## 6 RESULTADOS DA ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS EM SEDIMENTOS: MÉTODO DE DIGESTÃO TOTAL

Neste item são apresentados os resultados analíticos das concentraçções dos metais Cu, Pb, V, Cr, Cd, Co e Ni pelo método de digestão total.

A tabela com os dados de concentração estão apresentados no Apêndice A e representados nas Figuras 31 a 38. A tabela 9 apresenta os valores mínimos e máximos e a média, respectivamente, para as concentrações dos elementos (em ppm).

Tabela 9 - valores mínimos, máximos e a média, das concentrações totais dos metais nos sedimentos superficiais da Baia de Sepetiba (em ppm).

Concentração	Cu	Pb	V	Cr	Cd	Со	Ni	Zn
mínimo	4	3	3	7	0,3	1	1	17
máximo	1.160	78	115	103	23	15	51	3.440
média	68,7	24,4	73,3	57,4	2,8	6,86	21,5	583,9

Os mapas de intervalos de concentração para cada elemento permitiram caracterizar áreas com anomalias de concentração total.

O cobre apresentou concentrações maiores em dois pontos próximos à Restinga da Marambaia, com valores de 849 e 1160 ppm. Em algumas áreas as concentrações totais variaram de 100 a 200 ppm, como exemplo no saco da Coroa Grande (161 ppm), em um ponto próximo a região de Sepetiba, e no meio da Baia, entre Sepetiba e a Restinga (Figura 31).

O cobalto apresentou concentrações variando entre 1 ppm até 15 ppm no seu ponto máximo próximo ao Canal do Guandu. Uma grande área no setor leste da baia apresentou concentrações entre 10 e 12 ppm assim como alguns pontos ao norte da restinga, próximo a Ilha Jaguanum e do Canal do Itá (Figura 32).



Figura 31 - Mapa georreferenciado das concentrações totais de Cobre em ppm nos sedimentos superficiais da Baia de Sepetiba. SCG - Saco da Coroa Grande. Sep - Sepetiba. RA - Restinga Marambaia.



Figura 32 - Mapa georreferenciado das concentrações totais de Cobalto em ppm na Baia de Sepetiba. IJ - Ilha de Jaguanum. GU - Rio Guandu. CI - Canal do Itá.

O chumbo na maior parte da área distribui-se em concentrações entre 23 a 31 ppm. Em dois pontos verificou-se as maiores concentrações, a leste da Ilha da Madeira, próximo à desembocadura do Rio Mazomba (63 ppm) e no setor oeste da Restinga de Marambaia (73 ppm, Figura 33).



Pb (ppm)

5,8-14
14-23
23 - 31
31 - 40
40 - 48
48 - 56
S6 - 65
65 - 73

Figura 33 - Mapa georreferenciado das concentrações totais de chumbo em ppm nos sedimentos superficiais da Baia de Sepetiba. IM - Ilha da Madeira. RM - Rio Mazomba. RA - Restinga da Marambaia.

Para vanádio foram verificadas elevadas concentrações (de 80 a 102 ppm) em quase toda a Baia, com os mesmos locais dos pontos máximos com o método anterior, de lixiviação (Figura 25). As exceções foram pontos a S-SE das ilhas de Martins e Itacuruçá e próximos a restinga, porém estas baixas concentrações (21 a 33 ppm) são relativamente próximas aos intervalos de altas concentrações (>= a 70 ppm) (Figura 34).



	21 - 33
	33 - 45
	#45 - 57
	57 - 65
V	65 - 70
(nnm)	<b>70 - 75</b>
(ppiii)	75 - 80
	80 - 102

Figura 34 - Mapa georreferenciado das concentrações totais de vanádio em ppm nos sedimentos superficiais da Baia de Sepetiba. II - Ilha de Itacuruçá. Imar - Ilha do Martins. RA - Restinga de Marambaia.

RA

O cromo apresentou dois padrões de distribuição: um primeiro com as concentrações variando entre 60 a 80 ppm, na foz dos rios e alguns quilômetros para o interior da Baia, e próximo a Ilha de Itacuruçá e Porto de Itaguaí. O segundo sistema com concentrações menores que 60 ppm, porém contendo o ponto máximo de 103 ppm próximo à restinga, mesma amostra do máximo de chumbo (Figura 35).





figura 35 - Mapa georreferenciado das concentrações totais de cromo em ppm nos sedimentos superficiais da Baia de Sepetiba. II - Ilha de Itacuruçá. PI - Porto de Itaguaí.

Em relação ao níquel foi obtido um padrão de distribuição semelhante aos metais cromo e chumbo. Em grande parte da área a concentração ficou entre 20 a 25 ppm com ligeiro aumento na direção dos Canais do Guandu, Itá e região de Sepetiba com 25 a 30 ppm. Sua concentração máxima foi de 51 ppm, na mesma amostra em que foram encontrados os valores de concentração máxima de cromo e chumbo (Figura 36).



Ni		
ppm)		

(



Figura 36 - Mapa georreferenciado das concentrações totais de Níquel em ppm nos sedimentos superficiais da Baia de Sepetiba. GU - Rio Guandu. CI - Canal do Itá. Sep - Sepetiba.

Para o cádmio foi observada uma concentração máxima a leste da Ilha da Madeira (23 ppm), ponto onde ultrapassou o nível 1, de possível efeito negativo na biota (método de lixiviação).

