

## 11. COSTA VERDE: INTEGRAÇÃO ENTRE AS BAIAS E ENSEADAS.

*Uma vida não questionada não merece ser vivida.*  
Platão

Os resultados apresentados neste capítulo são referentes a integração entre as enseadas analisadas, que inclui: Mangaratiba, Angra dos Reis e Ribeira, aqui reportadas. Nesse capítulo são incluídas as enseadas de Sepetiba e Marambaia, a partir de dados da literatura. Nesse sentido serão tratados todos os dados disponíveis de forma a se visualizar os comportamento dos metais e dos isótopos de Pb em uma área marinha contínua desde Sepetiba até a enseada da Ribeira.

### 11.1. Concentrações

As coletas de amostras realizadas nas enseadas ocorreram em diferentes estações do ano e influências de maré, o que pode ter resultados diferentes devido a influência da entrada de maior aporte de sedimento dos rios durante as estações chuvosas, que virão acompanhadas de menor salinidade (MANN; LAZIER, 2005) e diferente pH (STUMM; MORGAM, 1996). Estas mudanças de maré ao longo do dia e das estações chuvosas não foram motivo de avaliação no presente projeto, de maneira que esses processos podem tanto diluir quanto concentrar os elementos.

Durante o período de maior pluviosidade a quantidade de aporte de sedimentos e de movimentação de massas aumenta, de maneira que pode-se esperar uma maior contribuição do embasamento, principalmente próximo a fonte. Por outro lado o período de maior pluviosidade pode favorecer o transporte de metais oriundos de atividades antrópicas no continente. Enquanto em período mais seco a dinâmica costeira tende a retrabalhar o material pré-existente dispersando-os em uma área maior. A caracterização da variação sazonal pode contribuir para entender porque os resultados obtidos para a enseada de Ribeira têm uma influência mais marcante do embasamento, enquanto na enseada de Sepetiba apresenta padrões de dispersões de metais mais acentuados.

Segundo Luoma e Rainbow (2008) uma maior turbulência associado a flutuações sazonais e tempestades podem mobilizar uma grande quantidade de sedimento nos rios e

conjuntamente a atividade antrópica por resultar em maior distúrbio da sedimentação. Esta remobilização pode influenciar na redistribuição dos contaminantes, onde Gomes (2010) afirma que o transporte de elementos dissolvidos ocorre devido a movimentação da massa d'água e incluem processos de difusão e advecção, que podem ser afetados por variações meteorológicas que resultem em aumento de pluviosidade.

A movimentação de massa d'água também influencia na modificação de temperatura na coluna d'água, principalmente nas águas mais superficiais e, no processo de suspensão e ressuspensão de sedimentos (CHESTER, 2000). Esta movimentação de massa irá disponibilizar ou suprimir um maior número de nutrientes fazendo com que as modificações da atividade biótica contribuam para o controle na fixação de metais (RASHID, 1985). Em outras palavras, as maiores atividades de rios e tempestades durante o período mais chuvoso pode mascarar a real abrangência desses contaminantes e resultar em maior mistura. A redistribuição metais e sedimentos ocorrem por re-homogenização dos corpos d'água (LUOMA; RAINBOW, 2008), pois os ciclos de suspensão e ressuspensão de material particulado resultam em redistribuição interna dos sedimentos e deslocamento de elementos traços por longas distâncias (CHESTER, 2000). Ainda assim, as enseadas estudadas apresentam uma coerência, preservando a mesma ordem de grandeza na concentração dos elementos de forma independente da variação sazonal, o que indica a validação da comparação dos resultados obtidos em todas as enseadas.

