

11.1.1. Associação dos resultados obtidos na Costa Verde à Literatura

Os tipos de acidentes ambientais que ocorrem com certa frequência são relativos ao vazamento de diversos metais na água e no solo. O caso mais notório de contaminação de metais ocorreu no Japão, na baía de Minamata entre os anos de 1950 e 1960 onde ocorreu despejo indiscriminado de metil-mercúrio pela indústria Chisso Corporation durante 30 anos, causando no período citado mais de 8000 mortes, e onde o metil-mercúrio permaneceu no ambiente por mais 40 anos após o encerramento do despejo, sendo a baía liberada apenas após sucessivos processos de descontaminação (WASSERMAN; WASSERMAN, 2008).

Outros locais no mundo tiveram problemas de contaminação por metais pesados, mas com menor impacto, devido às normas ambientais cada vez mais rigorosas. Alguns casos de contaminação crônica relatados na literatura foram utilizados para fins de comparação aos resultados obtidos no presente trabalho.

Nasr et al. (2006) encontrou os intervalos (e médias) das concentrações (em mg/Kg) na baía de Aden no Yemen dos seguintes elementos: Co = 13,80 – 33,64 (23,97), Cr = 17,00 – 233,93 (82,19), Cu = 8,06 – 111,00 (19,89), Mn = 138,23 – 658,87 (335,50), Ni = 16,17 – 48,07 (34,54), Pb = 14,80 – 138,06 (77,28) e, Zn = 21,85 – 263,49 (128,59), associados a contaminações por atividades antrópicas, embora na interpretação dos autores Cu, Mn e Ni tenham concentrações inferiores ao *background* local. O método utilizado se assemelha ao utilizado neste trabalho, ou seja, por digestão total.

As concentrações de Cr, Zn e secundariamente Co e Pb segundo os autores são os que apresentam maior contaminação no meio e são menores às encontradas na Costa Verde, enquanto Co e Pb que, na região também estão ligadas a contaminantes, são maiores nas áreas estudadas por Nasr et al. (2006).

O trabalho de Muniz et al. (2004) atribuiu as altas concentrações na baía de Montevideo de: Cu (89 ± 25), Cr (162 ± 62), Pb (85 ± 31), Zn (312 ± 102) e concentrações moderadas de Ni (30 ± 2), em mg/Kg a contaminações provenientes de curtumes localizados na cidade de Montevideo e hidrocarbonetos.

Morillo et al. (2004) estudaram a costa sudoeste da Espanha e encontraram concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn, identificando que as maiores concentrações se localizavam próxima a desembocadura dos rios e em estuários. As concentrações encontradas pelos autores (em mg/Kg) são: Cd = 0,21 a 2,5, Cr = 32 a 92, Cu = 41 a 336, Mn = 180 a 576, Ni =

11 a 50, Pb = 20 a 197 e, Zn = 141 a 649, o que se deve ao fato de dois dos rios citados no trabalho (Tinto e Odiel) drenarem regiões com alta atividade de mineração (principalmente de Pb) e também correlacionam a precipitação desses metais a processos de oxidação e hidrólise. Apesar da forte influência de mineração trazida pelos rios, a costa estudada por Morillo et al. (2004) apresenta concentrações menores de Cr e Mn em relação a Costa Verde.

Conforme discutido anteriormente, na Costa Verde, os rios têm papel importante no comportamento dos metais, pois modificam as condições de pH, salinidade e turbidez das águas e, tal qual interpretado no trabalho de Morillo et al (2004) e Rocha (2011) também podem ser responsáveis por acrescentar metais às baías.

Na costa do estado do Rio de Janeiro, o trabalho de Perin et al. (1997) na baía de Guanabara que, em estudo de cinco anos encontrou as seguintes concentrações médias de metais para fase final digestão sequencial (mg/Kg): Cr = 81,5, Cu = 79,5, Ni = 34,2, Pb = 122,9, Zn = 237,5, Mn = 466,8. As concentrações obtidas por Perin et al. (1997) são superiores às encontradas na Costa Verde. Deve-se considerar que o tipo de abertura utilizada pelos autores gera um enriquecimento relativo dos elementos de menor mobilidade e, representam as fases extraíveis apenas por HF, ou seja, as fases silicatadas, de forma que, representam a concentração nas fases minerais.

Por sua vez as concentrações de Pb encontradas por Geraldês et al. (2006) para a mesma baía estão entre 12 e 86 mg/Kg, através do método de digestão total da amostra que se aproxima mais do método utilizado neste trabalho.

Na região da Costa Verde outros trabalhos foram realizados, em especial na enseada da Ribeira. Cardoso et al. (2001) assume que a enseada da Ribeira não apresenta contaminação e as concentrações de Cr (72 mg/Kg), Cu (14), Mn (469), Ni (45), V (87) e, Zn (113), representam as concentrações naturais em argilas que formam o substrato sedimentar da enseada, onde as concentrações médias de Cr encontradas nesse trabalho são superiores as de Bowen, (1979), utilizado pelo autor nas comparações.

