

## Material & Métodos

Neste estudo analisamos 35 estações de amostragem, situadas ao longo de toda a costa e fundo da Baía de Guanabara. Durante quatro campanhas, Verão e Inverno (2002 e 2003), a fim de verificar-se a ocorrência, ou não, das variações interanuais.

As estações foram localizadas utilizando-se um Sistema Digital de Posicionamento Geográfico (DGPS). Para amostras em grandes profundidades foi utilizado um coletor tipo Van Veen, sendo estas coletadas a bordo do Navio de Pesquisa Diadorin, pertencente ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM). Após a coleta o sedimento era transferido através de uma espátula de inox para caixas plásticas e mantidos sob refrigeração até a chegada ao Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) do Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

No LCA as amostras foram inicialmente peneiradas para a fração < 2,0 mm, secas através de liofilização e trituradas em moinho de bolas. Todas as análises para os elementos menores e traços foram então realizadas nesta fração.

Cerca de 1g de sedimento seco foi colocado em bomba de teflon com 15 mL de uma mistura de ácida de HF:HNO<sub>3</sub> (5:3) e mantida a uma temperatura de 120°C por aproximadamente 12h. Após o que, esta solução era transferida para um cadinho de teflon e colocado em placa quente (~ 80° C) até a evaporação, quase que total, desta solução. Nos casos em que o sedimento apresentava coloração escura após a digestão, o tratamento com a mistura ácida era então repetido. Todo material evaporado era então retomado com HNO<sub>3</sub> 0,5 N e filtrado, sendo os extratos analisados por ICP-AES (Varian Modelo **Liberty Series II**). Todos os procedimentos foram realizados em triplicatas e a precisão obtida foi superior a 90%. Testes anteriores sobre a exatidão obtiveram os seguintes resultados: Al (103%); Fe (91%) Ba (97%); Cd (91%); Cr (91%); Cu (100%); Mn (90%); Ni (92%); Pb (92%); V (89%) e Zn (94%); (PETROBRAS, 2001; Rezende et al, 2002). Os comprimentos de onda utilizados para determinação dos elementos analisados estão relacionados a seguir: Al (396,152 nm), Fe (238,204 nm), Ba (233,527 nm), Cd (228,802 nm), Cr (267,716 nm), Cu (324,754 nm), Mn (257,610 nm), Ni (231,604 nm), Pb (220, 352 nm) e Zn (213,856 nm).

## Resultados e Discussão

A interface água-sedimento constitui uma zona essencial para o estudo dos processos biogeoquímicos em ambiente aquáticos continentais e marinhos. Nas baías, onde ocorrem vários estuários a existência de gradientes horizontais e verticais pronunciados governa, entre outros, os processos de distribuição e transformação dos diferentes suportes geoquímicos (ex. matéria orgânica, carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos) e, conseqüentemente, atuam na associação dos elementos menores e traços.

As médias das concentrações absolutas encontradas nas estações amostradas apresentaram as distribuições listadas a seguir: Verão/2002? Al>Fe>Mn>Zn>Ba>Cr>Cu>Pb>Ni>Cd; Inverno/2002? Al>Fe>Mn>Zn>Ba>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd; Verão/2003? Al>Fe>Mn>Zn>Ba>Cr>Cu>Pb>Ni>Cd; e Inverno/2003 ? Al>Fe>Mn>Zn>Ba>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd. Apenas Cr e Cu variaram suas abundâncias absolutas nos diferentes períodos estudados, Verão (Cr>Cu) e Inverno (Cu>Cr), independente do ano.

O Al foi o único elemento que apresentou diferença significativa (Kruskal-Wallis;  $p < 0,00001$ ) em suas concentrações médias durante o período amostrado (Verão/2002? 20,6 mg g<sup>-1</sup>; Inverno/2002? 35,8 mg g<sup>-1</sup>; Verão/2003? 48,8 mg g<sup>-1</sup>; e Inverno/2003? 41,1 mg g<sup>-1</sup>), embora os coeficientes de variação tenham sido similares (~50 a 60%). As maiores amplitudes e concentrações médias foram encontradas no ano de 2003, sendo que nas estações 5, 20, 21 e 30 atingiram os maiores valores enquanto os menores ocorreram nas estações 6, 16 e 31 (Figura 1).

