticos, observação de aves e ecoturismo (TURPIE et al., 2003). Além disso, esses ambientes contribuem indiretamente para a economia ao reduzir os custos associados à prevenção de desastres naturais e infraestrutura costeira (MENÉNDEZ et al., 2020).

#### 2.1.1 SISTEMA LAGUNAR DE MARICÁ-GUARAPINA

Localizado no estado do Rio de Janeiro, o sistema lagunar de Maricá-Guarapina é composto por diversas lagunas costeiras interligadas, incluindo a lagoa de Maricá, a lagoa da Barra, a lagoa do Padre e a lagoa de Guarapina. Com uma extensão de aproximadamente 31,3 km<sup>2</sup>, esse sistema desempenha um papel crucial para a biodiversidade e as atividades econômicas locais (IBGE, 2022).

Sua formação remonta ao período Pleistoceno, há cerca de 120 mil anos, quando variações no nível do mar e a deposição de sedimentos fluviais e marinhos resultaram na criação de barreiras arenosas que isolam as lagunas do oceano Atlântico (SILVESTRE et al., 2017). As condições ambientais dessa região favoreceram o desenvolvimento de um ambiente raso, com profundidades que alcançam até 2 metros.

Os sedimentos predominantes na lagoa de Maricá incluem silte arenoso e areia siltosa, ricos em minerais como quartzo, feldspatos e micas. A dinâmica sedimentar é amplamente influenciada pela ação do Rio Mumbuca, que contribui para o assoreamento ao formar um delta em sua desembocadura (SILVESTRE et al., 2017). Ventos e ondas também desempenham um papel significativo na redistribuição desses sedimentos dentro da lagoa.

A Lagoa de Maricá é um ecossistema costeiro de grande relevância ecológica e ambiental, mas enfrenta desafios ambientais significativos decorrentes da urbanização desordenada e intervenções humanas. Desde a década de 1950, quando o Canal de Ponta Negra foi construído, ocorreram alterações significativas na dinâmica hídrica da lagoa, afetando sua capacidade de renovação de águas e contribuindo para o processo de eutrofização, especialmente após a década de 1970 (CRUZ et al., 1996; LAUT et al., 2019).

A urbanização no entorno da lagoa intensificou a pressão antrópica, reduzindo ainda mais a capacidade de renovação hídrica e promovendo a concentração de nutrientes

e matéria orgânica nos sedimentos. Esses processos resultaram na sobrecarga de nutrientes, incluindo o fósforo e o nitrogênio, em suas formas orgânicas e inorgânicas, provenientes de fontes domésticas e agropecuárias (SILVA et al., 2014; LAUT et al., 2019).

## **2.2. Poluição de sistemas lagunares**

A poluição pode ser definida como a introdução de substâncias ou energia no ambiente que causam alterações prejudiciais à qualidade dos ecossistemas, à saúde humana e às atividades econômicas (CUNHA et al., 2020). Suas origens podem ser naturais, como erupções vulcânicas e tempestades de poeira, ou antrópicas, como emissões industriais, despejo de resíduos urbanos e agroquímicos (GALLOWAY, 2003).

Entre os principais tipos de poluição destacam-se a hídrica, atmosférica e terrestre. A poluição hídrica ocorre devido ao descarte inadequado de resíduos, promovendo alterações na qualidade da água, como o aumento de nutrientes, a redução de oxigênio dissolvido e a contaminação por metais pesados, contaminantes orgânicos e outros poluentes tóxicos que podem comprometer a biodiversidade aquática e a saúde humana (TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI, 2008). A poluição atmosférica, por sua vez, resulta principalmente de emissões de gases e partículas que comprometem a qualidade do ar e contribuem para mudanças climáticas (IPCC, 2021).

Os sistemas lagunares são particularmente vulneráveis à poluição devido à sua localização em regiões costeiras densamente povoadas e à conexão direta com rios e mares. As principais fontes de poluição incluem o lançamento de efluentes domésticos e industriais, a drenagem agrícola carregada de fertilizantes e pesticidas, e o acúmulo de resíduos sólido (KJERFVE, 1994; MIRANDA et al., 2002; LAUT et al., 2019).

Além dessas fontes, o escoamento superficial de áreas urbanizadas contribui para a entrada de hidrocarbonetos, metais traço e microplásticos, que afetam negativamente os organismos aquáticos e acumulam-se nos sedimentos. Conforme relatado por SCHAEFFER-NOVELLI (1995) e confirmado por estudos recentes, como os de Silva et al. (2019), os sistemas lagunares frequentemente funcionam como "armadilhas" para esses poluentes, concentrando-os e intensificando seus impactos a longo prazo.

Do ponto de vista ecológico, a contaminação de sistemas lagunares afeta diretamente a biodiversidade local. Estudos mostram que o acúmulo de nutrientes promove a proliferação de florações de algas nocivas, que reduzem os níveis de oxigênio dissolvido e geram zonas mortas (DING et al., 2020). Além disso, espécies-chave, como moluscos e crustáceos, são particularmente vulneráveis à bioacumulação de metais traço, comprometendo toda a cadeia alimentar (KOUASSI et al., 2017).

Economicamente, a poluição em sistemas lagunares impacta negativamente atividades dependentes da qualidade ambiental, como pesca, aquicultura e turismo. Segundo TUNDISI & TUNDISI (2020), a redução na qualidade da água pode levar à diminuição da produtividade pesqueira em até 50%, forçando comunidades locais a buscar fontes alternativas de renda. Em relação às atividades turísticas, a degradação visual e olfativa associadas à poluição reduz significativamente o número de visitantes e os investimentos em infraestrutura recreativa (BURFORD et al., 2012).

Diversas lagunas costeiras no Brasil e no mundo são caracterizadas como ecossistemas poluídos. A Lagoa Rodrigo de Freitas, no Rio de Janeiro, sofre com a eutrofização causada pelo lançamento de esgoto doméstico não tratado, impactando negativamente a biodiversidade e o turismo local (LACERDA et al., 2004). Já a Laguna de Veneza, na Itália, enfrenta contaminação por metais traço e excesso de nutrientes devido a atividades industriais e agrícolas, afetando a qualidade das águas e dos serviços ecossistêmicos (CARLONI et al., 2017).

Outro exemplo relevante de ecossistema costeiro impactado é a Lagoa dos Patos, no Rio Grande do Sul, onde a poluição resulta em efeitos deletérios sobre as atividades pesqueiras devido ao acúmulo de poluentes orgânicos e metais traço provenientes de atividades industriais e agrícolas na bacia hidrográfica (TUNDISI & TUNDISI, 2020). Alguns estudos revelaram que essa poluição também contribui para a bioacumulação de toxinas em espécies aquáticas, representando riscos à saúde humana (CUNHA et al., 2020).

A Laguna de Chascomús, na Argentina, enfrenta problemas relacionados ao lançamento de esgoto urbano e atividades agrícolas em seu entorno. Segundo PIOVANO et al. (2006), os altos níveis de nutrientes na laguna têm causado florações recorrentes de cianobactérias, impactando a biodiversidade e a saúde pública.

No continente africano, a Lagoa de Abidjan, na Costa do Marfim, sofre com o despejo de resíduos urbanos e industriais, resultando em elevada concentração de metais traço e hidrocarbonetos na água e nos sedimentos. Conforme reportado por KOUASSI et al. (2017), essa contaminação compromete as atividades pesqueiras e representa um risco à segurança alimentar das comunidades locais.

Na Austrália, a Lagoa Tuggerah, localizada na costa leste, tem enfrentado desafios relacionados à poluição por nutrientes, provenientes principalmente de escoamento agrícola e efluentes domésticos. De acordo com BURFORD et al. (2012), a eutrofização tem causado proliferação de algas tóxicas, com efeitos prejudiciais ao ecossistema e à economia local.

Na América do Norte, a Laguna Madre, localizada no Texas, enfrenta desafios significativos devido à poluição por agroquímicos e mudanças no regime hidrológico. O estudo conduzido por WETZ & PAERL (2008) destaca a vulnerabilidade dessa laguna às alterações climáticas e ao manejo inadequado da terra, que intensificam os processos de eutrofização e a perda de habitats críticos.

Os exemplos supracitados reforçam a importância de estratégias integradas de gestão ambiental que considerem tanto a preservação ecológica quanto o desenvolvimento socioeconômico das comunidades costeiras. Conforme destaca KJERFVE (1994), a abordagem holística é essencial para mitigar os impactos da poluição e promover a sustentabilidade desses ecossistemas frágeis.

### **2.3. Poluição por Metais Traço**

A poluição por metais traço é um dos problemas ambientais mais graves da atualidade, devido à toxicidade, persistência e capacidade de bioacumulação desses elementos nos ecossistemas. Atividades humanas, como mineração, indústrias químicas, agricultura e urbanização, são as principais responsáveis por liberar metais em concentrações acima dos níveis naturais, promovendo o acúmulo em solos, águas superficiais, sedimentos e biota (GAO et al., 2021). Embora possam ter origens naturais, como a erosão de rochas, a maior parte da contaminação por metais está associada a fontes antropogênicas.

Os metais traço mais frequentemente associados à poluição incluem chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), arsênio (As), zinco (Zn) e cobre (Cu). Esses elementos

são liberados no ambiente por meio de diferentes processos: indústrias químicas e metalúrgicas produzem efluentes ricos em chumbo e cádmio; a mineração, especialmente de ouro, é uma fonte significativa de mercúrio; e a agricultura contribui com o aporte de arsênio e cádmio por meio de fertilizantes e pesticidas (TCHOUNWOU et al., 2012). Além disso, a deposição atmosférica derivada de emissões industriais permite que partículas metálicas sejam transportadas por longas distâncias, depositando-se em corpos hídricos e regiões costeiras (ZHANG et al., 2017).

Os sistemas lagunares, por sua posição geográfica em áreas costeiras densamente habitadas, são particularmente vulneráveis à poluição por metais traço. Esses ecossistemas atuam como zonas de retenção natural, acumulando sedimentos e nutrientes que, quando contaminados por metais, podem ter efeitos de longo prazo sobre o desequilíbrio ecológico. A contaminação por metais afeta diretamente os ciclos biogeoquímicos, alterando processos naturais como a decomposição da matéria orgânica e a ciclagem de nutrientes. Essas mudanças podem levar ao empobrecimento do ecológico dos ecossistemas, reduzindo a capacidade de regeneração e comprometendo a biodiversidade local (ZHANG et al., 2017).

Um dos impactos ambientais mais críticos é a bioacumulação de metais traço em organismos aquáticos, que causa a biomagnificação em cadeias alimentares. Peixes e moluscos, muitas vezes consumidos por humanos, acumulam altas concentrações de elementos como mercúrio e cádmio, representando um risco significativo à saúde. Além disso, a toxicidade dos metais pode levar à mortalidade de organismos sensíveis, como plânctons e espécies bentônicas, que desempenham papéis fundamentais nos ecossistemas lagunares (TCHOUNWOU et al., 2012).

A perda de biodiversidade em decorrência da poluição por metais é um dos impactos ecológicos mais visíveis causados. Com a contaminação por metais, muitas espécies são incapazes de sobreviver ou reproduzir-se, resultando na simplificação das comunidades biológicas. Essa redução na diversidade compromete a resiliência dos ecossistemas, tornando-os mais vulneráveis a outras pressões, como mudanças climáticas e invasões biológicas (BURFORD et al., 2012).

Casos emblemáticos destacam os desafios enfrentados por sistemas lagunares em diferentes partes do mundo. A contaminação por metais afeta diretamente a biodiversidade local e compromete serviços ecossistêmicos, como a pesca artesanal e o

turismo (TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI, 2008). A Lagoa Rodrigo de Freitas, também no Rio de Janeiro, sofre com a introdução de metais traço provenientes de efluentes domésticos e industriais, impactando significativamente sua fauna aquática e a qualidade da água (LACERDA et al., 2004). Já a Lagoa dos Patos, no Rio Grande do Sul, enfrenta problemas similares, exacerbados pela intensa atividade agrícola em sua bacia hidrográfica (GAO et al., 2021).

Ao redor do mundo outros sistemas lagunares apresentam problemas críticos. A Laguna de Veneza, na Itália, é impactada pela contaminação por metais traço provenientes da atividade industrial, prejudicando a pesca e o turismo (CARLONI et al., 2017). Na África, a Lagoa de Abidjan, na Costa do Marfim, sofre com o despejo de resíduos urbanos e industriais, resultando em elevada concentração de metais nos sedimentos e nas águas, afetando as atividades pesqueiras e a segurança alimentar (KOUASSI et al., 2017). Na Austrália, a Lagoa Tuggerah enfrenta desafios relacionados à poluição por nutrientes e metais, que resultam em florações de algas nocivas e declínio na biodiversidade aquática (BURFORD et al., 2012).

Além dos impactos ecológicos, os efeitos econômicos causados por este tipo de poluente são significativos. A poluição por metais pesados em sistemas lagunares reduz a produtividade pesqueira, gera custos elevados para a recuperação ambiental e afeta o turismo, um setor dependente da qualidade visual e ecológica dessas áreas. SINGH & SINGH (2017) ressaltam que as medidas de remediação, como fitorremediação e o uso de tecnologias de adsorção, demandam investimentos substanciais, mas são essenciais para mitigar os danos e restaurar a funcionalidade dos ecossistemas lagunares.

Portanto, a gestão sustentável de sistemas lagunares contaminados por metais traço exige uma abordagem integrada, que combine políticas públicas rigorosas, tecnologias avançadas de remediação e esforços para reduzir as fontes de contaminação. Apenas com ações coordenadas será possível proteger esses ecossistemas frágeis e garantir a sustentabilidade das comunidades que dependem deles (TCHOUNWOU et al., 2012).

#### **2.4.Fracionamento de Metais**

O estudo dos metais traço nos ecossistemas aquáticos vai além da identificação de suas concentrações totais. Para compreender os reais impactos ambientais, ecológicos e econômicos desses elementos, é essencial analisar suas formas químicas, sua

biodisponibilidade e os processos que determinam seu comportamento no ambiente. Nesse contexto, o fracionamento de metais traço surge como uma ferramenta fundamental para avaliar sua mobilidade, toxicidade e interação com os componentes dos sistemas naturais. O fracionamento de metais traço refere-se à separação e classificação das diferentes formas químicas e físico-químicas desses elementos em um dado compartimento ambiental, como sedimentos e solos. Essas frações incluem formas solúveis, trocáveis, ligadas a matéria orgânica, precipitadas como óxidos ou carbonatos, e incorporadas em estruturas cristalinas (TESSIER et al., 1979). Cada fração apresenta características específicas que determinam sua biodisponibilidade e seu potencial de impacto ambiental.

Os elementos traço estão sujeitos a processos biogeoquímicos no ambiente que atuam sobre a sua biodisponibilidade. Esses processos são influenciados por fatores como pH, potencial redox, salinidade e presença de matéria orgânica. Condições de oxidação podem transformar metais em formas solúveis e reativas, como o ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) que precipita como óxido em ambientes aeróbicos. Sob condições redutoras, metais como mercúrio podem ser convertidos em formas altamente tóxicas, como o metilmercúrio, por meio da ação de bactérias metanogênicas (ZHANG et al., 2017).

Estudos na Baía de Minamata, no Japão, exemplificam esse processo, em que a bioacumulação de metilmercúrio em peixes resultou em graves impactos à saúde humana (HARADA, 1995). Metais como chumbo e mercúrio formam complexos estáveis com ácidos húmicos e fúlvicos presentes na matéria orgânica. Esses complexos podem ser mobilizados ou sequestrados dependendo das condições ambientais (LI et al., 2020). Na Lagoa de Veneza, na Itália, a matéria orgânica desempenha papel crucial na retenção de mercúrio, minimizando sua mobilidade, mas aumentando os riscos de bioacumulação em peixes (CARLONI et al., 2017).

Em ambientes ácidos, metais associados a carbonatos, como zinco e cádmio, são liberados, aumentando sua mobilidade e biodisponibilidade. Em contrapartida, ambientes alcalinos favorecem a precipitação de metais como óxidos ou hidróxidos (TESSIER et al., 1979). Na Lagoa dos Patos, no Brasil, o aumento da acidificação das águas em decorrência de ações antropogênicas está correlacionado com a maior mobilidade de cádmio e zinco (ZHANG et al., 2017).

Os metais pesados apresentam uma variedade de formas químicas no ambiente, que influenciam diretamente sua mobilidade e toxicidade. As principais formas incluem íons dissolvidos, como o cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e o chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), rapidamente absorvidos por organismos aquáticos; formas complexadas, como o mercúrio ligado à matéria orgânica, que forma metilmercúrio, uma das formas mais tóxicas e bi acumulativas, com impacto significativo em cadeias alimentares (LI et al., 2020); formas precipitadas, como óxidos ou carbonatos, que podem ser remobilizados sob alterações ambientais, como acidificação ou redução (ZHANG et al., 2017); e formas residuais, incorporadas em minerais cristalinos, que são menos biodisponíveis, mas representam um risco de longo prazo se forem liberados por erosão ou alterações químicas no sedimento (TESSIER et al., 1979). Nos sistemas lagunares, o predomínio de uma determinada fração química sobre outra está intimamente ligada a mudanças físico-químicas que atuam sobre fatores como pH, salinidade e condições redox, tornando esses ambientes particularmente dinâmicos e vulneráveis aos efeitos da contaminação por metais.

Os métodos de fracionamento de metais traços são geralmente baseados em extrações químicas sequenciais, utilizando reagentes específicos para liberar frações metálicas de diferentes ligações químicas. Neste trabalho, será adotado o método proposto pelo Bureau Communautaire de Référence (BCR) (URE et al., 1993; RAURET et al., 2001), que também utiliza extrações sequenciais e permite classificar as frações metálicas em três categorias principais: trocável e associada a carbonatos, ligada a óxidos de ferro e manganês, e orgânica, além da fração residual. O método BCR é amplamente reconhecido por sua reprodutibilidade e eficiência em estudos ambientais.

Em sistemas lagunares, como a Lagoa de Maricá, estudos de fracionamento permitirão avaliar o risco ecológico associado às diferentes frações metálicas presentes nos sedimentos, assim como a possível biodisponibilidade destes elementos para a biota local. Na Laguna de Veneza (Itália), o mercúrio está predominantemente ligado a matéria orgânica, representando um alto risco de bioacumulação em organismos aquáticos (CARLONI et al., 2017). Na Lagoa de Abidjan (Costa do Marfim), frações trocáveis de cádmio e chumbo foram identificadas como as mais biodisponíveis, aumentando a toxicidade em peixes e moluscos consumidos pelas comunidades locais (KOUASSI et al., 2017). Já na Lagoa dos Patos (Brasil), a fração residual de zinco predomina, indicando menor mobilidade em curto prazo, mas um risco potencial sob mudanças ambientais (ZHANG et al., 2017).

O fracionamento de metais traço fornece informações essenciais para a gestão ambiental, permitindo a priorização de ações de remediação baseadas na biodisponibilidade e no risco associado às diferentes frações metálicas. Por exemplo, áreas com predominância de frações trocáveis e solúveis demandam intervenções mais urgentes, enquanto regiões onde os metais estão associados a frações residuais podem ser monitoradas com menor frequência (SINGH & SINGH, 2017). Além disso, esses dados auxiliam na formulação de políticas públicas voltadas para o controle de fontes de poluição, a recuperação de áreas degradadas e a preservação de serviços ecossistêmicos em sistemas lagunares e outros ambientes aquáticos.

### **3. Hipótese de trabalho e objetivos**

Sistemas lagunares atuam como armadilhas de sedimentos. No caso da lagoa de Maricá, o acúmulo de sedimentos vem acompanhado do acúmulo de matéria orgânica oriunda de aportes antropogênicos. Considerando-se que a área de estudo é considerada hipertrófica, o presente estudo baseia-se na hipótese de que em caso de contaminação por metais, a maior parte esteja associada à fração biodisponível oxidável.

#### **3.1. Objetivo Geral**

Investigar a biodisponibilidade de metais traços em sistemas lagunares com foco na Lagoa de Maricá, a fim de compreender suas formas químicas, impactos ambientais e ecológicos.

#### **3.2. Objetivo Específico**

- Investigar a biodisponibilidade de metais traço (Pb, Cu, Cd, Zn e Cr) presentes nos sedimentos da Lagoa de Maricá utilizando técnicas de extração sequencial através do método BCR.
- Analisar a relação entre as condições variáveis sedimentares (granulometria, e carbono orgânico total) e a mobilidade dos metais pesados.
- Avaliar os riscos ecológicos através do índice RAC (Risk Assessment Code)

### **4. Materiais e Métodos**

#### **4.1. Área de Estudo**

A Lagoa de Maricá está situada no município de Maricá, estado do Rio de Janeiro, Brasil, localizada entre as coordenadas 22°52' e 23°00' S e 43°00' e 42°45' W

(OLIVEIRA et al., 1955; LAUT et al., 2019). Trata-se de uma lagoa costeira tropical que apresenta sinais de eutrofização avançada devido às atividades antrópicas na região. Sua área é de aproximadamente 20,5 km<sup>2</sup>, com profundidades médias de 2 metros. Geomorfologicamente, é limitada pela planície de Ponta Negra a leste e pela Serra da Tiririca a oeste. A região está inserida no Graben da Guanabara, com formações predominantemente compostas por granitos pré-cambrianos (FERRARI, 1990; ROSMAN, 2007).