Lacerda et al. (1982) também assumiu que a enseada da Ribeira não apresenta contaminações. As concentrações médias de Cd, Co e Cu obtidas pelos autores são maiores do que as encontradas no presente trabalho. Também as concentrações de médias de Co e Cu dos autores para a enseada da Ribeira são maiores do que a concentração média da Costa Verde (Tabela 18) como um todo, no qual estão incluídos os resultados de enseadas com níveis de contaminação comprovadas dentro da baía de Sepetiba.

Tabela 18 - Comparação das concentrações de metais (mg/Kg) em diversas baias.

Autores	Cádmio	Chumbo	Cobalto	Cobre	Cromo	Manganês	Níquel	Vanádio	Zinco
Aden - Nasr, et al. 2006	-	77,28	23,97	19,89	82,19	335,5	34,54	-	128,59
Espanha- Morillo et al. 2004	1,35	108,5	-	118,5	62	378	30,5	-	395
Guanabara – Perin et al. 1997	-	122,9	-	79,5	81,5,	466,8	34,2	-	237,5
Montevideo – Muniz et al. 2004	-	85	-	89	162	-	30	-	312
Ribeira – Cardoso et al. 2001	-	-	-	14	72	469	45	87	113
Ribeira- Freret-Meures et al. 2010	0,2	16,48	5,76	11,64	45,58	283,26	13,02	37,14	52,82
Ribeira – Lacerda et al. 1982	0,7	10,5	8,7	58,9	17,8	-	11,2	-	14
Sepeitiba – Lacerda et al. 1987	3,2	139	-	61,6	152	788	-	-	390
Média da Costa Verde	0,36	19,71	7,28	56,60	49,02	578,96	19,87	55,34	223,44

Fonte: A autora, 2015

Um aspecto que não pode ser ignorado é a representatividade e potencial interpretativo dos valores de concentração média, pois as concentrações de metais na área de estudo apresentam altos coeficientes de variação, podendo haver regiões com concentrações muito superiores às concentrações de metais nas argilas indicando acumulação local.

Outro trabalho realizado na enseada da Ribeira foi de Freret-Meurer et al. (2010) que encontrou as seguintes concentrações médias em amostras coletadas entre os anos de 1999 e 2001: Cd = 0,2, Co = 5,76, Cr = 45,58, Cu = 11,64, Mn = 283,26, Ni = 13,02, Pb = 16,48, V = 37,14 e Zn = 52,82 (mg/Kg). A abertura utilizada foi por HNO₃ que, segundo os autores é mais indicada para a identificação de elementos traços. Os resultados do trabalho apresentam concentrações abaixo das encontradas para a mesma enseada no presente trabalho (amostras coletadas no ano de 2011), algumas com valores quase em 100% de diferença, mas na mesma ordem de grandeza. O método utilizado pelos autores não permite a abertura das fases silicatadas que pode conter parcela significativa de metais.

Pela correlação dos dados deste trabalho aos dados obtido por Freret-Meurer et al. (2010) pode-se identificar o enriquecimento dos metais analisados, principalmente pelo processo de adsorção. Este enriquecimento em alguns elementos atinge mais de 100%, como é o caso do Mn.

Lacerda et al. (1987) realizou estudos na baía de Sepetiba e ao longo do rio Guandu para identificar o aporte de metais e suas origens nessa baía, onde os autores obtiveram os seguintes intervalos de concentrações e média (entre parênteses) de metais: rio Guandu – Cu = 26-166 (76,4); Cr = 59-680 (243); Cd = 0,9-7,6 (4,0); Zn = 219-798 (412); Mn = 353-1036 (719); Pb = 51-320 (116) em mg/Kg e; baía de Sepetiba: Cu = 27.6-106 (61.6); Cr = 12-467 (152); Cd = 2,1-5,1 (3.2); Zn = 37-1651 (390); Mn = 139-1579 (788) e Pb = 40-460 (139).

Os autores utilizaram o método de abertura por ácido nítrico, considerado como mais adequado para retirada de metais traços, mas que normalmente não abre as fases mais resistentes como a sílica. Lacerda et al. (1987) assumem que existem dois domínios geoquímicos, sendo as altas concentrações de Cr, Cd, Pb e Zn na porção norte, controlado pela atividade do rio e na porção sul da baía, onde Cu e Mn são associados à deriva marinha com contribuições naturais.

A capacidade de adsorção dos metais nas argilas implica em maior potencial de biodisponibilidade, tal como identificado por De Souza Lima et al. (2002) em peixe nas baías de Sepetiba e Ilha Grande. Os autores encontraram concentrações de Cu entre 0 e 300 mg/Kg, com os valores menores na baía da Sepetiba, enquanto os valores de Cr e Zn estão entre 0 e 2 mg/Kg e entre 0 e > 600 mg/Kg respectivamente. Outros elementos também foram encontrados em diferentes espécies de peixe, sendo eles Cd = 0 a 5 mg/Kg, Pb = 1 e > 10 mg/Kg e Ni = 0,5 a 1,5 mg/Kg, as coletas foram realizadas entre 1999 e 2000. Considerando os resultados deste trabalho com a concentração de metais nos sedimentos da Costa Verde e os resultados obtidos por De Souza Lima et al. (2002) pode-se sugerir que até 2,5% do material disponível se encontra assimilado pela biota.