Os resultados analíticos resultaram na indicação de concentrações variando de 4,2 a 6,2 ppm próximas à foz do Canal de São Francisco e do Itá, sugerindo uma divisão em duas zonas de concentrações distintas, uma com valores de concentração menores que 2,2 ppm a SO da Baia, e outra com valores de

concentração maiores que 2,2 ppm, localizada nos setores N, NE e E da Baia (Figura 37).



Figura 37 - Mapa georreferenciado das concentrações totais de cádmio em ppm nos sedimentos superficiais da Baia de Sepetiba. IM - Ilha da Madeira. CSF - Canal de São Francisco. CI - Canal do Itá.

10,2 - 12,2 12,2 - 14,2 14,2 - 16,3 16,3 - 18,3

(ppm)

O metal zinco é o de maior concentração dentre todos os outros metais. Sua distribuição é semelhante a do cádmio. A concentração máxima situa-se a leste da Ilha da Madeira com 3440 ppm. O mapa apresentou concentrações totais variando de 700 a 800 ppm próximas a foz do Rio da Guarda e da Região de Sepetiba. Ocorreram outras concentrações pontuais de 800 até 1200 ppm no interior da Baia e na sua porção leste. A concentração mínima de Zinco foi de 17 ppm em uma

amostra (SP63) na parte leste da Restinga da Marambaia, porém os resultados indicam que toda a Baia está contaminada (Figura 38).





Figura 38 - Mapa georreferenciado das concentrações totais de Zinco em ppm nos sedimentos superficiais da Baia de Sepetiba. IM - Ilha da Madeira. Sep - Sepetiba.

## 6.1 Comparação entre resultados dos métodos analíticos

Na tabela 10 encontram-se as concentrações mínimas e máximas dos metais (em ppm) obtidas entre pontos em comum dos dois métodos analíticos utilizados e as porcentagens de disponibilidade dos metais. Para o cobre, os valores de concentração para a amostra SP11 variam de 1,18 ppm para a técnica de lixiviação e 31 ppm para a dissolução completa. Da mesma forma, para a amostra SP20 estes valores variaram de 0,0015 e 4,0 ppm, respectivamente. A porcentagem entre os valores de concentração de metais disponiveis e de concentração total varia de 0,37 a 3,8 %.

Na amostra SP12 a concentração de chumbo apresenta valores de 3,611 ppm para a técnica de lixiviação e 29 ppm para a dissolução completa. Os valores para a amostra SP07 foram de 0,334 e 24 ppm (lixiviação e digestão total). A porcentagem entre os valores de concentração de metais disponiveis e de concentração total varia de 1,4 a 12,4 %.

Para o vanádio os valores de concentração para a amostra SP14 foram de 2,06 ppm para a técnica de lixiviação e 103 ppm para a dissolução completa. Da mesma forma, para a amostra SP03 estes valores foram de 0,012 e 24 ppm. A porcentagem entre os valores de concentração de metais disponiveis e de concentração total varia de 0,05 a 2,0 %.

No caso do cromo, os valores de concentração para a amostra SP37 variam de 0,851 ppm para a técnica de lixiviação e 64 ppm para a dissolução completa. Para a amostra SP03 estes valores foram de 0,059 e 32 ppm. A porcentagem entre os valores de concentração de metais disponíveis e de concentração total varia de 0,18 a 1,3 %.

Variações mais expressivas foram observadas para cádmio, com os valores de concentração para a amostra SP11 sendo de 1,18 ppm para a técnica de lixiaviação e de 31 ppm para a dissolução completa. A amostra SP03 apresentou valores de 0,003 a 0,7 ppm. A porcentagem entre os valores de concentração de metais disponiveis e de concentração total varia de 0,43 a 6,8 %.

Para o cobalto os valores de concentração para a amostra SP13 variam de 0,381 ppm para a técnica de lixiviação e 6 ppm para a dissolução completa. E para a amostra SP03 estes valores foram de 0,005 e 4,0 ppm, de forma que a porcentagem entre os valores de concentração de metais disponiveis e de concentração total varia de 0,12 a 6,3 %.

Finalmente, para o níquel, os valores de concentração para a amostra SP06 foram de 0,555 ppm para a técnica de lixiviação e 27 ppm para a dissolução completa. Da mesma forma, para a amostra SP03 estes valores variaram de 0,03 e

12 ppm. A porcentagem entre os valores de concentração de metais disponiveis e de concentração total tiveram uma pequena variação, enjtre 0,25 a 2,0 %.

Tabela 10 - comparação entre métodos analíticos, com valores em ppm (localização na figura 05 e anexo C).

Ponto	Cu	Pb	V	Cr	Cd	Co	Ni	Método
QD11	1,18				1,57*			Li
SFII	31				23*			Dt
SP12		3,611						Li
01 12		29						Dt
SP1/			2,06*					Li
51 14			103*					Dt
SP37				0,851				Li
51.57				64				Dt
SP13						0,381		Li
01 10						6		Dt
SPOG							0,555	Li
01.00							27	Dt
SP20	0,015*							Li
5120	4 *							Dt
S P 0 7		0,334						Li
51.07		24						Dt
SD03			0,012	0,059	0,003	0,005	0,03	Li
51.05			24	32	0,7	4	12	Dt
d%	0,37	1,4	0,05	0,18	0,43	0,12	0,25	%p.mín
u /0	3,8	12,4	2,0	1,3	6,8	6,3	2,0	%p.máx

\* - ponto de mínimo/máximo comum nos dois métodos.

d% - disponibilidade em %.

Método Li - lixiviação (PUC).

Método Dt - Digestão total (ActLabs).