O sistema lagunar de Maricá é influenciado por dois rios principais: o Mumbuca (ou Ubatiba) e o Vigário, que drenam áreas urbanas e rurais de ocupação intensiva (LAUT et al., 2019). As trocas hídricas com o oceano ocorrem esporadicamente por canais como o Canal de Ponta Negra, que alterou significativamente o regime hídrico e a dinâmica do ecossistema. A área alagada do sistema foi reduzida de 46,2 km<sup>2</sup> para 35,8 km<sup>2</sup> após a abertura do canal, causando impactos significativos na biodiversidade e na qualidade da água (MELLO & VALPASSOS, 2004). O clima predominante é tropical úmido, com chuvas concentradas entre novembro e março, e ventos predominantes de leste e nordeste, alternados por frentes frias vindas do sul (CPTEC-INPE, 2019). Este ecossistema é lar de diversas espécies de peixes, aves e vegetação aquática, muitas das quais desempenham funções importantes nos ciclos biogeoquímicos (CRUZ et al., 1996).

A urbanização acelerada ao redor da Lagoa de Maricá iniciou-se no século XX, intensificada pela construção de infraestrutura rodoviária e loteamentos urbanos, como em Itaipuaçu e Inoã (MARTINS, 1986; CRUZ, 2010). Intervenções como a abertura de canais artificiais, incluindo os canais de Cordeirinho e da Costa, foram realizadas com o objetivo de controlar alagamentos e melhorar a drenagem. No entanto, essas medidas resultaram na diminuição da biodiversidade, no aumento da turbidez e na aceleração da eutrofização (LAUT et al., 2019). A descarga de efluentes não tratados é apontada como um dos principais fatores de degradação ambiental, contribuindo para a contaminação das águas e dos sedimentos (CRUZ et al., 1996; HOLZER, 2016).

A Lagoa de Maricá é um ecossistema costeiro de relevância regional e nacional. Ecologicamente, ela desempenha um papel crucial na conservação da biodiversidade e na regulação de processos biogeoquímicos, como o ciclo do carbono e do nitrogênio (CRUZ et al., 1996). Economicamente, a lagoa é uma importante fonte de subsistência para pescadores artesanais e atrai turistas para a região, gerando receitas significativas

(MELLO & VALPASSOS, 2018). Socialmente, representa um espaço de lazer e identidade cultural para as comunidades locais. Contudo, a conservação deste ecossistema demanda a implementação de políticas públicas integradas, voltadas para o manejo adequado de efluentes, a educação ambiental e o controle da ocupação urbana desordenada (CRUZ, 2010).

#### 4.2. Amostragem

A campanha de coleta de sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá foi realizada no mês de agosto (2021), com a amostragem em vinte e nove pontos dentro da lagoa (

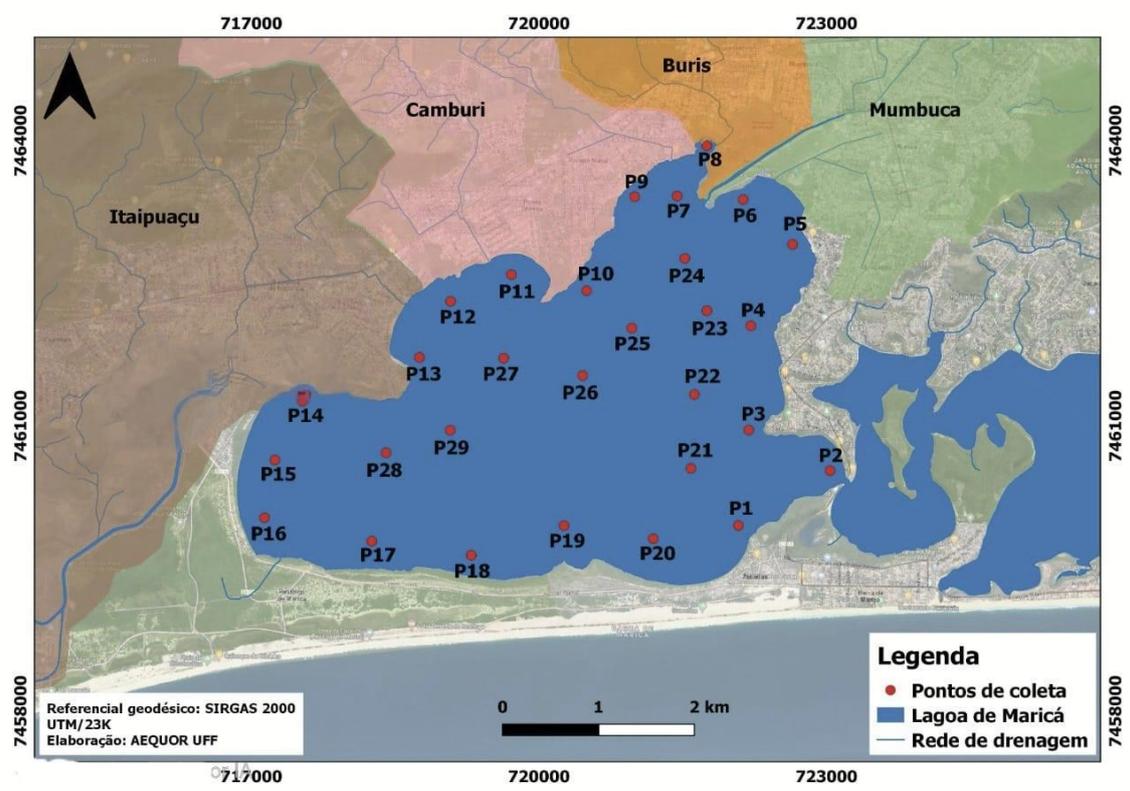


Figura 1).

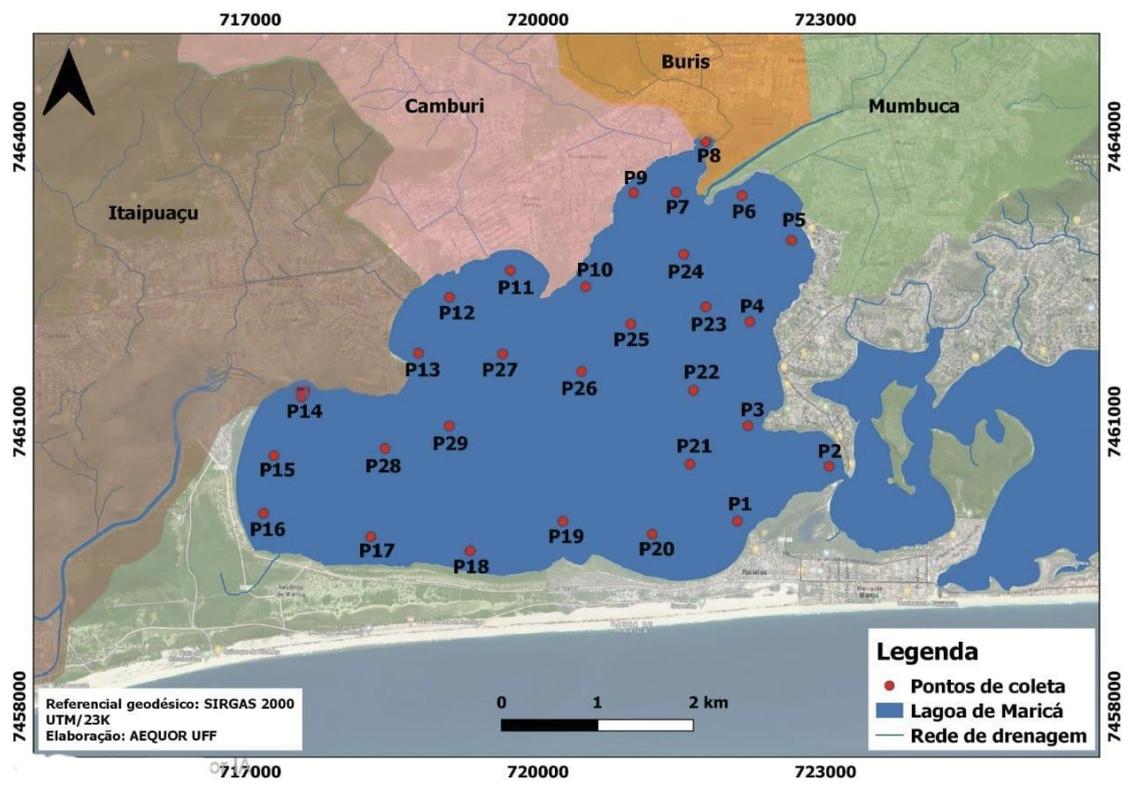


Figura 1: Lagoa de Maricá e pontos amostrais.

Toda a amostragem de sedimentos de fundo da lagoa foi realizada com uma draga do tipo Van Veen, em aço inox. As amostras, foram acondicionadas em recipientes plásticos previamente identificados e descontaminados com HNO<sub>3</sub> 10%. As amostras foram então acomodadas em caixas térmicas com gelo até a chegada ao laboratório LAGEMAR-UFF. No laboratório, as amostras foram imediatamente congeladas a -20°C, sendo posteriormente liofilizadas e fracionadas em alíquotas específicas para as diferentes análises geoquímicas.



Figura 2- Amostragem de sedimentos de fundo a partir da draga Van Vem

### **4.3. Procedimentos Analíticos**

#### **4.3.1 DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR (MO)**

Determinação de matéria orgânica sedimentar (MO) A determinação do teor de matéria orgânica das amostras foi realizada por método gravimétrico semi-quantitativo, a partir da digestão com peróxido de hidrogênio 10% ( $H_2O_2$ ) e aquecimento (SCHUMACHER, 2002). Para cada amostra, aproximadamente quatro gramas de sedimento foram colocados em erlenmeyers e cobertos com solução de peróxido de hidrogênio 10%. As amostras foram aquecidas em chapa elétrica, a aproximadamente  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , até a queima total de matéria orgânica. Ao longo do aquecimento, a solução de  $H_2O_2$  foi repetidamente adicionada às amostras até que fossem cessadas as reações de queima de matéria orgânica (reação evidenciada pela formação de espuma). Uma vez concluído o processo de digestão de MO, as amostras foram lavadas com água destilada e novamente liofilizadas para posterior pesagem e determinação da concentração de MO.

#### **4.3.2. DETERMINAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO**

A determinação do carbonato de cálcio também foi realizada com método gravimétrico semi-quantitativo (SUGUIO, 1973). Nesta etapa, o material remanescente da queima de MO foi submetido à ação de ácido clorídrico (HCl) 10% (v/v) para dissolução do carbonato, sendo seu teor calculado por diferença de peso. As alíquotas

foram pesadas antes e depois do procedimento, similar ao método de queima de MO, o que possibilitou a determinação do teor de carbonato por gravimetria.

#### **4.3.3. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA**

A análise granulométrica foi realizada após eliminação prévia de matéria orgânica e carbonato. Devido à diferença de tamanho dos grãos dos sedimentos, foi necessária a utilização de dois equipamentos diferentes: o analisador ótico de partículas CAMSIZER P4 Restch® e o analisador de partículas a laser Mastersizer 2000G, da Malvern®, com unidade de dispersão Hidro G. As amostras com predominância de frações arenosas (superiores a 1000 µm) foram analisadas no CAMSIZER, enquanto as amostras constituídas predominantemente por frações mais finas foram processadas no equipamento Mastersizer.

Posteriormente, os dados de granulometria obtidos foram tratados no software estatístico GRADISTAT®, da University of London, desenvolvido por BLOTT & PYE (2001). O software utiliza cálculos estatísticos baseados nos limites propostos por FOLK & WARD (1957), tendo como base granulométrica a escala atribuída por UDDEN (1914) e WENTWORTH (1922), e como base operacional o Excel®.

#### **4.3.4. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS TRAÇO – APLICAÇÃO DO MÉTODO BCR**

Adotou-se o método de fracionamento BCR (URE et al., 1993; RAURET et al., 2001), que estabelece 3 fases distintas: (i) fase trocável ou solúvel em ácido; (ii) fase redutível, em que há a associação de metais com óxidos de Fe e Mn; (iii) fase oxidável, em que os metais são associados à matéria orgânica. Somada a esta metodologia, de forma subsequente a aplicação anterior, fez-se a extração da fase residual a partir do método - USEPA 3051A (USEPA, 2007).

As alíquotas para a determinação de metais foram pesadas em balança analítica (1 g de amostra de sedimentos previamente liofilizados e macerados) e, posteriormente, os sedimentos foram armazenados em tubos de polietileno do tipo Falcon (50 ml). Para a validação do método de extração, duas amostras do padrão certificado BCR701® foram utilizadas passando pelos mesmos processos de análise e extração das amostras coletadas neste estudo. Para cada etapa do fracionamento, também foram incluídos dois brancos analíticos.

Após cada etapa de extração, as amostras foram centrifugadas por cinco minutos a 2.500 rpm e posteriormente filtradas a vácuo com membranas de filtração em acetato de celulose com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ , para separação do sobrenadante e do sedimento. O extrato filtrado de cada fase foi transferido para tubos de polietileno tipo Falcon de 50 ml e conservados a 4°C até sua leitura por espectrometria de absorção atômica por chama no espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer®.

Toda frascaria utilizada nas etapas de análise de sedimentos foi lavada e descontaminada com água Milli-Q, além de terem sido deixadas em banho com Extran neutro por 24h e, posteriormente, em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 10% por pelo menos 24h. Após cada etapa de extração, os resíduos foram lavados com 15 ml de água Milli-Q sob agitação mecânica por dez minutos e novamente centrifugados por cinco minutos a 2.500 rpm, descartando-se o sobrenadante.

O detalhamento de cada etapa da extração sequencial é descrito a seguir:

#### *Fração 1: Solúvel em ácido ou trocável (F1)*

Para leitura da primeira fração (fração solúvel em ácido ou trocável – F1), foram adicionados 40 ml de ácido acético 0,11 mol  $\text{L}^{-1}$  (HOAc) em cada amostra. Posteriormente, as amostras foram submetidas à agitação mecânica contínua por 16h e, após o término, centrifugadas a 2.500 rpm por cinco minutos. O sobrenadante foi então filtrado a vácuo com membrana de porosidade 0,45 $\mu\text{m}$  em acetato de celulose, e o filtrado foi armazenado em Falcon de 50 ml e mantido em geladeira até o momento da leitura.

#### *Fração 2: Redutível (F2)*

A extração da fração redutível foi realizada com a adição de 40 ml de cloreto de hidroxilamônio 0,1M ( $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ ) ao resíduo da fração anterior. As amostras foram então agitadas de forma mecânica e contínua por dezesseis horas e, posteriormente, centrifugadas a 2.500 rpm por cinco minutos. O sobrenadante foi então filtrado a vácuo com membrana de porosidade 0,45 $\mu\text{m}$  em acetato de celulose, e o filtrado foi armazenado em Falcon de 50 ml em geladeira até o momento da leitura.

#### *Fração 3: Oxidável (F3)*

A extração da fração oxidável ocorreu a partir da adição de 10 ml peróxido de hidrogênio/  $\text{H}_2\text{O}_2$  8,8 M ao resíduo da extração anterior. As amostras foram aquecidas em

banho maria a  $85\pm 2$  °C; com agitação manual nos primeiros 30 minutos, sendo mantidas nesta temperatura por uma hora. Após este período, as tampas foram removidas e a temperatura mantida em 85°C até a redução e com volume abaixo de 3 ml. Após este período, adicionou-se novamente 10ml de peróxido de hidrogênio nas amostras, mantendo-se a temperatura  $85\pm 2$  °C, com os frascos levemente rosqueados, por uma hora e leve agitação manual nos primeiros 30 minutos. As tampas foram então removidas e a temperatura mantida em  $85\pm 2$  C o até a evaporação quase total do reagente. Posteriormente, adicionou-se 50 ml de acetato de amônio 1M ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ ) às amostras. As amostras foram mantidas sob agitação mecânica por dezesseis horas e, depois, centrifugadas por cinco minutos a 2500 rpm. O sobrenadante foi então filtrado a vácuo com membrana de porosidade 0,45 $\mu\text{m}$  em acetato de celulose, e o filtrado foi armazenado em Falcon de 50 ml na geladeira até o momento da análise.

#### *Fração 4: Residual (F4)*

O resíduo da fração anterior foi transferido para tubos digestores, e a extração foi realizada com água régia invertida, na proporção 4,5 ml de  $\text{HNO}_3$  e 1,5 ml  $\text{HCl}$ , segundo USEPA 3051A (USEPA, 2007). Após a adição de água régia invertida, as amostras permaneceram em repouso nos tubos digestores tampados com vidro de relógio por um período de dezesseis horas. Após esse período, o bloco digestor foi ligado, e as amostras foram mantidas a 85°C por duas horas, com agitação manual ocasional. Em seguida, após o resfriamento das soluções, as amostras foram filtradas a vácuo com membranas de 0,45 $\mu\text{m}$  em acetato de celulose, e o filtrado foi transferido para falcons de 50 ml e avolumado com água deionizada para 35 ml. As amostras filtradas foram mantidas em geladeira até o momento da leitura.

A partir das etapas de extração anteriormente descritas, foram realizadas as leituras de cada analitos de cada fase para os elementos Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. A leitura das concentrações de cada elemento foi realizada por espectrometria de absorção atômica, por chama de ar-acetileno (FAAS) no espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer® com padrão multielementar. Para cada elemento analisado, estão associadas às condições operacionais do equipamento a seguir (Tabela 1).

Tabela 1: Concentrações mínimas relativas aos elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn que são detectáveis através do método FAAS no espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer®.

Metais	Limite de detecção (µg/L)	Comprimento de onda (nm)
Cr	3	357,9
Ni	6	232
Cu	1,5	324,8
Zn	1,5	213,9
Cd	0,8	228,8
Pb	15	283,3

A partir das etapas de extração anteriormente descritas, fez-se a análise dos analitos de cada fase para os elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A leitura das concentrações de cada elemento foi realizada por espectrometria de absorção atômica, por chama de ar-acetileno (FAAS) no espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer® com padrão multielementar.

#### 4.3.5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Testes estatísticos não paramétricos, devido ao número reduzido de amostras, o que acarretou a distribuição não normal das mesmas, foram aplicados aos resultados do presente estudo. A análise de Spearman foi aplicada com 95% de significância, a fim de avaliar a significância das correlações entre as variáveis determinadas nos sedimentos, considerando-se como concentração total de cada metal o somatório de todas as suas frações (F1+F2+F3+F4).

A análise dos componentes principais (PCA) é um método de ordenação multivariado baseado numa matriz de correlação, onde as diversas dimensões de dados são projetadas em duas dimensões, sem haver grande perda das informações originais. Essa análise fornece um mapa gráfico e o resultado é dado em porcentagem da variância total, onde se determina a representatividade de todas as dimensões dos dados no eixo em questão. Um resultado indicando que a soma dos dois principais componentes é igual ou superior a 70% significa que na representação bi-dimensional do PCA, as n dimensões dos dados estão representados nesta porcentagem, sendo considerado ótimo (CLARKE & WARWICK, 1994; FONSECA, 2004).

#### 4.3.6. ÍNDICE DE AVALIAÇÃO DE RISCO (RISK ASSESSMENT CODE – RAC)

O índice *Risk Assessment Code* (RAC) avalia o risco ecológico de um dado metal, considerando a porcentagem deste elemento ligada à fração trocável (F1) (PERIN et al. 1985; SINGH et al. 2005; JAIN et al. 2007; NEMATİ et al. 2011; KUMAR et al. 2011; CANUTO et al., 2013). Trata-se de um índice a ser considerado quando se tem como objetivo a análise de diferentes comportamentos dos metais, pois quando estes são introduzidos por ações antropogênicas, associados às frações solúveis/carbonáticas, apresentam ligações químicas mais fracas, sendo mais facilmente remobilizados e, conseqüentemente, biodisponibilizados em meio aquoso (KUMAR et al. 2011).

No presente estudo, o RAC foi aplicado aos metais Zn, Cu, Pb, Ni, e Cd encontrados na Fração 1 das extrações sequenciais realizadas, e foi, portanto, aplicado à equação abaixo (PERIN et al. 1985; ELTURK et al. 2019):

$$RAC = \frac{F1}{\text{Concentração total de metal pesado}} * 100$$

O RAC auxilia na interpretação da disponibilidade dos metais a partir de uma escala percentual de metais associada às frações trocáveis e carbonáticas (F1,) conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Classificação de risco de acordo com *Risk Assessment Code* (RAC).