A Costa Verde apresenta concentrações equivalentes às encontradas em baías declaradas como contaminadas por atividades antrópicas diversas (Tabela 18), e apresentam ainda concentrações médias de Cu, Mn, V e Zn superiores às baías contaminadas em outras partes do mundo. A concentrações de Cd, Cu, Mn e Zn na baía de Sepetiba, são significativamente maiores no presente trabalho em comparação às descritas na década de 1980, o que pode ser justificado pela contaminação da Ingá e aumento do número de empreendimentos às margens dessa baía. Por sua vez, na baía da Ilha Grande, especificamente na enseada da Ribeira, os elementos analisados apresentam concentrações maiores no presente trabalho em comparação ao trabalho de outros autores, o que pode se dar por dois

motivos essenciais: a metodologia adotada e/ou o aumento de empreendimentos nesta baía, implicando em um aumento de contaminantes ao longo do tempo.

11.2. Assinaturas Pb/Pb

As amostras para a análise das razões isotópicas foram selecionadas (ANEXO II), conforme sua distribuição espacial nas baías e proximidade aos empreendimentos CNAAA, Estaleiro Verolme, TEBIG e Centros Urbanos de forma a manter as distâncias equidistantes.

Correlacionando os dados de ambas as baías (Ilha Grande e Sepetiba) observa-se que os intervalos mais radioativos se encontram na enseada de Mangaratiba, enquanto o segundo intervalo mais radioativo está na enseada da Ribeira, considerada por diversos autores como área não afetada por atividades antrópicas.

As assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na região apresentam um intervalo entre 1,163 e 1,626 para a baía de Sepetiba, sendo que os valores mais radiogênicos se restringiram a duas amostras na enseada de Mangaratiba, que não são representadas nos gráficos, mas que são enquadradas nas interpretações. As amostras da enseada de Mangaratiba apresentam alta heterogeneidade, sendo difícil individualizar grupos de assinaturas e onde as enseadas de Sepetiba e Marambaia apresentam intervalos sobrepostos (Figura 53).

A baía de Sepetiba apresenta os seguintes intervalos de assinatura $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nas enseadas estudadas na representação gráfica da Figura 53 são:

- Mangaratiba 1,167 a 1,185; 1,188 a 1,215; 1,222 a 1,227; 1,239 a 1,241; 1,256 a 1,298 e 1,506 a 1,626 (6 intervalos);
- Marambaia 1,163 a 1,175; 1,183 a 1,197; 1,198 a 1,238; 1,239 a 1,259 (4 intervalos);
- Sepetiba 1,174 a 1,191; 1,203 a 1,213; 1,223 a 1,259 e 1,261 a 1,304 (4 intervalos).

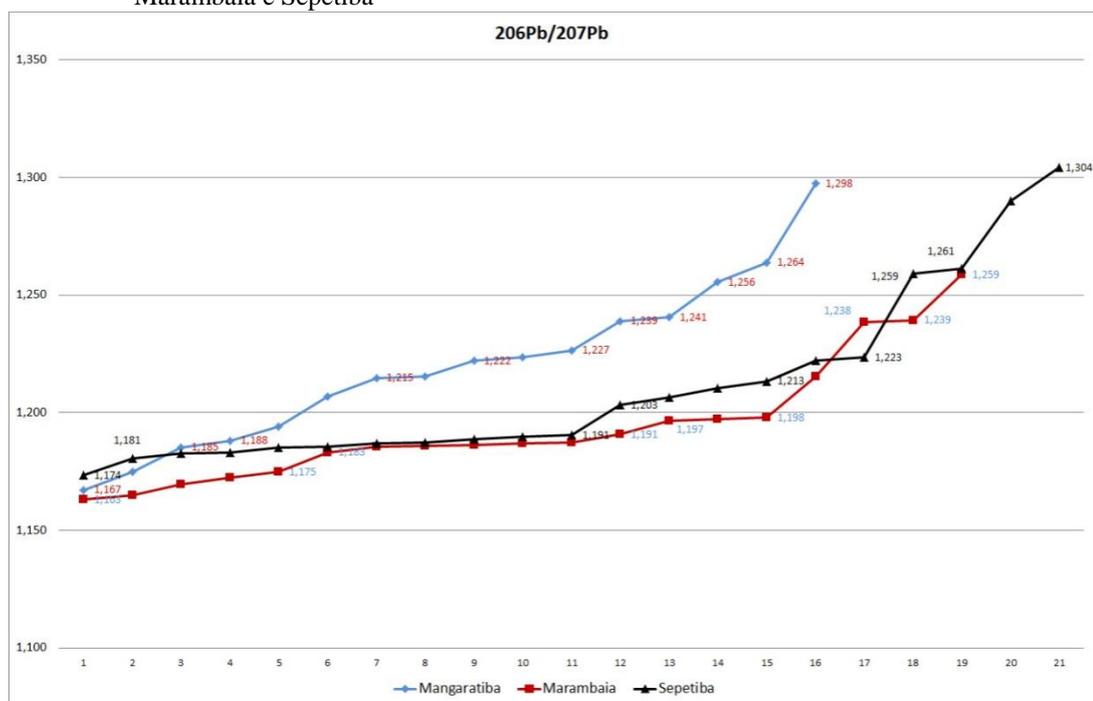
Por sua vez, as assinaturas isotópicas da baía de Ilha Grande apresentaram intervalo entre 1,142 e 1,339, tendo um comportamento homogêneo, inclusive com intervalos que se sobrepõem entre as enseadas de Angra dos Reis e Ribeira, embora a Ribeira apresente amostras com valores mais radiogênicos (Figura 54).