#### 7 RESULTADOS: ISÓTOPOS DE Pb

As análises isotópicas de Pb foram realizadas em 21 amostras no laboratório canadense Actlabs através da técnica de dissolução completa (localização no mapa da Figura 5 ou Apêndice C). Conforme descrito no Capítulo 2 (Metodologia) o procedimento realizado envolve a utilização dos àcidos HF e HCI de forma a dissolver toda a amostra.

O tratamento dos resultados analíticos permitiram a divisão das amostras em 3 grupos em função das assinaturas isotópicas (Figura 39). O grupo C apresenta valores de <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb variando de 18,26 a 19 e valores de <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb variando de 15,53 a 15,74 (amostras SP 41, 42, 54, 57, 61, 65, 67, 75, 75, 77, 83, 86, 87, 89, 91). O grupo D obteve valores de <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb entre 19,75 e 20,58 e valores de <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb variando de 15,66 a 15,80 (amostras SP 21, 23, 59, 90) e, por fim, o grupo E que variou entre 19,04 a 19,32 nos valores de <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb e variou entre 15,78 e 15,81 nos valores de <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb (amostras SP 10 e 20).

As amostras SP21, SP23, SP59 e SP90 que constituem o grupo D estão incluídos no círculo tracejado da Figura 39, caracterizam uma assinatura distinta. O ponto SP59 está localizado na parte leste da Restinga da Marambaia e os outros três pontos estão localizados ao sul das Ilhas de Jaguanum e do Martins. Os pontos SP10 e SP20 do grupo E (círculo pontilhado na Figura 39) estão localizados ao sul da Ilha da Madeira próximo ao Porto de Itaguai, e ao sul das Ilhas Jaguanum e Martins (localização no mapa da Figura 5 ou Apêndice C e resultados na Figura 46).



Figura 39 - diagrama <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb *versus* <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb de assinaturas de isótopos de Pb nos sedimentos da Baia de Sepetiba.

Para o diagrama <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb *versus* <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb tambem foram comparados os mesmos três grupos identificados anteriormente (Figura 40). Para o grupo C foram encontrados valores de <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb entre 2,07 e 2,09 e valores de <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb entre 1,17 e 1,21. O grupo D possui valores de <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb entre 1,97 e 2,09 e valores de <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb entre 1,25 e 1,30. O grupo E apresentou valores entre 2,0 e 2,02 para <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb e 1,2 a 1,22 para <sup>206</sup>Pb/Pb<sup>207</sup>.



Figura 40 - diagrama <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb *versus* <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb de assinaturas de isótopos de Pb nos sedimentos da Baia de Sepetiba.

# 7.1 Comparação com resultados de trabalhos anteriores (isótopos em sedimentos na Baia de Sepetiba).

Os resultados das análises de isótopos de Pb publicadas por Cunha et al (2009), indicaram assinaturas com valores da razão <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb entre 0,74 a 0,84 e foram interpretados como uma mistura de duas fontes poluentes diferentes definidas por dois membros finais. O membro A representado pelas amostras SP11 e SP12 coletadas no leste da Ilha da Madeira e Rio da Guarda; o membro B pelas amostras SP22 e SP24 coletadas em águas mais profundas ao sul da Ilha do Martins. As demais amostras apresentaram valores com razões isotópicas intermediárias e podem ser interpretados como uma mistura dos dois membros (Figura 41 e Figura 42).



Figura 41 - diagrama <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb *versus* <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb de assinaturas de isótopos de Pb nos sedimentos da Baia de Sepetiba (Cunha *et al.* 2009).



Figura 42 - diagrama <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb *versus* <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb de assinaturas de isótopos de Pb nos sedimentos da Baia de Sepetiba (Cunha *et al.* 2009).

Os resultados isotópicos de Pb em sedimentos aqui apresentados compreendem, desta forma, uma outra bateria de análises (realizados no Actlabs -Canada) que difere do procedimento laboratorial do inicialmente realizado na PUC -Rio. Neste sentido, os resultados aqui apresentados representam a composição total do sedimento. Por sua vez, os resultados apresentados por Cunha et al (2009) representam as composições isotópicas de Pb dos sedimentos obtidos através de

lixiviação fraca e tem a sua interpretação relacionada às assinaturas de Pb disponíveis na superfície das partículas sedimentares.

Neste sentido, as variações entre as assinaturas isotópicas de Pb apresentadas no trabalho de Cunha et al (2009) e no presente trabalho representam, respectivamente, as assinaturas do Pb biodisponível e do Pb presente na composição total do mineral (Figura 43). Assim, o grupo C pode ser comparado a uma assinatura similar ao membro A de Cunha et al., enquanto o grupo E está possivelmente correlacionado à mistura entre o membro A e membro B de Cunha et al (2009). O grupo D é interpretado como uma nova assinatura, não reportada por Cunha et al (2009). Por se tratar de técnica da digestão total dos minerais, os valores obtidos para a razão <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb foram mais altos no grupo D e podem ser interpretados como tendo uma fonte industrial, coerentemente com os trabalhos apresentados por Aily, (2001).



Figura 43 - diagrama comparativo entre os resultados de isótopos de Pb realizado por Cunha et al. (2009) e neste trabalho.

Os resultados da razão 206/207 para os isótopos de Pb foram comparados com os resultados de estudos prévios realizados por outros autores, que reportaram fontes antrópicas como gasolina, industriais, lixo doméstico e a valores relacionados a uma fonte natural de Pb (Figura 44).



Figura 44 - razões de <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb obtidas neste estudo e na literatura.