Risco	RAC
Sem risco	< 1%
Baixo	1 - 10%
Médio	11 – 30%
Alto	31 - 50%
Muito alto	>50%

## 5. Resultados e Discussões

### 5.1. Granulometria

Sedimentos são definidos como materiais não consolidados, sendo produtos da modificação de rochas, solos, e matéria orgânica que sofreram intemperismo, transporte, transformação e deposição na superfície da Terra ou em corpos d'água. Dependendo de sua origem podem ser constituídos por partículas de tamanhos, formas e composição mineral e química diferentes. Geralmente materiais mais grosso como areias (>62,5µm -

<2mm) e cascalhos (>4mm - <64mm), se depositam nas proximidades de margens de lagos e calhas de rios, já o material mais fino como silte (3,9-62,5 µm) e argila (<3,9µm), costumam se depositar em regiões de menor hidrodinâmica como fundo de lagos e lagoas (Cardoso et al., 2019).

Uma vez depositados, os sedimentos começam a se integrar com o ecossistema através de interações com a biota, atuando como substrato para uma grande variedade de organismos, que, por sua vez, podem atuar na degradação do material agregado aos sedimentos, principalmente a matéria orgânica. Assim, a degradação do material aderido ao sedimento libera para a coluna d'água adjacente diversas substâncias que irão contribuir para a manutenção dos processos biogeoquímicos da cadeia alimentar dos ecossistemas.

Sedimentos são considerados registros geológicos e possuem papel fundamental na avaliação ambiental de ecossistemas aquáticos, em função de sua relação com processos de eutrofização, poluição química, sedimentação e siltagem, condições que vêm se tornando recorrentes em áreas urbanizadas e rurais (Cardoso et al., 2019). Em especial sedimentos lamosos, ou seja, que possuem silte e argila em sua composição granulométrica possuem a habilidade de reter diversas substâncias químicas, devido à maior área superficial deste tipo de grão, refletindo não apenas as condições do ecossistema avaliado, mas também das bacias de drenagem.

Sistemas lagunares funcionam como armadilhas de sedimentos, e algumas das principais fontes de material para este tipo de ecossistema são: (i) descarga fluvial, que pode transportar sedimentos de tamanhos variados; (ii) a plataforma continental interna e a face litorânea que disponibilizam areia e cascalho para as lagoas; (iii) processos eólicos, sobretudo em regiões mais áridas; (iv) processos biológicos, em especial a produção primária autóctone e alóctone (Silvestre et al., 2017). Dessa forma, as lagoas apresentam um rápido preenchimento sedimentar na escala de tempo geológica, fato que pode ser acelerado por atividades antrópicas.

A lagoa de Maricá faz parte da bacia hidrográfica do sistema lagunar de Maricá, com área aproximada de 330 km<sup>2</sup>, e recebe diretamente o deságue do rio Mumbuca, e do Canal São Bento, além de alguns outros pequenos córregos. Tanto o rio Mumbuca quando o Canal São Bento drena áreas urbanizadas que cresceram de forma desordenada no entorno da lagoa nas últimas décadas. A ausência de saneamento nessas áreas urbanizadas

acarreta a entrada de esgoto bruto na lagoa através desses corpos d'água, o que favorece a ocorrência de eutrofização e o conseqüente acúmulo de matéria orgânica nos sedimentos de fundo deste ecossistema que apresenta baixa profundidade (~2 m) e hidrodinâmica reduzida, condições que favorecem este processo. Além da contribuição fluvial a entrada de sedimentos na lagoa de Araçatiba também ocorre sob condições de tempestades, que geram ondas que podem atingir até 3 m que conseguem transpor a barreira arenosa e depositar sedimentos no interior da lagoa (Silvestre et al., 2017).

O rio Mumbuca possui uma contribuição importante em termos de sedimentação na região nordeste da lagoa de Araçatiba. Silvestre et al. (2017) descrevem a ocorrência de um assoreamento no entorno da desembocadura deste rio, processo caracterizado pelo lento aumento da profundidade da área de deságue até a linha d'água. Em aproximadamente 200 m da foz do rio Mumbuca a coluna d'água possui em torno de 0,5 m de profundidade, aumentando para 1 m em 540 m e atingindo 1,25 m, aproximadamente, 1,4 km, formando um delta lagunar.

Em relação à taxa de sedimentação na lagoa de Maricá Fernex et al. (1999) estimou valores de 0,28 cm/ano próximo à desembocadura do canal São Bento, e 0,36 cm/ano nas proximidades da desembocadura do rio Mumbuca, e Marques et al. (1995) encontrou um valor de 0,40 cm/ na área central da lagoa.

A figura 3 mostra a presença de areia em todos os pontos amostrais da lagoa de Araçatiba. Os resultados revelam o predomínio de amostras lamosas em grande parte dos pontos. O estudo realizado por Silvestre et al. (2017) classificou a composição dos sedimentos da laguna de Araçatiba com a seguinte ordem de predominância: lama arenosa, areia lamosa, areia, areia lamosa levemente cascalhosa e cascalho arenoso, corroborando principalmente os resultados registrados no presente estudo anteriores (figura...). Os referidos autores descrevem predomínio de silte arenoso em quase todo o fundo da lagoa de norte a sul e da porção centro oeste, nordeste e sudeste, atribuindo a origem dos sedimentos finos à contribuição do Rio Mumbuca. Já as margens da lagoa, segundo Silvestre et al. (2017), são compostas por areias quartzosas com presença significativa de material carbonático, como conchas e outros fragmentos. Este tipo de distribuição sedimentar é bastante característico de sistemas lagunares como Araçatiba, com deposição de sedimentos mais grosso próximos ao cordão arenoso e material mais

fino na área central, onde, geralmente as condições hidrodinâmicas são mais favoráveis à acomodação de material mais fino (Reading, 1986).

A análise granulométrica dos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá (Figura 3) revelou que os materiais amostrados são dominados pelas frações mais finas, com destaque para o silte, que apresenta os maiores valores em todos os pontos, variando de 146,2 g/kg (P13) a 958,1 g/kg (P20). A fração de argila, por sua vez, manteve-se relativamente constante em todas as estações, com valores médios próximos a 23,5 g/kg. Já as frações de areia (muito fina, fina, média e grossa) e cascalho (areia muito grossa e grânulos) apresentaram maior variação espacial, indicando diferenças nas condições hidrodinâmicas e deposicionais entre os pontos amostrados.

Os maiores valores de areia foram registrados nos pontos P2, P13 e P14, com contribuições significativas de areia média e grossa, refletindo possivelmente um ambiente de maior energia deposicional. Por outro lado, as menores contribuições de areia foram observadas nos pontos P7, P17, P18, P20, P21, P22, P23, P24, P26, P27, P28 e P29 nas quais o silte ultrapassou 90% da composição total, indicando ambientes de menor energia, como áreas protegidas ou regiões de deposição.

A fração de cascalho apresentou valores baixos em geral, com exceção dos pontos P12 (64,9 g/kg) e P25 (72,4 g/kg), que se destacaram por concentrarem grânulos e areia muito grossa. Isso pode indicar um aporte localizado de material mais grosseiro, possivelmente relacionado a eventos erosivos ou fontes pontuais.

Os resultados da granulometria apontam que a composição sedimentar é fortemente influenciada pelas condições hidrodinâmicas e deposicionais do ambiente. Os pontos dominados por frações mais finas (silte e argila) refletem ambientes de baixa energia, como áreas protegidas de correnteza e ondas, que favorecem a deposição de partículas menores. Esses ambientes são frequentemente encontrados em regiões centrais de lagoas costeiras ou áreas abrigadas (BAPTISTA NETO et al., 2010).

Por outro lado, a predominância de frações mais grossas (areia e cascalho) em pontos específicos, como P2, P13 e P14, sugere condições de maior energia deposicional, características de margens expostas ou canais de entrada e saída de água, onde há maior transporte e deposição de partículas maiores (GIBBS et al., 1971).

A relativa constância dos valores de argila pode ser atribuída ao comportamento coloidal dessas partículas, que se mantêm suspensas por mais tempo no ambiente aquático e são menos influenciadas pelas variações hidrodinâmicas em comparação com outras frações (JENKINS et al., 2015).

Além disso, a presença localizada de cascalho nos pontos P12 e P25 pode indicar processos erosivos locais ou contribuições pontuais de sedimentos de áreas adjacentes, reforçando a complexidade dos processos deposicionais em sistemas lagunares (MULLINS et al., 2019).

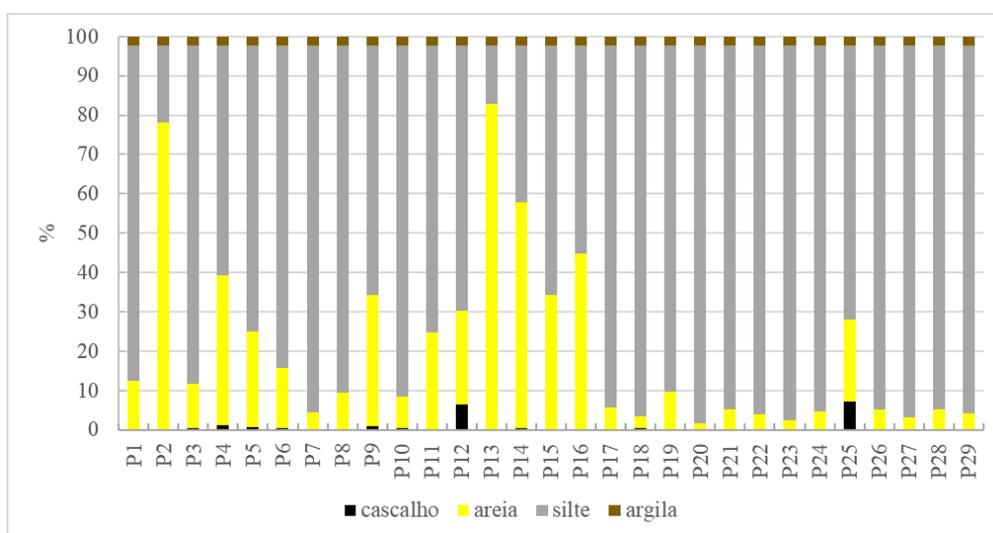


Figura 3: Distribuição granulométrica dos sedimentos de fundo na Lagoa de Maricá.

## 5.2. Carbono Orgânico Total (COT)

O Carbono Orgânico Total (COT) é um indicador fundamental da qualidade ambiental dos sedimentos aquáticos, representando a fração de matéria orgânica acumulada ao longo do tempo. A matéria orgânica presente nos sedimentos pode ter origem autóctone, derivada da decomposição de organismos aquáticos e da produção primária local, ou alóctone, proveniente de aportes externos como drenagem superficial, processos erosivos e atividades humanas (BALDOTTO; PEREIRA; ANJOS, 2013; SANTOS, 2017). A distribuição do COT nos sedimentos está diretamente relacionada a fatores como hidrodinâmica, granulometria e taxas de sedimentação, sendo

frequentemente utilizada para avaliar a dinâmica biogeoquímica dos ambientes aquáticos (KNAPIK; FERNANDES; AZEVEDO, 2013).

Em ambientes lacustres e lagunares, a retenção de carbono nos sedimentos influencia significativamente os ciclos biogeoquímicos, regulando a disponibilidade de nutrientes e afetando a produtividade primária do sistema. Regiões de baixa energia deposicional, onde predominam sedimentos finos como silte e argila, tendem a apresentar maiores concentrações de COT, devido à alta capacidade de adsorção dessas partículas (ZHANG et al., 2021). Em contraste, áreas dominadas por frações mais grosseiras, como areia e cascalho, favorecem a remoção e dispersão da matéria orgânica, resultando em menores teores de carbono no sedimento (LIU et al., 2022).

A variação espacial do COT nos sedimentos pode fornecer informações sobre processos deposição, fontes de matéria orgânica e impactos ambientais, incluindo a influência de atividades antrópicas. Em lagunas costeiras, a interação entre processos naturais e impactos humanos pode modificar significativamente a distribuição da matéria orgânica, tornando a análise do COT uma ferramenta essencial para a compreensão da dinâmica ecológica desses sistemas (WU et al., 2023).

Estudos recentes reforçam a importância do COT como parâmetro na avaliação da qualidade dos sedimentos. Por exemplo, Santos (2017) avaliou os teores de COT, granulometria e elementos químicos nos sedimentos da Lagoa de Maricá, RJ, destacando a relevância desses parâmetros na caracterização ambiental. Além disso, Knapik, Fernandes e Azevedo (2013) analisaram diferentes parâmetros de qualidade da água para caracterizar a matéria orgânica em bacias urbanas, enfatizando a aplicabilidade do COT na gestão de recursos hídricos.

Na Lagoa de Maricá os valores de Carbono Orgânico Total (COT) variaram entre 1,23% (P13) e 7,66% (P12), apresentando diferenças espaciais que refletem as condições deposicionais e hidrodinâmicas da Lagoa de Maricá.

Os cinco pontos com maiores valores de COT foram P12 (7,66%), P28 (6,57%), P29 (6,34%), P17 (6,28%) e P26 (5,93%). O ponto P12, apesar de apresentar a maior concentração de COT, está localizado próximo à margem, sugerindo que esse alto teor de carbono pode estar relacionado a aportes externos de matéria orgânica, como drenagem superficial ou influência antrópica. Esse resultado pode indicar um acúmulo de matéria

orgânica alóctone, que se deposita nesse local devido à baixa circulação da água ou à deposição diferencial de material orgânico transportado pelo sistema lagunar.

Por outro lado, o ponto P26, que também apresentou um alto teor de COT (5,93%), está localizado em uma região mais central da lagoa, onde a influência hidrodinâmica é menor. Esse padrão indica que a deposição de carbono nesse local pode estar associada a processos autóctones, como a sedimentação de matéria orgânica originada da produção primária dentro da lagoa, além da deposição contínua de partículas finas. Os pontos P28, P29 e P17, que também apresentaram valores elevados de COT, estão em áreas intermediárias da lagoa, reforçando a relação entre baixa energia deposicional e maior acúmulo de matéria orgânica.

Já os menores valores de COT foram observados nos pontos P13 (1,23%), P9 (2,05%), P2 (2,12%), P11 (2,28%) e P14 (2,43%). Esses pontos estão próximos às margens ou em áreas de maior circulação de água, onde a ação hidrodinâmica pode promover a remoção de matéria orgânica fina e favorecer a deposição de sedimentos mais grosseiros, como areia e cascalho. O ponto P13, que apresentou o menor COT, está localizado em uma região dominada por sedimentos arenosos, o que reduz a capacidade de retenção de carbono orgânico no sedimento.

A distribuição do COT na Lagoa de Maricá indica que a retenção de carbono orgânico nos sedimentos não depende exclusivamente da distância da margem, mas sim de uma combinação de fatores deposicionais, granulométricos e possivelmente antrópicos.

O ponto P12, apesar de estar próximo à margem, apresenta um dos maiores valores de COT, sugerindo um aporte externo significativo de matéria orgânica. Esse padrão pode ser resultado do escoamento superficial, que transporta material orgânico para essa região, além de possíveis fontes antrópicas, como drenagem urbana ou influências locais.

Em contraste, o ponto P26, que está localizado na região mais central da lagoa, também apresentou um alto teor de COT. Isso sugere que processos autóctones, como a sedimentação de fitoplâncton e matéria orgânica dissolvida na coluna d'água, desempenham um papel importante na deposição de carbono.

A presença de altos valores de COT em pontos intermediários, como P28, P29 e P17, reforça a ideia de que áreas com menor energia hidrodinâmica favorecem o acúmulo de carbono orgânico. Essas regiões podem atuar como zonas de deposição para partículas finas ricas em carbono, que permanecem em suspensão por mais tempo antes de se depositarem no fundo da lagoa (BAPTISTA NETO et al., 2010).

Já os menores valores de COT, registrados nos pontos P13, P9, P2, P11 e P14, refletem a influência da hidrodinâmica na remoção de matéria orgânica. A predominância de sedimentos arenosos nesses locais dificulta a adsorção e retenção de carbono orgânico, favorecendo sua dispersão no sistema lagunar (GIBBS et al., 1971).

Esses resultados reforçam que a distribuição do COT nos sedimentos da Lagoa de Maricá é resultado de um equilíbrio entre processos deposicionais, características sedimentológicas e influências externas, sendo que tanto aportes marginais quanto processos autóctones podem desempenhar papéis distintos na retenção de matéria orgânica no ambiente lagunar.

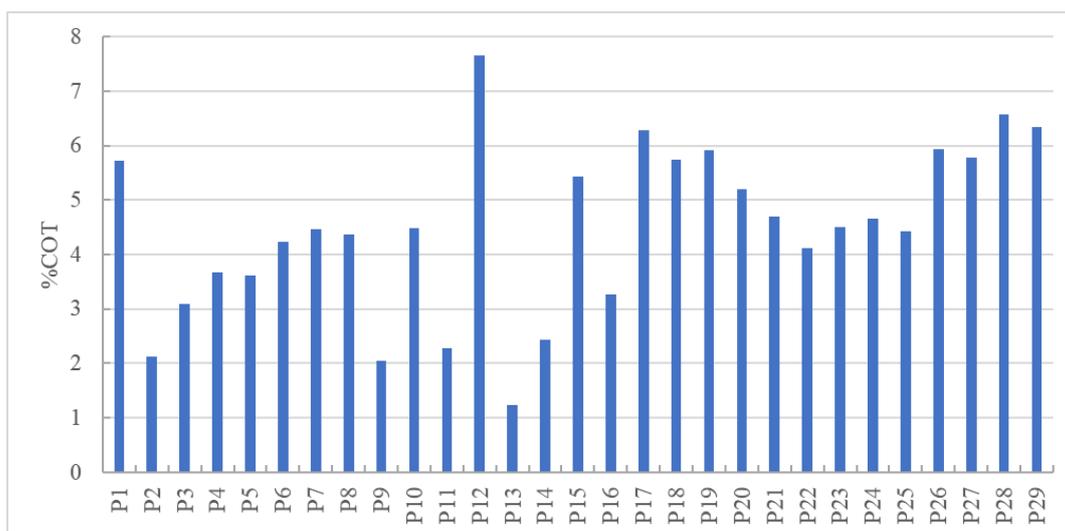


Figura 4: Concentração de carbono orgânico total (COT) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.

### 5.3. Fracionamento de metais traços

A especiação e o fracionamento geoquímico de metais em sedimentos são abordagens essenciais para compreender sua mobilidade, biodisponibilidade e potencial toxicidade em ecossistemas aquáticos. A distribuição dos metais entre diferentes frações

sedimentares influencia diretamente sua estabilidade e o risco de remobilização, sendo controlada por fatores como a composição mineralógica, a presença de matéria orgânica e as condições ambientais, como pH e potencial redox (TESSIER et al., 1979; FILGUEIRAS et al., 2002).

Entre os métodos amplamente utilizados para o fracionamento geoquímico, destaca-se o método sequencial do BCR (Community Bureau of Reference), que permite a separação dos metais em frações operacionais: i) fracionamento trocável e ligado a carbonatos, representando a fração mais lábil e potencialmente biodisponível; ii) fração reduzível, associada a óxidos de ferro e manganês e sujeita à mobilização sob condições redutoras; iii) fração oxidável, ligada à matéria orgânica e sulfetos, com liberação potencial sob condições oxidantes; e iv) fração residual, onde os metais estão fortemente incorporados à estrutura mineral e apresentam menor mobilidade ambiental (RAURET et al., 1999; NEMATI et al., 2011).

Na lagoa de Maricá, a presença de metais traço pode estar associada a essas diferentes frações sedimentares, sendo essencial sua identificação para avaliar os processos que controlam a retenção e a liberação de metais no ambiente, bem como seus impactos potenciais nos organismos aquáticos.

Além da caracterização das frações geoquímicas, foram comparados os valores máximos das concentrações dos metais encontrados com diretrizes internacionais, como os valores de Threshold Effect Level (TEL) e Probable Effect Level (PEL). Essas diretrizes fornecem uma referência para avaliar o risco ecológico dos metais, indicando concentrações abaixo das quais efeitos adversos são improváveis (TEL) e limites acima dos quais impactos negativos são prováveis (PEL) (MACDONALD et al., 2000). A seguir, são apresentados os resultados do fracionamento geoquímico.

Os resultados das concentrações de Cu, Zn, Pb, Ni e Cd nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá, assim como a distribuição de cada elemento nas frações biodisponíveis (F1-F3) são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Concentrações mínimas e máximas de cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb), níquel (Ni) e cádmio (Cd) ( $\mu\text{g/g}$ ); porcentagem de cada elementos nas frações solúvel em ácido (F1), redutível (F2), oxidável (F3) e residual (F4); somatório das frações biodisponíveis ( $\% \Sigma \text{F1-F3}$ ); diretrizes ambientais TEL e PEL

	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Cd</b>
<b>F1</b>	0,16-2,28	2,73-20,08	0,44-30,74	3,41-18,49	0,12-0,28
<b>F2</b>	0,40-3,94	3,42-23,89	2,70-16,47	0,84-9,71	0,08-2,31
<b>F3</b>	2,30-9,66	8,65-18,27	8,12-50,59	4,11-13,36	0,17-0,62
<b>F4</b>	0,22-24,44	1,84-47,36	0,94-40,28	0,35-20,73	0,03-2,57
<b><math>\Sigma \text{F1-F4}</math></b>	9,13-31,11	26,09-98,03	25,87-69,10	15,67-48,44	0,12-4,17
<b><math>\% \Sigma \text{F1-F3}</math></b>	15,4-98,34	35,62-95,72	32,58-97,88	49,33-98,55	18,85-97,15
<b><math>\% \text{F4}</math></b>	1,66-84,46	4,28-64,38	2,12-67,42	1,45-59,67	2,85-81,15
<b>*TEL</b>	18,7	124	30,2	15,9	0,7
<b>*PEL</b>	108	271	112	42,8	4,2

\* MacDonald et al., 2000

### - Cobre

O cobre (Cu) é um metal de transição essencial para diversos processos biológicos, participando de reações enzimáticas e do transporte de elétrons em organismos vivos (BAPTISTA NETO et al., 2006; FERREIRA et al., 2021). No entanto, concentrações elevadas de cobre podem ser tóxicas para a biota aquática, afetando negativamente a estrutura e o funcionamento dos ecossistemas (SILVA JUNIOR et al., 2022).

