

9. RESULTADOS: Baía de Ilha Grande - Enseadas de Angra dos Reis

A natureza nunca nos engana. Somos sempre nós que nos enganamos.
Jean Jacques Rousseau

9.1. Introdução

A enseada de Angra dos Reis é uma área de grande apelo turístico, o que resulta em grande circulação de barcos e pressões antrópicas, principalmente em época de veraneio. Por sua localização estratégica também possui empreendimentos como portos e aeroportos, além de um grande centro urbano.

A região conta ainda com empreendimentos industriais, como o estaleiro Verolme, onde são construídos barcos de pequeno a grande porte. Em adição, observa-se o TEBIG onde são descarregados os navios de petróleo, onde o óleo é estocado em tanques e transportado por oleodutos até refinarias. Estas atividades atraem grande número de trabalhadores e representam fontes potenciais de contaminação na enseada de Angra dos Reis.

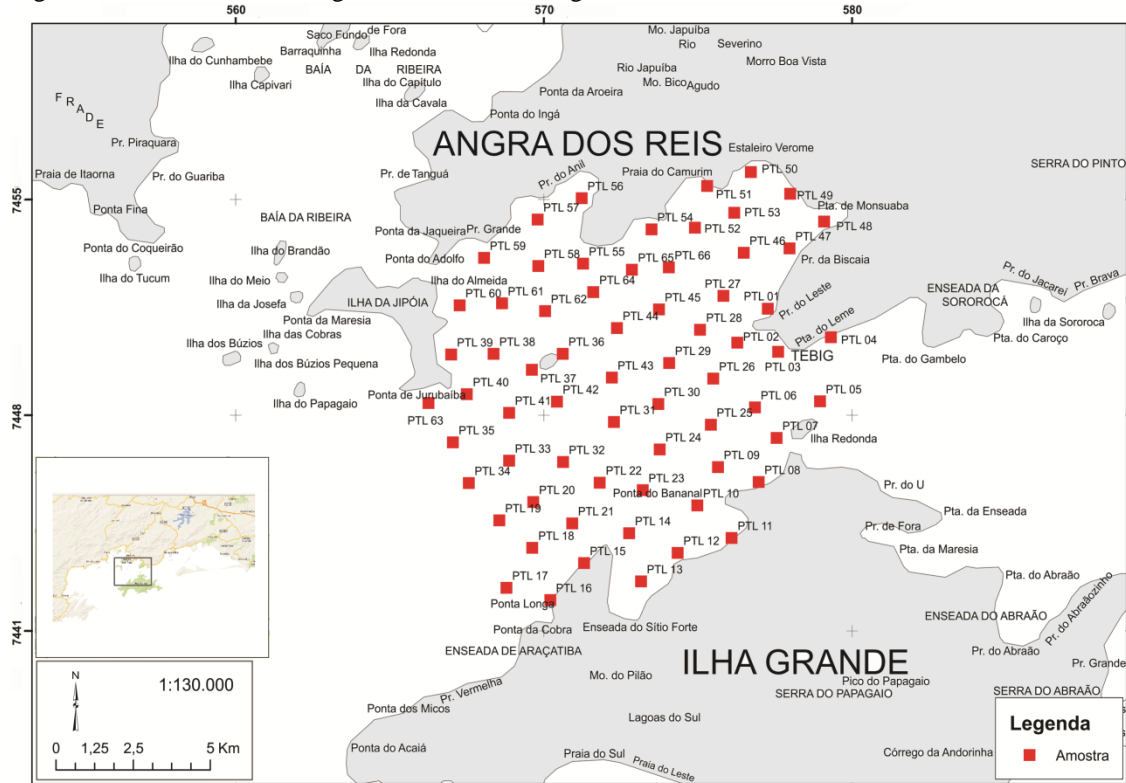
9.2. Amostragem

Na enseada de Angra dos Reis foram coletadas 66 amostras de sedimentos (Figura 22), especificamente no mês de agosto de 2011, durante uma campanha de três dias. As amostras foram peneiradas com malha de 200 (0,074mm) encaminhadas para o laboratório ActLabs para análise por digestão total em ICP-MS e TD-ICP.

Os dados geoestatísticos foram trabalhados segundo os seguintes parâmetros: índice de correlação, gráfico de dispersão (x-y) e linhas de tendência com utilização da curva de polinomial de ordem 2. Dados e diagramas de agrupamento foram obtidas pelo método de distância Euclidiana, bem como as matrizes e fatores de correlação. As exceções são descritas no texto.

As concentrações foram representadas com precisão de duas casas decimais e assinaturas com precisão de 3 casas decimais. As análises de isótopos de chumbo foram realizadas com o objetivo de definir as assinaturas isotópicas e as razões isotópicas dos sedimentos e posteriormente relacionadas com as respectivas concentrações de metais.

Figura 22 - Pontos de amostragem na enseada de Angra dos Reis



Fonte: A autora, 2015

9.3. Resultados

Através da análise dos resultados foi possível identificar a correlação entre as concentrações dos elementos, possíveis processos atuantes e a relação com as prováveis fontes através das assinaturas isotópicas. A utilização de dados estatísticos e espaciais permitiu a identificação dos possíveis processos atuantes no ambiente da enseada de Angra dos Reis.

9.3.1. Metais

A enseada de Angra dos Reis apresenta sob o aspecto de geoquímica, altas concentrações de Mn em comparação à concentração dos demais elementos analisados, enquanto a concentração de Cd, S e U apresentam as menores concentrações. Segundo os dados obtidos observa-se também alto coeficiente de variação (acima de 50%) de Zn e

altíssimo de Cu e U, com valores acima de 200% (Tabela 9).

À exceção de Cu e Cd, os elementos analisados têm maiores concentrações próximos ao continente (Figura 23 e Figura 24), e nas imediações do Canal da Ilha Grande. Dentro do canal as concentrações de Cu são menores, onde a distribuição espacial das concentrações forma um corredor de menores valores cortando a enseada.

Tabela 9 - Concentração de metais na enseada de Angra dos Reis

Elemento	Máximo (mg/Kg)	Mínimo (mg/Kg)	Média (mg/Kg)	Coef. de Variação (%)
Cádmio	0,7	0	0,31	18,09
Cobalto	14	3	7,85	26,36
Cobre	706	6	48,38	229,452
Chumbo	41	8	18,97	42,19
Cromo	92	24	52,98	21,73
Enxofre	13900	1300	4000	43,58
Manganês	614	261	380,38	19,31
Níquel	31	5	21,06	27,64
Vanádio	96	21	55,56	31,67
Urânio	20	0	0,30	806,23
Zinco	348	28	82,20	56,42

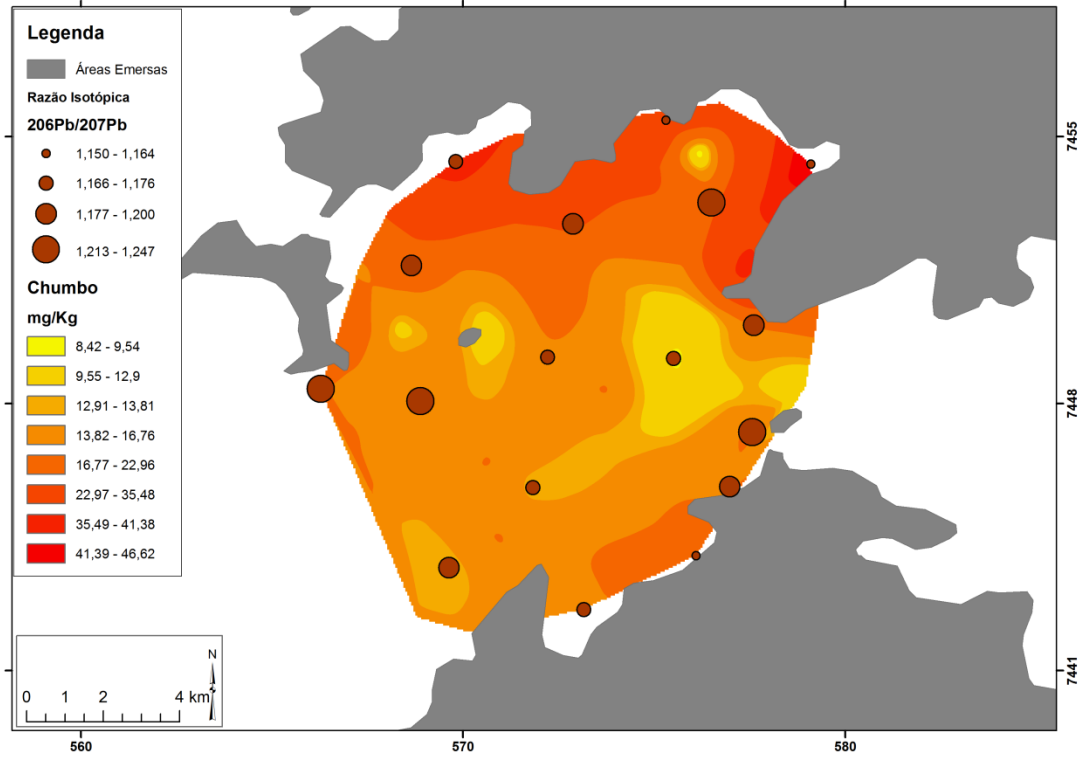
Fonte: A autora, 2015

A porção mais próxima ao continente se caracteriza por apresentar fração de sedimento de areia fina predominante, enquanto, em direção a Ilha Grande a fração predominante se torna argilosa. Na zona de transição entre as duas frações de sedimento, próximo a Ilha da Jipóia, os elementos Co, Cr, Ni, S, V e Zn apresentam as menores concentrações (Figura 24).

As maiores concentrações de Pb são observadas próximas ao continente, sendo a maior concentração encontrada junto ao aeroporto de Angra dos Reis, com uma diminuição na concentração desse elemento em direção ao centro da enseada, e do canal da Ilha Grande (Figura 23).