Os resultados apontados por Cunha et al (2009) e deste trabalho podem ser comparados às fontes citadas, com exceção do depósito de Pb estudado por Moraes (2004). As razões do grupo C deste trabalho (1.17 a 1.22) são comparáveis ao membro A de Cunha et al (2009), aos resultados de Moura et al (2000), de Bollhoffer e Rosmam et al (2000), de Gioia et al (2003), Aily (2001) e aos valores finais de Geraldes et al (2006) na Baia de Guanabara, que representaram em seus estudos poluição por resíduos domésticos, industriais e por gasolina. As razões iniciadas em 1.26 (grupo D), são comparáveis ao campo de assinatura industrial reportado por Aily (2001) e diferem do campo de mistura proposto por Cunha et al (2009). Os valores de 1.29 e 1.30 não foram descritos na literatura observada, como o valor de 1.34 de Cunha et al (2009), do membro B, onde a fonte não foi identificada.

#### 8 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados analíticos de concentração de metais por lixiviação e por dissolução completa aqui apresentados permitem a sugestão de conclusões e comparações com estudos similares na Baia de Sepetiba. Em adição, as investigações de isótopos de Pb aqui reportadas permitem indicar as fontes e a mobilidade das plumas de contaminação por metais no decorrer do tempo.

#### 8.1 Concentração de metais

Neste sentido, os metais pesados que apresentaram maiores concentrações por dissolução completa dos sedimentos de fundo da Baia de Sepetiba no ano de 2008 foram Cd, Cu e Zn. Os valores de concentração de metais obtidos por Pellegati (2000) na Baia de Sepetiba, com o método de ativação neutrônica em testemunhos, são similares para Co, Cr e mais baixas para zinco, em comparação com este estudo. Nas suas amostras de sedimentos de fundo obtiveram máximos de Cr e Co pouco superiores, e máximo de Zn mais baixo, entretanto ultrapassando por vezes 1000 e 2000 ppm.

Através da comparação de métodos analíticos (lixiviação e dissolução completa), estima-se que três metais são os mais prováveis de causarem efeitos negativos à vida marinha, com altas concentrações totais e com a proporção da lixiação em relação a dissolução completa nos valores de 5,4% para Cu, 10% para Zn e 12,5 % para Cd. Em relação ao método de digestão total Cd, Cu, Zn e Ni ultrapassaram o nível 2, Pb e Cr o nível 1 (como referência a resolução CONAMA 2004).

Os valores de concentração total dos metais obtidos por Lacerda et al (1985, 1987, 2004) nas praias e rios da Baia de Sepetiba foram mais baixos que os resultados deste trabalho, com exceção do chumbo, que foi reportado em aproximadamente duas a cinco vezes mais concentrado no período passado (200 a 500 ppm). Pelo método de lixiviação os resultados indicam aumento da disponibilidade de Zn e Cu, ligeiro decréscimo de Pb, e persistência da contaminação por Cd (1,9 a 1,57 ppm).

Pestana (1989) atribuiu disponibilidades de no mínimo 20% para os metais pesados no Rio da Guarda e Canal de São Francisco (exceto Cr), enquanto neste trabalho, por comparação entre os métodos de lixiviação e digestão total, a disponibilidade variou de 0,05% até no máximo de 27,8% para os diferentes elementos estudados. De Souza Lima et al (2002) obtiveram bioacumulação entre 4 espécies de peixe, destacando Zn e Cr como mais poluentes e ainda Cd, Cu, Pb e Fe acumulados nos seus pulmões. Os valores por vezes ultrapassaram as concentrações obtidas neste estudo pelo método de lixiviação, neste orgão e nos músculos e gônadas de certas espécies.

Rebelo et al (2003) obteve concentrações altíssimas de Zn (30.000 a 80.000 ppm) e concentrações superiores de Cd (25 a 30 ppm) em ostras da Baia de Sepetiba, em relação aos valores disponíveis encontrados nos sedimentos, comprovando a forte contaminação.

Ribeiro (2006) obteve resultados na Baia de Sepetiba, mais baixos de concentrações totais para todos os metais em comum com este estudo, mas indicando concentrações de Zn entre 1000 ppm a 2000 ppm. Entretanto, os seus valores obtidos pelo método de lixiviação (extração) foram muito mais altos que os aqui descritos.

As fases controladoras, sulfetos ou fases oxidáveis, são interpretadas através da porcentagem de enxofre (S - anexo A), e foram maiores na parte interna da Baia, como na região de Sepetiba e a 2 km do Canal do Itá, onde atingiram no máximo de 2,15% de S. Segundo Ribeiro (2006), tal fato deve estar associado a entrada de água do mar nos mangues, onde ocorre a redução do sulfato nas águas marinhas pela ação de bactérias.

Os resultados destes estudos são similares com os apresentados por Ferreira et al (2010), que entre 2008 e 2009 obteve concentrações semelhantes de Cd nos sedimentos, incluindo ainda uma amostra que alcançou o dobro da concentração máxima de Cd em comparação com este trabalho. Contudo, em Ferreira et al (2010), as concentrações dos outros metais se apresentaram baixas nos sedimentos, ao contrário deste trabalho. Já nas águas superficiais e aves analisadas, os resultados novamente indicam similaridade, com Zn, Cd e Cu em maiores concentrações nas águas, e com Zn>Cu>Pb>Ni>Cd>Cr bioacumulados nas aves indicando a poluição contaminante, principalmente os últimos quatro metais por não possuírem funções biológicas.