As fases minerais portadoras dos elementos traços que constituem as principais fases minerais primárias do arcabouço geológico da região, segundo Mapa Geológico da CPRM (2000) são: biotita (Co, Cu, Cd, Ni, Sr, V e Zn); granada (Cu, Mn e Sr); hornblenda (Pb, Cr, Co, Cu, Ni, Sr, V e Zn); ortoclásio e microclina (Pb e Sr); piroxênio (Pb, Cr, Co, Sr e V); plagioclásio (Cu e Sr); e zircão (Pb e U). Entre as fases minerais secundárias com maior poder de adsorção presentes na enseada destacam-se os óxidos de Fe, argilas (caulinita, illita, smectita e goethita) e óxidos de Mn que são fases muito reativas. As fontes antrópicas podem ser as indústrias petroquímicas, metalurgias, siderurgias, portos, estaleiro e efluentes urbanos (tais como esgoto). Também estão presentes na Costa Verde as usinas nucleares Angra I e Angra II.

Os elementos referidos nas Tabela 17 podem estar presentes nas estruturas minerais, ser adsorvidos superficialmente e/ou estar presente na forma iônica solúvel. Em todas as enseadas apresentadas as maiores concentrações de Cd, Co, Ni, S, V, U e Zn se encontram,

preferencialmente, mais próximas às áreas emersas. Enquanto nas áreas de maior circulação de corrente marinha são observadas as concentrações mais baixas de Cd, Cu, Ni, S, Sr, V e Zn.

Analisando individualmente cada enseada, as variações entre o máximo e mínimo nas concentrações de metais são moderadas para o elemento Co com coeficiente de variação não maior que 60%, um pouco mais elevada para os elementos Pb e Ni porém o coeficiente varia entre 28 e 66%. No caso do elemento Zn, o coeficiente de variação ultrapassa o valor de 74% de acordo com a enseada, e o U, por sua vez, apresenta teores variáveis entre 20 mg/Kg e níveis abaixo do limite de detecção com coeficiente de variação superior a 90% (Tabela 17). O Cd tem baixa concentração e alta variação dentro das enseadas com especial destaque a enseada de Sepetiba. As concentrações, bem como a variação entre o máximo e mínimo de Mn, são bastante elevadas, principalmente na enseada da Marambaia e cujo coeficiente de variação atinge valores maiores que 67%. Cu, Cr e V têm coeficiente superior a 50% em todas as enseadas, e o Cu pode atingir valores acima de 227%.

Tabela 17 - Concentrações máximas e mínimas na Costa Verde por enseada dos elementos Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, U, V e Zn e seus respectivos coeficientes de variação.

Baía	Ribeira (mg/Kg) N = 56			Angra dos Reis (mg/Kg) N = 66			Mangaratiba (mg/Kg) N = 67			Marambaia (mg/Kg) N = 66			Sepetiba (mg/Kg) N = 91		
	Máx.	Mín.	C.V.	Máx.	Mín.	C.V.	Máx.	Mín.	C.V.	Máx.	Mín.	C.V.	Máx.	Mín.	C.V.
Cobalto	14	5	23,98	14	3	18,09	14	0	57,80	13	0	58,67	15	0	50,12
Chumbo	35	10	28,46	47	8	42,19	33	3	44,97	35	5	29,66	78	1	39,52
Níquel	44	7	49,05	31	5	27,64	68	2	65,77	29	0	47,33	51	2	32,74
Urânio	20	0	548,74	20	0	806,23	20	0	192,55	10	0	96,74	0	0	0
Zinco	106	29	33,14	348	28	56,42	196	13	51,70	478	19	55,59	3440	17	74,20
Cádmio	0,7	0	17,56	0,6	0,3	18,09	1,2	0,3	163,91	0,7	0,3	104,73	23	0	98,89
Cobre	66	8	53,04	706	6	229,45	408	5	155,62	303	1	94,89	23	0	227,48
Cromo	243	36	56,45	94	24	21,73	111	3	56,07	92	1	54,59	103	0	29,62
Manganês	1780	326	52,43	614	261	19,31	2090	124	67,15	16100	1600	51,57	-	-	-
Vanádio	120	11	57,23	96	21	31,67	119	5	73,64	94	2	57,69	115	12	34,55

Fonte: A autora, 2015

Na Costa Verde a média das concentrações de U é inferior a 1 mg/Kg, e diversas

amostras apresentam concentrações abaixo do limite de detecção. O U foi encontrado em concentrações mensuráveis próximos a costa (Figura 40) na cidade de Mangaratiba. A proximidade com as áreas continentais pode ter relação direta com a litologia, pois o U tem maior afinidade com rochas granitóides.