Estudos indicam que as concentrações de cobre em sedimentos podem variar significativamente, influenciadas por fatores como o tamanho das partículas e o conteúdo de matéria orgânica (BAPTISTA NETO et al., 2013; LIU et al., 2020). Por exemplo, na Baía de Guanabara, as concentrações de cobre variaram entre 5 e 213 ppm em sedimentos, evidenciando a influência desses parâmetros na distribuição do metal (BAPTISTA NETO et al., 2011; RODRIGUEZ et al., 2019).

A presença de cobre nos sedimentos pode ser atribuída a fontes naturais, como o intemperismo de minerais, e a atividades antropogênicas, incluindo efluentes industriais, esgoto doméstico e uso de pesticidas à base de cobre (ZHANG et al., 2018; BAPTISTA NETO et al., 2006). A avaliação da concentração de metais potencialmente tóxicos em sedimentos é fundamental para determinar o nível de poluição e os riscos associados. Um estudo nos reservatórios Billings, Guarapiranga e Rio Grande avaliou as

concentrações de metais como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio e zinco, utilizando valores-guia de qualidade de sedimento para classificar a qualidade dos sedimentos (FERREIRA et al., 2021; GONÇALVES et al., 2023).

Em relação à variação das concentrações de Cu, observou-se um aumento progressivo da mediana entre F1 e F4 (Figura 5). A menor mediana de Cu foi registrada na F1, 0,6  $\mu\text{g/g}$ , assim como a menor variação. A maior variação das concentrações de cobre foi registrada na fração residual, que também apresentou o maior valor de mediana, 11,5  $\mu\text{g/g}$ . Ainda na F4, observou-se que o quartil superior, 21,1  $\mu\text{g/g}$ , ultrapassou o limite TEL (Tabela 3). Os quartis inferiores e superiores para as frações F2 e F3 variaram entre 1,83 e 3,27  $\mu\text{g/g}$  e 4,35 e 7,39  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente.

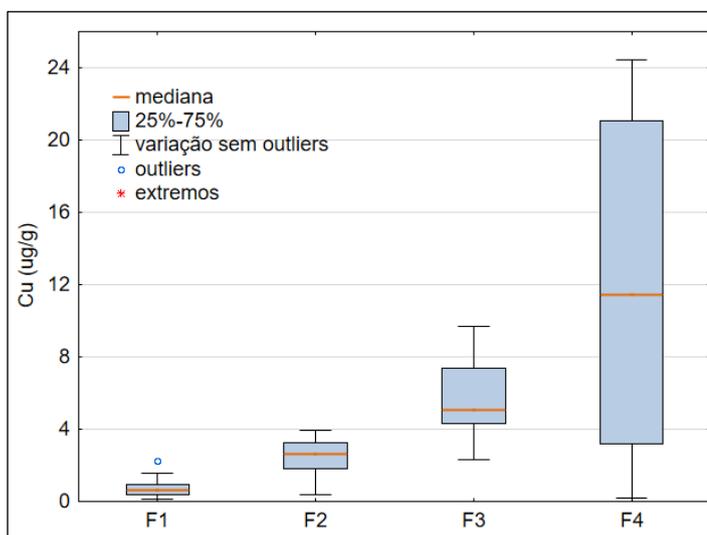


Figura 5: Estatística básica para as concentrações de cobre (Cu) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá.

Os resultados obtidos para as concentrações de cobre nos sedimentos da Lagoa de Maricá indicam uma distribuição diferenciada entre as frações geoquímicas analisadas (Figura 6). As frações F1 (solúvel e trocável), F2 (associada a carbonatos) e F3 (associada à matéria orgânica) apresentaram variações significativas entre as amostras.

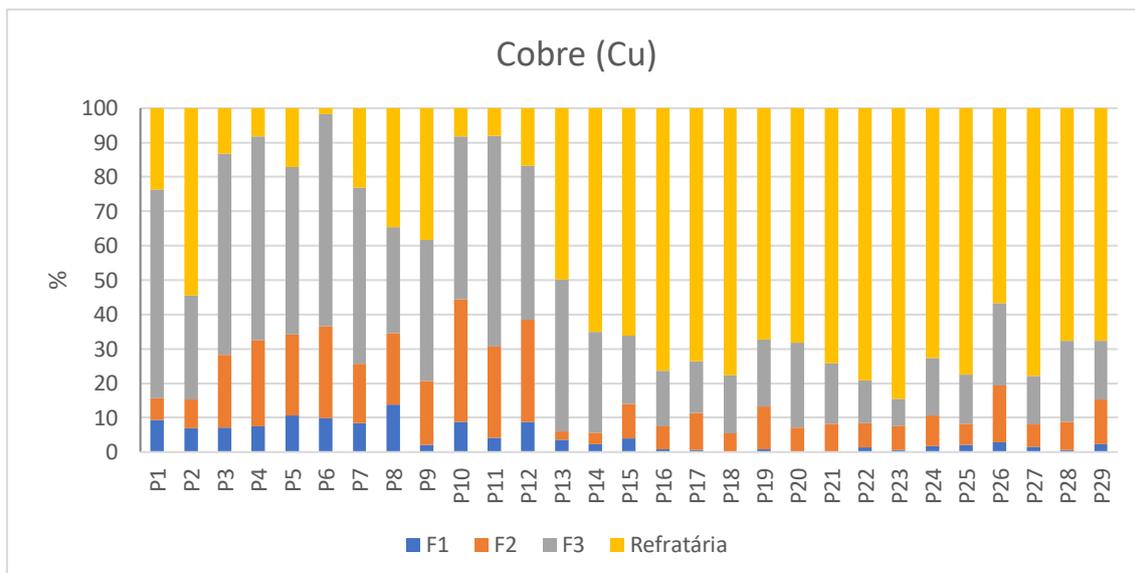


Figura 6: Fracionamento de cobre (Cu) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá.

O somatório das frações (F1-F4) de cobre variou entre 9,13  $\mu\text{g/g}$  e 31,11  $\mu\text{g/g}$ , sendo que a fração F3 concentrou a maior parte do metal, representando entre 7,94% e 61,65% do total, onde sua maior concentração foi observada nos pontos P1 a P13, sendo pontos marginais a Lagoa de Maracá onde há maior deposição de sedimentos finos e acúmulo de matéria orgânica e não se distanciando da sua fonte de contaminação. O cobre tem forte afinidade por matéria orgânica e pode formar complexos estáveis com ácidos húmicos e fúlvicos. Também pode estar associado a sulfetos metálicos, tornando-se pouco disponível em condições redutoras, mas sendo liberado quando há oxidação da matéria orgânica ou dos sulfetos. Essa é, geralmente, a fração predominante para o cobre em muitos sedimentos contaminados.

A fração refratária correspondeu a uma parcela significativa em algumas amostras, variando de 1,66% a 84,46% quando incorporado na estrutura cristalina de minerais silicatados e outros compostos estáveis. Essa fração representa a forma menos biodisponível do metal, sendo liberada apenas em processos de intemperismo a longo prazo.

Por outro lado, a fração F1, que representa a forma mais biodisponível do metal, apresentou valores baixos, oscilando entre 0,55% e 13,85%, o cobre apresenta baixa afinidade pela fração trocável, pois tende a formar complexos estáveis com matéria

orgânica e óxidos de ferro e manganês. No entanto, em condições de pH muito ácido, essa fração pode conter uma pequena parcela do cobre, que pode ser rapidamente liberada para a solução e se tornar biodisponível para os organismos aquáticos.

A fração F2, que está associada aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, apresentou uma variação considerável entre as amostras, variando entre 0,40  $\mu\text{g/g}$  e 3,94  $\mu\text{g/g}$ , representando de 2,38% a 35,73% do cobre total presente nos sedimentos. Essa fração é de grande interesse ambiental, pois pode se tornar biodisponível em função de mudanças nas condições do meio, como alterações no pH e na salinidade. O cobre pode adsorver-se a óxidos de ferro e manganês por processos de co-precipitação ou adsorção. Sob condições redutoras (como em sedimentos anóxicos), esses óxidos podem se dissolver e liberar cobre para o meio. Assim, o cobre nessa fração pode ser mobilizado quando há mudanças redox.

O cálculo do Índice RAC (Risk Assessment Code) mostrou valores que variam entre 0,55% e 13,85%, classificando o cobre, de maneira geral, na categoria de baixo risco ambiental. Contudo, algumas amostras apresentam valores próximos ao limite superior dessa classificação, indicando que variações nas condições ambientais podem mobilizar esse metal.

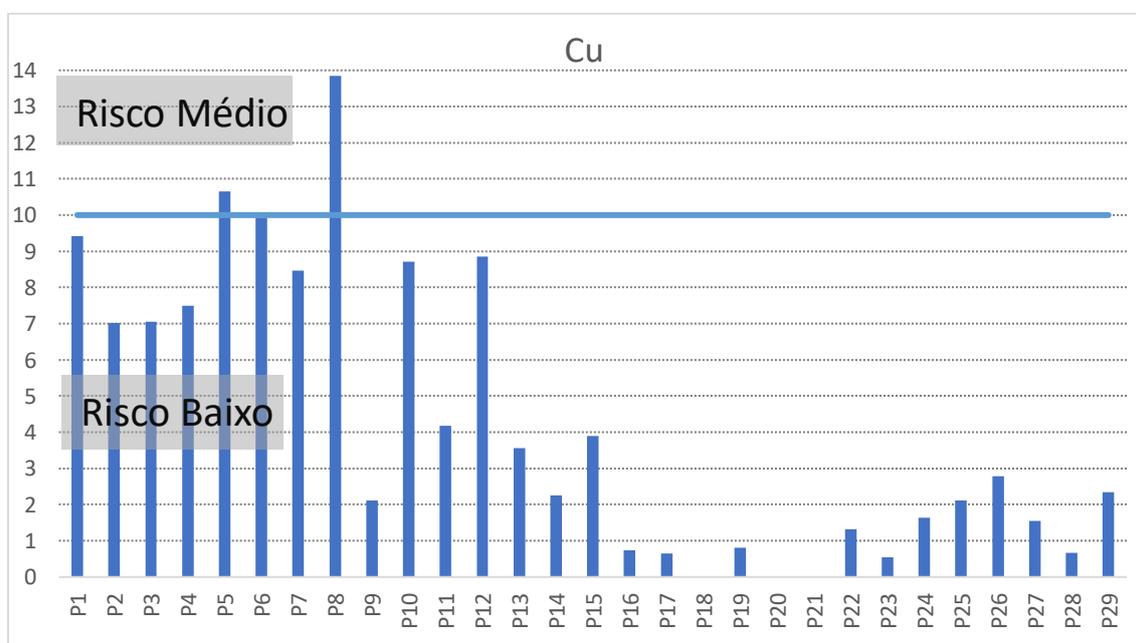


Figura 7: Risk Assessment Code (RAC) para o cobre (Cu) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.

Ao se analisar a soma das frações F1-F3, observa-se que a maior parte do cobre está em formas potencialmente disponíveis ao longo do tempo, com valores que variam entre 11,67% e 98,34% do total. Sendo observado principalmente entre P1 à P13 onde existem áreas urbanizadas em torno da Lagoa de Maricá, conseqüentemente havendo maior despejo de esgoto in natura e ligações de água pluvial das ruas do entorno.

A fração refratária, que representa a forma mais estável do metal nos sedimentos, apresentou um intervalo entre 1,66% e 84,46%, indicando que em algumas amostras o cobre está predominantemente ligado à matriz sedimentar de forma não disponível para os organismos aquáticos. Predominando nos pontos P14 à P29, sendo localizados em regiões não urbanizadas e na área central da Lagoa de Maricá.

O cobre presente nos sedimentos da Lagoa de Maricá pode ter tanto origem natural quanto antrópica, estando associado a diferentes processos de deposição e mineralização ao longo do tempo. A origem natural está relacionada principalmente à erosão e intemperismo de rochas da bacia de drenagem, liberando partículas ricas em metais para o sistema lagunar. Esse processo é comum em ambientes costeiros e pode ser identificado por meio da análise da composição mineralógica e geoquímica dos sedimentos (Baptista Neto et al., 2006; Siqueira et al., 2020). Além disso, o cobre também pode ser incorporado naturalmente aos sedimentos através da precipitação de minerais secundários contendo o metal, como sulfetos e carbonatos, que se formam em condições específicas do ambiente deposicional.

Por outro lado, as fontes antrópicas de cobre incluem o lançamento de efluentes industriais, esgoto doméstico e a aplicação de pesticidas e fungicidas que contêm compostos de cobre. Esses insumos são frequentemente utilizados na agricultura e podem ser transportados para a lagoa por meio do escoamento superficial e da lixiviação do solo, aumentando a concentração do metal nos sedimentos (Moraes et al., 2018). A presença de cobre associado à matéria orgânica e às frações lábeis dos sedimentos é um indicativo da influência de atividades humanas, uma vez que esses compartimentos apresentam maior disponibilidade biogeoquímica e estão mais sujeitos à remobilização em resposta a mudanças nas condições ambientais (Silva et al., 2015).

A distribuição do cobre nos sedimentos da Lagoa de Maricá sugere que processos de deposição e mineralização ao longo do tempo desempenham um papel fundamental no controle de sua disponibilidade. A mineralização refere-se à conversão

de compostos orgânicos contendo cobre em formas inorgânicas, que podem ser reincorporadas ao ambiente sedimentar ou liberadas para a coluna d'água. Durante esse processo, a decomposição da matéria orgânica e a dissolução de fases minerais podem liberar o cobre para a água intersticial, onde ele pode ser disponibilizado para organismos bentônicos ou sofrer novos processos de precipitação e adsorção (Burton et al., 2011). Além disso, mudanças nas condições redox dos sedimentos afetam a estabilidade das fases minerais contendo cobre. Em ambientes anóxicos, o cobre pode estar imobilizado na forma de sulfetos, mas em condições oxidantes, esses minerais podem sofrer dissolução, liberando o metal para o meio aquático (Machado et al., 2019). Esse processo pode ser intensificado por atividades antrópicas que alteram a dinâmica sedimentar e a composição química da água, como dragagens, despejo de efluentes e variações no regime hidrológico da lagoa.

Na Lagoa Rodrigo de Freitas, por exemplo, foram encontradas concentrações de cobre variando de 40,1 µg/g nas camadas mais profundas até valores mais elevados nas camadas superficiais, indicando um aumento ao longo do tempo devido a influências antrópicas (LOUREIRO et al., 2012). No Lago Água Preta, no Pará, foram observadas concentrações entre 13,48 mg/kg e 30,47 mg/kg, com forte influência de descargas antrópicas e processos de remobilização do sedimento (FERREIRA et al., 2021).

A análise das frações geoquímicas revelou que a fração F3 (associada à matéria orgânica e óxidos fortes) concentra a maior parte do cobre, representando entre 2,95% e 61,65% do total. Estudos indicam que o cobre possui alta afinidade com substâncias húmicas, componentes importantes da matéria orgânica nos sedimentos recentes, formando complexos organometálicos estáveis ((Abuchacra et al., 2015; Anandkumar et al., 2022; Devesa-Rey et al., 2010; Kuang et al., 2024)). A fração F1 (solúvel e trocável), que representa a forma mais biodisponível do metal, apresentou valores baixos, oscilando entre 0,55% e 13,85%, o que pode indicar baixa mobilidade imediata do cobre na coluna d'água, mas risco potencial em caso de mudanças ambientais, como aumento da acidez ou variações no potencial redox (GAO et al., 2017). Já a fração F2, associada a carbonatos e óxidos fracos, variou entre 2,31 e 35,73% do cobre total, não sendo detectada em alguns pontos, sendo um fator de risco em situações de variação do pH e da salinidade, que podem aumentar a solubilização do metal (PASSOS et al., 2010).

O Índice de Avaliação de Risco (RAC) variou entre 0,55 e 13,85%, classificando o cobre, de maneira geral, como de baixo risco ambiental. No entanto, algumas amostras apresentaram valores próximos ao limite superior dessa classificação, portanto, variações nas condições ambientais podem mobilizar esse metal e aumentar seu impacto ecológico, especialmente em áreas com maiores variações físico-químicas (SILVA JUNIOR et al., 2022). O predomínio da fração F3 pode indicar que o cobre na Lagoa de Maricá se encontra preferencialmente complexado à matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês, o que reduz sua biodisponibilidade em ambiente anóxico (BAPTISTA NETO et al., 2011). Isso reforça a necessidade de avaliar a estabilidade geoquímica do metal em períodos de mudanças sazonais ou eventos extremos, como ressuspensão de sedimentos causada por fortes ventos ou tempestades (KUANG et al., 2024).

A origem do cobre nos sedimentos da Lagoa de Maricá pode ser atribuída a fontes naturais e antrópicas, incluindo processos de intemperismo, aporte de efluentes industriais e domésticos, além do uso de pesticidas contendo cobre na região (ROSADO et al., 2016). Demais fontes de contaminação por cobre são constituídas por despejos de esgoto e a lixiviação de materiais industriais, sendo que áreas sob intensa ocupação urbana podem apresentar teores significativamente elevados (BAPTISTA NETO et al., 2013).

#### **- Zinco**

O zinco (Zn) é um elemento essencial para os organismos vivos, desempenhando um papel crucial em diversos processos biológicos, como a atividade enzimática, a regulação do metabolismo celular e a síntese de proteínas (KABATA-PENDIAS, 2011; ALLOWAY, 2013). No entanto, em concentrações elevadas, pode se tornar tóxico para a biota aquática, afetando o desenvolvimento e a reprodução de organismos expostos a níveis acima dos limites ambientais recomendados (ABUCHACRA et al., 2015; KUANG et al., 2024).

A distribuição do zinco nos sedimentos é influenciada por múltiplos fatores, incluindo o tamanho das partículas, o teor de matéria orgânica e a presença de óxidos de ferro e manganês, que podem atuar como adsorventes naturais do metal (TESSIER et al., 1979; FÖRSTNER; SALOMONS, 1980; PASSOS et al., 2010). Estudos em ambientes costeiros e lagunares demonstram que a maior parte do zinco tende a se associar a fases

geoquímicas menos móveis, mas variações no pH, na salinidade e nas condições redox podem aumentar sua biodisponibilidade (ZHOU et al., 2008; TONHÁ et al., 2020).

As fontes de zinco nos sedimentos podem ser tanto naturais quanto antrópicas. Processos de intemperismo e erosão de minerais ricos em Zn contribuem para sua presença em ambientes aquáticos, enquanto atividades humanas, como a descarga de efluentes industriais, a queima de combustíveis fósseis e o uso de fertilizantes e pesticidas, frequentemente elevam suas concentrações em sedimentos superficiais (NRIAGU; PACYNA, 1988; BAPTISTA NETO et al., 2015; FERREIRA et al., 2021).

As concentrações de zinco apresentaram medianas similares nas frações F2 e F4, respectivamente, 16,56 e 16,89  $\mu\text{g/g}$  (Figura 8). A maior variação de Zn foi observada na fração residual com quartis inferior e superior de 9,88 e 27,21  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. A menor mediana, ocorreu na F1, 7,88  $\mu\text{g/g}$ , com quartis inferior e superior iguais a 7,18 e 10,35  $\mu\text{g/g}$ . A fração oxidável apresentou mediana de 12,78  $\mu\text{g/g}$  e quartis inferior e superior de 11,92 e 15,35  $\mu\text{g/g}$ .

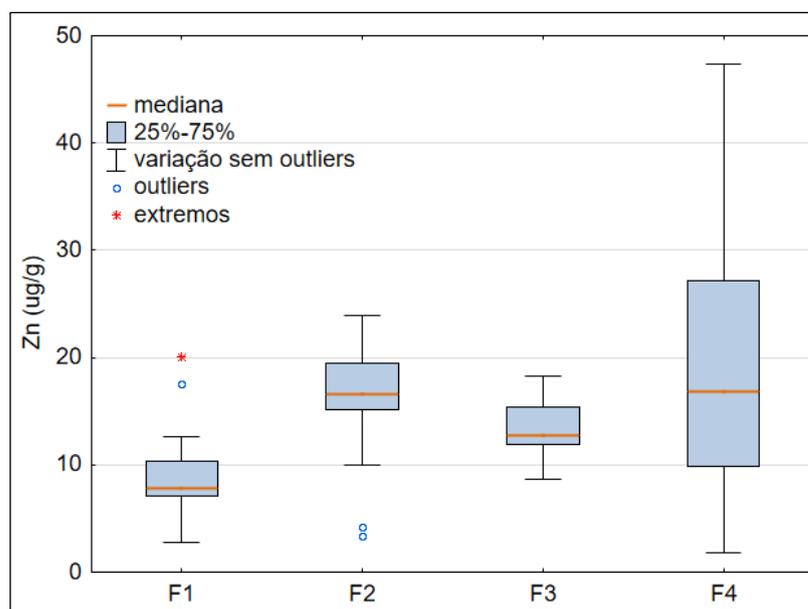


Figura 8: Estatística básica para as concentrações de zinco (Zn) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá.