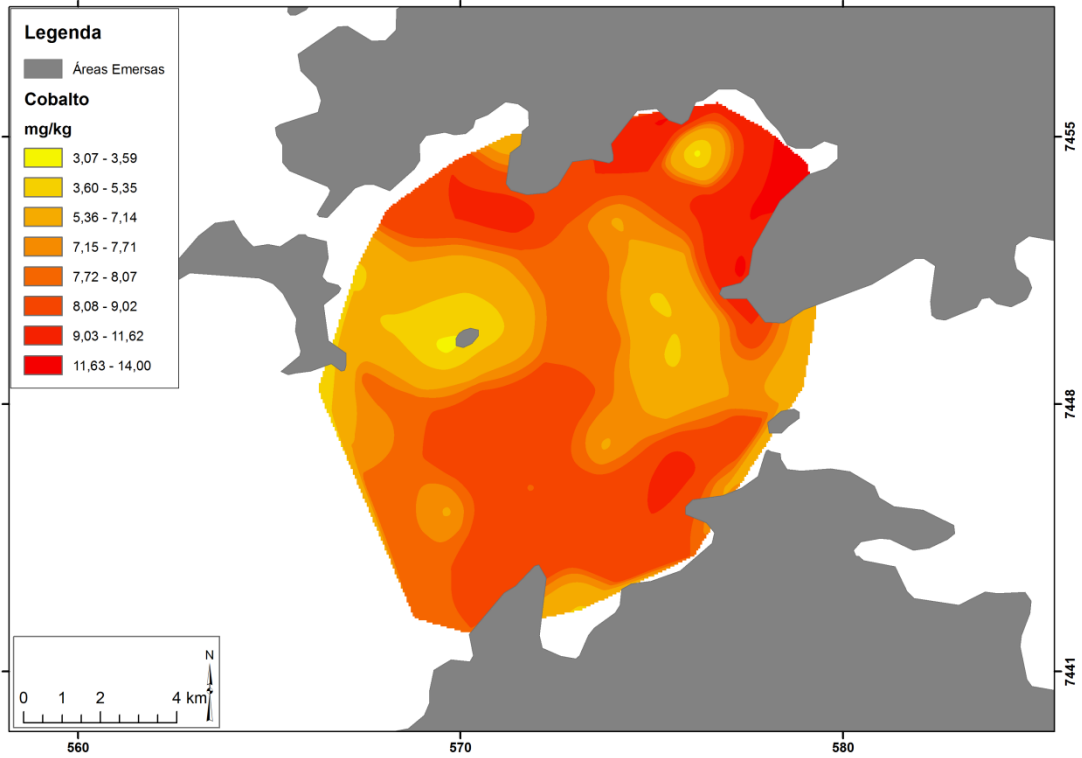
O Cu tende a um comportamento inverso aos demais metais, apresentando maior concentração onde outros elementos apresentam menores valores (Figura 24b). O Mn por sua vez, tem maiores concentrações no canal da Ilha Grande onde está localizado a TEBIG (na Ponta do Leme).

Figura 23 - Mapa da distribuição de concentrações de chumbo e assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da enseada de Angra dos Reis.

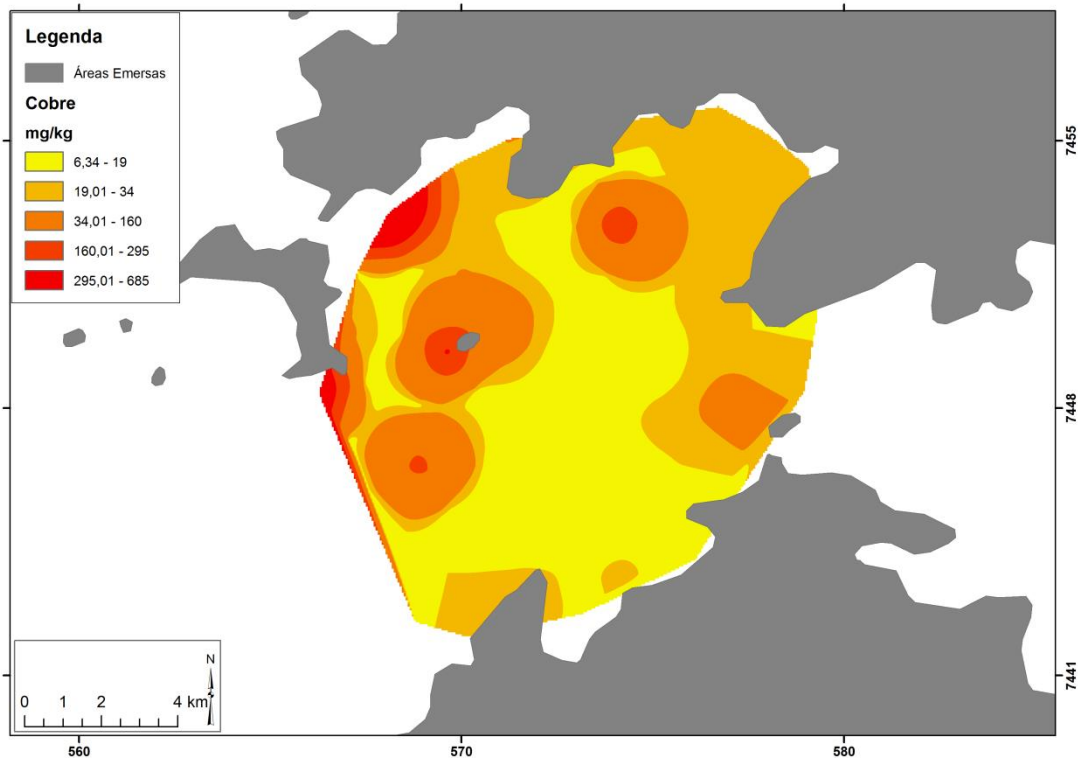


Fonte: A autora, 2015

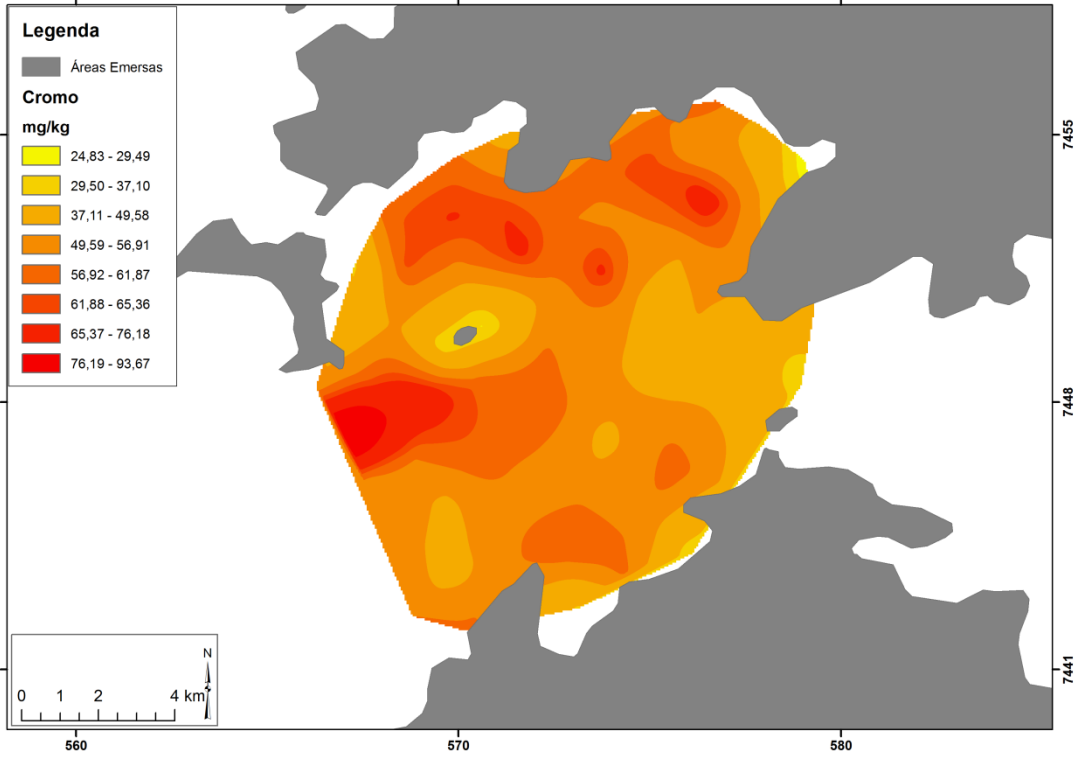
Figura 24 - Distribuição da concentração de metais na enseada de Angra dos Reis. a) cobalto; b) cobre; c) cromo; d) enxofre; e) manganês; f) níquel; g) vanádio; h) zinco e cádmio.