Analisando o conjunto das enseadas estudadas na Costa Verde, os valores de coeficiente de variação entre as cinco enseadas são: Co 46,81%, Pb 41,37%, Ni 45,25%, U 328,08%, Zn 137,83%, Cd 116,62%, Cu 204,65%, Cr 56,74%, Mn 59,42% e, V 59,10%. Embora a ordem de grandeza tenha sido preservada, de maneira que as variações sazonais tenham pouca influência, é possível que os altos coeficientes pudessem ser atenuados se as amostras fossem todas coletadas sob o mesmo regime ou mesmo período do ano.

Os elementos U e Zn além de apresentarem grande diferença entre as enseadas (coeficiente de variação 92% - U e 111% Zn) apresentam relevância, por serem os importantes indicadores dos impactos ambientais no meio. O U terá relevância nas enseadas da baía de Ilha Grande, uma vez que a CNAAA está localizada nessa baía e tem seu funcionamento calçado na utilização de elementos combustíveis a U. Pereira e Poços. (2009), através de assinatura isotópica de U, concluíram que o U presente na água do mar da região de Angra dos Reis é de origem natural. Essa informação é compatível com os dados aqui encontrados nas análises individuais das enseadas. Na enseada da Ribeira é importante notar que as maiores concentrações de U estão na ponta do Engenho, margem oposta à Pirapora de Fora - área do efluente das usinas. As concentrações são compatíveis com a média da concentração de U no ambiente marinho, entre 10 e 30 mg/Kg (FORTEESCUE 1980).

Embora em ambiente exógeno o U seja muito móvel (GOLDSCHMIDT, 1985), a enseada de Sepetiba não apresenta concentração de U detectáveis pelo método adotado, sendo assim supõe-se que não há fornecimento mensuráveis desse elemento para o ambiente nem por meios antrópicos nem por meios naturais, uma vez que, os resultados são referentes à digestão total da amostra. Contudo, embora o U tenha importância nas definições de contaminação, principalmente em se tratando de uma área onde estão instaladas usinas nucleares, o método analítico adotado, devido ao limite de detecção, impossibilita ampla discussão quanto à definição de níveis de influência antrópica.

Figura 40 - Mapa de concentração e distribuição espacial de urânio (mg/Kg)