A distribuição do zinco nos sedimentos da Lagoa de Maricá apresentou variação significativa entre as frações geoquímicas analisadas (Figura 9). O somatório das concentrações de Zn nas quatro frações variou de 26,09 a 98,03  $\mu\text{g/g}$ , com os maiores

valores registrados na amostra P1, indicando possível influência de fontes antrópicas locais.

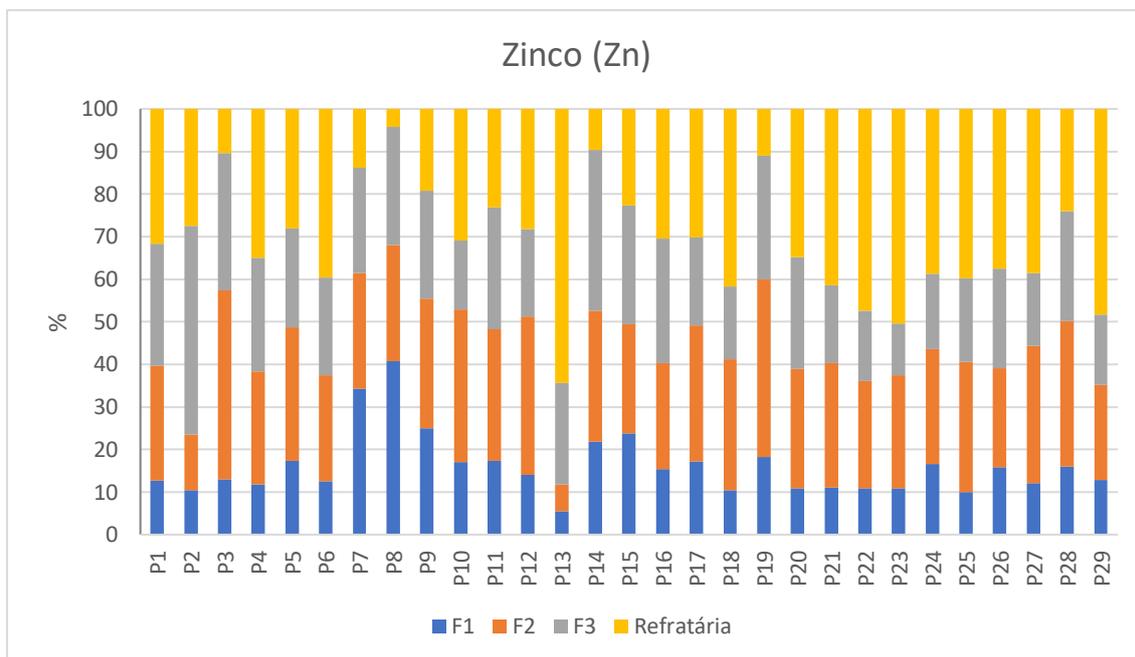


Figura 9: Fracionamento de zinco (Zn) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá.

A fração F3, associada à matéria orgânica, representou a maior parcela do zinco na maioria das amostras, variando entre 5,92% e 48,99% do total. Essa predominância sugere que a retenção do metal ocorre principalmente por complexação com matéria orgânica, reduzindo sua mobilidade imediata, além disso, a matéria orgânica desempenha um papel significativo na fixação do Zn, formando complexos estáveis com substâncias húmicas e fúlvicas. Esse mecanismo pode reduzir temporariamente a mobilidade do metal, promovendo seu acúmulo em sedimentos ricos em carbono orgânico. No entanto, à medida que a matéria orgânica se decompõe, o Zn pode ser liberado e se tornar mais disponível para a biota aquática (Silva et al., 2015).

A fração F2, relacionada aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, está entre 6,34% e 44,33%, reforçando a influência de fatores ambientais, como pH e salinidade, na mobilização do metal. Amostras com maior porcentagem dessa fração sugerem que o zinco pode ser facilmente mobilizado em ambientes com alterações químicas, tornando-se mais disponível para organismos aquáticos. O zinco apresenta maior afinidade com óxidos de ferro e manganês, bem como com a matéria orgânica, sendo essas as principais

frações sedimentares responsáveis por sua retenção em sistemas lagunares. Em condições oxidantes, o Zn tende a ser fortemente adsorvido na superfície de óxidos de ferro e manganês, formando uma fração relativamente estável no sedimento. No entanto, em ambientes redutores, comuns em lagunas de baixa circulação como a Lagoa de Maricá, esses óxidos podem sofrer dissolução, liberando o Zn para a água intersticial e aumentando sua mobilidade e biodisponibilidade (Burton et al., 2011; Machado et al., 2019).

A fração refratária apresentou valores entre 4,28% e 64,38%, indicando que uma parte do metal está fortemente retida na matriz sedimentar, o que pode ser resultado da incorporação do zinco em minerais secundários ou de processos de diagênese. A fração F1, correspondente à porção biodisponível, variou de 5,45% a 71,04%, sugerindo um potencial de mobilização moderado, mas relevante. Isso significa que, sob condições ambientais adversas, como redução do pH ou aumento da atividade microbiana, o zinco pode ser liberado para a coluna d'água e impactar a biota aquática.

O cálculo do Risk Assessment Code (RAC) mostrou valores entre 5,45% e 40,77%, classificando o zinco na categoria de baixo a alto risco ambiental (Figura 10). Apesar de a maior parte do metal estar associada a frações menos móveis, a presença de uma fração biodisponível considerável reforça a necessidade de monitoramento constante.

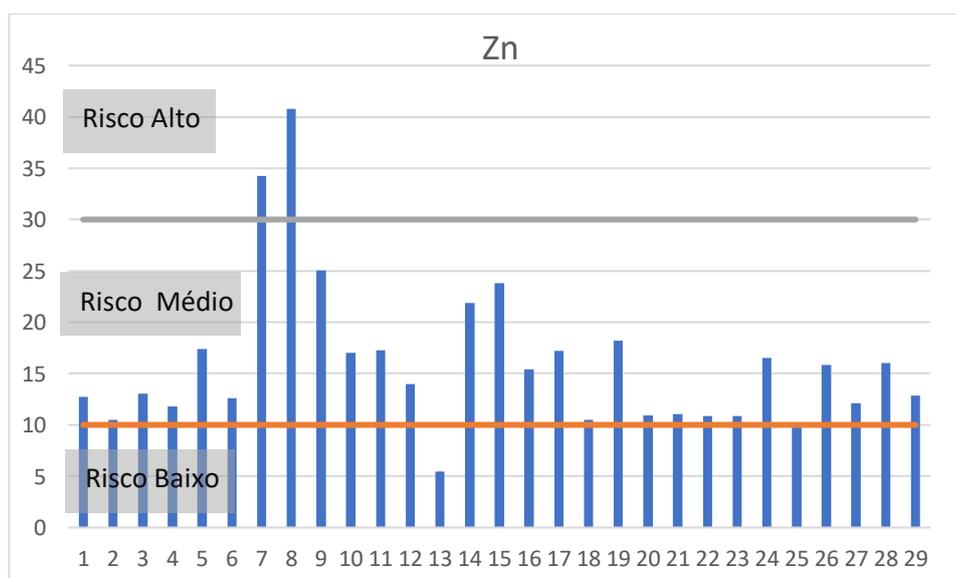


Figura 10: Risk Assessment Code (RAC) para o zinco (Zn) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.

A distribuição do zinco nos sedimentos da Lagoa de Maricá reflete um padrão semelhante ao encontrado em outras áreas costeiras impactadas, como observado por Baptista Neto et al. (2015) na Baía de Guanabara. O predomínio da fração F2 e F3 sugere uma forte associação com a matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês, conforme indicado por estudos anteriores (Passos et al., 2010; Tonhá et al., 2020). Essa retenção do metal em formas menos biodisponíveis pode reduzir sua toxicidade imediata, mas alterações ambientais, como variações no pH e na oxigenação da água, podem facilitar sua mobilização.

Os valores elevados de RAC encontrados em algumas amostras indicam um potencial risco ambiental, especialmente em áreas com maior influência antrópica, como os pontos P7 e P8, estudos semelhantes, como o de Abuchacra et al. (2015), apontaram que em regiões estuarinas sujeitas a descargas industriais e urbanas, o zinco tende a se acumular em frações móveis, aumentando sua disponibilidade para organismos aquáticos. Na Lagoa de Maricá, esse comportamento pode estar relacionado ao aporte de efluentes domésticos.

O estudo de TONHÁ et al. (2020) na Baía de Sepetiba evidenciou que o zinco de origem industrial pode ser redistribuído entre frações geoquímicas ao longo do tempo, especialmente em ambientes sujeitos a intensa atividade antrópica. Esse comportamento pode ser comparado ao da Lagoa de Maricá, onde a presença de frações móveis sugere uma contribuição antropogênica significativa. Além disso, pesquisas realizadas por GAO et al. (2017) demonstraram que a biodisponibilidade do zinco pode ser influenciada por interações com sedimentos ricos em matéria orgânica, reforçando a necessidade de um acompanhamento contínuo para avaliar riscos à biota local.

BAPTISTA NETO et al. (2015) destacam que a presença de metais pesados em sistemas lagunares pode estar associada a processos de deposição e remobilização, influenciados por condições ambientais variáveis. A avaliação da biodisponibilidade do zinco nos sedimentos da Lagoa de Maricá sugere que, em situações de variações físico-químicas, como o aumento da acidez e mudanças na oxigenação, há um risco potencial de liberação do metal para a coluna d'água, aumentando sua toxicidade para organismos aquáticos.

A comparação dos dados obtidos com outras áreas costeiras reforça a necessidade de um monitoramento contínuo para avaliar a evolução da contaminação por

zinco. Pesquisas realizadas por Zhou et al. (2008) demonstram que mudanças nas condições ambientais, como o aumento da salinidade e a acidificação da água, podem favorecer a liberação de metais retidos nos sedimentos.

### **- Chumbo**

O chumbo (Pb) é um metal pesado amplamente reconhecido por sua toxicidade e persistência no ambiente. Sua presença nos sedimentos aquáticos está diretamente relacionada a atividades humanas, como emissões industriais, tráfego veicular, resíduos de combustíveis fósseis e descargas de efluentes urbanos (BAPTISTA NETO et al., 2013; FERREIRA et al., 2021). Por ser um elemento não biodegradável, o Pb pode permanecer no ambiente por longos períodos, sendo adsorvido às partículas sedimentares e representando uma ameaça à biota aquática (PASSOS et al., 2010).

A mobilidade e biodisponibilidade do chumbo nos sedimentos dependem de variáveis ambientais, como pH, teor de matéria orgânica e condições redox do meio. Estudos ambientais indicam que esse metal pode estar associado a frações geoquímicas menos estáveis, como aquelas ligadas a carbonatos e óxidos de ferro e manganês, tornando-se suscetível à liberação para a coluna d'água em cenários de mudança nas condições ambientais (ZHOU et al., 2008; ROSADO et al., 2016). Por outro lado, frações refratárias, como as ligadas a silicatos, apresentam menor mobilidade, funcionando como reservatórios de longo prazo do metal (GAO et al., 2017).

A contaminação por Pb em sistemas lagunares está fortemente associada à proximidade de áreas urbanizadas e fontes industriais, podendo se concentrar nas camadas superficiais dos sedimentos e impactar organismos bentônicos e filtradores, resultando na bioacumulação ao longo da cadeia trófica (ABUCHACRA et al., 2015; TONHÁ et al., 2020). Estudos recentes apontam que a biodisponibilidade do chumbo pode ser modulada por processos diagenéticos e pela interação com substâncias húmicas, o que reforça a importância do monitoramento contínuo desse metal em ecossistemas costeiros (KUANG et al., 2024).

Diferente do zinco e do cobre, o chumbo possui uma baixa mobilidade no ambiente lagunar. Esse comportamento se deve à sua forte associação com partículas finas e fases mineralógicas estáveis, como óxidos e sulfetos. Assim, o Pb tende a

permanecer próximo à sua origem, sem ser amplamente redistribuído pelo sistema lagunar (MORAES et al., 2018).

A maior variação nas concentrações de Pb foi registrada na fração residual (Figura 11), com quartis inferior e superior iguais a 0,94 e 40,28  $\mu\text{g/g}$  e mediana de 8,47  $\mu\text{g/g}$ . A fração F1 apresentou uma variação semelhante à fração F4, com percentis 25% e 75% de 0,44 e 30,74  $\mu\text{g/g}$  e mediana de 9,38  $\mu\text{g/g}$ . A fração redutível apresentou a menor mediana (6,53  $\mu\text{g/g}$ ) e menor variação, com quartis inferior e superior de 3,16 e 9,28  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. A maior mediana para Pb foi registrada na fração oxidável, com valor de 22,41 e percentis 25% e 75% de 18,95 e 31,19  $\mu\text{g/g}$ . Em relação às diretrizes ambientais, observou-se concentrações iguais ou superiores ao limite TEL (30,2) nas frações residual e oxidável, com valores de 50,59 e 40,28  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente.

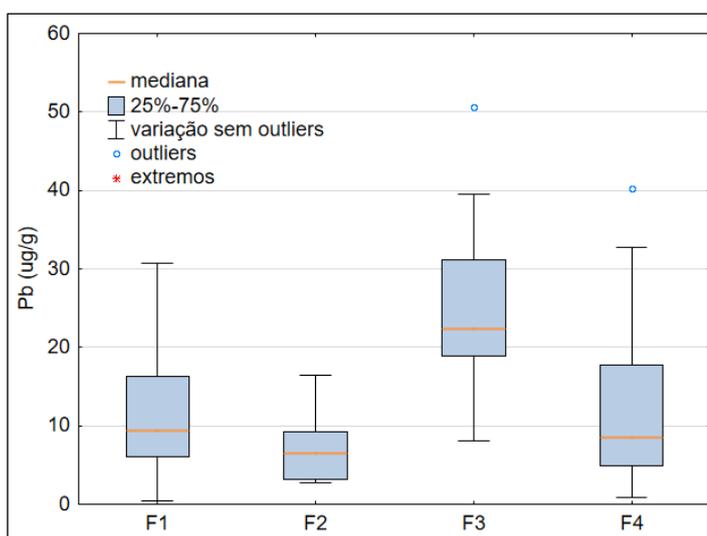


Figura 11: Estatística básica para as concentrações de chumbo (Pb) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá.

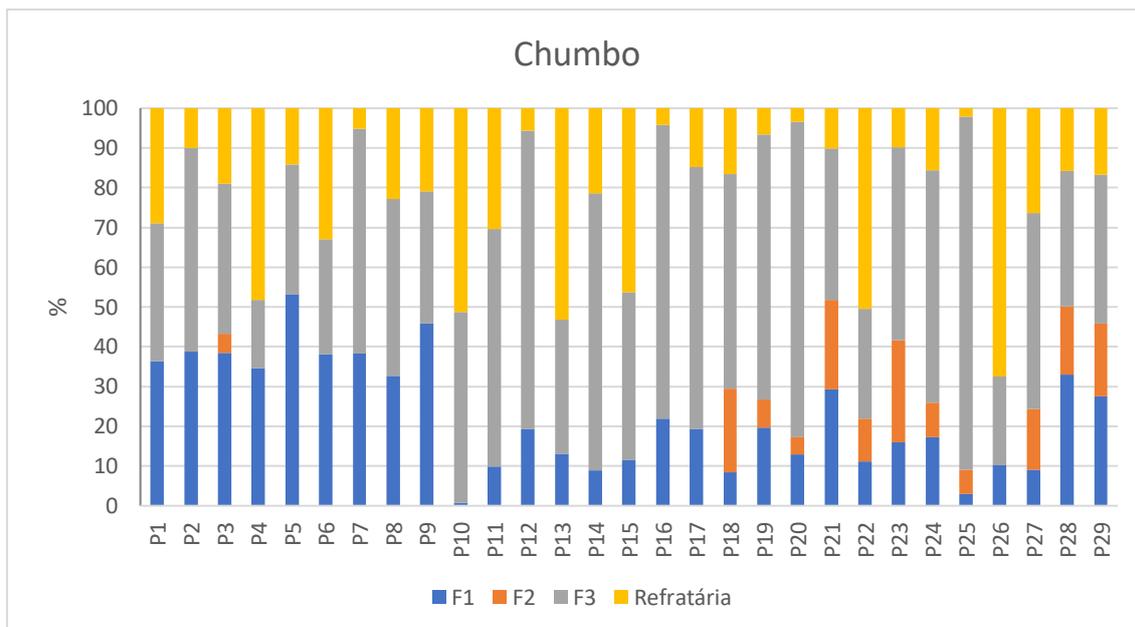


Figura 12: Fracionamento de chumbo (Pb) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá.

A concentração total de chumbo nos sedimentos da Lagoa de Maricá variou entre 25,87  $\mu\text{g/g}$  e 69,10  $\mu\text{g/g}$ , com os maiores valores registrados na amostra P1. A fração F1 (solúvel e trocável) apresentou valores entre 0,44  $\mu\text{g/g}$  e 30,73  $\mu\text{g/g}$ , correspondendo a 0,78% a 53,28% do chumbo total nos sedimentos., indicando a presença de uma porção biodisponível altamente variável entre as amostras., especialmente em áreas de maior impacto antrópico.

A alta proporção de F1 nos pontos P1 à P9 próximos a locais de urbanizados, sugere que o Pb possa ser origem antrópica recente, como despejos de efluentes urbanos, ele pode ainda não ter sido completamente incorporado às frações mais estáveis do sedimento. Diferente do zinco e do cobre, o chumbo possui uma baixa mobilidade no ambiente lagunar. Esse comportamento se deve à sua forte associação com partículas finas e fases mineralógicas estáveis, como óxidos e sulfetos. Assim, o Pb tende a permanecer próximo à sua origem, sem ser amplamente redistribuído pelo sistema lagunar (Moraes et al., 2018).

A fração F2 (óxidos de ferro e manganês) variou entre 2,70  $\mu\text{g/g}$  e 16,47  $\mu\text{g/g}$ , representando de 4,25% a 26,95% do chumbo total., sendo detectada nos pontos P18 à P29, com maior presença em locais influenciados por processos antrópicos., sugerindo

que a maioria do chumbo presente nos sedimentos não está fortemente ligada a essas fases geoquímicas. A baixa ocorrência dessa fração pode estar relacionada à rápida conversão do metal para formas mais estáveis ou à ausência de condições propícias para sua deposição nesta forma geoquímica.

A fração F3 (associada à matéria orgânica) variou entre 8,12  $\mu\text{g/g}$  e 50,59  $\mu\text{g/g}$ , representando de 17,27% a 88,83% do chumbo total., evidenciando sua associação a matéria orgânica responsáveis pela retenção do metal no ambiente sedimentar., representando entre 17,27% e 51,14% do chumbo total nas amostras. A alta representatividade da fração F3 indica que o chumbo pode estar sendo estabilizado na matriz sedimentar através da interação com a matéria orgânica, corroborando com resultados de COT.

A fração refratária apresentou uma variação de 0,94  $\mu\text{g/g}$  a 40,28  $\mu\text{g/g}$ , correspondendo a 2,12% a 67,41% do chumbo total. Esses valores indicam que uma parte significativa do chumbo se encontra em formas biodisponíveis, aumentando o risco de mobilização sob condições ambientais normais. No entanto, é importante ressaltar que mudanças na dinâmica sedimentar podem influenciar a redistribuição dessas frações ao longo do tempo.

O cálculo do Risk Assessment Code (RAC) revelou valores entre 0,78% e 53,28%, evidenciando a variabilidade do risco ambiental associado ao chumbo nas diferentes amostras analisadas., classificando as amostras em diferentes níveis de risco ambiental, desde baixo até alto potencial de mobilização do metal., classificando o chumbo na categoria de moderado a alto risco ambiental. As amostras P5 e P9 apresentaram os maiores valores de RAC, sugerindo uma maior possibilidade de mobilização do metal nessas áreas. Esse comportamento pode estar relacionado a influências antrópicas locais e à presença de material particulado fino, que favorece a retenção de metais em formas mais disponíveis. A necessidade de um monitoramento contínuo é evidente, visto que o Pb pode ser redistribuído na coluna d'água em resposta a perturbações ambientais, representando riscos à biota aquática e potencial bioacumulação na cadeia trófica.