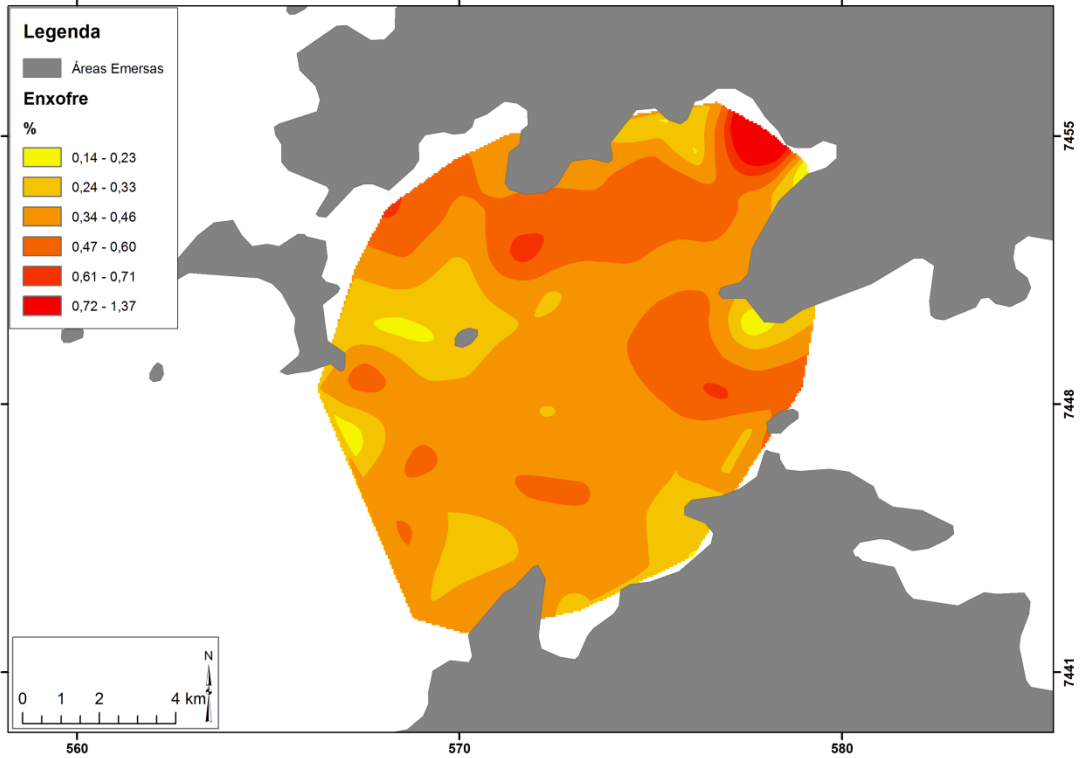
a)



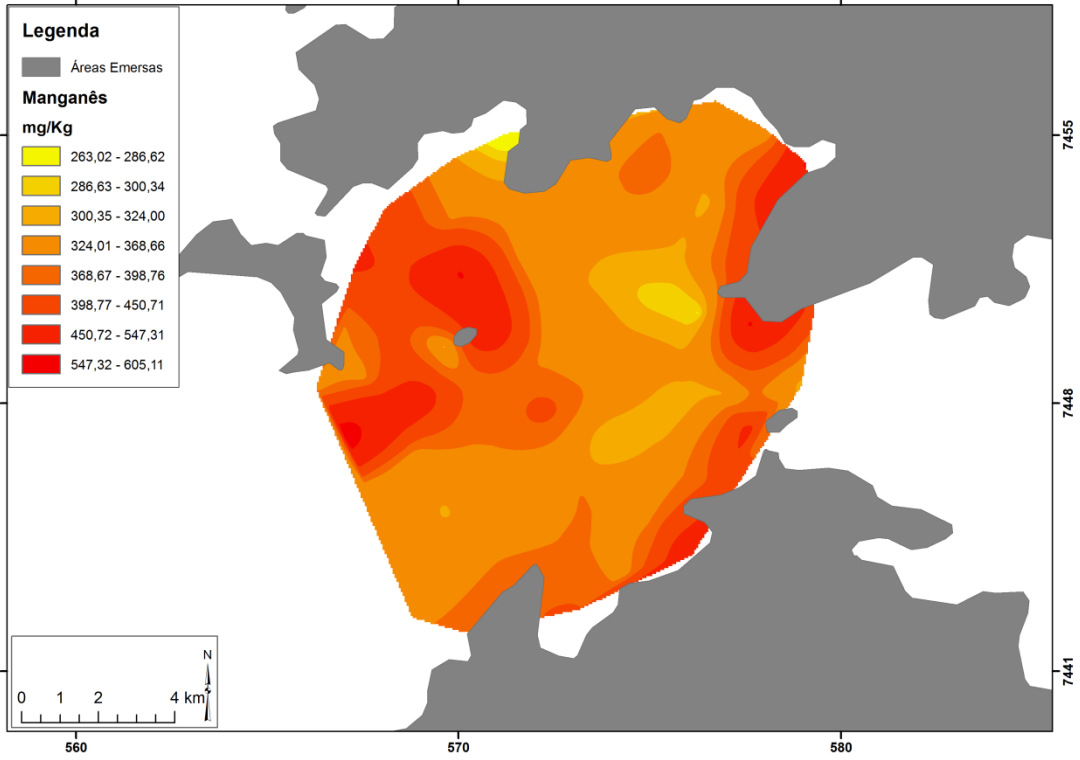
b)



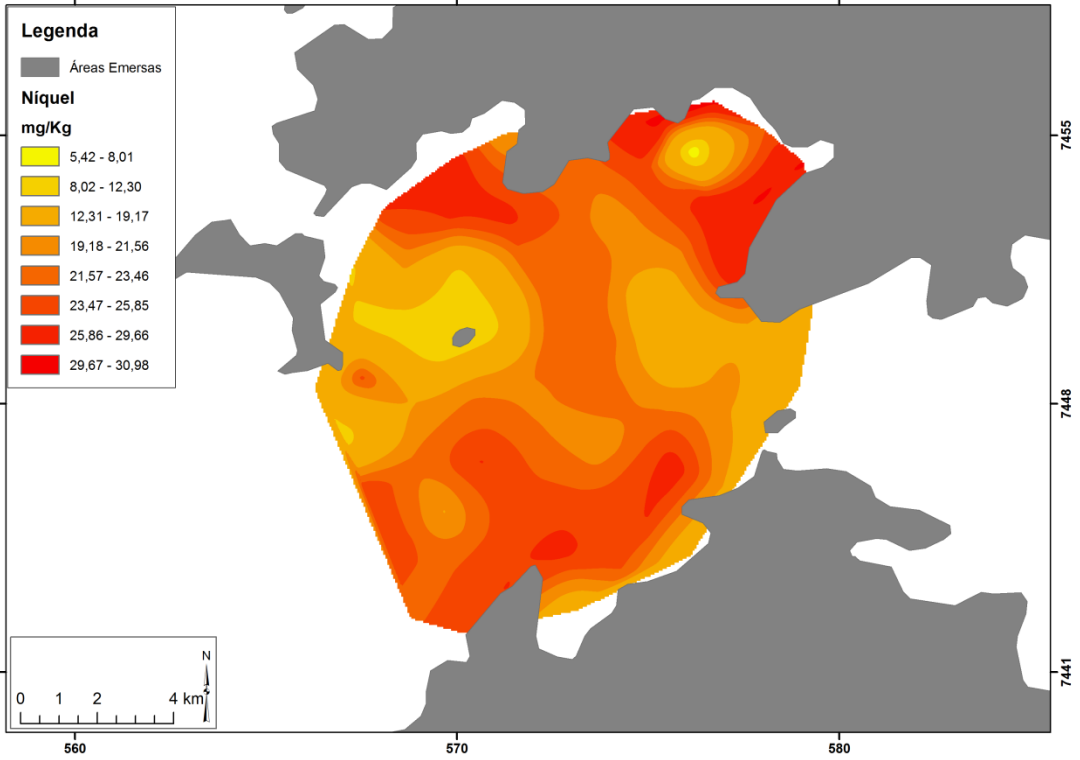
c)