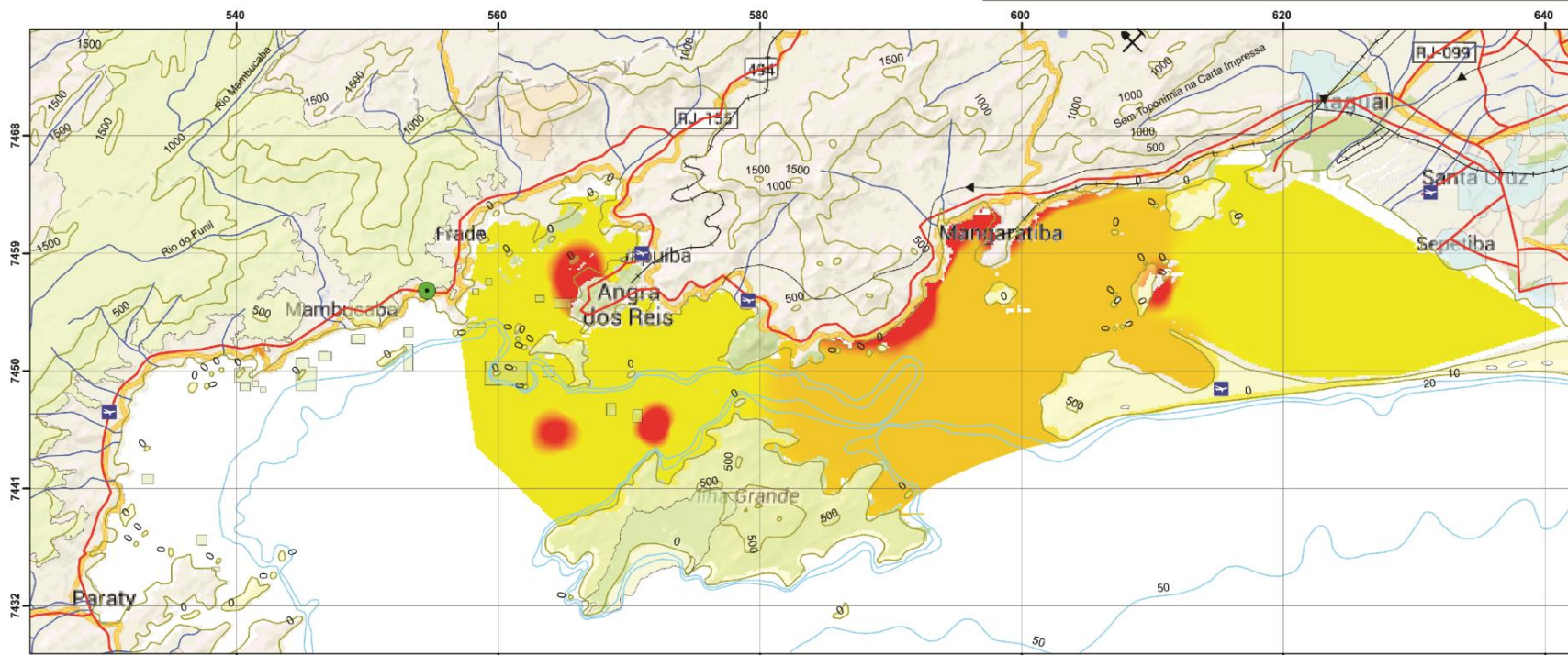
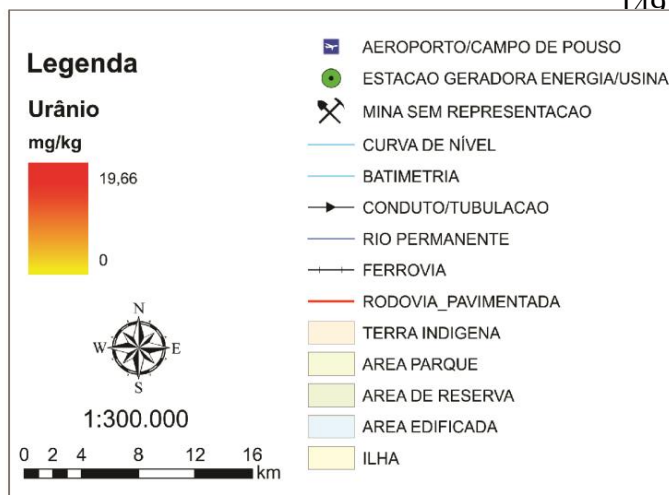
## Estudo isotópico e geoquímico dos sedimentos costeiros da Costa Verde do Estado do Rio de Janeiro para identificação de atividades antrópicas.

Ariadne Marra de Souza

Orientador  
Mauro Cesar Geraldes

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



Fonte: A autora, 2015

A baía de Sepetiba é composta por areia grossa na enseada de Mangaratiba e a fração de sedimento diminui em direção a enseada de Sepetiba, onde é composta predominantemente por argila. Sendo assim, as amostras quartzosas em fração areia tornam as condições do meio desfavoráveis à concentração de U e nas frações argilas não há fases minerais portadoras desse elemento.

A única fonte conhecida que poderia fornecer U a baía de Sepetiba é a Ilha Grande, devido as suas areias monazíticas identificadas por Freitas e Alencar (2004), e a ausência de U indica que essas areias não são transportadas para a baía de Sepetiba, o que é esperado devido a alta densidade desse mineral.