Os resultados evidenciam que a distribuição do chumbo nos sedimentos da Lagoa de Maricá segue um padrão similar ao observado em outras áreas costeiras

impactadas, com uma predominância de frações menos biodisponíveis, mas com a presença de frações móveis que podem representar um risco ambiental significativo. O fato de a fração F1 atingir valores elevados em algumas amostras sugere que parte do chumbo presente nos sedimentos pode ser mobilizado sob mudanças nas condições ambientais, como redução do pH e aumento da atividade biológica, processos que favorecem a solubilização do metal (BAPTISTA NETO et al., 2013; ZHOU et al., 2008).

A fração F2, ainda que menos expressiva, demonstra que o chumbo pode estar retido temporariamente em óxidos de ferro e manganês, elementos que atuam como adsorventes naturais, mas que possuem estabilidade reduzida diante de oscilações físico-químicas. Essa instabilidade foi destacada por PASSOS et al. (2010), que observou um comportamento similar em sedimentos de regiões estuarinas. Assim, o Pb associado a essa fração pode ser progressivamente liberado para o meio aquático conforme ocorrem alterações geoquímicas.

A forte correlação do chumbo com a fração F3 indica que sua retenção nos sedimentos da Lagoa de Maricá está fortemente influenciada pela presença de matéria orgânica e óxidos metálicos, o que pode ser um fator de mitigação temporário contra sua mobilização para a coluna d'água. O estudo de ROSADO et al. (2016) aponta que metais como o Pb podem formar complexos estáveis com substâncias húmicas, reduzindo sua biodisponibilidade imediata, mas não eliminando o risco de liberação sob condições ambientais dinâmicas.

A fração refratária, com valores abaixo em algumas amostras, sugere que parte do chumbo encontrado nos sedimentos tem origem em processos naturais de intemperismo e deposição mineral. Essa fração representa a porção mais estável do metal, com menor potencial de impacto ambiental imediato. No entanto, Baptista Neto et al. (2013) ressaltam que, mesmo estando associado a fases resistentes, perturbações sedimentares e mudanças na hidrodinâmica do ambiente podem expor essas reservas de Pb a processos de redistribuição.

A análise do Risk Assessment Code (RAC) demonstra que algumas áreas da lagoa apresentam níveis de risco consideráveis, principalmente nas amostras P5 e P9, onde a fração biodisponível é mais expressiva (Figura 13). Esse comportamento é comumente observado em regiões com influência urbana e industrial, conforme relatado por ABUCHACRA et al. (2015). A presença de material particulado fino nessas amostras

pode estar favorecendo a adsorção temporária do chumbo, aumentando a vulnerabilidade desses locais a processos de ressuspensão e dispersão do metal no meio aquático.

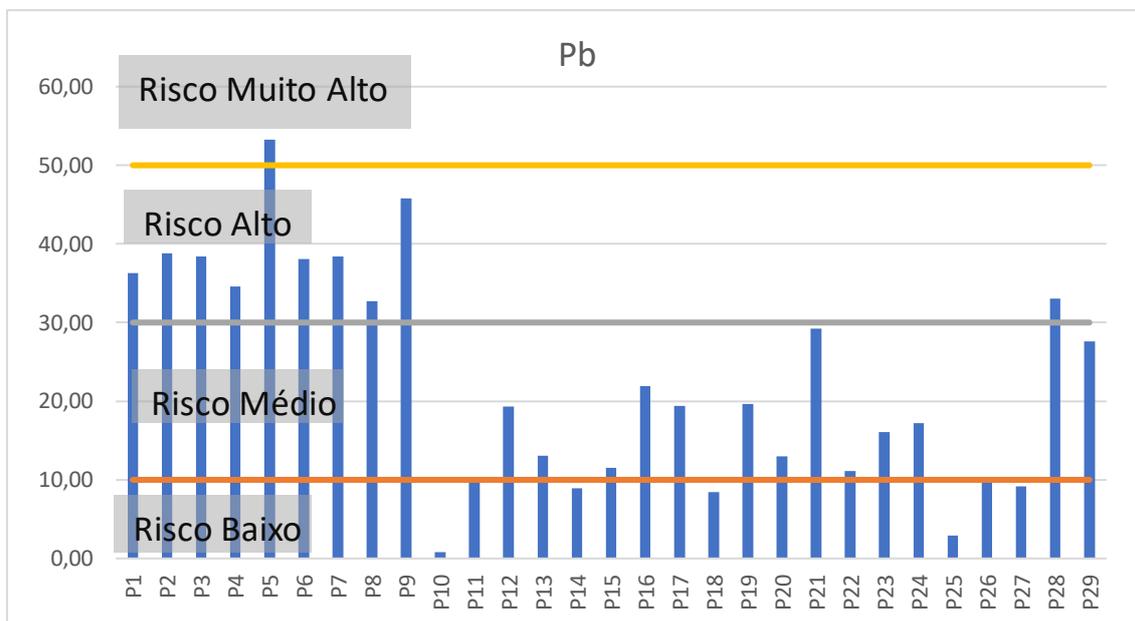


Figura 13: Risk Assessment Code (RAC) para o chumbo (Pb) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.

A criticidade da contaminação por chumbo na Lagoa de Maricá é reforçada pela elevada variabilidade do RAC, que indica um potencial significativo de mobilização do metal em determinadas áreas. Estudos anteriores demonstraram que metais pesados, como o Pb, podem ser remobilizados por meio de processos de ressuspensão sedimentar causados por eventos climáticos extremos ou atividades antrópicas, como dragagem e tráfego de embarcações (GAO et al., 2017). Isso significa que, mesmo que uma parte do metal esteja retida em frações menos móveis, a simples alteração da hidrodinâmica do sistema pode resultar no aumento da contaminação da coluna d'água e, conseqüentemente, da biota aquática.

Além dos impactos ambientais, a bioacumulação de chumbo em organismos aquáticos pode representar riscos à saúde humana, especialmente para populações que dependem da pesca na região. Estudos como o de BAPTISTA NETO et al. (2013) apontam que o consumo de pescado contaminado por metais pesados pode resultar em efeitos tóxicos a longo prazo, incluindo danos neurológicos e renais. Dessa forma, a elevada biodisponibilidade do Pb na Lagoa de Maricá sugere a necessidade de

monitoramento contínuo não apenas dos sedimentos, mas também das espécies aquáticas que fazem parte da cadeia alimentar local.

A comparação com estudos anteriores reforça a necessidade de monitoramento contínuo, pois mudanças nas condições ambientais podem transformar áreas de baixa contaminação em potenciais fontes de poluição secundária. Como apontado por Gao et al. (2017), oscilações sazonais, processos de ressuspensão e variações na concentração de matéria orgânica desempenham um papel crucial na mobilidade de metais pesados nos sedimentos.

### **- Níquel**

O níquel (Ni) é um metal de transição amplamente distribuído no meio ambiente, podendo ter tanta origem natural, a partir do intemperismo de minerais ultramáficos e lateríticos, quanto antrópica, associada a efluentes industriais, combustíveis fósseis, galvanoplastia e descarte inadequado de resíduos metálicos (BAPTISTA NETO et al., 2013; GAO et al., 2017). Sua presença nos sedimentos de sistemas aquáticos tem sido amplamente investigada devido ao seu potencial tóxico, sua persistência e sua capacidade de interagir com diferentes fases geoquímicas, influenciando diretamente sua mobilidade e biodisponibilidade (ZHOU et al., 2008).

O comportamento do níquel nos sedimentos é controlado por uma série de fatores ambientais, incluindo a granulometria, o teor de matéria orgânica, a complexação com ligantes naturais e as condições redox. Estudos indicam que esse metal pode se associar fortemente a óxidos de ferro e manganês, bem como à matéria orgânica particulada, o que pode limitar sua biodisponibilidade imediata (PASSOS et al., 2010; ROSADO et al., 2016). No entanto, em condições redutoras, como em ambientes com alta deposição de matéria orgânica e baixa oxigenação, o níquel pode ser solubilizado e liberado para a coluna d'água, aumentando sua toxicidade para organismos aquáticos. Esse processo é especialmente preocupante em sistemas lagunares sujeitos a mudanças hidrodinâmicas sazonais, que podem provocar a remobilização de metais anteriormente estabilizados nos sedimentos (KUANG et al., 2024).

Além de sua interação com os sedimentos, a toxicidade do níquel em ambientes aquáticos é amplamente reconhecida. Esse metal é essencial para alguns processos biológicos em baixas concentrações, mas, quando presente em níveis elevados, pode

interferir no metabolismo celular e provocar efeitos adversos em organismos aquáticos, incluindo alterações no crescimento, reprodução e mecanismos fisiológicos de peixes, moluscos e crustáceos (FERREIRA et al., 2021). O níquel é capaz de se bioacumular nos tecidos de organismos filtradores, facilitando sua transferência ao longo da cadeia alimentar, o que pode representar um risco não apenas para a fauna aquática, mas também para populações humanas que consomem pescado contaminado (BAPTISTA NETO et al., 2015).

A contaminação por níquel em sistemas lagunares e costeiros tem sido frequentemente relacionada à proximidade de fontes industriais e urbanas. Estudos apontam que o metal pode ser introduzido nesses ambientes a partir do descarte inadequado de resíduos industriais, atividades portuárias, uso de fertilizantes e defensivos agrícolas e precipitação atmosférica resultante da queima de combustíveis fósseis (TONHÁ et al., 2020). Na Lagoa de Maricá, a presença desse metal pode estar associada a atividades humanas na bacia hidrográfica, bem como a processos naturais de intemperismo de solos ricos em minerais metálicos.

Os resultados de fracionamento de Ni revelaram que a maior mediana foi registrada na fração F1 com valor de 10,78  $\mu\text{g/g}$  e quartis inferior e superior iguais a 8,45 e 12,84  $\mu\text{g/g}$  (Figura 14). A menor mediana ocorreu na fração redutível com valor de 2,95  $\mu\text{g/g}$ , e percentis 25% e 75% iguais a 2,14 e 5,06  $\mu\text{g/g}$ . A fração oxidável apresentou variação de Ni semelhante à fração redutível, porém, com maior valor de mediana, 7,67  $\mu\text{g/g}$ . A fração F3 apresentou quartis inferior e superior iguais a 6,09 e 9,25  $\mu\text{g/g}$ . A fração F4 apresentou a maior variação de Ni, com mediana de 6,95  $\mu\text{g/g}$  e percentis 25% e 75% iguais a 2,91 e 9,74  $\mu\text{g/g}$ . Tanto a fração F1 quanto a fração F4 apresentaram concentrações acima do limite TEL (Tabela 3).

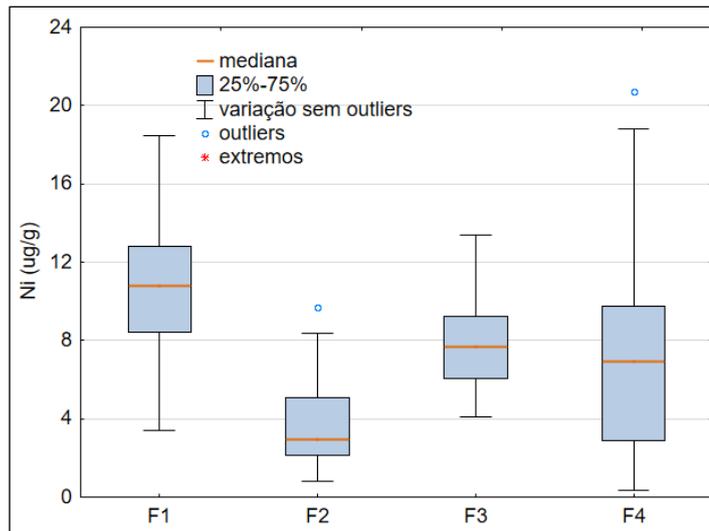


Figura 14: Estatística básica para as concentrações de níquel (Ni) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá.

Os resultados da análise do níquel (Ni) nas amostras da lagoa de Maricá revelam uma distribuição diferenciada entre as frações geoquímicas, permitindo avaliar sua biodisponibilidade e riscos ambientais. A fração trocável (F1), considerada a mais biodisponível e passível de liberação sob mudanças nas condições ambientais, apresentou valores variando entre 3,41 µg/g e 18,49 µg/g, correspondendo a um percentual entre 10,81% e 68,46% do níquel total, com os maiores valores registrados nas amostras P2 e P5.

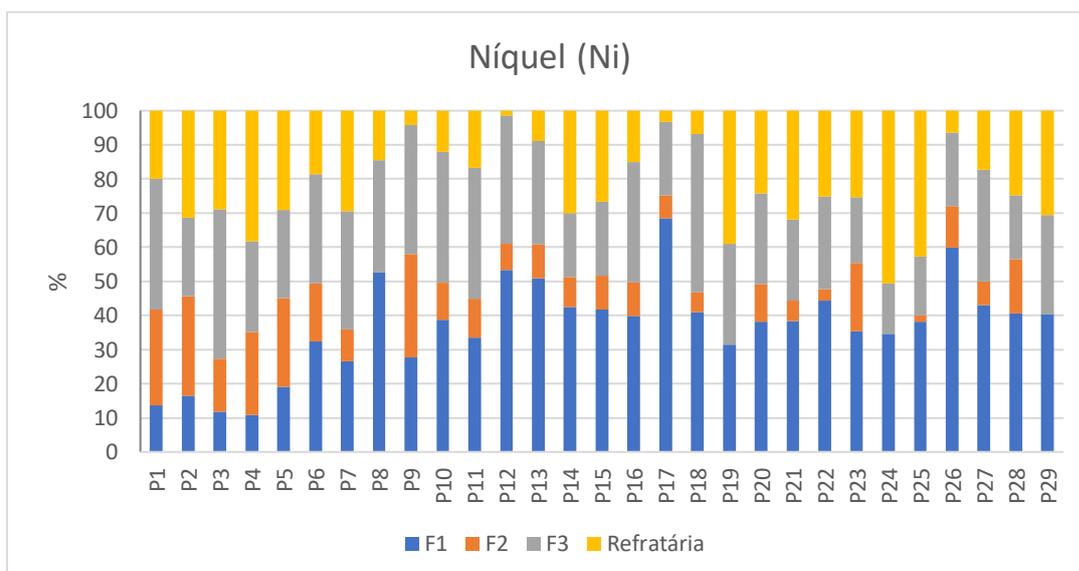


Figura 15: Fracionamento de níquel (Ni) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá.

Esse resultado indica que uma parcela significativa do níquel está em uma forma potencialmente disponível para mobilização, podendo ser rapidamente assimilada pelos organismos aquáticos ou transportada para outros compartimentos ambientais.

A fração associada a óxidos de ferro e manganês (F2) representou concentrações entre 0,84 µg/g e 9,71 µg/g, variando de 1,89% a 30,17% do níquel total, sendo mais expressiva nas amostras P1, P2 e P9. O níquel pode se tornar disponível sob condições redutoras, comuns em ambientes lagunares. O níquel apresenta uma forte afinidade por óxidos de ferro (Fe) e manganês (Mn), sendo frequentemente retido por processos de adsorção e coprecipitação. Essa fração representa um reservatório temporário do metal, que pode ser mobilizado sob condições redutoras, comuns em sistemas lagunares de baixa circulação como Maricá (BURTON et al., 2011).

Já a fração ligada à matéria orgânica (F3) exibiu concentrações variando entre 4,11 µg/g e 13,36 µg/g, com percentuais entre 14,70% e 46,52%. Esse resultado evidencia a importância dos processos biogeoquímicos na estabilização do metal, especialmente nas amostras P18, onde essa fração foi predominante, onde há maior deposição de material fino. Isso sugere que, em áreas mais sujeitas à deposição de matéria orgânica e processos anóxicos, o níquel pode ser retido na forma de complexos orgânicos ou precipitados sulfídricos.

A soma das frações F1-F3 ( $\Sigma F1-F3$ ) indicou que a maior parte do níquel nas amostras encontra-se em formas potencialmente disponíveis para transformação no ambiente, com valores variando entre 12,76 µg/g e 31,26 µg/g, correspondendo a 49,33% e 98,55% do níquel total. O maior percentual foi observado na amostra P9, P17 e P25, onde mais 90% estão em frações biodisponíveis sugerindo que essas regiões podem estar mais suscetíveis à mobilização do metal em resposta a mudanças nas condições ambientais. No entanto, uma porção pouco significativa do níquel está na fração refratária, representando concentrações entre 0,35 µg/g e 20,73 µg/g, correspondendo a 1,45% a 50,67% do total, com destaque para a amostra P24, onde a fração refratária foi a mais expressiva (50,67%). Isso indica que uma parte do metal está aprisionada em estruturas minerais mais resistentes à mobilização, reduzindo seu impacto ambiental imediato.

A avaliação do Risk Assessment Code (RAC) revelou que há um risco ambiental baixo a alto para a maioria das amostras (Figura 16), sendo mais alto na amostra P17

(68,46%) e mais baixo na amostra P4 (10,8%). Como o RAC classifica os riscos com base na fração mais biodisponível (F1), esse indicador sugere que, apesar da presença de níquel em formas potencialmente móveis, o risco imediato de contaminação ambiental pode ser controlado. Entretanto, regiões com valores mais altos de F1 devem ser monitoradas, especialmente em períodos de maior pluviosidade ou aumento na decomposição de matéria orgânica, fatores que podem intensificar a mobilização do metal.

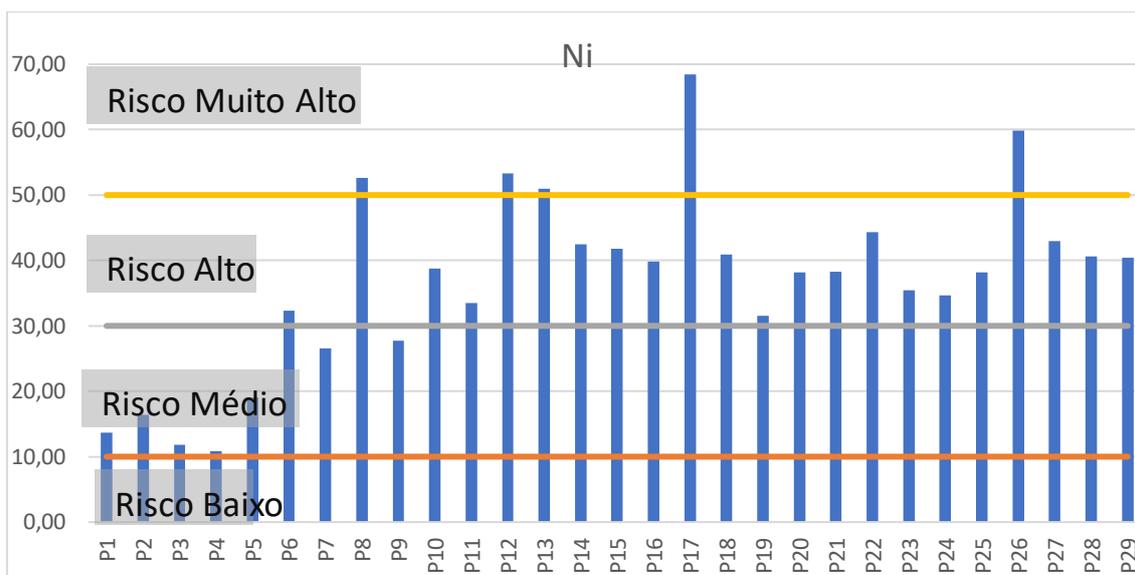


Figura 16: Risk Assessment Code (RAC) para o níquel (Ni) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.

Os resultados obtidos para a fração geoquímica do níquel na Lagoa de Maricá evidenciam um comportamento semelhante ao descrito em outros ambientes estuarinos e lagunares, onde a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais traço são fortemente influenciadas por processos físico-químicos e biogeoquímicos. O estudo realizado por Kuang et al. (2024) em sedimentos da Baía de Daya destacou que a salinidade pode inibir a biodisponibilidade de metais traço, influenciando diretamente a distribuição das frações não residuais (F1-F3). Esse fator deve ser considerado na Lagoa de Maricá, especialmente devido às variações sazonais na salinidade causadas pela troca de águas com o oceano e pelos aportes fluviais intermitentes.

A fração trocável e associada a carbonatos (F1) do níquel apresentou percentuais variáveis, o que indica que, apesar de parte do metal estar potencialmente disponível, sua mobilização dependerá de variações no pH e nas condições redox. Estudos como o de

Passos et al. (2010) demonstraram que o níquel geralmente está presente em frações menos móveis, especialmente quando associado a óxidos de ferro e manganês (F2), o que corrobora os resultados obtidos para a Lagoa de Maricá. Além disso, a predominância da fração ligada à matéria orgânica e sulfetos (F3) em algumas amostras reforça a influência da deposição de matéria orgânica e dos processos anóxicos na estabilização do metal. Esse comportamento foi relatado no estudo de Abuchacra et al. (2015) na Baía de Guanabara, onde a matéria orgânica tem um papel central na retenção de metais como Ni e Cu.