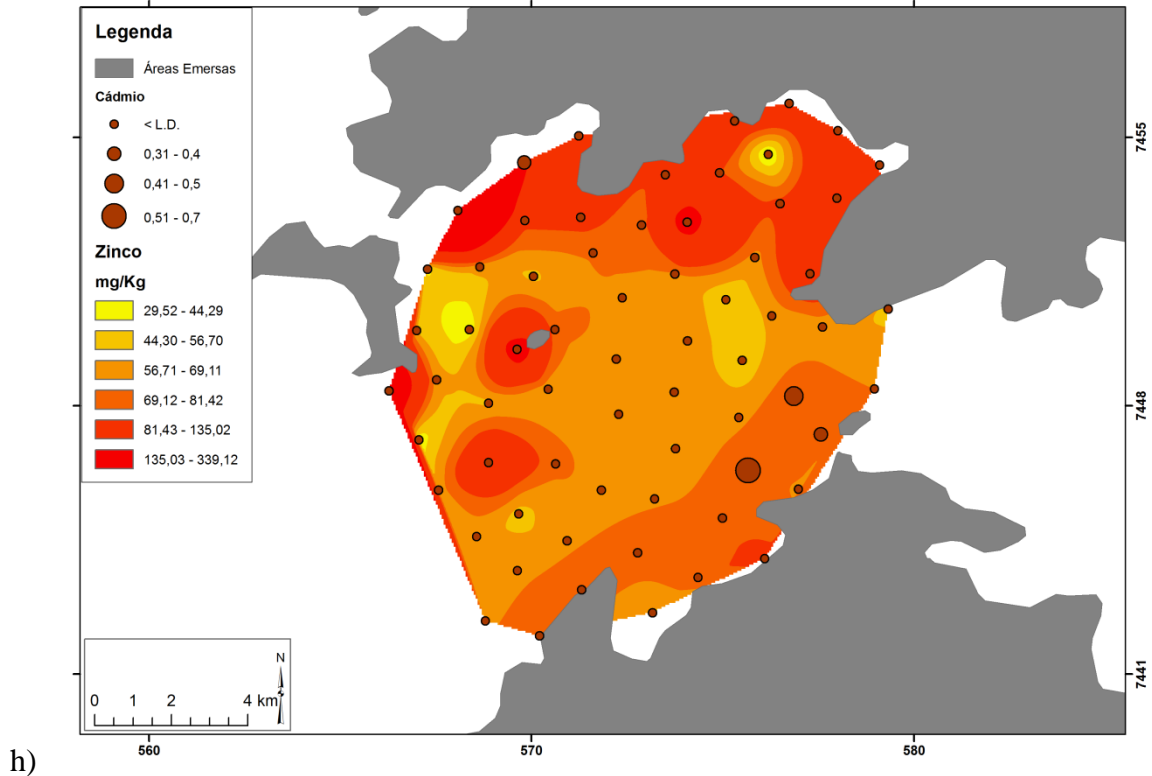
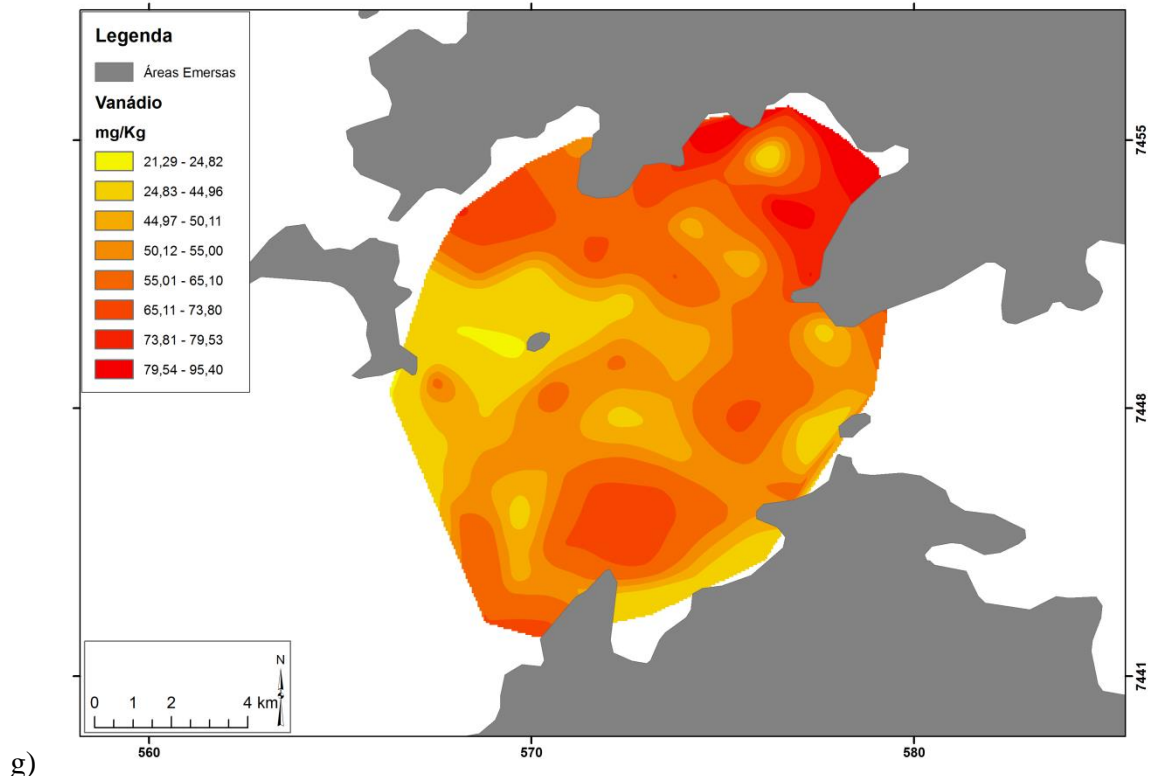
d)



e)



f)



Fonte: A autora, 2015

Apenas uma amostra (PTL22) apresenta concentrações de U (20mg/Kg) acima do limite de detecção e baixa concentração de Pb, estando localizada no centro da enseada. As amostras PTL47 a 50, além de PTL56 e 57 estão fora do desvio padrão em relação ao Pb, com valores superiores a 2,58, enquanto na amostra PTL53 o desvio padrão tem valor inferior a -2,58. As amostras PTL47 a 50 se encontram em região abrigada dentro da enseada próxima ao continente, sendo uma região onde ocorre a terminação de um duto ou tubulação (segundo mapa do IBGE) e o estaleiro Verolme.

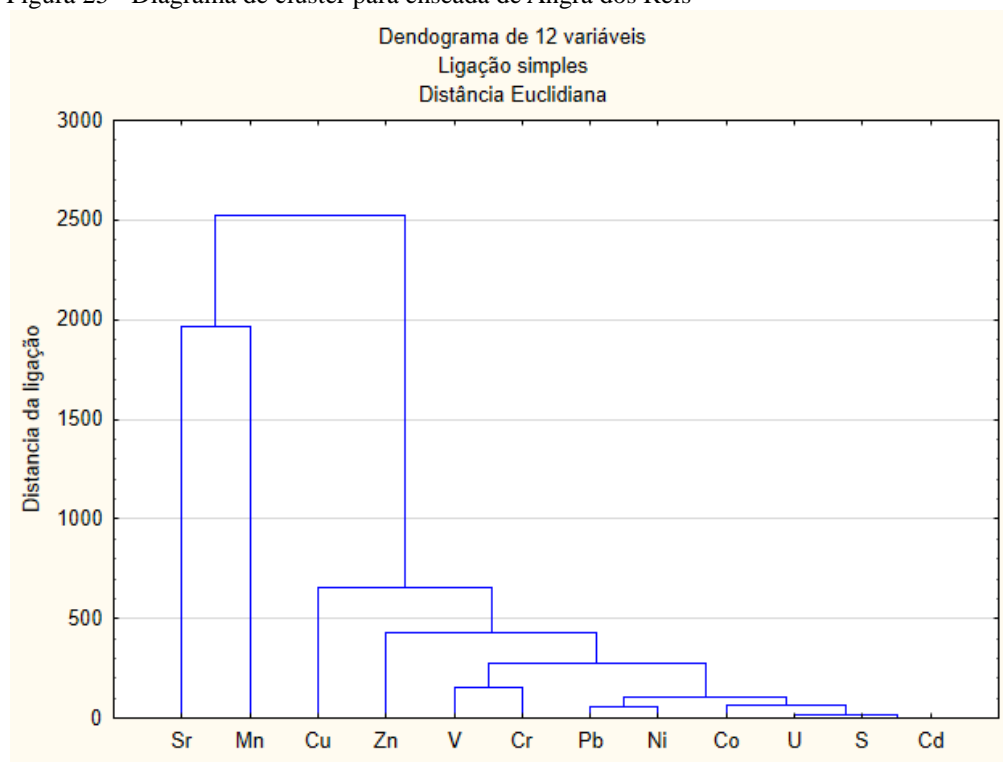
À exceção da amostra PTL53 (com baixa concentração de Pb), as amostras com alto desvio padrão estão vinculadas a concentrações de Pb entre 41,39 e 46,62 mg/Kg e às altas concentrações de Co, Ni, S, V e Zn. As amostras PTL59 e 63, que estão na porção mais externa da enseada, são as únicas a apresentarem desvio padrão significativos ($< -2,58$) em relação ao Zn, onde a primeira (PTL59) está ligada a altas concentrações de Co, Cu, Ni, Pb, S, V e Zn e a segunda (PTL63) a baixas concentrações de Co, Ni, Pb, S e V.

Os elementos que apresentam afinidade segundo diagrama de agrupamento são Cr e V; Ni e Pb; S e U (Figura 25). O Cd não tem relação com nenhum outro elemento. Co, Ni, Pb, S e U apresentam distância de ligação inferior a 100, por outro lado Cr e V, além de Cu e Zn têm distância de ligação superiores a 500. Mn e Sr são os elementos de menor ligação, apresentando valores até quatro vezes maiores do que a ligação dos demais elementos.

Estatisticamente, na tabela de fator de correlação (Tabela 10), os elementos Co, Ni, Pb, Sr e V são relacionados ao fator 1, onde apresentam valores de até 60% (Tabela 11) e, na tabela de matriz de correlação apresentam correlação com K, Ni, Pb e V com valores positivos e Ca e Sr com valores negativos (Tabela 11). Cu e Zn estão ligados ao fator 2 e, em matriz de correlação, se correlacionam em 88%.

O Mn e, secundariamente S estão ligados ao fator 3, em que se correlacionam em mais de 50%, enquanto o Cr e Cd estão ligados ao fator 4, não havendo relação entre eles ou a qualquer outro elemento.

Figura 25 - Diagrama de cluster para enseada de Angra dos Reis



Fonte: A autora, 2015

Tabela 10 - Fator de correlação enseada de Angra dos Reis

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Cd	-0,087473	0,049499	0,098116	0,385592
Co	-0,893989	0,198577	-0,195072	-0,108942
Cr	-0,406944	0,204086	0,027939	0,756021
Cu	-0,007655	-0,963898	-0,038008	0,183549
Mn	0,089487	0,035216	-0,830157	-0,042751
Ni	-0,909990	0,117667	0,116588	0,002342
Pb	-0,712503	-0,131031	-0,368208	-0,348438
S	-0,357274	-0,200073	0,698543	-0,090424
Sr	0,723827	-0,117555	0,240865	-0,310958
U	-0,031635	0,115448	0,309756	-0,125757
V	-0,810897	0,102930	0,225240	-0,255249
Zn	-0,410050	-0,899452	-0,075537	0,036807
Expl.Var	3,794547	1,931673	1,586601	1,076242
Prp.Totl	0,316212	0,160973	0,132217	0,089687

Fonte: A autora, 2015

Tabela 11 - Matriz de correlação entre os elementos analisados da enseada de Angra dos Reis