Pode-se afirmar pelos resultados obtidos através dos métodos de lixiviação e digestão total, que os sedimentos superficiais da Baia de Sepetiba no ano de 2008 estavam contaminados por Cd, Zn e Cu, e que estes metais representam risco a toda comunidade biótica da região, apresentando concentrações de possíveis e prováveis efeitos (níveis 1 e 2), como sugerido por outros estudos sobre disponibilidade de metais nos sedimentos e biota (FERREIRA et al 2010).

Para Cd e Zn a área mais afetada está localizada a leste da Ilha da Madeira concentrações onde apresentaram máximas. Alguns valores anômalos intermediários foram observados na foz do Canal do Itá e entre a região de Sepetiba e a Restinga da Marambaia (mapa de áreas contaminadas - Apêndice D). As fontes para estes metais são uma pilha de rejeitos abandonada a céu aberto na Ilha da Madeira, e pela interpretação do mapa, os resíduos transportados pelos canais e rios. Em relação ao cobre, a área de maior contaminação foi localizada próximo à Restinga da Marambaia, na sua parte central e leste, devido a dois pontos de alta concentração (mapa de áreas contaminadas - Apêndice D). Para Ni, a área de maior concentração foi pontual, na parte centro-oeste da Restinga de Marambaia. Neste ponto tambem verificou-se a concentração máxima de Pb e Cr, e pela observação dos mapas de concentração, revelou-se afinidade na distribuição destes metais. Algumas anomalias pontuais intermediárias foram detectadas entre o Canal do Guandu e Cana do Itá, com aproximadamente, distância de 2 Km da costa.

As concentrações totais de Pb, Cr ultrapassaram o nível 1 de possíveis efeitos negativos (CONAMA - 2004), porém estima-se que as concentrações disponíveis destes metais sejam relativamente baixas (Apêndices E e F). Pb e Cr também apresentaram anomalias na mesma região impactada por Cd e Zn, a leste da Ilha da Madeira (Apêndice D).

Em relação ao vanádio, os valores obtidos não indicam contaminação, visto que seu máximo na Baia de Sepetiba foi de 103 ppm, enquanto é comum que rochas e solos apresentem concentração de 10 a 150 ppm (KABATA e PENDIAS 1992, apud SMITH e HUYCK, 1999). Para que ocorra contaminação nas plantas é necessário de 10 a 20 ppm de vanádio em solução, enquanto na Baia de Sepetiba os valores máximos reportados pelo método de lixiviação foram de 2,2 ppm adsorvidos nos sedimentos.

Em relação ao cobalto, as concentrações totais variaram de 1 a 15 ppm nos sedimentos, com máximo de 0,38 ppm pelo método de lixiviação. Os níveis de Co,

podem variar de 1 a 40 ppm nos solos (apud Comission of European Communities Industrial Health and Safety, 1987 apud ALVES 2003), são tóxicos nas plantas maduras entre 15 a 50 ppm por ser absorvido até as folhas (KABATA e PENDIAS 1992, apud SMITH e HUYCK 1999), e está presente no funcionamento do organismo humano entre 0,7 e 1,1 ppm (ALVES, 2003). Não há indícios de contaminação nociva por cobalto na região em 2008.

Os mapas de concentração total revelaram as afinidades químicas e de semelhante distribuição superficial entre três grupos de metais: Cd + Zn; Pb + Cr + Ni; e V + Co, com anomalias positivas de Pb e Cr, na área a leste da Ilha da Madeira, mais afetada junto ao primeiro grupo (Cd + Zn); e Zn + Pb, Ni e Cr em um ponto próximo a restinga. Os metais Pb, Cr e Ni apesar de ultrapassarem o nível 1 em concentrações totais (método digestão total), não apresentaram valores representativos de contaminação pelo método de lixiviação, e formaram apenas anomalias pontuais, portanto, não representam grandes riscos como Cd, Zn e Cu no ano de 2008. Todavia, Pb, Cr e Ni são continuamente absorvidos e acumulados pelos organismos como visto em diversos trabalhos anteriores (DE SOUZA LIMA et al 2002, FERREIRA et al 2010)

Os resultados deste trabalho quando comparado com os valores guias de qualidade de sedimentos no Estado de São Paulo (CETESB, 2005) indicam que Pb, Cr e Ni podem causar alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea (valor de prevenção - tabela 2). Ainda indicam que os valores de V e Co estão mais baixos ou próximos aos valores de referência de qualidade, sem riscos ao ambiente (tabela 2). Os metais Zn, Cd e Cu causam riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde, em àrea contaminada de cenário industrial, como descrito na tabela 2, com valores de intervenção da CETESB (2005).

Em relação às concentrações médias dos metais pesados encontrados em ambientes naturais, novamente Zn, Cd e Cu indicam a existência de contaminação, pois apresentaram valores muito superiores aos estudados no ambiente natural (tabela 6). As concentrações dos outros metais estão dentro da faixa das concentrações observadas naturalmente, mesmo em ambientes lacustres e argilas pelágicas, onde ocorre um aumento de concentração (tabela 5). Contudo, pelo modo de ocupação e atividades da área, nota-se que uma parcela dos metais utilizados pelo homem têm poluído a Baia, como por exemplo o chumbo, que apresentou valores mais altos que os indicados na tabela 6.

# 8.2 Assinaturas isotópicas de Pb

Os resultados analíticos de isótopos de Pb realizados por dissolução completa dos sedimentos permitiram a identificação de tres grupos de assinaturas isotópicas de chumbo (figuras 45 e 46).



Figura 45 - distribuição das razões <sup>206</sup>Pb / <sup>207</sup>Pb para identificação de grupos. Localização das amostras na figura 5 ou anexo C.