O Fe não apresentou diferenças significativas em suas concentrações médias ( $p < 0,07$ ) embora tenham apresentado um discreto aumento ao longo da série amostral (Verão/2002? 20,4mg g<sup>-1</sup>; Inverno/2002? 21,6mg g<sup>-1</sup>; Verão/2003? 24,6 mg g<sup>-1</sup>; e Inverno/2003? 25,9 mg g<sup>-1</sup>) sendo seus coeficientes de variação similares em todos os períodos (46 a 48%) exceto para o Inverno/2003 que mostrou uma redução (38%). As estações 1, 2, 3, 5, 18, 20, 26 e 27 apresentaram as maiores concentrações, em especial as localizadas no fundo da baía, enquanto as menores concentrações ocorreram nas estações 6, 10, 30, 31 e 32 com destaque para as estações localizadas na entrada da baía (Figura 2).

Figura –1. Distribuição sazonal e espacial das concentrações de Alumínio (mg.g-1)

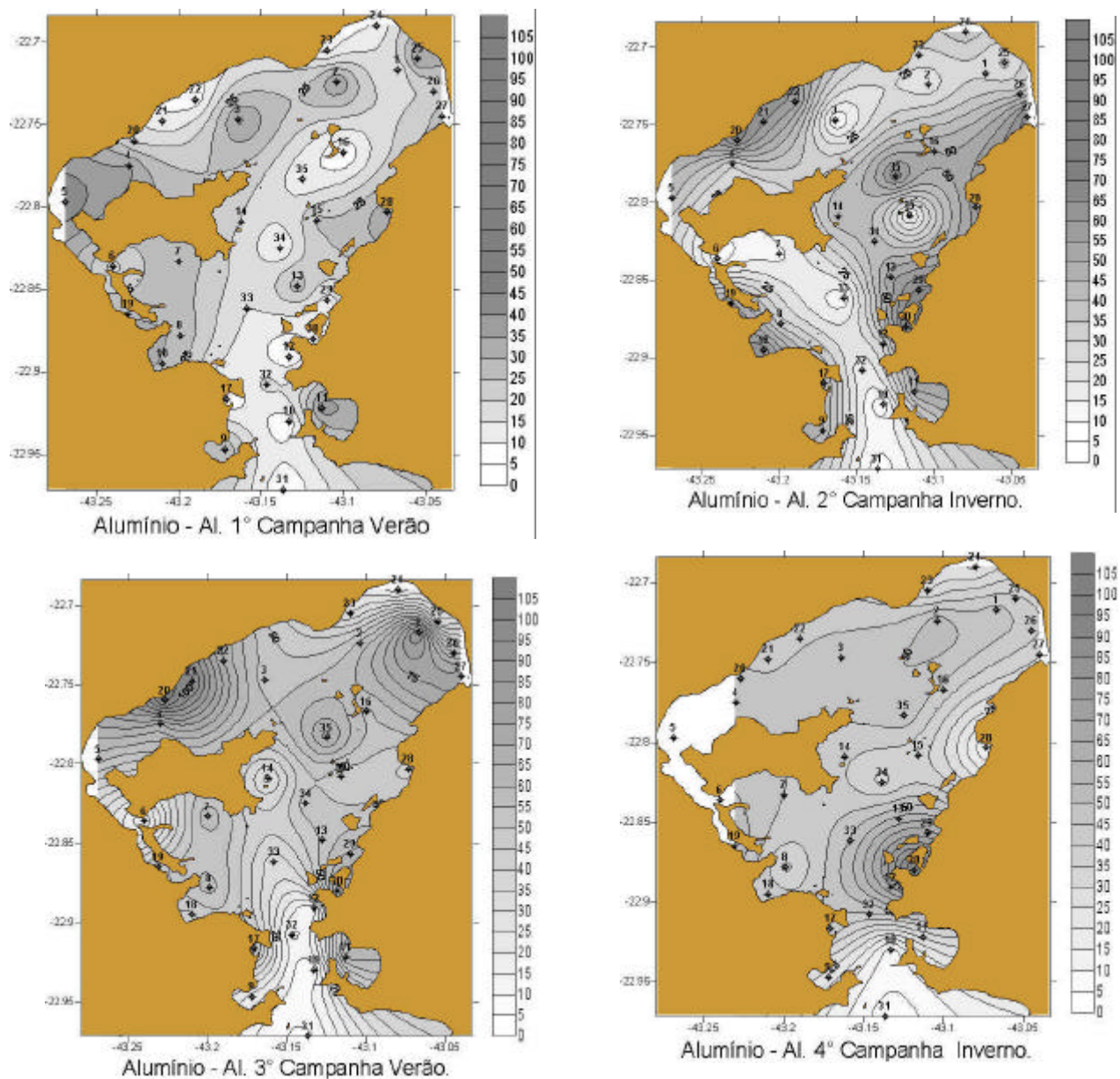
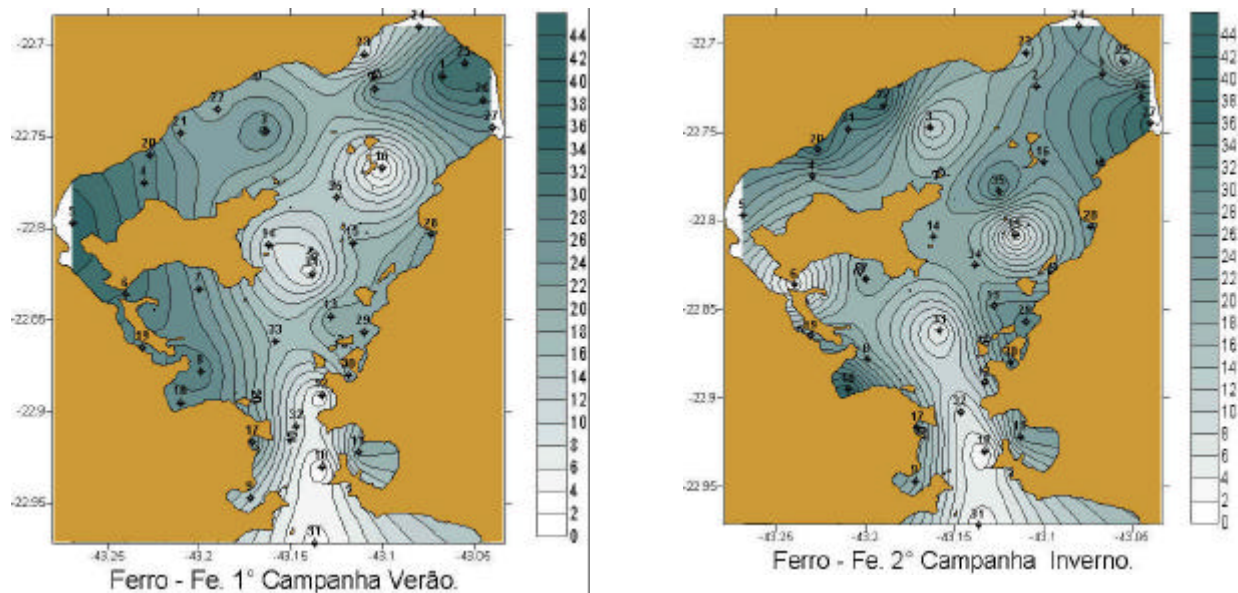


Figura –2. Distribuição sazonal e espacial das concentrações de Ferro(mg.g-1).