Os intervalos da baía de Ilha Grande nas enseadas estudadas são:

- Ribeira 1,142 a 1,153; 1,166 a 1,182; 1,212 a 1,258 e 1,258 a 1,339 (4 intervalos);

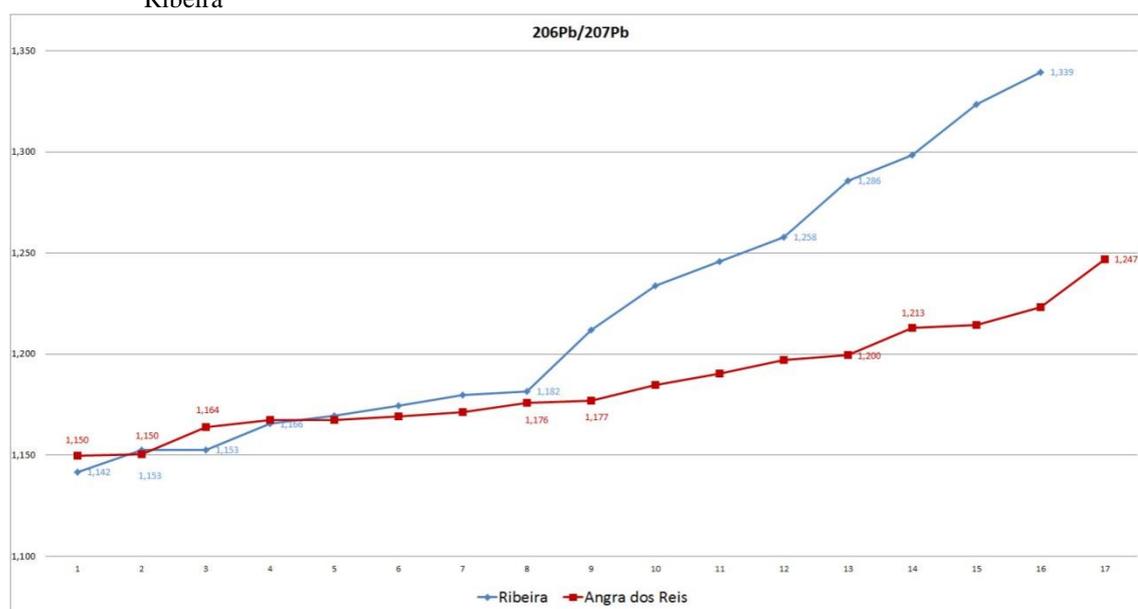
- Angra dos Reis 1,150 a 1,164; 1,166 a 1,176; 1,177 a 1,200; 1,213 a 1,247 (4 intervalos).

Figura 53 - Curva de distribuição da Razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na baía de Sepetiba, enseadas de Mangaratiba, Marambaia e Sepetiba



Fonte: A autora, 2015

Figura 54 - Curva de distribuição da Razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na baía de Ilha Grande, enseadas de Angra dos Reis e Ribeira