O RAC (Risk Assessment Code) indicou que, em algumas áreas da lagoa, o níquel apresenta risco ambiental muito alto, o que exige um monitoramento contínuo. Esse tipo de avaliação foi aplicado por Tonhá et al. (2020) para contaminação por zinco em Sepetiba, demonstrando que mesmo elementos de origem antropogênica podem sofrer redistribuição em sedimentos e alterar seus níveis de biodisponibilidade. No caso específico do níquel, a presença de uma fração significativa nas formas menos móveis sugere que sua remobilização pode ocorrer gradualmente em função de mudanças ambientais, como já apontado por Gao et al. (2017), que identificaram que metais como Ni e Cd são liberados principalmente em condições de baixa oxigenação.

Além disso, estudos como o de Passos et al. (2010) indicam que o níquel tende a se concentrar nas frações menos disponíveis em ambientes estuarinos devido à sua afinidade com óxidos de ferro e manganês. No entanto, como observado por Wang et al. (2019), mudanças no fluxo hidrodinâmico podem modificar essas interações, promovendo a redistribuição do níquel nos sedimentos. Esse aspecto é particularmente relevante para a Lagoa de Maricá, onde a interação entre aportes fluviais e trocas marinhas pode afetar a especiação e a mobilidade do metal.

A influência de processos sazonais na mobilidade do níquel deve ser aprofundada, pois variações na matéria orgânica e nas condições redox podem impactar significativamente a disponibilidade do metal. Estudos como o de Abuchacra et al. (2015) mostram que a deposição de matéria orgânica pode aumentar a estabilidade do níquel por meio da formação de complexos com substâncias húmicas, reduzindo sua biodisponibilidade. Por outro lado, a degradação da matéria orgânica e a consequente liberação de ácidos orgânicos podem favorecer a mobilização do metal, tornando-o mais acessível para processos de bioacumulação na biota local.

## **- Cádmio**

O cádmio (Cd) é um dos metais pesados de maior relevância ambiental devido ao seu caráter altamente tóxico, mesmo em baixas concentrações. Sua presença no ambiente resulta, principalmente, de atividades antrópicas, como mineração, indústria metalúrgica, fabricação de baterias, plásticos e fertilizantes fosfatados. A liberação descontrolada desse elemento nos ecossistemas aquáticos representa uma preocupação significativa, pois o cádmio é persistente, bioacumulativo e possui elevada mobilidade em sistemas sedimentares, podendo ser rapidamente incorporado pela biota aquática e transferido ao longo da cadeia trófica.

Diferentemente de outros metais traço, como o níquel e o zinco, que possuem funções biológicas em organismos vivos, o cádmio não desempenha nenhum papel essencial para os seres vivos e sua absorção está diretamente associada a efeitos tóxicos, afetando processos celulares e promovendo estresse oxidativo. Segundo Gao et al. (2017), a exposição crônica ao cádmio pode desencadear disfunções metabólicas em organismos aquáticos, levando a alterações fisiológicas graves e até mesmo à mortalidade em altos níveis de concentração. Estudos como o de Wang et al. (2019) indicam que o cádmio está frequentemente associado às frações mais móveis dos sedimentos, especialmente à fração trocável e aos carbonatos, tornando-o um dos elementos mais suscetíveis à remobilização em função das variações das condições ambientais, como mudanças no pH e no potencial redox.

A mobilidade do cádmio nos sedimentos pode ser acentuada em ambientes com elevada carga orgânica e baixa oxigenação, uma vez que sua interação com óxidos de ferro e manganês pode ser reduzida nessas condições. Conforme demonstrado por Abuchacra et al. (2015), a estabilização do cádmio em sistemas sedimentares depende fortemente da presença de complexantes orgânicos e das características físico-químicas do ambiente. Em locais sujeitos a descargas industriais e urbanas, esse metal pode atingir concentrações elevadas e comprometer seriamente a qualidade da água e dos sedimentos.

O risco ambiental associado ao cádmio é reforçado pelo seu alto potencial de bioacumulação em organismos aquáticos, com efeitos negativos já documentados em diversos estudos. Tonhá et al. (2020) destacam que a presença de cádmio em

concentrações acima dos limites estabelecidos por órgãos reguladores internacionais pode comprometer ecossistemas inteiros, impactando desde organismos bentônicos até espécies de interesse comercial. Além disso, a toxicidade do cádmio está diretamente relacionada à sua forma química no ambiente, sendo as frações solúveis e trocáveis as mais preocupantes devido à sua elevada biodisponibilidade para organismos aquáticos.

Em relação ao fracionamento de Cd, a menor mediana foi obtida na fração F1 (Figura 17), com valor de 0,22  $\mu\text{g/g}$  e percentis 25% e 75% iguais a 0,16 e 0,26  $\mu\text{g/g}$ . A maior mediana foi observada na fração redutível com quartis inferior e superior iguais a 0,41 e 1,43  $\mu\text{g/g}$  e maior variação. A fração oxidável apresentou um valor de 0,25  $\mu\text{g/g}$  para o quartil inferior, 0,52  $\mu\text{g/g}$  para o quartil superior, o maior entre todas as frações, com mediana de 0,32  $\mu\text{g/g}$ . A fração refratária teve mediana de 0,51  $\mu\text{g/g}$ . e percentis 25% e 75% iguais a 0,12 e 0,91  $\mu\text{g/g}$ .

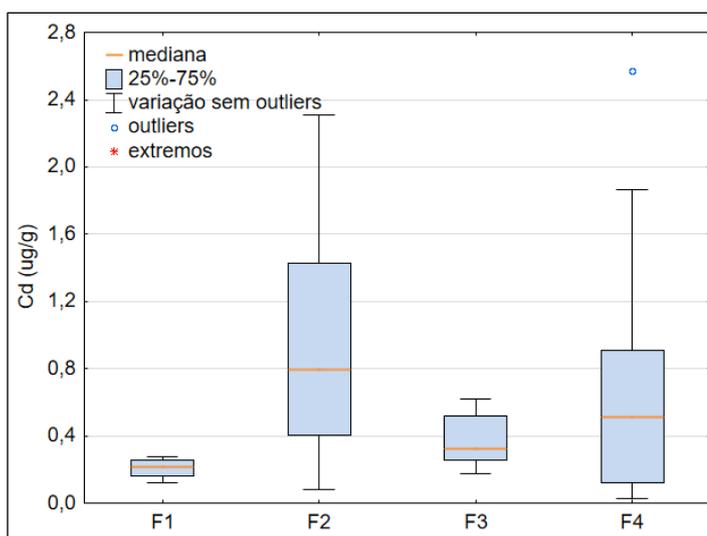


Figura 17: Estatística básica para as concentrações de cádmio (Cd) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Maricá.

A fração trocável (F1), que representa a forma mais biodisponível do cádmio, foi detectada somente nas amostras P3, P5, P10 e P13. Os valores variaram de 0,12  $\mu\text{g/g}$  (P13) a 0,28  $\mu\text{g/g}$  (P3), correspondendo a 8,63% e 17,7% do cádmio total nessas amostras, respectivamente (Figura 18). Diferentemente de outros metais, como o zinco e o cobre, o cádmio tem fontes antrópicas mais restritas, sendo comumente associado a indústrias metalúrgicas, fertilizantes fosfatados e pilhas. Como esses aportes não são significativos

na área de estudo, a quantidade de Cd disponível para incorporação nos sedimentos pode ser reduzida (MORAES et al., 2018).

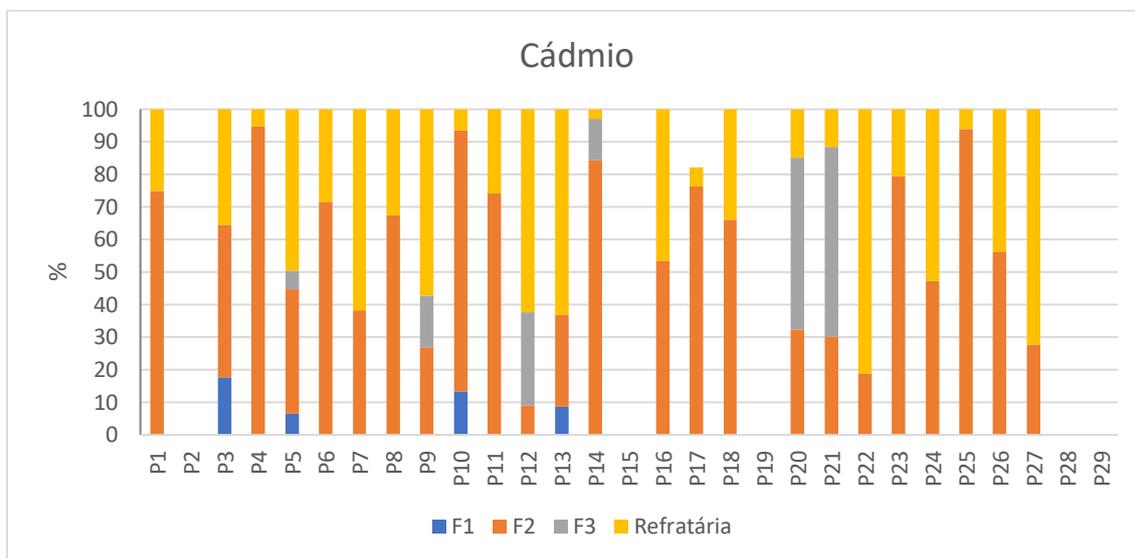


Figura 18: Fracionamento de cádmio (Cd) associado ao sedimento de fundo da lagoa de Maricá.

A fração ligada a óxidos de ferro e manganês (F2), que pode se tornar disponível sob condições redutoras, apresentou os maiores valores, com destaque para P5, que exibiu uma concentração de 1,16  $\mu\text{g/g}$ , representando 38,12% do cádmio total, seguida de P4, com 0,98  $\mu\text{g/g}$ , equivalente a 94,62%. Esse resultado indica que, caso ocorram variações no potencial redox, uma quantidade significativa de cádmio pode ser liberada para a coluna d'água, aumentando o risco de contaminação.

A presença predominante do Cd na fração F2 pode estar relacionada a diversos fatores ambientais e geoquímicos. Primeiramente, a afinidade do cádmio por carbonatos é bem documentada em estudos de especiação geoquímica, sendo esse um dos principais mecanismos de retenção do metal em condições de pH neutro a alcalino, comuns em ambientes lagunares (SILVA et al., 2015). Os carbonatos podem atuar como importantes fases de incorporação de metais em águas ricas em bicarbonato, facilitando a coprecipitação de Cd na forma de carbonato de cádmio ( $\text{CdCO}_3$ ). Esse mecanismo reduz a mobilidade do metal no sedimento e diminui sua disponibilidade para processos de troca iônica na água intersticial (MORAES et al., 2018).

Outro fator relevante para justificar a predominância do Cd na fração F2 é a própria composição sedimentar da Lagoa de Maricá, que pode apresentar um aporte significativo de carbonatos biogênicos. Em sistemas lagunares costeiros, a presença de conchas de moluscos, fragmentos de organismos calcários e outros materiais biogênicos favorece a deposição de carbonatos, proporcionando superfícies para adsorção e incorporação de cádmio ao longo do tempo (Siqueira et al., 2020). Dessa forma, o metal pode ser incorporado às estruturas carbonáticas no momento de sua precipitação, o que explicaria sua menor presença na fração trocável.

A fração associada à matéria orgânica (F3) teve menor representatividade, sendo detectada apenas na amostra P5, P9, P12, P14, P20 e P21 com uma concentração de 0,17 µg/g à 0,62 µg/g, representando 5,75% à 58,16% do cádmio total. Isso sugere que, nesses locais específicos, onde há maior concentração de sedimentos finos e COT o cádmio pode estar retido na forma de complexos orgânicos ou precipitados sulfídricos, reduzindo sua mobilidade imediata. No entanto, a degradação da matéria orgânica pode reintroduzir o metal no meio aquático, tornando essa fração um potencial fonte secundária de contaminação.

O somatório das quatro frações de cádmio nas amostras variou de 0,03 µg/g (P1) a 2,57 µg/g (P7), indicando que algumas áreas apresentam um acúmulo mais expressivo do metal. A fração refratária, que representa a parte mais estável do cádmio, foi significativa em P7, onde atingiu uma concentração de 2,57 µg/g, equivalente a 61,73% do cádmio total.

A avaliação do Risk Assessment Code (RAC) revelou que a amostra P3 apresenta um risco ambiental moderado a alto, com 17,7% do cádmio na fração mais biodisponível (F1). Nas demais amostras, o RAC foi mais baixo, indicando que o cádmio se encontra, em sua maioria, em formas menos móveis e de menor risco imediato.

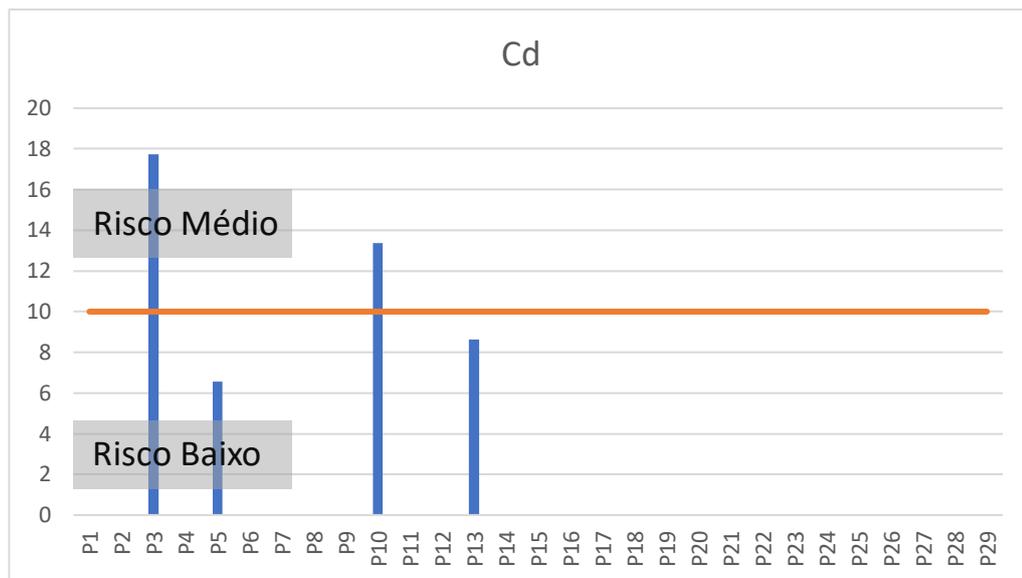


Figura 19: Risk Assessment Code (RAC) para o cádmio (Cd) nos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.

Estudos como o de GAO et al. (2017) apontam que a mobilidade desse metal é fortemente influenciada pelas condições redox do ambiente, uma vez que sua associação predominante ocorre com óxidos de ferro e manganês. Esse fator reforça a necessidade de considerar a dinâmica sazonal da lagoa, pois oscilações na disponibilidade de oxigênio podem resultar na remobilização de cádmio para a coluna d'água, aumentando o risco de contaminação da biota aquática. Além disso, a ação de marés e ventos pode intensificar a ressuspensão de sedimentos, liberando o metal em formas mais biodisponíveis, como descrito por PASSOS et al. (2010).

Outro aspecto relevante é a retenção do cádmio na fração refratária, o que sugere que, em determinadas áreas, o metal encontra-se aprisionado em minerais estáveis, reduzindo sua biodisponibilidade imediata. ABUCHACRA et al. (2015) destacam que, embora essa retenção limite a toxicidade a curto prazo, processos de bioturbação e ressuspensão de sedimentos podem modificar esse equilíbrio, expondo novamente o metal ao meio aquático. A ação de organismos bentônicos, como moluscos e crustáceos, pode também acelerar essa redistribuição do cádmio, alterando sua especiação e aumentando seu impacto ecotoxicológico, conforme demonstrado por WANG et al. (2019).

A comparação com estudos conduzidos em ambientes similares também reforça a importância do controle de fontes externas de contaminação. Pesquisas realizadas em sistemas lagunares do Rio de Janeiro, como as de TONHÁ et al. (2020), demonstram que o cádmio frequentemente apresenta concentrações elevadas em áreas próximas a descargas industriais e urbanas, sendo um indicativo de contaminação crônica. Estudos em lagunas costeiras da Baía de Sepetiba também evidenciam esse processo, associando as altas concentrações de cádmio ao lançamento de efluentes industriais ao longo de décadas (LACERDA & MOLISANI, 2006). Nesse sentido, a avaliação das atividades antrópicas no entorno da Lagoa de Maricá torna-se essencial para identificar os principais vetores de aporte de cádmio e desenvolver políticas públicas eficazes para sua mitigação. A legislação ambiental vigente pode fornecer diretrizes importantes para regulamentar a disposição de resíduos industriais e esgotos, reduzindo a introdução contínua desse metal nos sistemas aquáticos.

Além disso, a elevada porcentagem de cádmio associada à fração biodisponível em algumas amostras indica a necessidade de avaliar os efeitos desse metal na fauna local. WANG et al. (2019) sugerem que concentrações significativas de cádmio em sedimentos podem impactar negativamente organismos bentônicos, interferindo em suas taxas metabólicas e promovendo bioacumulação na cadeia trófica. Esse fator é particularmente preocupante para espécies de interesse comercial e para a segurança alimentar de populações que dependem da lagoa para subsistência. Estudos anteriores, como o de BAPTISTA NETO et al. (2013), já indicaram que lagunas costeiras próximas a áreas urbanizadas tendem a apresentar altos níveis de metais traço, sendo necessárias estratégias de remediação ambiental para reduzir os impactos sobre a biota e a qualidade da água.

O uso de bioindicadores, como peixes e invertebrados aquáticos, também tem sido amplamente recomendado para monitorar a exposição crônica ao cádmio e seus efeitos a longo prazo (PASSOS et al., 2010). Estudos realizados na Baía de Guanabara apontam que sedimentos enriquecidos com metais pesados podem comprometer a estrutura ecológica da região, devido ao efeito cumulativo desses poluentes ao longo do tempo (ABUCHACRA et al., 2015; FERNANDES et al., 2020).

#### 5.4. Análises Estatísticas

A análise não paramétrica de Spearman revelou o silte e o carbono orgânico total como os principais carreadores de cobre na área de estudo (Tabela 4). Os resultados da análise sugerem ainda que a lama (silte+argila) é o principal carreador de zinco na lagoa de Maricá. O carbono orgânico total se correlacionou direta e positivamente com silte. O cobre e o zinco são elementos de grande mobilidade (PRETCHAI et. al., 2008), sendo que associações entre o cobre e carbono orgânico é bem estudada (Guigue et al., 2013, BADAR et al, 2021, HUNG et al., 2024), sendo o material orgânico um bom carreador desses elementos em ecossistemas aquáticos.

Os resultados da análise de Spearman (Tabela 4) corroboram os resultados de fracionamento observados na lagoa de Maricá, especialmente para o cobre entre os pontos P1-P12, onde foram observadas maiores concentrações deste metal na fração oxidável, acompanhadas pelos elevados teores de COT. As correlações positivas e diretas entre Zn e Cu também corroboraram os elevados teores de lama na lagoa de Maricá, na maioria dos pontos amostrais.

Tabela 4: Resultado da análise de correlação de Spearman ( $p < 0,05$ ).

	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd	COT	areia	silte	argila
Cu	1,00	0,60	-0,09	0,07	0,02	0,42	-0,63	0,62	-0,19
Zn		1,00	0,17	0,04	-0,23	0,34	-0,68	0,67	0,38
Pb			1,00	-0,35	-0,30	-0,20	-0,15	0,17	0,10
Ni				1,00	-0,10	0,02	0,02	-0,02	-0,20
Cd					1,00	-0,34	0,16	-0,14	0,07
COT						1,00	-0,60	0,58	-0,10
areia							1,00	-0,99	-0,06
silte								1,00	0,05
argila									1,00

A análise dos componentes principais (PCA) com dois eixos revelou uma variância total de 55,8%, sendo 36,39% atribuído ao eixo 1 e 19,38% ao eixo secundário. No eixo principal, a variância foi dominada pela granulometria, com areia e silte como componentes de maior peso (Figura 20) e inversamente correlacionados. Também no eixo 1, o silte, a argila e o COT se mostraram diretamente correlacionados com os metais Cu, Zn, Pb e Ni, sugerindo o carreamento desses elementos pela fração fina dos sedimentos e matéria orgânica.