Figura 46 - distribuição das assinaturas dos isótopos de Pb.

O primeiro grupo de intervalos (razões <sup>206</sup>Pb / <sup>207</sup>Pb de 1,175 a 1,23) é relacionado a uma mistura de resíduos, industriais, urbanos e oriundos de combustíveis (ex. gasolina), e ocorrem por toda a extensão da Baia de Sepetiba e nas áreas mais claras da Figura 46. Este grupo aqui denominado de C, compreende amostras de sedimentos coletadas a leste da Ilha da Madeira, e se distribuêm de forma homogênea ao longo de toda a Baia de Sepetiba. Esta assinatura provavelmente está relacionada à pilha de rejeito de Zn abandonada pela empresa Ingá, resíduos industriais e domésticos não tratados de forma eficaz, poluentes atmosféricos de siderúrgicas e veículos, e talvez resíduos de atividades navais e militares.

O grupo D (razões <sup>206</sup>Pb / <sup>207</sup>Pb de 1,23 a 1,27) ocorre em duas áreas: uma na parte leste da Restinga e outra entre as Ilhas de Jaguanum e Itacuruçá, e representa os resíduos industriais de acordo com Aily (2001).

Um terceiro grupo foi identificado com razões <sup>206</sup>Pb / <sup>207</sup>Pb entre 1,27 e 1,30 na mesma região do grupo D, porem ainda não reportado na literatura. Por sua vez, a leste/sudeste destas ilhas Cunha et al (2009) reportaram razões <sup>206</sup>Pb / <sup>207</sup>Pb ainda mais altas.

As distribuições geográficas destas assinaturas estão intimamente relacionadas à ação das correntes que atuam no interior da Baia de Sepetiba. Estas correntes marinhas redistribuem os sedimentos e metais associados na baia, com transporte de oeste para leste da pluma sedimentar descarregada pelos rios (Figura 47). Na parte interna da restinga, lado leste, as feições sedimentares esporões evidenciam uma possível mudança da corrente no sentido oeste. Neste local foram encontrados pontos contaminados por cobre e zinco. Na parte oeste, ocorrem dunas subaquáticas formadas por correntes com direção leste, e foram encontrados pontos com acumulução de Zinco, Niquel, Chumbo e Cromo.

Como síntese deste trabalho pode-se afirmar que a pluma de sedimentos trazida pelas águas fluviais e pluviais é a maior contribuinte para que se estabeleçam as distribuições e concentrações de metais, em conjunto com a poluição atmosférica. Portanto na área de estudo nota-se mobilidades de Cu, Pb, Cr e Ni, e contaminação intensa por Zn e Cd que sofrem deslocamento conforme as correntes marítimas e ao mesmo tempo uma diluição com a diminuição das concentrações no decorrer do tempo. De acordo com o mapa da Figura 48, os

metais aqui estudados estão predominantemente concentrados em sedimentos de granulometria fina (lama e lama arenosa), principalmente Zn, Cd, V e Co. Na parte interna da Baia de Sepetiba os metais Cu, Pb e Ni tambem estão concentrados nos sedimentos finos, porém alcançaram concentrações máximas em amostras próximo a Restinga de Marambaia em sedimentos arenosos. Este fato indica diferenças dos processos geoquímicos nas concentrações (metal Ni com pouca influência dos processos fluviais), ou por possível influência da matéria orgânica (Cu), e ainda, por influência de transporte por processos atmosféricos (Pb).

Estes estudos devem auxiliar em trabalhos futuros, comparando resultados dos sistemas receptores (baia, rios e canais), com demais atividades antrópicas e novas análises em sedimentos continentais.



Figura 47 - Imagem LANDSAT 5 banda 4 da área da Baia de Sepetiba (07/09/1991).



Figura 48 - mapa de distribuição de sedimentos da Baia de Sepetiba modificado de Bronnimann et al, 1981.

# REFERÊNCIAS

ADRIANO, D.C. *Trace elements in the terrestrial environment*. New York: Springer-Verlag, 1986.

AILY, C. *Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo.* 2002. 76 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

ALFONSO, S., GROUSSET, F., MASSÉ, L., TASTET, J-P. A European lead isotope signal recorded from 6000 to 300 years BP in coastal marshes (SW France). *Atmospheric Environment*, Amsterdam, v. 35, p. 3595-3605, 2001.

ALLEGRE, C. P. Isotope Geology. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

AMADO FILHO, G.M., ANDRADE, L.R., KAREZ, C.S., FARINA, M., PFEIFFER, W.C. Brown algae species as biomonitors of Zn and Cd at Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. 1999. *Marine Environmental Research*, [S.I.], v.48 n. 3, p. 213-224.

ANKLEY, G.T., BENOIT, D.A., HOKE, R.A., LEONARD, E.N., WEST, C.W., PHIPPS, G.L., MATTSON, V.R., ANDERSON, A.A. Development and evaluation of test methods for benthic invertebrates and sediments: Effects of flow rate and feeding on water quality and exposure conditions. *Archives of Environmental Contamination and toxicology*, v.25 n. 1, p. 12-19, 1993.

BARBOSA Jr. F., TANUS-SANTOS, J. E., GERLACH, R. F., PARSONS, P. J. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations and future needs. *Environmental Health Perspectives* v. 113, n.12, p.1669-74, 2005.

BLEICHER, L., SASAKI, J.M. *Introdução à Difração de Raios-X em cristais.* 2000. Universidade Federal do Ceará. *Disponível em:* <a href="http://www.fisica.ufc.br/raiosx2\_Acesso">http://www.fisica.ufc.br/raiosx2\_Acesso</a> em 12 maio 2010.