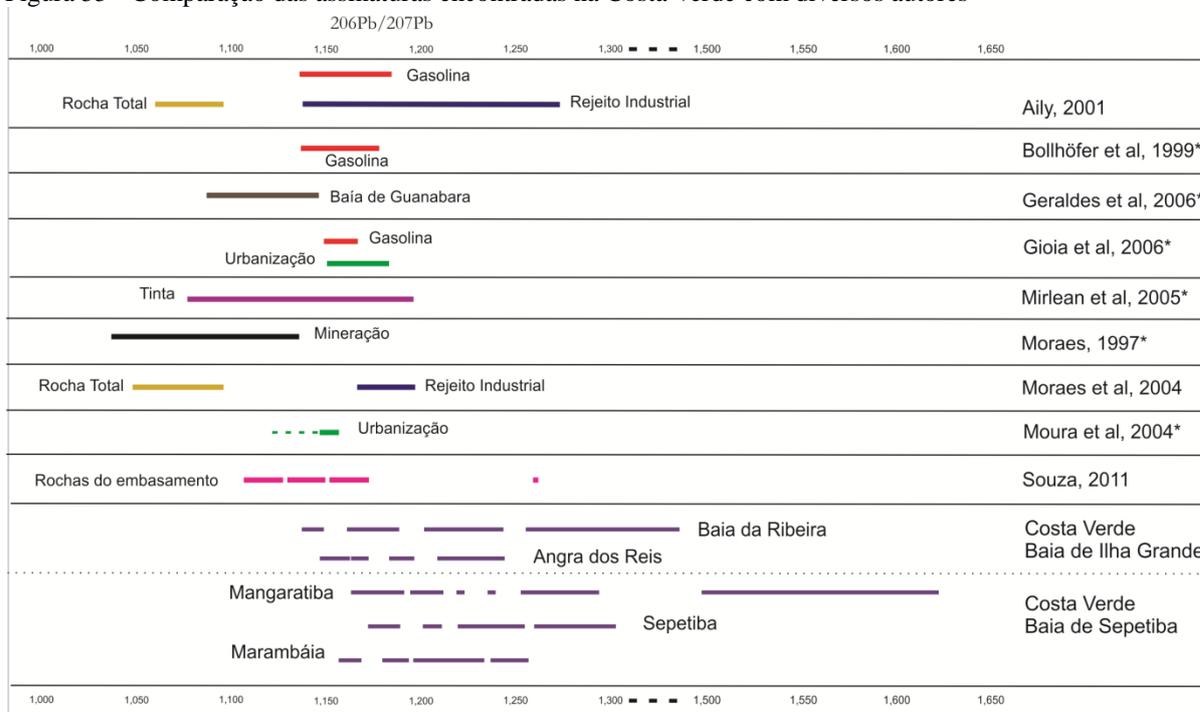
Fonte: A autora, 2015

Os comportamentos observados na baía de Ilha Grande indicam que existe uma maior mistura entre as fontes fornecedoras de metais. Em adição observa-se uma feição de pontos isolados com alta concentração. Por sua vez, a alta heterogeneidade da baía de Sepetiba indica que as assinaturas das fontes conseguem se sobreimpor às concentrações naturais.

Sob o ponto de vista da comparação com a literatura, observa-se que as assinaturas dos sedimentos das baías da Costa Verde são pouco correlacionadas às rochas do embasamento, quando equiparadas aos dados obtidos por Moraes et al. (2004), que apresentaram intervalo aproximado de 1,055 a 1,095 para depósitos de Pb Neoproterozoicos. No entanto, são facilmente correlacionáveis às assinaturas obtidas por Souza (2011) em rochas dos domínios Juiz de Fora e Cambuci, este último pertencente ao Terreno Oriental da Faixa Ribeira.

Os valores menos radiogênicos podem ser equiparados aos encontrados por Geraldles et al. (2006) para a baía de Guanabara caracterizada por forte influência antrópica, que vão desde esgoto doméstico a efluentes industriais (Figura 55), mas que também teve valores atribuídos a depósitos brasileiros de Galena.

Figura 55 - Comparação das assinaturas encontradas na Costa Verde com diversos autores



Fonte: A autora, 2015

Ainda segundo Geraldles et al. (2006) foram encontradas concentrações de Pb com

valores entre 12 e 86 mg/Kg, e uma amostra com concentrações de 340 mg/Kg, essas concentrações são equiparáveis às encontradas nos sedimentos em todas as enseadas estudadas na Costa Verde.

A comparação dos padrões de distribuição de assinaturas isotópicas nas duas baías da Costa Verde demonstram que existe mistura entre ambas as baías Ilhas Grande e Sepetiba, sobretudo na enseada de Mangaratiba que, além de ter suas próprias fontes, também funciona como área de interação de ambas as baías.