	Média	Desv. Pad.	Cd	Co	Ca	Cr	Cu	K	Mn	Na	Ni	Pb	S	Sr	U	Vn	Zn
Cd	0,31212	0,05688	1,00000														
Co	7,84848	2,08469	0,11952	1,00000													
Ca	5,75409	3,45456	0,01149	-0,69558	1,00000												
Cr	52,98485	11,60171	0,04691	0,27343	-0,36006	1,00000											
Cu	48,37879	111,85674	-0,03942	-0,18343	0,01338	-0,03542	1,00000										
K	1,55697	0,45342	0,05931	0,50243	-0,65081	-0,00826	0,05383	1,00000									
Mn	380,37879	74,02822	-0,06651	0,13356	-0,06288	-0,00558	0,00996	0,03376	1,00000								
Na	2,11742	0,62406	0,07934	-0,11359	0,07452	-0,08985	0,04734	-0,01573	-0,28246	1,00000							
Ni	21,06061	5,86483	0,13612	0,86523	-0,64532	0,32764	-0,09255	0,46475	-0,23821	0,07768	1,00000						
Pb	18,96970	8,06506	-0,01596	0,64391	-0,75647	0,00345	0,02701	0,69578	0,16571	-0,08658	0,50809	1,00000					
S	0,40530	0,17799	0,02091	0,15188	-0,11447	0,11798	0,10308	0,11252	-0,42240	0,18713	0,25952	0,08435	1,00000				
Sr	378,25758	230,29649	0,00680	-0,60037	0,91036	-0,48088	0,04239	-0,51292	-0,02762	0,08972	-0,60139	-0,50369	-0,04453	1,00000			
U	0,30303	2,46183	-0,02663	0,00908	0,06896	0,00016	-0,03953	-0,09289	-0,09519	-0,02352	0,06264	-0,09251	0,05947	-0,01316	1,00000		
Vn	55,56061	17,73318	-0,01904	0,70106	-0,50396	0,24554	-0,12151	0,36144	-0,15375	0,15312	0,73604	0,50075	0,43290	-0,35484	0,09472	1,00000	
Zn	82,19697	46,73105	0,03439	0,21019	-0,32347	-0,00363	0,88462	0,36757	-0,01013	0,04697	0,27995	0,41430	0,22634	-0,20372	-0,05937	0,21260	1,00000

Fonte: A autora, 2015

9.3.2. Assinatura Isotópica

A enseada de Angra dos Reis apresenta as seguintes razões isotópicas de Pb (Tabela 12):

Tabela 12 - Razões isotópicas de chumbo da enseada de Angra dos Reis

	Enseada da Ribeira (Pb/Pb)			
	206/204	207/204	208/204	206/207
Máxima	19,40	16,09	41,57	1,247
Mínima	17,97	15,42	37,97	1,150

Fonte: A autora, 2015

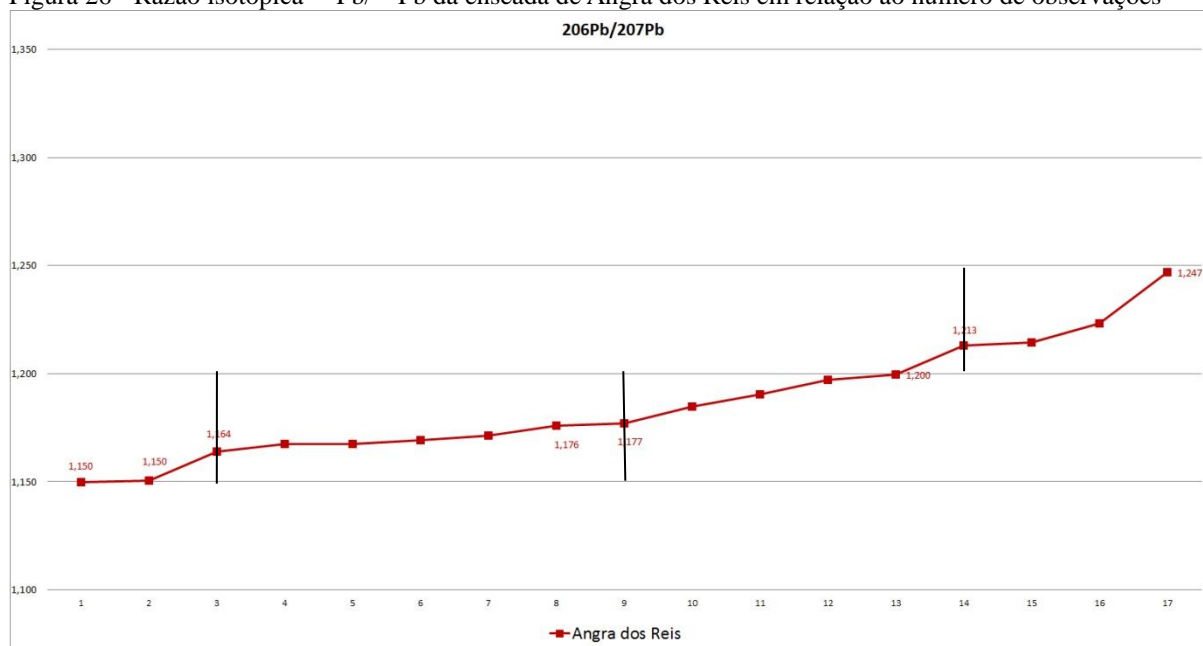
O índice de correlação das razões isotópicas ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) é de 23,14% e observa-se uma melhor correlação (56,71%) entre as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

A partir da representação gráfica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ x amostra) é possível definir 4 grupos de amostras com comportamentos distintos, de forma que é possível definir 4 intervalos, que são: (1º) 1,150 a 1,164; (2º) 1,166 a 1,176; (3º) 1,177 a 1,200; (4º) 1,213 a 1,247 (Figura 26). A distribuição das razões isotópicas apresenta um comportamento com pouca variação entre os intervalos, sendo dificultada sua identificação. Duas amostras (PTL48 e 57) apresentam valores discrepantes, como observado no diagrama da Figura 27. Excluindo-se estas duas obtém-se o índice de correlação entre as assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ com o valor de 31,86%, variando em menos de 10%. Desta forma estas duas amostras foram mantidas nas outras análises estatísticas.

As amostras que apresentam valores do primeiro intervalo identificado na Figura 26 estão espacialmente distribuídas onde há altas concentrações de Ni, Pb, V e Zn, localizadas preferencialmente junto a costa.

As amostras com assinaturas correspondentes ao segundo e terceiro intervalo, se encontram nos caminhos de maior circulação de água, ou seja, onde há troca de água da enseada de Angra dos Reis com o mar aberto e com o Canal da Ilha Grande (Figura 23). Nesta área as amostras do terceiro intervalo estão associadas a concentrações intermediárias de Pb (entre 12,71 e 13,81 mg/Kg) e altas concentrações de Co e Mn.

Figura 26 - Razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da enseada de Angra dos Reis em relação ao número de observações



Fonte: A autora, 2015

A amostra (PTL22) que tem concentração mensurável de U tem razão isotópica com valor correspondente ao segundo intervalo, encontrado nas imediações da cidade de Angra dos Reis. Espacialmente essa amostra se encontra onde ocorrem as concentrações elevadas de Pb, sendo esse elemento associado às atividades urbanas por Conceição (2005).

As amostras cuja assinatura isotópica tem valores correspondentes ao segundo intervalo (1,166 e 1,176) se correlacionam entre si em 92,98% (índice de correlação na razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), enquanto no índice de correlação das razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ apresenta valor de 57,81%.

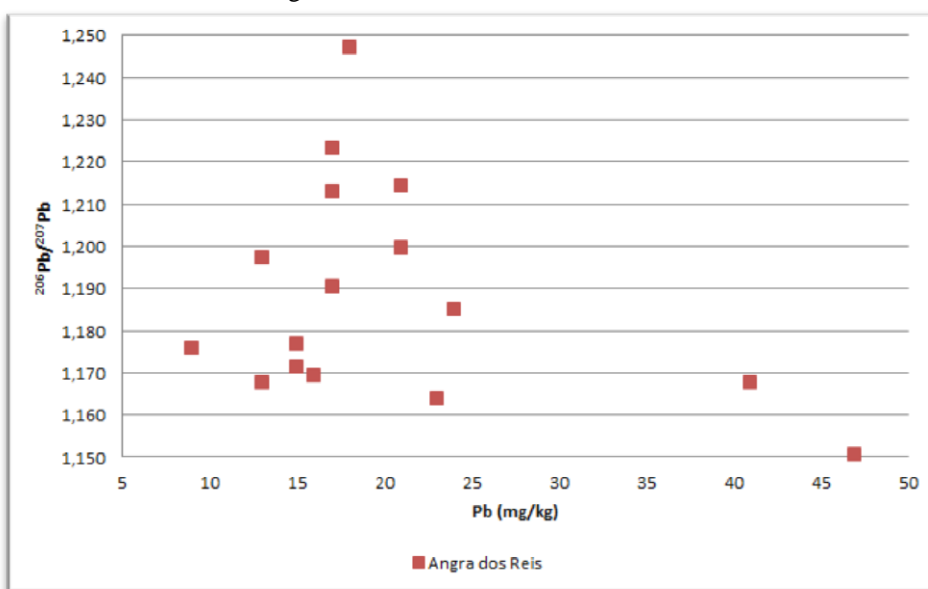
Na Figura 27 se nota uma tendência fortemente proporcional das razões isotópicas em relação às concentrações de Pb, a exceção do intervalo com maior concentração, que apresenta um comportamento discrepante e inversamente proporcional.

Em relação aos demais elementos, não há um padrão na qual se correlacione as altas concentrações às assinaturas isotópicas. O índice de correlação entre a assinatura isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) e alguns elementos demonstra esta baixa correlação como se segue: Co: 15,36%; Ni: 24,18%; Pb: 23,43%; Zn: 12,06%.