BOLLHÖFER, A., CHISHOLM, W. and ROSMAN, K.J.R. Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale. *Analytical Chi*mica, v 390, p. 227-235, 1999.

BOLLHÖFER, A., ROSMAN, K.J.R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimita Acta*, v. 92, p. 3251-3262, 2000.

BRONNIMANN, P., D. DIAS-BRITO., MOURA, J.A. Modelo ambiental de laguna costeira clástica - Baia de Sepetiba, RJ. In: SIMPÓSIO DO QUATERNÁRIO DO BRASIL, 4., 1982, Rio de Janeiro. *Atas...* Rio de Janeiro, CTCQ-SBG, 1982. p.135-152.

BULLEN, T.D., EISENHAUER, A. Metal Stable Isotopes in Low-Temperature System: A Primer. *Elements*, v.5, p. 349-352, 2009.

CETESB . Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental . Decisão de diretoria nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005.

CHOW, T. J., EARL, J. L. Lead isotopes in North American coals. *Science*, v. 176, p. 510-511, 1972.

CHOW, T. J. and JOHNSTONE, M. S. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California. *Science*, v.147, p. 502–503, 1965.

CRAIG, H., KRISHNASWAMI, S., SOMAYAJULU, B. L. K. <sup>226</sup>Pb–<sup>226</sup>Ra: radioactive disequilibrium in the deep sea. Earth Planet. Sci. Lett. 17, 295–305, 1973.

CUMMING, G. L., RICHARDS, J. R. Ore lead isotope ratios in a continuously changing Earth. Earth Planet. Sci. Lett. 28, p. 155-171, 1975.

CUNHA, B.C.A., ROCHA, D.S., GERALDES, M.C., PEREIRA, S.D., ALMEIDA, A.C. Pb isotopic signatures in sediments of a sub-tropical coastal lagoon: Antropogenic sources for metal contamination in the Sepetiba Bay (SE - Brazil). Journal of Coastal Research, Special Issue 56, 2009.

DAVID, M.E.V. Composição Isotópica de Pb-Sr e Nd da Mineralização de Ouro do Depósito Córrego do Sítio, Quadrilátero Ferrífero (M.G.): Implicações na Modelagem Conceitual. 2006. 76 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

DEGANI, A.L, CASS, Q.B., VIEIRA, P.C. Cromatografia um breve ensaio. Química Nova na Escola, nº 7, p. 21-25, 1998.

DE SOUZA LIMA, R.G., ARAÚJO, F.G., MAIA, M. F., PINTO, A.S.S.B., Evaluation of Heavy Metals in Fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. Environmental Research Section A 89, p. 171-179, 2002.

DI TORO, D. M., J D. MAHONY, D J. HANSEN, K J. SCOTT, A R. CARLSON, G. T. ANKLEY. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. Environmental Science and Technology, v.26, p. 96-101, 1992.

DUARTE, A. P. R., GERALDES, M.C., MOTA, C.E.M. Fácies Vulcânicas no Maciço Alcalino do Mendanha: Registros de processos extrusivos no cretáceo no Brasil. In: SIMPÓSIO DO CRETÁCEO DO BRASIL, 7., 2006. SIMPÓSIO DO TERCIÁRIO DO BRASIL, 1, 2006, Serra Negra. *Anais* ..., Serra Negra, 2006.

DUARTE, F.S. *Geoquímica do Granito Pós-Colisional de Mangaratiba (Granito Mangaratiba), RJ, Brasil.* 2008. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

DURRANCE, E.M. *Radioactivity in Geology – principles and applications*. Chichester, England: Ellis Horwood Limited. 1986.

DWAF. South African Water Quality Guidelines for Aquatic Ecosystems. Volume 7, Aquatic Ecosystems, 2. ed. Republic of South Africa: Department of Waters Affairs, 1996.

ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables. <a href="http://www.ec.gc.ca">http://www.ec.gc.ca</a> Acesso em 26 jul 2010.

FLORIDA. Office of Water Policy. *Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters, v.1: Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines*. Ladysmith: Macdonald Environmental Sciences, 1994. 126 p. Relatório técnico.

FERREIRA, A.P., HORTA, M.A.P., CUNHA, C.L.N., Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de Nycticorax nycticorax (Garça-da-noite) na Baia de Sepetiba, RJ, Brasil. Revista da Gestão Costeira Integrada 10(2), p. 229-241, 2010.

GERALDES, M.C., PAULA, A.H., GODOY, J.M., VALERIANO, C.M. Pb isotope signatures of sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: evidence for multiple anthropogenic sources. Journal of Geochemical Exploration, 88(1-3), p. 384-387, 2006.

GIOIA, S.M.C.L., PIMENTEL, M.M., GUIMARÃES, E.M., CAMPOS, J.E.L., DANTAS, E.L. and MARUOKA, M.T.S. Atmospheric deposition and sources of anthropogenic lead in sediments from a recent lake in Brasilia, Central Brazil. In: SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 4., 2003, Salvador. Short Papers..., v. 1, p. 434-437.

GUIMARÃES, M.T. *Geologia, geoquímica e petrografia do complexo granítico de Mangaratiba - Conceição de Jacareí, RJ.* 1999. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 1999.

HOLMES, A. An estimate of the age of the Earth. Nature 157, p. 680-684, 1946.

HOUTERMANS, F. G. Die isotopen-haufigkeiten im naturlichen blei und das alter des urans. Naturwissenschaften 33, p. 185-187, 1946.