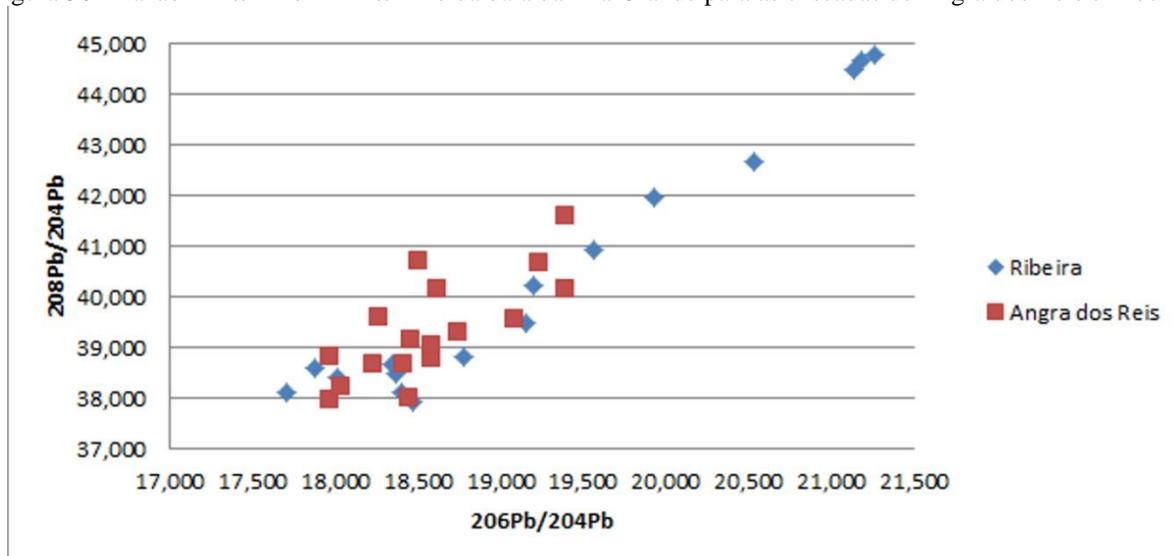
As razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figura 56 e Figura 57) apresentam melhor correlação, sendo ^{208}Pb e ^{206}Pb provenientes de tório (^{232}Th) e urânio (^{238}U) respectivamente, atingindo entre 97% e 56% de correlação na baía de Ilha Grande e 98 a 73% na baía de Sepetiba. A correlação descrita demonstra a assinatura fonte, pois Th e U têm comportamento geoquímico similar em processos de alta temperatura – ou seja, preferencialmente na geração de rochas que fornecerão elementos ao meio. A assinatura do embasamento se faz presente em todas as enseadas, o que é esperado uma vez que a análise é por digestão total. Outro controle natural que se observa em todas as enseadas é a precipitação de sulfetos que favorece ou desfavorece a precipitação de alguns metais, sendo este processo também relacionado às assinaturas mais radiogênicas.

Com relação a sedimentação, embora a baía de Sepetiba apresente intervalos mais heterogêneos da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, a alta correlação entre ^{208}Pb e ^{206}Pb indica predominância de uma mesma fonte de sedimentos, sendo o processo de dispersão desses sedimentos na baía de Sepetiba mais homogêneo do que na baía de Ilha Grande (Figura 56 e Figura 57).

Quando se observa com mais detalhe a baía de Ilha Grande, principalmente nas proximidades da enseada da Ribeira, as razões menos radiogênicas estão situadas nas proximidades das áreas emersas e se acentuam em direção ao mar aberto. Parte desse efeito está associada à própria dispersão do meio, bem como à maior mistura com o distanciamento de sua fonte (Figura 58). As razões menos radiogênicas são caracterizadas como provenientes das rochas do embasamento de maneira que Ilha Grande pode estar fornecendo um segundo grupo de assinaturas.

A enseada da Ribeira tem um intervalo que indica sua assinatura preponderante controlado pela gênese do embasamento com altas concentrações de Co e Pb. Em contrapartida existe um grupo de assinaturas que é exclusivo da baía de Sepetiba, conforme destacada na Figura 59. Outra enseada que apresenta um grupo exclusivo é a enseada de

Mangaratiba

Figura 56 - Razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ da baía da Ilha Grande para as enseadas de Angra dos Reis e Ribeira.

Fonte: A autora, 2015

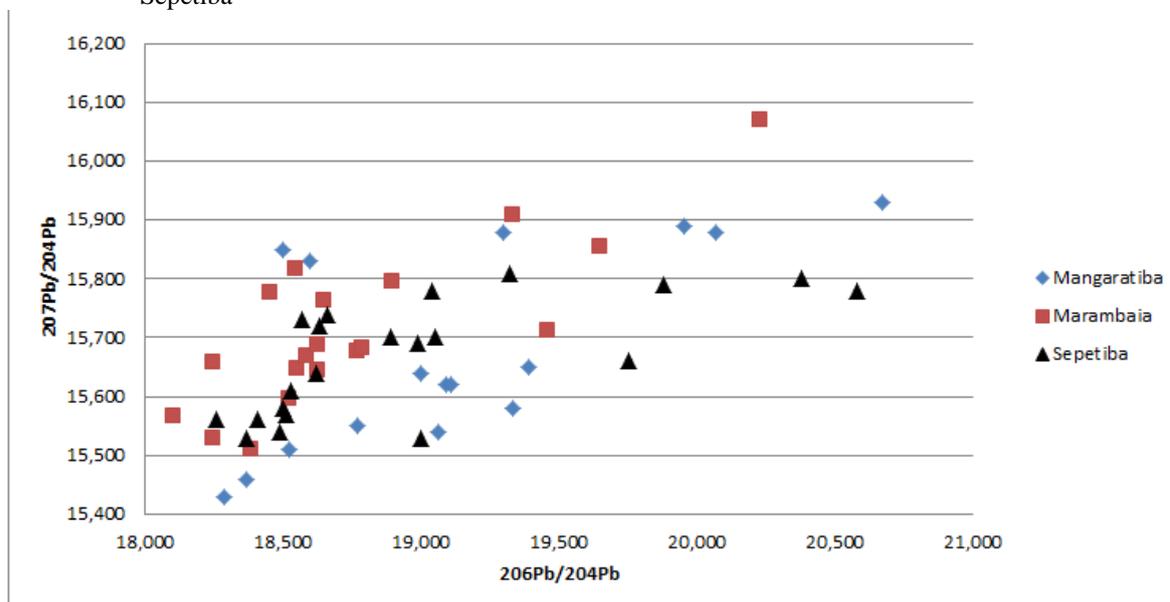
Figura 57 - Razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ da baía de Sepetiba para as enseadas de Mangaratiba, Marambaia e Sepetiba