A média das concentrações de Zn é maior na enseada de Sepetiba, região caracterizada pela ocorrência de vazamentos de indústrias resultado dos vazamentos dos diques de contenção de rejeitos da empresa Ingá. A baía de Sepetiba não está encaixada em nenhum terreno que tenha concentrações elevadas de Zn ou mineralizações conhecidas, portanto assume-se que essas concentrações têm origem, predominante, mas não exclusiva, antrópica. Associada às correntes, a localização dos principais empreendimentos justificam as maiores concentrações de Zn se encontrarem no “fundo” da baía de Sepetiba (Figura 41). A acumulação de Zn se deve à baixa circulação na baía de Sepetiba e a solubilidade do Zn.

Na Costa Verde, à exceção da enseada da Ribeira, as concentrações obtidas de Zn nas demais enseadas têm concentração muito superior à média do ambiente marinho, que, segundo Fortescue (1980), gira em torno de 100 mg/Kg. O Zn, quando em sua forma primária, a exemplo de sulfetos de Zn (esfalerita), tende a acompanhar os metais como Co, Cu e Cd (GOLDSCHMIDT, 1985). Sendo assim, as concentrações de Co podem indicar que parte de sua concentração, embora muito pequena, tenha relação com fases minerais de Zn. Essas fases podem ser de origem natural, ou estarem se formando durante a precipitação dos elementos, indicando um processo sin-deposicional.

Neste contexto, o Cd tem forte afinidade com o S o que poderia favorecer sua acumulação junto ao Zn em fases sulfetadas, contudo segundo Goldschmit (1958), o Cd normalmente forma complexos estáveis, o que justifica as baixas concentrações desse elemento e variações encontradas em algumas porções da Costa. A exceção se encontra no fundo da baía de Sepetiba, onde o vazamento da Ingá deixou um registro significativo (Figura 42). Nas enseadas, o que se tem observado é que o Zn tem um comportamento independente do Cd, sendo condicionado por processos exógenos de sedimentação e precipitação.

Segundo Alves-Neto et al. (2014) a Ingá liberou para o ambiente marinho Cd e Zn durante seu funcionamento, contudo Morales (2012) atribuiu a contribuição de metais ao vazamento do dique da bacia de rejeito dessa empresa quando esta já havia encerrado suas atividades, apresentando duas interpretações quanto forma e período de contribuição desta empresa.

Outro metal que pode se associar ao Zn é o V, cuja precipitação se dá pela presença de agentes redutores, como matéria orgânica e concentração local de cátions de outros metais, que podem formar componentes insolúveis com ânions de V. O V é um elemento que também se associa a Cu e Pb e acumula em ambientes confinados com baixa circulação de oxigênio (GOLDSCHMIDT, 1958). Portanto, espera-se que o comportamento desse grupo de elementos (Cu, Pb e V) seja equivalente, sobretudo quanto a sua dispersão. Embora, o V seja um elemento com menor concentração em ambiente marinho com valores entre 10 e 20 ppm (FORTESCUE, 1980).

A associação de V à matéria orgânica se torna mais evidente pela análise do comportamento do S, onde o processo que envolve esses dois elementos pode estar controlando as condições redox do ambiente marinho, tanto que segundo Suzuki et al. (2013) as atividades biológicas (especificamente bentônica) influenciam processos redox, decomposição de matéria orgânica e produção de fases minerais, afetando a troca de metais entre sedimento – água. As reações redox também podem ser favorecidas pela baixa energia em algumas localidades condicionadas pela morfologia da costa.

A ocorrência de particulados em suspensão é significativa, devido a constante massa lodosa associadas às áreas confinadas, assim como de frequentes oscilações meteorológicas e junto com o processo de dispersão (CHESTER, 2000), projeta-se uma influência discreta dos processos biológicos na distribuição dos elementos (GOMES, 2010), pois a matéria orgânica é excelente fixadora de metais (RASHID, 1985), o que reforça a relação entre o S e a matéria orgânica, bem como a sua provável vinculação ao V.