Em gráficos das assinaturas isotópicas em relação ao ^{208}Pb (Figura 28a), percebe-se que existe uma correlação positiva, embora com grande dispersão, onde é possível a

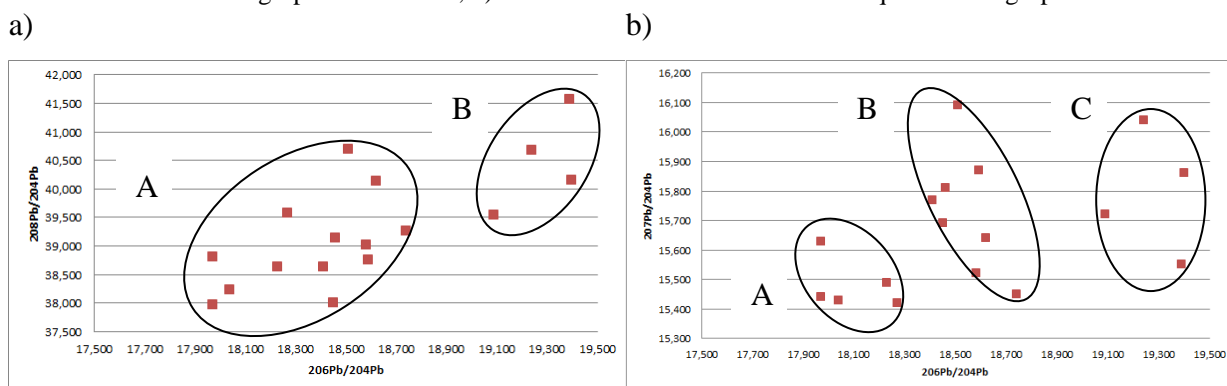
compartimentação em dois grupos predominantes. Por sua vez as assinaturas em função de ^{207}Pb (Figura 28b) têm relação diretamente proporcional se observada como um todo, mas ao compartimentar os resultados encontrados em três grupos, observa-se que estes grupos isoladamente têm relação inversamente proporcional.

Figura 27 - Correlação entre as concentrações de chumbo e assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na enseada de Angra dos Reis



Fonte: A autora, 2015

Figura 28 - Assinatura isotópica de Pb para enseada de Angra dos Reis. a) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ com destaque aos dois grupos observados; b) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ com destaque aos três grupos observados.



Fonte: A autora, 2015

9.4. Discussão

A enseada de Angra dos Reis está compreendida entre o continente e a Ilha Grande, se estendendo desde a Ponta do Leme, onde fica localizada a TEBIG, até a Ilha de Jipóia. Dentro da enseada de Angra dos Reis se localiza o estaleiro Verolme na praia de Monsuaba (Figura 22). Estes locais serão usados como referências geográficas durante a discussão.

9.4.1. Metais

A enseada de Angra dos Reis apresenta concentrações de Co, Mn e V acima da média dos ambientes marinhos, baseado nos dados reportados por Fortescue (1980). Entretanto Ni, Pb, U e Zn apresentam valores médios dentro do intervalo dos valores obtidos pelo autor. Contudo é importante considerar o coeficiente de variação e os valores máximos observados para esses metais onde o Zn se destaca como elemento de alta concentração.

Cd, Cr, Pb e Zn em comparação à resolução CONAMA n. 344/2004 (ANEXO I) apresentam valores médios abaixo do nível 1. No entanto Cr e Zn podem atingir valores máximos superiores a esse nível. Enquanto Cu e Ni apresentam concentrações médias acima do nível 1 e abaixo do nível 2. O Cu pode atingir valores máximos muito superiores ao nível 2. Vale lembrar que a definição de nível 1 e nível 2 do CONAMA são balizados pelo nível de impacto que esses metais causam na biota.

O *background* usualmente pode ser definido com a utilização dos menores valores de concentração em um grupo de amostras. No entanto, mesmo os menores valores podem representar áreas contaminadas. Deve-se levar em conta ainda a possibilidade destes valores mais baixos serem resultado de processo de diluição. Neste sentido foi utilizado um recurso estatístico (Figura 29) onde os valores plotados foram adequados a uma curva de tendência polinomial de ordem 6 (escolhida pelo melhor ajuste ao intervalo). Nesta curva, os valores de menores concentrações foram denominados de concentração padrão.

Para este tratamento estatístico foram utilizados os metais Zn (pelo histórico de contaminação da região) e Pb (para correlação com os valores de razão isotópica).

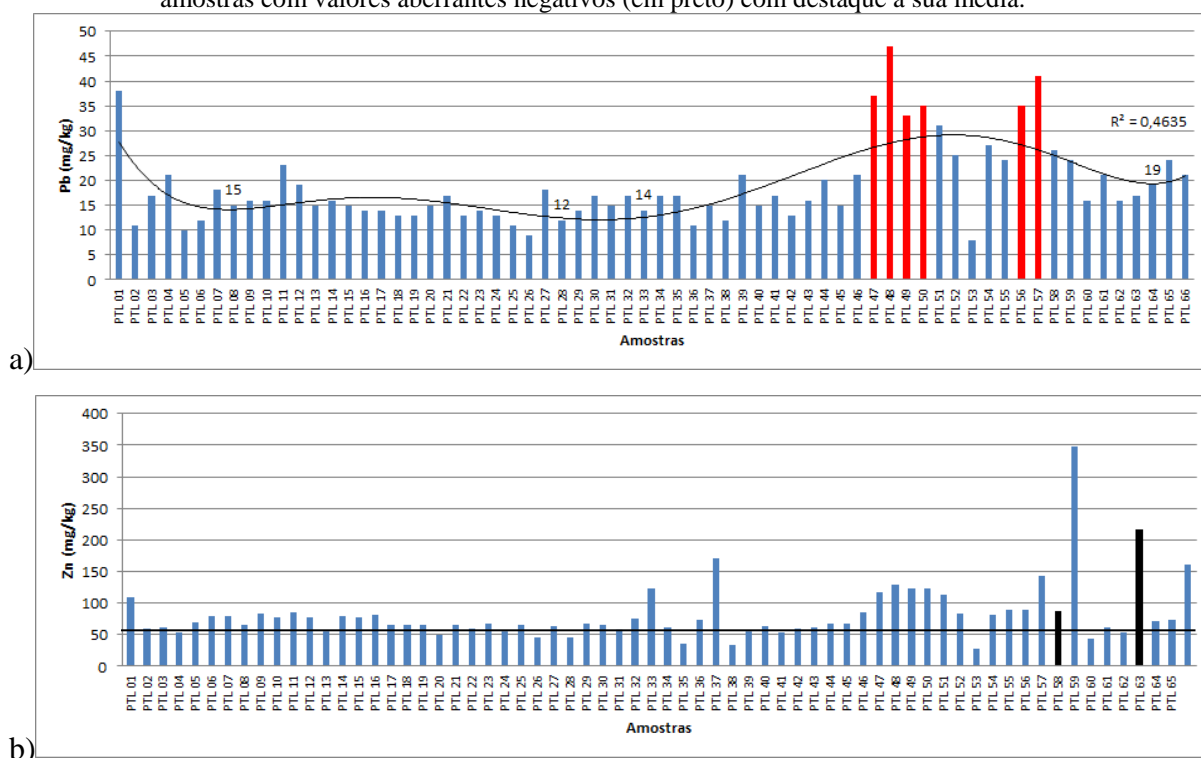
A análise dos desvios padrões das amostras para os elementos Pb e Zn, permitem inferir quais amostras configuram uma contaminação para o conjunto de amostra analisado. Nas amostras que apresentaram valores anômalos (desvio padrão superior a 2,85) pode-se admitir concentrações muito superiores (ou inferiores) a concentração padrão (e a média),

sendo a concentração padrão de Pb definida entre 12 e 19 mg/Kg (Figura 29a).

No diagrama Figura 29b a distribuição das concentrações de Zn define curva (denominada linha de tendência) com correlação (R^2) inferior a 20%, sendo assim será considerado como concentração padrão o valor obtido para a média. As concentrações muito homogêneas justificam a utilização da média (Figura 29b).

A amostra que apresenta o limite inferior da concentração padrão (PTL08) para os metais Pb e Zn se destaca por se encontrar em área abrigada com menor incidência de corrente e junto a Ilha Grande, onde a princípio não há contaminação. É possível que essa amostra seja a que mais se aproxima do *background* natural.

Figura 29 - Distribuição das concentrações de Pb e Zn. a) Concentrações de chumbo com destaque às amostras com valores aberrantes positivos (em vermelho). b) Concentrações de zinco com destaque às amostras com valores aberrantes negativos (em preto) com destaque a sua média.



Fonte: A autora, 2015

A linha de tendência representada na Figura 29a demonstra que existem três domínios geoquímicos (os dois primeiros com valores muito similares) e, especialmente esses domínios estão compartimentados em (i) enseada próximo ao continente, (ii) no canal da Ilha Grande e (iii) junto a Ilha Grande. Esta compartimentação também apresenta diferença de

profundidade, o que sugere que existe um controle da morfologia da enseada na distribuição da concentração de metais.

As amostras que apresentam alto desvio padrão em relação ao elemento Pb se situam na mesma enseada em que se encontra o estaleiro Verolme, responsável pela produção de navios e, portanto podem estar vinculadas às concentrações de metais liberados ao meio ambiente pelo processo de produção, que envolve Cd, Cu, Mn e Pb (MIRANDA, 2013).

Em diagrama de agrupamento (Figura 25) observa-se a formação de dois grandes grupos, sendo o primeiro compartimentado em outros quatro, sendo eles: 1º Co, U e S; 2º Pb e Ni; 3º V e Cr; 4º Cu e Zn, além do Cd que não está incluído em nenhum grupamento. O subgrupo formado por S e U, em conjunto com o Cd, não apresentam correlação entre si ou aos demais elementos. O segundo grupo é formado por Mn e Sr, elementos que se destacam dos demais, apresentando comportamentos independentes. Estes elementos estão associados segundo Ramos (2013) e Miranda (2013) a produção de navios, de maneira que, as concentrações anômalas de Mn podem ser atribuídas a essa atividade na enseada.

As maiores concentrações dos metais Co, Cr, Ni, Pb, S, V e Zn estão próximas ao continente, entre a praia Brava e a Ponta do Leme, por sua vez junto a ilha da Jipóia são observadas as menores concentrações dos mesmos elementos.