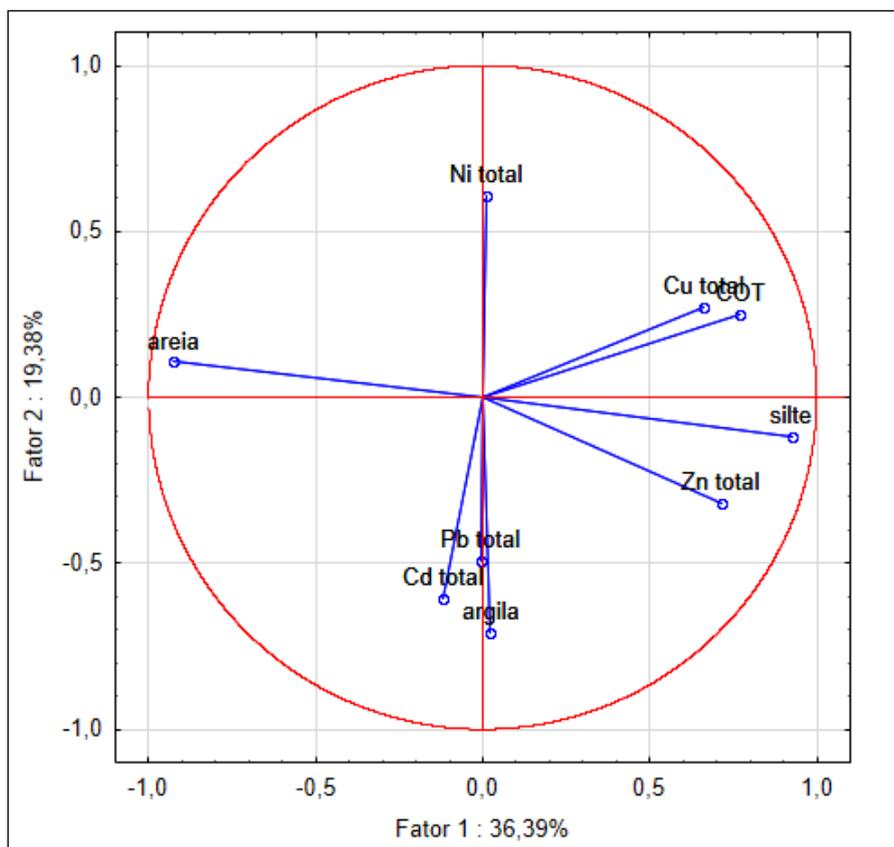


Figura 20: Análise dos componentes principais para as variáveis dos sedimentos de fundo da lagoa de Maricá.

## 6. Conclusão

O presente estudo permitiu avaliar a biodisponibilidade de metais traço nos sedimentos da Lagoa de Maricá, um ecossistema lagunar impactado por processos de eutrofização e atividades antrópicas. Através da aplicação do método de extração sequencial BCR, foi possível determinar as diferentes frações geoquímicas desses metais, fornecendo uma visão detalhada sobre sua mobilidade e potencial impacto ambiental.

A granulometria encontrada nos sedimentos de fundo lagoa aqui estudada revelam que foi um fator crucial de diferenciação do acúmulo de metais poluentes, sendo a fração mais fina (silte e argila) mais presente em quase todas as amostras, favorecendo, portanto, o acúmulo destes poluentes. O mesmo pode ser dito para o teor de COT. Estas indicações possibilitam uma hipótese de que pode haver um maior aporte de poluentes metálicos chegando Lagoa de Maricá e, por ser muito expressiva a presença de lama e COT, importantes carreadores de metais, há muitos registros dos poluentes nos

sedimentos. Dessa maneira, as altas concentrações de metal detectadas nestes rios podem estar relacionadas não somente ao maior aporte destes elementos na região, mas também ao alto teor de lama e COT nos sedimentos.

Os resultados evidenciaram que a distribuição dos metais traço nos sedimentos da lagoa está diretamente associada a granulometria, carbono orgânico total, além das influências hidrodinâmicas e deposicionais. De maneira geral, verificou-se que metais como zinco (Zn), nos pontos P3, P8 e P14, níquel (Ni) principalmente no P12, e cádmio (Cd) nos pontos P4, P10 e P25 apresentam maior associação às frações F1 e F2, o Chumbo (Pb) apresentou mais associação a fração F3 no P25, sugerindo um maior potencial de remobilização para a coluna d'água sob condições ambientais adversas, como variações de pH, redox, salinidade e oxigenação. Já o e cobre (Cu) foi encontrado predominantemente em fração refrataria, especialmente em pontos centrais, e fora da área de urbanização.

A influência da urbanização desordenada e do aporte de efluentes na lagoa se reflete nos padrões de distribuição de metais nos sedimentos, ressaltando a importância de monitoramento contínuo e de estratégias eficazes de gestão ambiental. A presença de metais em frações mais biodisponíveis reforça a necessidade de medidas mitigadoras, especialmente considerando a interação entre esses contaminantes e o processo de eutrofização já presente na lagoa. A remobilização desses metais pode afetar negativamente a biota aquática, aumentando o risco de bioacumulação em organismos e potencialmente comprometendo os serviços ecossistêmicos do sistema lagunar.

Além disso, a aplicação do Risk Assessment Code (RAC) demonstrou que alguns dos metais analisados apresentam risco ecológico significativo, principalmente aqueles com maior percentual na fração trocável, como o níquel e o chumbo. Essa análise é essencial para compreender os impactos potenciais sobre a fauna e flora da lagoa e para embasar políticas públicas voltadas à mitigação da poluição por metais traço em ecossistemas aquáticos.

Pelos procedimentos de fracionamento geoquímico, verificou-se, portanto, que todos os metais avaliados se apresentaram em concentrações expressivas nas frações potencialmente mobilizáveis (F1+F2+F3) tanto nos pontos P1 à P14, sendo marginais a região altamente urbanizada e povoada, quanto nos pontos P21 à P29, sendo mais centrais na lagoa.

Os achados deste estudo contribuem para o avanço do conhecimento sobre a dinâmica geoquímica de metais traço em sistemas lagunares eutrofizados e destacam a importância de integrar metodologias de fracionamento geoquímico em programas de monitoramento ambiental. Os resultados obtidos poderão subsidiar futuras pesquisas e auxiliar na formulação de estratégias de remediação, especialmente considerando o contexto da biorremediação em andamento na Lagoa de Maricá.

Dessa forma, este trabalho reforça a necessidade de gestão sustentável dos recursos hídricos e sedimentos da Lagoa de Maricá, enfatizando a urgência de ações voltadas à redução da carga de contaminantes, ao controle do lançamento de efluentes e ao monitoramento contínuo da qualidade ambiental. A continuidade de pesquisas na área, incluindo estudos sobre a bioacumulação de metais em organismos aquáticos e a eficácia de estratégias de mitigação, será fundamental para garantir a conservação desse importante ecossistema costeiro.

## **7. Referencias**

ALLOWAY, B. J. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3. ed. Dordrecht: Springer, 2013. 613 p.

ARAÚJO, A. A. Q.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; OLIVEIRA, R.; LOPES, W. S. Liberação de metais pesados em sedimentos: uma revisão. Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade - Congestas 2019, v. 7, 2019. Disponível em: . Acesso em: 3 dez. 2024.

BARBIER, E. B.; et al. The value of estuarine and coastal ecosystem services. Ecological Monographs, v. 81, n. 2, p. 169-193, 2011.

BARBIER, E. B.; HACKER, S. D.; KENNEDY, C.; KOCH, E. W.; STIER, A. C.; SILLIMAN, B. R. The value of estuarine and coastal ecosystem services. Ecological Monographs, v. 81, n. 2, p. 169-193, 2011.

BERNARDINO, D.; FERREIRA, V. L. D.; SANTOS, C. A.; DIAS, F. F.; FRANZ, B.; SANTOS, P. R. A.; WASSERMAN, J. C. F. A.; SANTOS, E. S. Influência do crescimento urbano na qualidade da água da Lagoa de Maricá, Rio de Janeiro/Brasil.

In: Saindo da Zona de Conforto: A Interdisciplinaridade das Zonas Costeiras. Rede BRASPOR, v. VIII, 2019. p. 180–190.

BRAGA, E. S.; BONETTI, C. V. D. H.; BURONE, L.; BONETTI FILHO, J. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system – Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, n. 7, p. 831-835, 2006. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2005.11.034.

BRAGA, E. S.; BONETTI, C. V. D. H.; BURONE, L.; BONETTI FILHO, J. Hydrochemical characteristics and nutrients of the bottom water and sediment of the Patos Lagoon Estuary. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 49, p. 471–482, 2006.

BURFORD, M. A.; WEBSTER, I. T.; DOYLE, J.; GRACE, M. R. Nutrient management in coastal lagoons: A case study in Tuggerah Lagoon, Australia. *Marine and Freshwater Research*, v. 63, n. 9, p. 772-781, 2012.

Baptista Neto, J. A., Peixoto, T. C., Smith, B. J., & McAllister, J. J. (2006). Heavy metal concentrations in surface sediments in a coastal lagoon: Itaipu Lagoon, Southeast Brazil. *Environmental Geology*, 49, 290-296.

Burton, E. D., Phillips, I. R., & Hawker, D. W. (2011). Trace metal mobility and bioavailability in sediments of Deception Bay, Southeast Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1947-1955.

CANUTO, F.A.B., GARCIA, C.A.B., ALVES, J.P.H., PASSOS, E.A., 2013. Mobility and ecological risk assessment of trace metals in polluted estuarine sediments using a sequential extraction scheme. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7), 6173– 6185. DOI:10.1007/s10661-012-3015-0

CARLONI, D.; et al. Pollution and environmental management in Venice Lagoon. *Environmental Management Journal*, v. 54, p. 55-70, 2017.

CHEN, X.; WANG, X.; LIN, Q. Engineered cyanobacteria-based living materials for bioremediation of heavy metals both in vitro and in vivo. *Journal of Hazardous Materials*, v. 441, p. 129848, 202

COSTANZA, R. et al. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*, v. 387, p. 253-260, 1997. DOI: 10.1038/387253a0.

CPTEC-INPE. Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Disponível em: <http://ondas.cptec.inpe.br/>. Acesso em: 27 dez. 2024.

CROSETTI, D.; et al. Mediterranean coastal lagoons: sustainable management and interactions among capture fisheries, aquaculture and the environment. *FAO Studies and Reviews*, n. 97, Roma: FAO, 2015.

CRUZ, C. B. M. et al. Impactos Ambientais no Sistema Lagunar de Maricá-Guarapina. *Anais VIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, p. 137–141, 1996.

CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. C.; LOPES, J. L. Impactos da poluição hídrica em ambientes costeiros. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 25, p. 15-25, 2020.

DAS, N.; CHANDRAN, P. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview. *Biotechnology Research International*, v. 2011, p. 1-13, 2011.

DAY, J. W.; HALL, C. A. S.; KEMP, W. M.; YÁÑEZ-ARANCIBIA, A. *Estuarine ecology*. Nova York: Wiley-Interscience, 1989.

DIAS, Reinaldo; MATOS, Fernanda. Impactos das mudanças climáticas nos recursos hídricos: desafios e implicações para a humanidade. *Revista Scientific Society*, v. 15, n. 3, p. 123-135, 2023. Disponível em: .

DING, X.; et al. Carbon sequestration potential of coastal lagoons: A case study from the Yangtze River Delta. *Marine Pollution Bulletin*, v. 154, p. 111032, 2020.

DING, X.; LIU, Y.; LI, M.; LUO, X. Carbon sequestration potential of coastal lagoons: A case study from the Yangtze River Delta. *Marine Pollution Bulletin*, v. 154, p. 111032, 2020.

ELTURK, M., ABDULLAH, R., MOHAMAD ZAKARIA, R., ABU BAKAR, N.K., 2019. Heavy metal contamination in mangrove sediments in Klang estuary, Malaysia:

Implication of risk assessment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 106266.  
DOI:10.1016/j.ecss.2019.106266

ESTEVEZ, Francisco de Assis (Org.). *Ecologia das lagoas costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ)*. Rio de Janeiro: UFRJ, Instituto de Biologia, Departamento de Ecologia, Núcleo de Pesquisa em Ecologia e Desenvolvimento Sócio-Ambiental de Macaé (NUPEM), 1998.

FERRARI, A. L. Geologia do Graben da Guanabara. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 62, n. 1, p. 11-23, 1990.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 4, n. 6, p. 823–857, 2002.

GADD, G. M. Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*, v. 122, n. 2-4, p. 109-119, 2004.

GALLOWAY, J. N. The global nitrogen cycle: Changes and consequences. *Environmental Pollution*, v. 120, n. 3, p. 389-403, 2003.

GAO, X.; LIU, Y.; ZHANG, M.; DING, Y. Sources, environmental impact, and health risk assessment of heavy metals in urban soils. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 4817-4830, 2021.

HARADA, M. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 25, p. 1-24, 1995.

HOLZER, W. Saneamento e Sustentabilidade na Região dos Lagos. *Revista Brasileira de Estudos Urbanos e Regionais*, v. 18, n. 2, p. 12-25, 2016.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Base de dados geográficos e ambientais. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 2022.

IPCC. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.

- KJERFVE, B. Coastal Lagoon Processes. Amsterdam: Elsevier, 1994. DOI: 10.1016/B978-0-444-82060-1.50001-7.
- KOUASSI, A. M.; DJE, K. M.; KOUASSI, D. K. Environmental pollution and its impact on Abidjan Lagoon, Ivory Coast. *African Journal of Environmental Science*, v. 11, p. 87-98, 2017.
- KRUSKAL, W.H., WALLIS, W.A., 1952. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. *Journal of the American Statistical Association*, 47(260), 583–621. DOI:10.1080/01621459.1952.10483441
- KUMAR, A., BISHT, B.S., JOSHI, V.D., DHEWA, T., 2011. Review on bioremediation of polluted environment: A management tool. *International Journal of Environmental Sciences*, 1(6), 1079–1093.
- KUMAR, R.; BHATTACHARYA, A.; SRIVASTAVA, S. Blue carbon storage in coastal ecosystems: Assessing the role of lagoons. *Science of the Total Environment*, v. 762, p. 143112, 2021.
- LACERDA, L. D.; et al. Avaliação da poluição na Lagoa Rodrigo de Freitas. *Estudos Ambientais no Brasil*, v. 3, p. 27-35, 2004.
- LAUT, L. L. et al. Urban sprawl and coastal lagoons: a case study of Maricá, RJ, Brazil. *Journal of Environmental Management*, v. 232, p. 434-445, 2019.
- LAUT, L. et al. Organic Compounds As Proxies of the Sedimentary Environmental Quality of the Maricá-Guarapina Lagoon System (SE, Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4, n. 2, p. 159–173, 2019.
- LI, Z.; WANG, H.; HE, Y. Toxicological impacts of lead exposure in humans and animals. *Toxicology Reviews*, v. 39, p. 128-142, 2020.
- MARINHO, Claudio Cardoso; FONSECA, André Luiz dos Santos; ESTEVES, Francisco de Assis. Impactos antrópicos nas lagoas costeiras do norte do estado do Rio de Janeiro: uma revisão sobre a eutrofização artificial e gases de efeito estufa. *Revista Brasileira de Pós-Graduação*, v. 13, n. 32, p. 703-728, 2016. DOI: 10.21713/2358-2332.2016.v13.986.

MARTINS, A. M. M. O parcelamento da terra no município de Maricá, Estado do Rio de Janeiro. Tese (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1986.

MCKNIGHT, P.E., NAJAB, J., 2010. Mann-Whitney U Test. The Corsini Encyclopedia of Psychology. DOI:10.1002/9780470479216.corpsy0524

MELLO, M. A. S.; VALPASSOS, C. A. M. Os pescadores da Lagoa Feia e da Lagoa de Maricá: história, ambiente, memória social e conflitos em torno dos impactos de implementação das políticas públicas de saneamento no estado do Rio de Janeiro. *Revista Antropológica*, v. 45, p. 124-149, 2018.

MELLO, M. A. S.; VALPASSOS, C. A. M. Impactos socioeconômicos da urbanização no entorno da Lagoa de Maricá. *Anais do CADMA*, Rio de Janeiro, 2004.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. Princípios de oceanografia física de estuários. São Paulo: Editora da USP, 2002.

Machado, K. S., Couto, M. C. M., & Santelli, R. E. (2019). Influence of redox changes on metal mobility in estuarine sediments: A case study from Sepetiba Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 140, 146-156.

Moraes, W. L. M., Carvalho, C. E. V., & Rezende, C. E. (2018). Sources and distribution of trace metals in sediments from a tropical coastal lagoon (SE Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 135, 1054-1062.

NAYLOR, R. L.; et al. Effect of fisheries on ecosystem services. *Science*, v. 373, p. 781-784, 2021.

OLIVEIRA, L. DE et al. Observações biogeográficas e hidrobiológicas sobre a Lagoa de Maricá, 1955.

PAREDES, Jorge Falcão; PEIXINHO, Vera Maria Carvalho; BRITO, Ronan Rebouças Caires de. Produtividade primária, biomassa e fatores limitantes na área estuarina SW da Baía de Todos os Santos. *Revista Brasileira de Biologia*, v. 62, n. 3, p. 365-383, 2002. DOI: 10.1590/S1519-69842002000300005.

PEREIRA, W. S.; SILVA, C. A.; FERREIRA, M. R. Geoquímica de metais pesados em sedimentos de sistemas lagunares costeiros no Brasil: uma revisão. *Revista Brasileira de Geoquímica*, v. 35, n. 2, p. 75–88, 2018.

PERIN, G., CRABOLEDDA, L., LUCCHESI, M., CIRILLO, R., DOTTA, L., ZANETTA, M.L., ORO, A.A., 1985. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas TD (ed) Heavy metals in the environment, vol 2. CEP Consultants, Edinburg

PIOVANO, E.; et al. Cyanobacterial blooms in Chascomús Lagoon, Argentina: Causes and consequences. *Journal of Applied Phycology*, v. 18, p. 307-314, 2006.

RAURET G., LÓPEZ-SÁNCHEZ J.F., LÜCK D., YLI-HALLA M., MUNTAU H., QUEVAUVILLER PH., 2001. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701. BCR-information: Reference materials Volume 19775 de EUR / European Commission, Bruxelas, Bélgica, 76p

ROSMAN, P. Hidrodinâmica de Sistemas Lagunares. Relatório Técnico COPPE/UFRJ, 2007.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezais: estrutura, função e conservação. São Paulo: EDUSP, 1995.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal: Ecossistema entre a Terra e o Mar. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 1995.

SCHUMACHER, B.A., 2002. Methods for the determination of the total organic carbon (TOC) in soils and sediments. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.

SILVA, A. L. C. et al. Caracterização Geomorfológica e Sedimentar da Planície Costeira de Maricá (Rio de Janeiro). *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v. 15, n. 2, 2014.

SILVESTRE, C. P.; et al. Geomorfologia, sedimentação e processos atuantes na Lagoa de Maricá, Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v. 18, n. 2, p. 237-256, 2017.

SINGH, R.; SINGH, S. K. Remediation and management of heavy metal contaminated ecosystems. *Environmental Chemistry Letters*, v. 15, p. 185-201, 2017.

SINGH, R.; SINGH, P.; SHARMA, R. Microorganism as a tool of bioremediation technology for cleaning environment: A review. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, v. 5, n. 1, p. 1-6, 2015.

SOUSA, L. G. R.; MIRANDA, A. C.; MEDEIROS, H. B. O sistema lagunar de Maricá: um estudo de impacto ambiental. *IX Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 9, n. 2, p. 153–165, 2013.

SOUZA, Celia Regina de Gouveia. Os ecossistemas costeiros frente às mudanças climáticas no Brasil: efeitos da elevação do nível do mar. In: *XIV Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar - COLACMAR 2011*, Florianópolis, SC, 2011. Disponível em: .

Silva, F. G., Nascimento, M. R. L., & Silva, C. A. (2015). Assessment of heavy metal contamination in estuarine sediments using sequential extraction and geoaccumulation index. *Environmental Earth Sciences*, 73, 3995-4007.

Siqueira, G. W., Montezuma, R. C. M., & Cordeiro, R. C. (2020). Geochemical characterization of sediments in a tropical coastal lagoon: implications for environmental monitoring. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 385.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy metal toxicity and the environment. *EXS*, v. 101, p. 133-164, 2012.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

THOMAZ, S. M.; ENRICH-PRAST, A.; ROBERTO, M. C. *Ecologia e manejo de macrófitas aquáticas*. Maringá: EDUEM, 2004.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. *Gestão de Recursos Hídricos no Brasil: Experiências e Lições*. São Paulo: Oficina de Textos, 2020.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

TURPIE, J. K.; et al. Ecotourism and its impact on conservation. *Journal of Coastal Conservation*, v. 7, p. 55-65, 2003.

URE, A.M., QUEVAUVILLER, P., MUNTAU, H., GRIEPINK, B., 1993. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), 135–151. DOI:10.1080/03067319308027619

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and soils. EPA method 3051A. 30p

VIEIRA, L.; FROEHNER, S.; PAULA, G.; HALMEMAN, M. R. C. Geoacumulação de metais em sedimentos de ambientes aquáticos brasileiros: uma revisão e comparação entre um lago no norte do Paraná e as demais localidades. *Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia*, Medianeira, Edição Especial SIAUT, E-7059, 2017. Disponível em: . Acesso em: 3 dez. 2024.

WETZ, M. S.; PAERL, H. W. Nutrient over-enrichment and phytoplankton blooms in estuarine ecosystems: Example from Laguna Madre, Texas. *Estuaries and Coasts*, v. 31, p. 294-303, 2008.

WONG, P. P.; et al. Coastal systems and low-lying areas. In: *Climate change 2014: impacts, adaptation, and vulnerability. Part A: Global and sectoral aspects*.

Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. p. 361-409.

ZHANG, C.; LI, H.; SUN, X. Environmental impact of heavy metals in aquatic ecosystems. *Journal of Environmental Management*, v. 203, p. 312-324, 2017.

ZHANG, C.; LI, H.; SUN, X. Environmental impact of heavy metals in aquatic ecosystems. *Journal of Environmental Management*, v. 203, p. 312-324, 2017.