Figura 41 - Mapa de concentração e distribuição espacial de zinco (mg/kg)



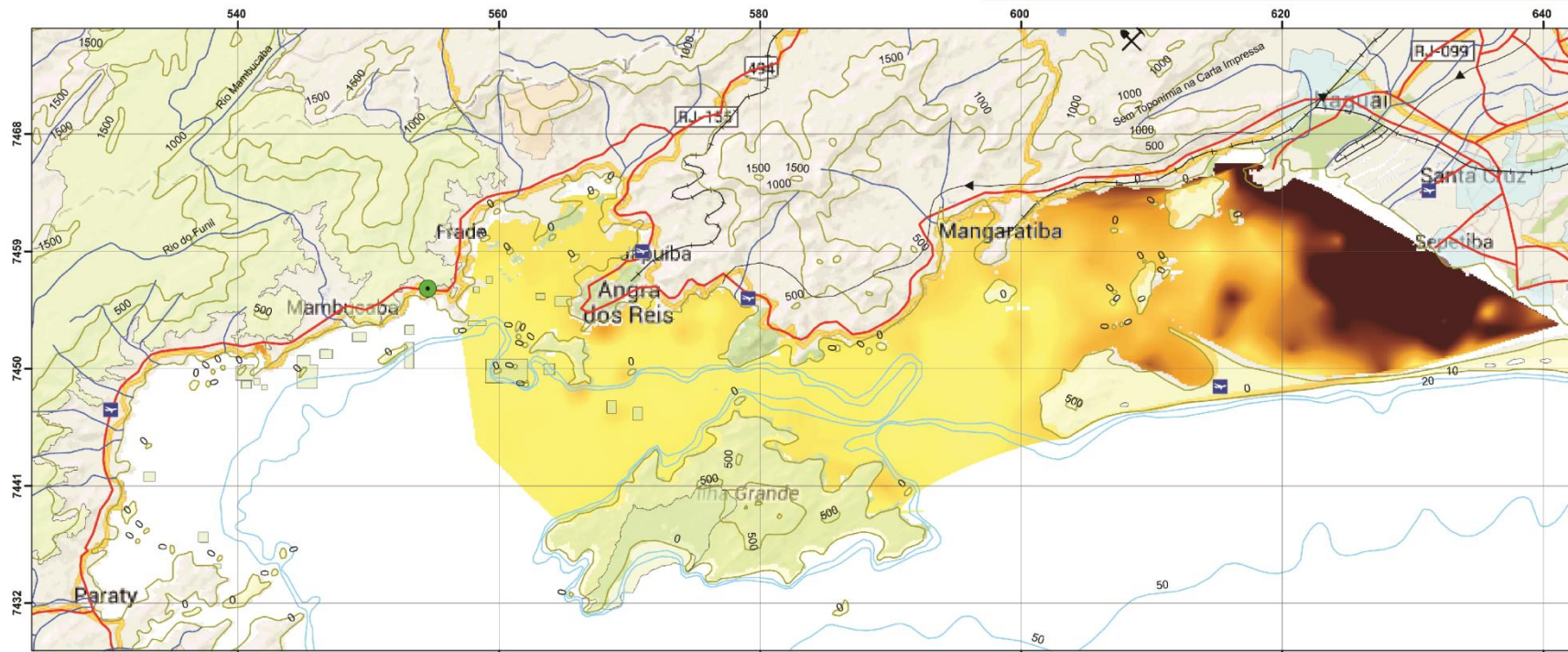
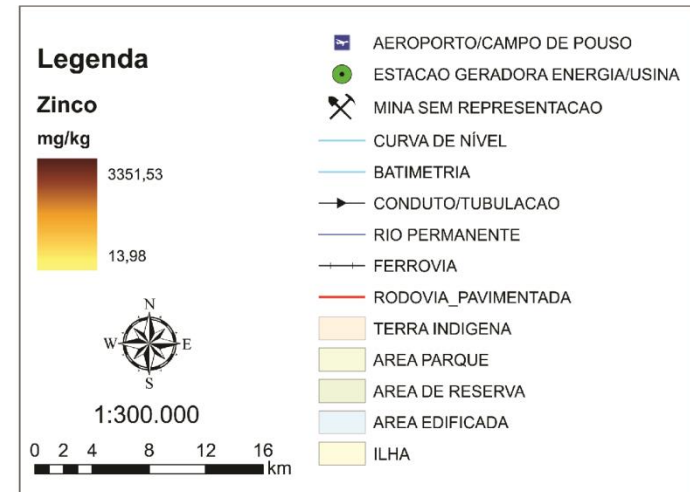
## Estudo isotópico e geoquímico dos sedimentos costeiros da Costa Verde do Estado do Rio de Janeiro para identificação de atividades antrópicas.