Os elementos Cu e Mn têm comportamentos contrários, ou seja, se dispersam mais onde outros elementos se concentram. Ambos são elementos que podem ser controlados por ambientes mais redutores, bem como por acumulação de matéria orgânica (GOLDSCHIMDT, 1958).

Na enseada de Angra dos Reis ocorre uma mudança sutil na fração dos sedimentos de areia fina para argila do continente em direção a Ilha Grande e, também uma região com menores concentrações dos metais analisados entre a ilha Jipóia e o canal da Ilha Grande, sendo essa uma região de maior profundidade dentro da enseada. Como hipótese assume-se que as duas características (profundidade e granulometria) podem influenciar na precipitação dos metais que acompanham a mudança no padrão de sedimentação, onde a fração mais grossa tem menor capacidade de adsorção, enquanto a profundidade, segundo Mann e Lazier (2005) permitirá a estratificação da coluna d'água, que influencia na deposição do sedimento de granulometria mais fina.

Pode-se sugerir que há preferência de acumulação de metais em sedimentos mais argilosos, pois esses minerais têm maior poder de adsorção devido a sua capacidade de troca

com cátions em função de sua carga altamente negativa e, quanto mais reativas forem as argilas maior será essa capacidade. A argila tem ainda a alta afinidade com hidróxidos e compostos hidratados e cujos produtos da reação desses compostos controlam as reações ácido-base (BURDIGE, 2006) e que podem ser constituídos de sulfato e persulfato de amônio (FIGUEIRA; CUNHA, 1998).

A alta concentração de metais encontrada junto ao continente indica uma maior proporção argilosa no sedimento, o que nessa área está associada à uma menor energia, já que se configura morfologicamente como o fundo da enseada.

Enquanto as baixas concentrações de Co, Cr, Ni, S e V junto a Ilha da Jipóia podem ocorrer por barreira geoquímica com mudança na fração de sedimento no mesmo sentido da corrente. O que influencia na fixação de metais, pois as frações mais argilosas têm maior poder de adsorção.

A alta concentração de Co, Mn, Ni e Pb junto a Ilha Grande chama atenção devido a ser esta uma reserva ecológica, sem circulação de veículos terrestres ou indústrias e cujos centros urbanos, se resumem a pequenos vilarejos. As altas concentrações podem estar associadas a dois fatores, (i) fontes naturais ou a (ii) baixa circulação oceânica que concentram esses elementos nas zonas de menor energia, nesse caso as enseadas na Ilha Grande.

As fontes naturais devem ser consideradas devido ao histórico de deslizamento recorrente na região, tal como descrito por Gomes et al. (2011), que abastece as enseadas com sedimentos mais proximais (que são oriundos dos solos da Ilha Grande) e cujos metais são fixados devido a fração argilosa dos sedimentos imaturos.

Utilizando as análises multifatoriais, observa-se que junto a Ilha Grande concentram os elementos Co, Ni, Mn, V e Zn assim como Pb junto a Ponta do Leme, onde se localiza a TEBIG. Dentre eles, Co, Ni e V juntamente ao Pb apresentam correlação negativa no fator 1. Este fator pode estar associado a distribuição espacial desses metais resultado da proximidade de áreas emersas.

Os elementos Co, Ni, Pb e V apresentam correlação entre eles superior a 50% indicando que caminham junto no processo de dispersão ou concentração e, têm alta probabilidade de terem origem na mesma fonte. Sobretudo Pb e Ni que tem o mesmo comportamento geoquímico no meio como observado no diagrama de agrupamento.

O fator 1 definiu o padrão de distribuição da concentração de Pb que também

influencia Cu, V e Zn. O Pb só se mantém em suspensão quando em estado divalente, e normalmente tende a se concentrar em argilas e em ambientes com baixa concentração de matéria orgânica (GOLDSCHMIDT, 1958), mas pode formar compostos de vanadatos quando reagem com V que é, essencialmente, imóvel em ambientes redutores ou em presença de S.

O V forma compostos com outros metais como Cu e Zn, além de se precipitarem em condições especiais como na presença de carnotita $(\text{UO}_2)_2^{2+}$. Os elementos Cu e Zn estão associados negativamente ao fator 2, embora esses dois elementos tenham, em vias de regra, afinidade geoquímica, de maneira que é também observado no diagrama de agrupamento (Figura 25). O comportamento entre os dois elementos em ambientes aquosos se diferenciam entre si, de maneira que a mobilidade de Cu é muito superior a do Zn (GOLDSCHMIDT, 1958). A diferença entre Cu e Zn é observada na distribuição de suas concentrações inversas na enseada de Angra dos Reus, onde o Cu se concentra próximo a Ilha de Jipóia enquanto Zn está preferencialmente concentrado junto ao continente. Contudo o mesmo fator está atuando em ambos os elementos, onde a destruição de fases sulfetadas de Cu ou Zn os coloca em suspensão, o que pode ser responsável pela dispersão desses metais.

O fator 4 controla apenas o Cr, que em vias de regra apresenta baixa concentração em meio natural, tendo origem principalmente em rochas máficas, enquanto a característica geológica da região é de predomínio dos litotipos félsicos. Contudo o Cr é um elemento que pode ser ligado a emissão de esgoto doméstico e atividades industriais, onde a principal fonte desse elemento pode estar na cidade de Angra dos Reis. A influência de esgoto doméstico já havia sido identificada por Carvalho et al. (1993) através do estudo das concentrações de Cu.

Ambos os fatores (2 e 4) podem se relacionar de forma antagônica, pois as concentrações de Cu são maiores onde a concentração de Cr são menores. Esses elementos também têm comportamentos geoquímicos contrários em ambientes aquosos, pois o Cu tem alta mobilidade nesse ambiente, enquanto o Cr tem baixa mobilidade. Ainda assim Cr e Cu podem ter origem na mesma fonte, conforme exposto acima, mas se concentram ou dispersam de acordo com o comportamento geoquímico de cada elemento.

No fator 3, os elementos Mn e S apresentam correlação superior a 50%, no entanto Mn apresenta valor negativo, enquanto S apresenta valor positivo, comportamentos contrários entre si. Estes elementos não têm correlação a quaisquer outros metais. A proximidade das concentrações de Mn e S ao TEBIG indica que pode haver influência desse empreendimento

nessa dispersão, não apenas quanto ao incremento desses metais, como pela alta circulação de embarcações, influenciando no padrão de circulação e turbidez da água.

A entrada de água doce e a mudança de salinidade junto a costa não pode ser descartada, pois segundo Rashid (1985) quando em contato com a água do mar, os minerais transportados pela água doce se modificam rapidamente pela reação com compostos húmicos dando origem a compostos argilo-orgânico. Estes compostos húmicos muitas vezes são enriquecidos em Mn e S devido ao metabolismo dos organismos, portanto o processo permite a fixação desses elementos.

Ainda explicando o agente responsável pelo fator 3, a fixação de Mn e S implica em alta saturação desses elementos, pois segundo Faure (1991) os sais não interagem, exceto em situações de alta concentração, pois existe a tendência de repulsão devido à mesma carga desses compostos, a menos que preservem cargas muito distintas entre elas de maneira permitir maiores reações no meio. Contudo, a fixação de Mn e S pode ser condicionada pela formação de compostos controlados pela alta afinidade de ambos os elementos (GOLDSCHIMDT, 1958).

Mn e S são elementos que têm relação com atividade biótica onde, embora tenham características de diferentes fontes, podem estar se precipitando pela ação de organismos, em uma região que apresenta a confluência de correntes entre a baía da Ilha Grande e a baía de Sepetiba. Em outras palavras, está alta concentração de Mn e S pode ser explicada pelo contraste de salinidade identificado por Gomes (2011) entre ambos os corpos d'água que favorecem a precipitação desses elementos, tanto que essas amostras apresentam as maiores concentrações de Ca e K da enseada.

O S tem mais afinidade aos elementos Cd e U do que aos demais, como ambos os elementos têm concentrações muito baixas é possível inferir que o fator (fator 3) controlador de Mn e S seja a presença de matéria orgânica.

9.4.2. Assinatura Isotópica

As assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ encontradas nas amostras estudadas apresentam um padrão homogêneo na curva do diagrama da Figura 26, o que pode indicar duas características, ou (i) poucas fontes contribuindo para a concentração de metais na enseada, ou (ii) uma mistura efetiva dos elementos dessas fontes. Estas duas possibilidades são corroboradas pelo índice de correlação muito baixo entre os metais e as assinaturas isotópicas, que demonstra uma menor

influência no enriquecimento dos metais.

A situação em que a mistura de fontes fica evidente é sugerida nos diagramas das demais razões isotópicas, além do padrão disperso observado na Figura 27. Em adição, são observados dois intervalos em Figura 28a e três intervalos em Figura 28b.

Considerando que existem empreendimentos de atividades muito diversas dentro da enseada, o padrão identificado na Figura 28b indica que, embora a enseada como um todo tenha um padrão homogêneo, os intervalos identificados na Figura 28 mostram fontes fortemente diferenciadas isotopicamente, o que corrobora com a hipótese de mistura efetiva. Ainda assim, quatro intervalos foram diferenciados na Figura 26 e identificados pela química dos elementos traços no diagrama de agrupamento que podem ser correlacionados a literatura.

Ao comparar os dados obtidos neste trabalho aos disponíveis na literatura é possível observar que o primeiro intervalo tem assinatura $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Figura 30) muito similar às assinaturas encontradas por Aily (2001), Bolhöfer et al. (1999), Gioia et al. (2006), Mirlean et al. (2005), Souza (2011), onde estas assinaturas foram atribuídas a combustível, processos de urbanização, tinta e a rochas do Terreno Oriental, respectivamente. Estas assinaturas do primeiro intervalo estão vinculadas as altas concentrações de Co, Ni, Pb, V e Zn próximas às costas (Angra dos Reis e Ilha Grande), nas regiões mais abrigadas e de menor velocidade de corrente.