Figura 58 - Distribuição das assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da Costa Verde



Estudo isotópico e geoquímico dos sedimentos costeiros da Costa Verde do Estado do Rio de Janeiro para identificação de atividades antrópicas.

Ariadne Marra de Souza

Orientador
Mauro Cesar Geraldés

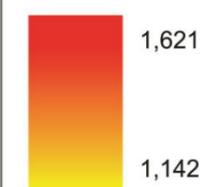
Programa de pós-graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis
Área de Concentração: Análise de Bacias

Projeção Universal Transversa de Mercator - UTM
Datum vertical: Marégrafo Ibituba, SC
Datum horizontal: WGS84
Equidistância das curvas de nível: 500 metros
Declinação magnética -22°
Base cartográfica IBGE
Imagem de satélite - Google Maps
2015

Legenda

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

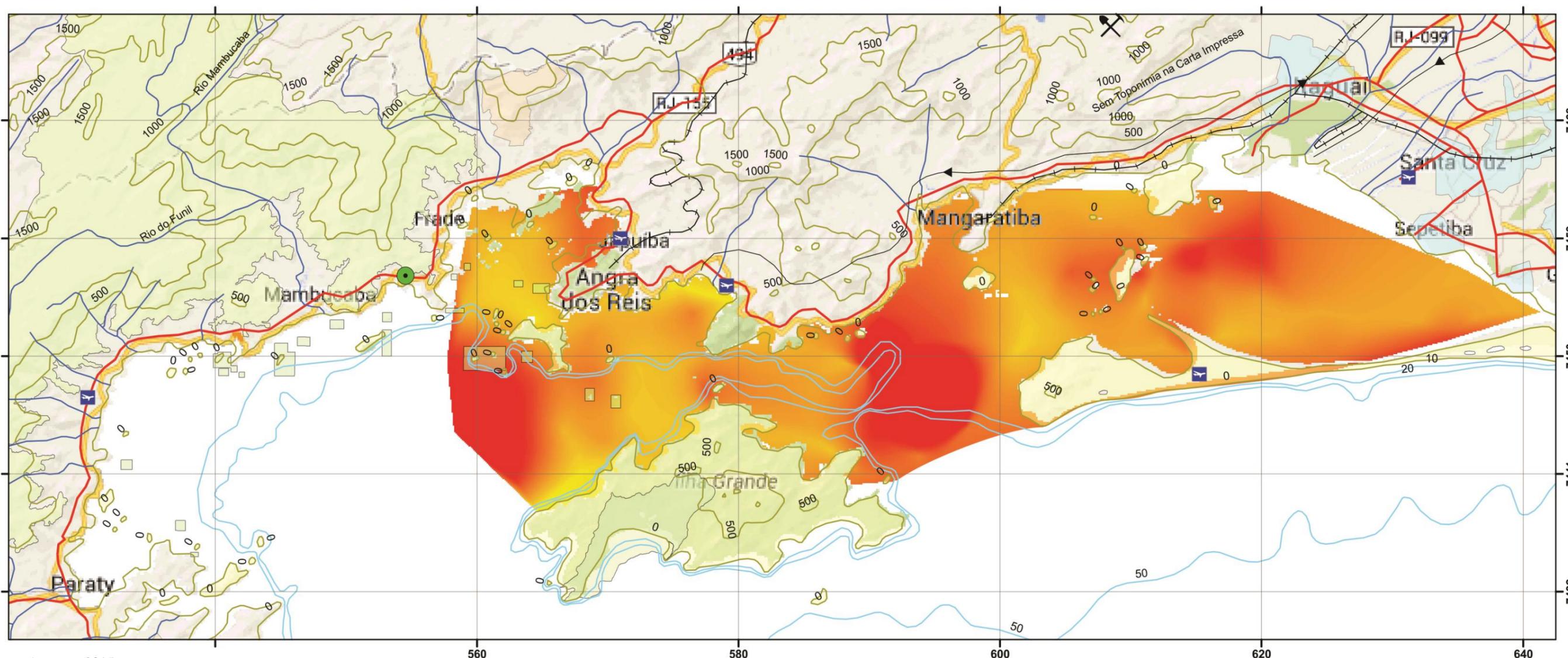
Razões



1:300.000



- AEROPORTO/CAMPO DE POUSO
- ESTACAO GERADORA ENERGIA/USINA
- MINA SEM REPRESENTACAO
- CURVA DE NÍVEL
- BATIMETRIA
- CONDUTO/TUBULACAO
- RIO PERMANENTE
- FERROVIA
- RODOVIA_PAVIMENTADA
- TERRA INDIGENA
- AREA PARQUE
- AREA DE RESERVA
- AREA EDIFICADA
- ILHA