INPE. <http://www.dgi.inpe.br/CDSR/> Acesso em 12/03/2011.

KOPPEL. V, GRUNENFELDER, M. *Isotope geochemistry of lead. Lectures in Isotope Geology*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1979. p. 135-153,.

LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. Intertidal beach sands as monitors for heavy metal pollution in coastal water bodies. Environmental Technology Letters, v. 6, p. 123-128, 1985.

LESKE, T., BUCKLEY, C. Towards the development of a salinity impact category for South African environmental life-cycle assessments: Part 1 - A new impact category. Water SA Vol. 29 n°. 3 Jul, 2003.

LOLLAR, B.S. Environmental Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2005.

LONG, E.R., MACDONALD, D.D., SMITH, S.L., CALDER F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19 (1), p. 81-97, 1995.

MARQUES JR., A.N., MONNA, F., SILVA FILHO, E.V., FERNEX, F.E., SIMÕES FILHO, F.F.L. Apparent discrepancy in contamination history of a sub-tropical estuary evaluated through <sup>210</sup>Pb profile and chronostratigraphical markers. Marine Pollution Bulletin, 52, p. 532-539, 2006.

MORAES, R.P., FIGUEIREDO, B.R., LAFON, J.M. Pb-isotopic tracing of metalpollution sources in the Ribeira Valley, southeastern Brazil. Terrae 1(1), p. A19-A26, 2004.

MOURA, C.A.V., GAUDETTE, H. E., CARVALHO, M.C., MORALES, G.P. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). Terrae, 1(1), p. 16-25, 2004.

MOZETO, A.A., UMBUZEIRO, G.A., JARDIM. W.S. Métodos de Coleta, Análises Físico-Químicas e Ensaios Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce. São Carlos: Cubo, 2006.

NASCIMENTO D. Condicionantes Geológicos Atuantes na Baía de Sepetiba/RJ -Estudo de Caso na Bacia do Rio Mazomba-Cação. 2006. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

NRIAGU J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature, 338, p. 47-49, 1989.

NRIAGU J.O. *The rise and fall of leaded gasoline*. Sci. Total Environ., 92, p. 13-28, 1990.

OTTONELLO, G. *Principles of Geochemistry.* New York: Columbia University Press, 1997.

PAULA, A.H., GERALDES, M.C. Holocene Pb isotope evolution: the record of the anthropogenic activity in the last 6,000 years. TERRÆ 2(1-2), p. 55-60, 2005.

PELLEGATI, F., *Determinação de metais pesados e outros elementos em sedimentos da Baia de Sepetiba (RJ) por ativação neutrônica*. 2000. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Nuclear) - Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PERKINELMER, INC. Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System. Copyright ©2009.

PESTANA, M. H. D. *Partição geoquímica de metais pesados em sedimentos estuarinos nas Baias de Sepetiba e da Ribeira.* 1989. Tese (Doutorado em

Geoquímica), Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 1989.

REBELO, M.F., AMARAL, M.C.R., PFEIFFER, W.C. High Zn and Cd accumulation in the oyster Crassostrea rhizophorae, and its relevance as a sentinel species. Marine Pollution Bulletin 46, p. 1341-1358, 2003.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Publicada no DOU nº 87, de 7 de maio de 2004, Seção 1, páginas 56-57.

RIBEIRO, A. P. Procedimento de fracionamento comparado à modelo de atenuação para a avaliação de metais pesados em sedimentos da Baia de Sepetiba, Rio de Janeiro. 2006. 156 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SAINT PIERRE, T.D., AUCÉLIO, R.Q., BASCUÑAN, V.L.A.F, CURTIUS, A.J. Comparação de metodologias empregando ET AAS e ETV-ICP-MS para análise de combustíveis. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia, São Paulo.

SILVA, L.C. DA. Geocronologia U-Pb SHRIMP e Sm-Nd na Província Mantiqueira meridional,no Cinturão Saldania (África do Sul) e a evolução do Ciclo Brasiliano/Pan-Africano. 1999. 243 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SILVA, L.C., CUNHA, H.C.S. *Geologia do Estado do Rio de Janeiro:* texto explicativo do mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro. - Brasília: CPRM, 2001. 1 CD-ROM (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil).

SILVÉRIO, P.F. Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e de laboratório. 2003. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SMITH, K. S., HUYCK, H. L. O. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: PLUMLEE, G S.; LOGSDON, M.S. (Ed.).The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health issues: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, [S. I.]: Society of Economic Geologists, 1999. vol. 6A, p. 29-70.

STACEY, J. S., KRAMERS, J. D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth Planet. Sci. Lett. 26, p. 207-221, 1975.

TATSUMOTO, M., PATTERSON, C. C.. The concentration of common lead in sea water. In: GEISS, J., GOLDBERG, E. D. (Eds.), Earth Science and Meteoritics. North-Holland Pub. Co, p. 74-89, 1963.

VALLADARES, C.S. Evolução geológica do Complexo Paraíba do Sul, no segmento central da Faixa Ribeira, com base em geoquímica e em geocronologia U/Pb. 1996.

145 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

WASSERMAN, J. C., QUEIROZ, E. L. The attenuation of concentrations model: A new method for assessing mercury mobility in sediments. Química Nova, v. 27, n. 1, p. 17-21, 2004.

ZARTMAN, R.E., DOE, B.R. Plumbotectonic: The model. Amsterdan: Elsevier 75, p. 135-162, 1981.

ZARTMAN, R.E., HAINES, S.M. *The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics amongs major terrestrial reservoirs: A case for bi-directional transport*. Oxford: Pergamon Press, 1988.