Ariadne Marra de Souza

Orientador  
Mauro Cesar Geraldes

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



Fonte: A autora, 2015



Figura 42 - Distribuição de cádmio na Costa Verde



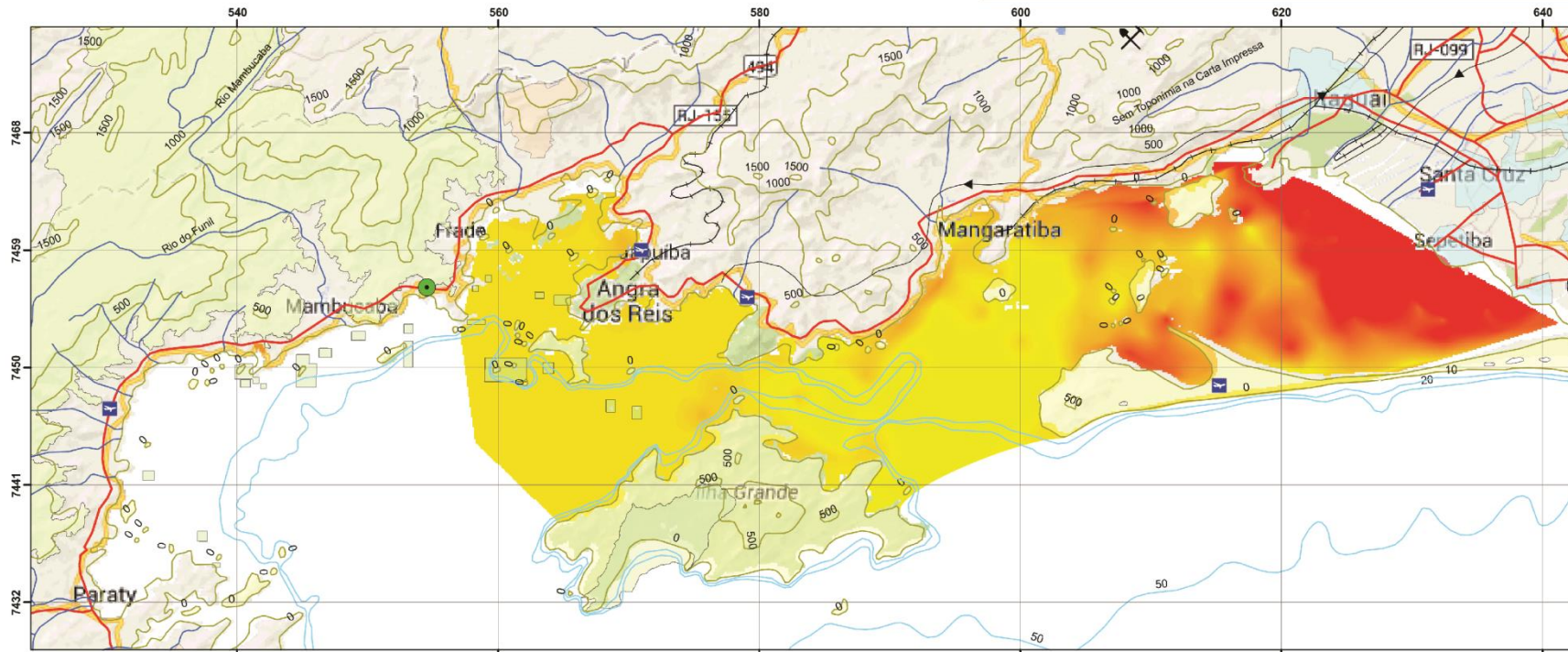
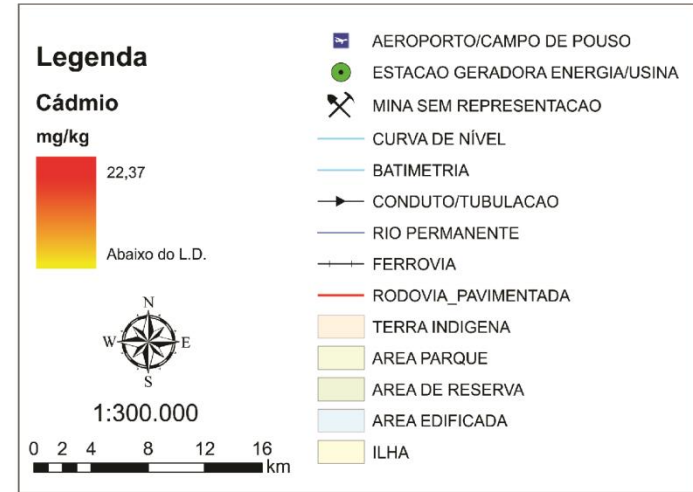
## Estudo isotópico e geoquímico dos sedimentos costeiros da Costa Verde do Estado do Rio de Janeiro para identificação de atividades antrópicas.