Os segundo e terceiro intervalos apresentam valores equiparáveis a Aily (2001), Mirlean et al. (2005) e Moraes et al. (2004). O segundo intervalo é comparável a combustíveis, rejeito industrial e se distribui no centro da enseada, onde ocorrem as menores concentrações de Co, Cu, Cr, Ni, Pb e V, apresentando entre eles o mais alto índice de correlação. O segundo intervalo também se equipara as assinatura encontradas por Souza (2011) para o Terreno Oriental de maneira que se caracteriza por uma forte influência do embasamento. A coerência entre os valores de índice de correlação encontrados na Figura 28a (56,71%) para todas as amostras e do segundo intervalo individualmente (57,81%) reforçam a influência das assinaturas do embasamento.

O segundo intervalo pode ser definido como assinatura preponderante e indica que a enseada é um pouco mais radiogênica do que a maioria das rochas do Terreno Oriental, fato que se deve a dois fatores: a gênese do embasamento rochoso que inclui litotipos de proveniência meta-sedimentar e, a própria sedimentação da enseada, onde esse tipo de ambiente é naturalmente mais radiogênico em relação a crosta continental (FAURE, 1988).

Por sua vez o terceiro intervalo possivelmente está associado a efluentes domésticos e rejeito industrial e sua distribuição espacial enfatiza essas fontes por se concentrarem nas imediações da cidade de Angra dos Reis, que segundo Conceição (2005) as cidades podem fornecer diversos metais como Cu e Pb, e juntamente a TEBIG que também fornece metais pesados segundo Miranda (2013).

Pela associação estatística do terceiro intervalo às concentrações de Co, Mn e Pb admite-se que esses elementos sejam, predominantemente, de contribuição antrópica, pois os metais Mn e Pb podem estar ligados a navios de uma forma geral (MIRANDA, 2013). Espacialmente Co, Mn e Pb também se concentram em regiões associadas ao terceiro intervalo de assinatura conjuntamente a altas concentrações de Cu. Segundo Luoma e Rainbow (2008) o Co tem alta afinidade aos óxidos de Cu e Mn, o que pode explicar a correlação observadas nas amostras analisadas.

O intervalo que tem características de mistura é o quarto intervalo, embora predomine a característica de rejeito industrial, tal como identificado por Aily (2001). Esse intervalo também tem valores que se aproximam da assinatura encontrada por Souza (2011) para mármore do Terreno Oriental, e as amostras que o representa têm altas concentrações de Co. No entanto, essa hipótese é pouco provável por não haver afloramentos desse litotipo na região.

As amostras coletadas na praia em que se encontra o estaleiro Verolme apresentam o quarto intervalo e os pontões que circundam essa praia (Monsuaba) apresentam amostras com assinaturas correspondentes ao primeiro intervalo, onde se assume que o quarto intervalo representa a assinatura da mistura do embasamento com as fontes contaminantes oriundas do estaleiro Verolme.

A representatividade do quarto intervalo é junto aos corpos emersos e ligada a altas concentrações de Mn, V e Zn estando, principalmente, contidas no canal da Ilha Grande. O quarto intervalo também apresenta vinculação às concentrações intermediárias de Cu que se apresenta mais dispersa em função das razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com valores entre 9 e 43 mg/Kg. Apenas uma amostra (PTL63) apresenta um comportamento diferente com concentração de 484 mg/Kg (Cu) e assinatura isotópica do quarto intervalo.

Assumindo que o quarto intervalo representa a mistura das fontes naturais e antrópicas, pode-se assumir que as concentrações 9 a 43 mg/Kg são relacionada às contribuições naturais, sendo estes valores compatíveis com a média em ambientes marinhos

descrito por Burdige (2006). Enquanto a concentração de 484 mg/Kg estaria associada aos empreendimentos industriais, considerando que estas são fontes enriquecidas em metais pesados, conforme descrito por Conceição (2005).

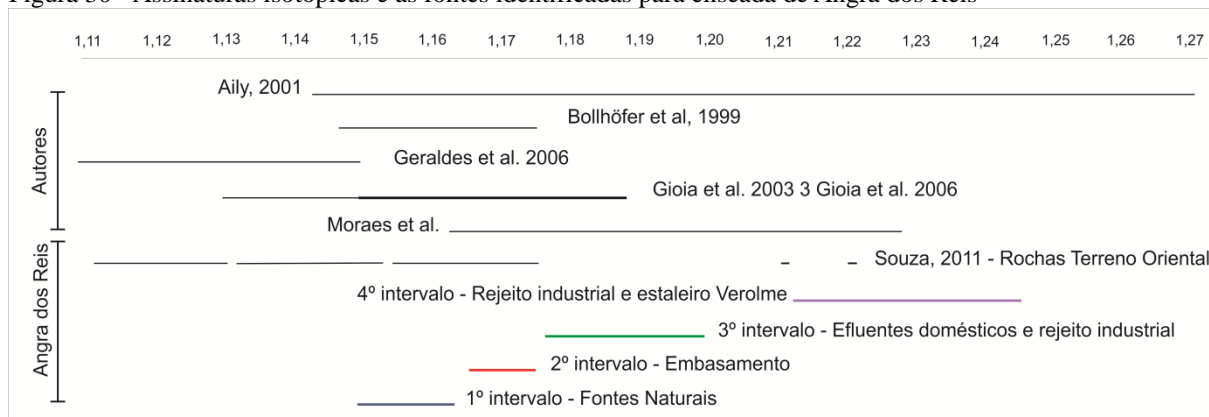
Quanto a Figura 28b os três grupos formados apresentam comportamento inversamente proporcional, sendo que o grupo mais radiogênico apresenta comportamento com pouca variação nas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em relação a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

O enriquecimento da razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ é um comportamento pouco esperado, pois tanto os isótopos radioativos U (pai) dos dois elementos radiogênicos Pb (filho) têm comportamento igual em ambiente aquoso e concentrações naturais equivalentes (FAURE, 1988 e BURDIGE, 2006). Os resultados indicam que houve um fracionamento isotópico que diferenciou os isótopos de Pb, ou há uma fonte muito mais enriquecida em ^{207}Pb no ambiente dentro da enseada de Angra dos Reis.

O principal agente de diferenciação isotópica em longo prazo é a temperatura e a taxa de evaporação (FAURE, 1991), pois a diferença de densidade entre os isótopos e o meio de deposição faz com que os mais densos se precipitem mais rápido, principalmente em ambientes de alta temperatura, que diminui a densidade da água (CARBONELL, 2008). Na região em estudo a pycnoclina (limite onde ocorre a mudança abrupta de densidade na água do mar) ocorre a 15m (MIRANDA et al. (1977) e as assinaturas mais radiogênicas se encontram em profundidades superiores a 20m, sendo assim, essa diferença de densidade (dependentes da temperatura e/ou salinidade) pode controlar a dispersão de metais no ambiente.

Portanto, as análises isotópicas indicam as seguintes fontes (Figura 30): Naturais (rochas do embasamento); Portos e TEBIG e estaleiro Verolme; Mistura, natural – antrópico; Esgoto e combustíveis.

Figura 30 - Assinaturas isotópicas e as fontes identificadas para enseada de Angra dos Reis



Fonte: A autora, 2015

9.5. Conclusões Parciais

A concentração de metais na enseada de Angra dos Reis é controlada pelo aporte de metais fornecidos por atividades antrópicas e processos naturais. A dinâmica natural é responsável pela redistribuição por corrente marinha destes metais. Outro processo importante é a sedimentação na enseada que é controlada energia (correntes), morfologia e profundidade da lâmina d'água, onde a fixação dos metais ocorre nas frações mais finas dos sedimentos.

Nesse sentido, as atividades antrópicas influenciam no incremento de metais e na dinâmica de dispersão desses metais, e podem influenciar na dinâmica sedimentar pela abertura de canais de navegação. Por outro lado o a corrente natural observada no canal da Ilha Grande exerce influência importante na dispersão e acumulação de sedimentos e metais. As feições morfológicas influenciam no processo de sedimentação e na concentração de metais por criarem áreas abrigadas que permitem a deposição de fração fina e são caracterizadas por alta concentração de metais. Em adição, as correntes controlam as zonas de mistura e de dispersão de metais existentes na saída da enseada em direção ao mar aberto.

As fontes de metais são: (i) embasamento rochoso, por intemperismo das rochas e deságue dos rios; (ii) Portos e empreendimentos localizados na costa ao qual se inclui a TEBIG e (iii) estaleiro Verolme, além de (iv) efluentes domésticos e combustíveis em geral.

A partir dos dados analisados, é possível fazer as seguintes associações para os processos responsáveis pelas concentrações de metais:

- O fator 1 é controlado pela morfologia da costa que permite a fixação dos metais junto às áreas emersas;
- O que controla o comportamento do fator 2 é a comportamento geoquímico dos elementos, estando relacionados às atividades urbanas;
- No fator 3 é representados pelas condições da enseada (matéria orgânica, salinidade, entrada de água doce no sistema, circulação de embarcações e turbidez do meio). As condições naturais da enseada são responsáveis pelo comportamento dos metais provenientes de efluentes dos empreendimentos localizados na costa;
- Assim como o fator 2, o fator 4 é controlado pela comportamento geoquímico do elemento e está relacionado a atividades urbanas.

Enquanto para os dados isotópicos se obtém as seguintes interpretações:

- 1º Intervalo – Fontes naturais, ligado a Co, Ni, Pb e Zn.
- 2º Intervalo – Assinaturas mais radiogênicas relacionadas às rochas do embasamento, sendo definida como assinatura preponderante. A principal fonte de Pb e U está associada a esta fonte natural.
- 3º Intervalo – Efluentes domésticos e rejeito industrial, com fornecimento de Co, Mn e Pb.
- 4º Intervalo – Rejeito industrial com contribuição do estaleiro Verolme, tem associação com Cr, Mn e Zn.