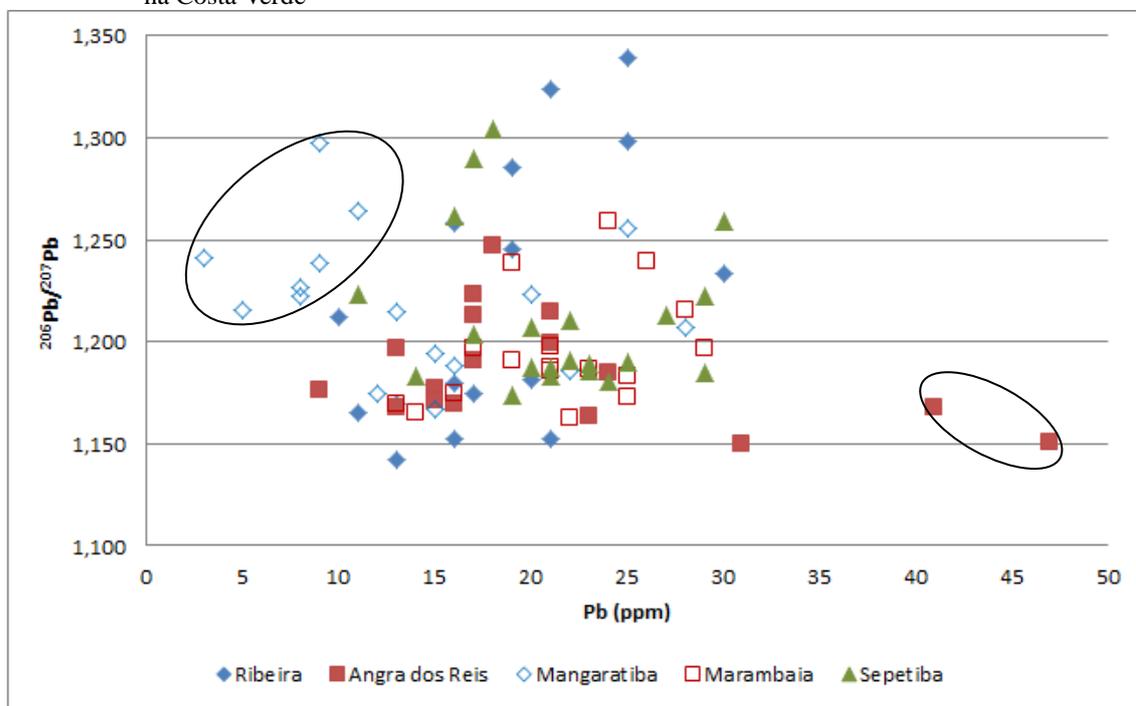
Fonte: A autora, 2015

As enseadas de Mangaratiba, Marambaia e Angra dos Reis apresentam intervalos que se correlacionam apenas a efluentes industriais, indicando que apesar de existirem diversas fontes que contribuem para o incremento de metais na região, a maior parte deles é de origem antrópica de atividade industrial. As enseadas da Ribeira e de Mangaratiba apresentam intervalos de assinaturas isotópicas muito superiores aos encontrados por outros autores, sendo comparável apenas aos resultados obtidos por Aily (2001) para rejeitos industriais.

Uma outra possibilidade para assinaturas muito radiogênicas não associadas aos encontrados na literatura podem ser explicadas pelo enriquecimento por um processo de fracionamento isotópico, condicionado pela variação de temperatura, gerada pelo arrefecimento da CNAAA. A identificação da existência de contribuições radiogênicas das usinas só é possível com estudo mais detalhado de isótopos exclusivamente atribuídos a usinas nucleares, tais como ^{60}Co , ^{63}Ni e ^{90}Sr e que seriam fornecidos por via aquosa ou por *fallout* conforme descrito por Figueira e Cunha (1998). A enseada de Mangaratiba apresenta intervalo muito radiogênico, e esta área ainda possui altas concentrações de Ni. Nela estão situados portos de embarque de minério, metalurgia e embarcações diversas, que também deixam seu registro nos sedimentos, embora em menor magnitude.

As concentrações de Ni na baía de Sepetiba e, Co e Pb na baía de Ilha Grande têm maior contribuição das fontes mais radiogênicas sendo essas amplamente antrópica. Tais fontes podem ser separadas em três grandes grupos (Figura 59), conforme sua correlação ao Pb, embora a alta heterogeneidade do meio mantenha um grupo de assinaturas disperso e sem correlação direta entre si.

Figura 59 - Correlação das assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e concentrações de chumbo das enseadas estudadas na Costa Verde



Fonte: A autora, 2015