Ariadne Marra de Souza

Orientador  
Mauro Cesar Geraldes

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



Fonte: A autora, 2015

O S se concentra fortemente na enseada de Sepetiba (Figura 43), ambiente de menor energia e com maior aporte de água doce (através do rio Guandu), é onde também se observa uma concentração expressiva de V (Figura 44). Os dois elementos S e V caminham juntos ao longo de quase toda costa, principalmente nas regiões de menor energia e, onde se presume haver maior influência de centros urbanos através de esgotos. O que os diferencia é que o V apresenta maior distribuição mesmo afastado das áreas emersas, enquanto o S tem distribuição mais limitada. Uma vez que o S é muito solúvel é possível que esteja em solução nas demais áreas da costa, ao passo que o V precipita e forma complexo com outros elementos, como Pb, por exemplo.

As concentrações de Pb ao longo da Costa Verde (Figura 45) apresentam comportamento mais homogêneo, onde as maiores concentrações estão próximas aos centros urbanos, principalmente na costa da cidade de Angra dos Reis.

O Pb pode ser concentrado por despejo de esgoto, conforme estudo de Gioia et al. (2006) e Moura et al. (2004), sendo assim as concentrações obtidas neste trabalho podem ter correlação com essa fonte em particular, juntamente ao *background* natural em que sua concentração em ambiente marinho que pode variar entre 0,3 a 50 mg/Kg, de acordo com sua fonte (FORTESCUE, 1980). De fato a análise das enseadas demonstrou que boa parte do Pb analisado tem mais relação com as fontes naturais do que com as antrópicas.

Desta maneira, o Pb é um elemento tendem a formar complexos e se fixar próximo às áreas fontes, sobretudo quando de origem natural no retículo cristalino do mineral. Também pode formar associações com uranatos e cromatos, resultando em correlações significativas com U e Cr (GOLDSCHMIDT, 1958).

O comportamento do Pb se deve a processos de fixação que envolve a fração sedimentar das baías e seu comportamento geoquímico, favorecido pelo fato do Pb, assim como o Ni, tenderem a ser insolúveis nas condições pH entre 5 e 8 e Eh por volta de 0,2, condições consideradas comuns em águas superficiais.