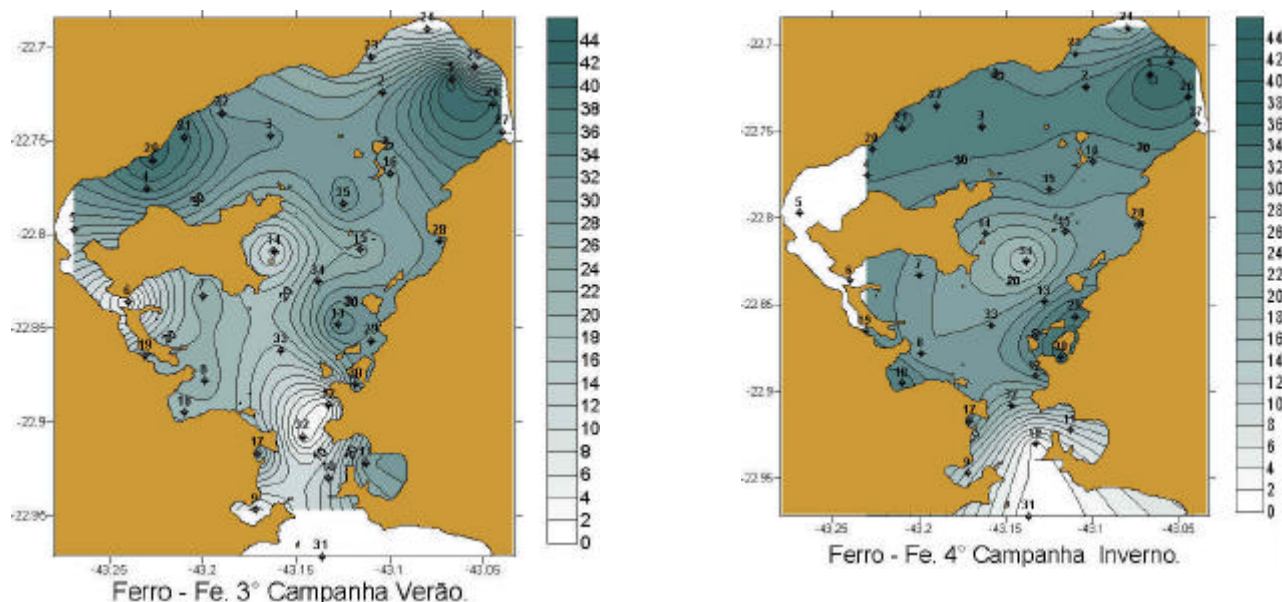


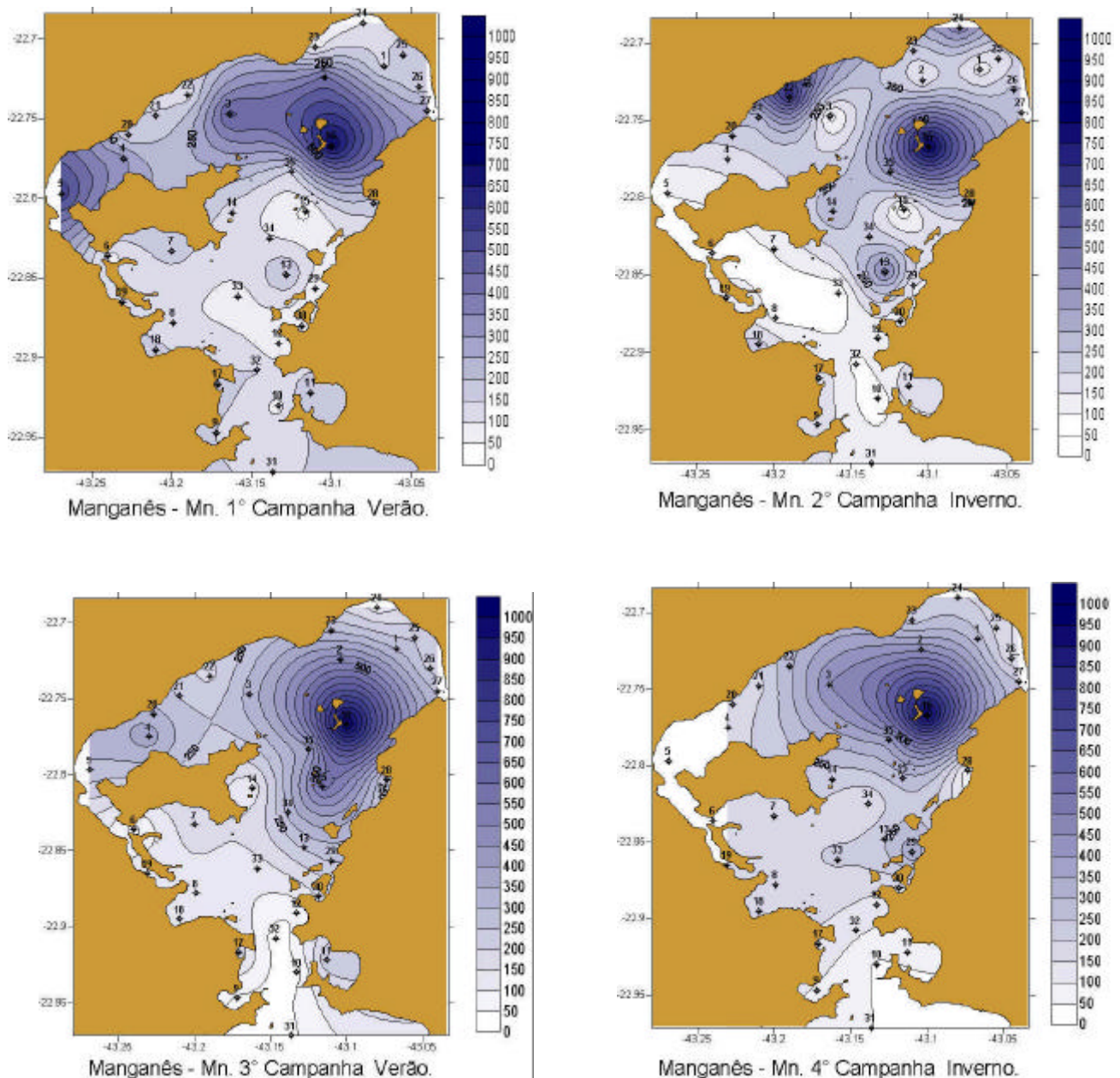
Tabela 1: Dados descritivos para Al, Fe, Mn, Ba e Ni nos sedimentos das estações amostradas na Baía de Guanabara.

<b>Al (mgg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	20,6	38,5	48,8	41,0
Mediana	19,3	41,2	53,3	43,8
DP	11,9	20,7	26,5	20,9
Máximo	45,0	71,3	107	97,5
Mínimo	4,33	5,08	3,55	2,46
<b>Fe (mgg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	20,4	21,6	24,6	25,9
Mediana	22,1	23,0	25,8	27,9
DP	9,74	10,3	11,3	9,86
Máximo	35,8	38,0	43,2	36,6
Mínimo	2,02	1,34	1,20	0,51
<b>Mn (µgg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	184	214	238	247
Mediana	149	176	231	197
DP	145	170	188	200
Máximo	708	832	1029	964
Mínimo	37,7	53,4	20,9	44,1
<b>Ba (µgg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	75,8	115	105	121
Mediana	37,6	65,9	94,9	118
DP	72,7	124	71,7	95,1
Máximo	282	634	320	363
Mínimo	15,5	9,83	15,9	18,9
<b>Ni (µgg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	13,1	12,5	12,0	14,0
Mediana	13,3	11,6	12,4	13,1
DP	8,48	8,19	6,24	8,08
Máximo	44,6	40,0	23,0	37,1
Mínimo	1,37	0,28	1,18	1,07



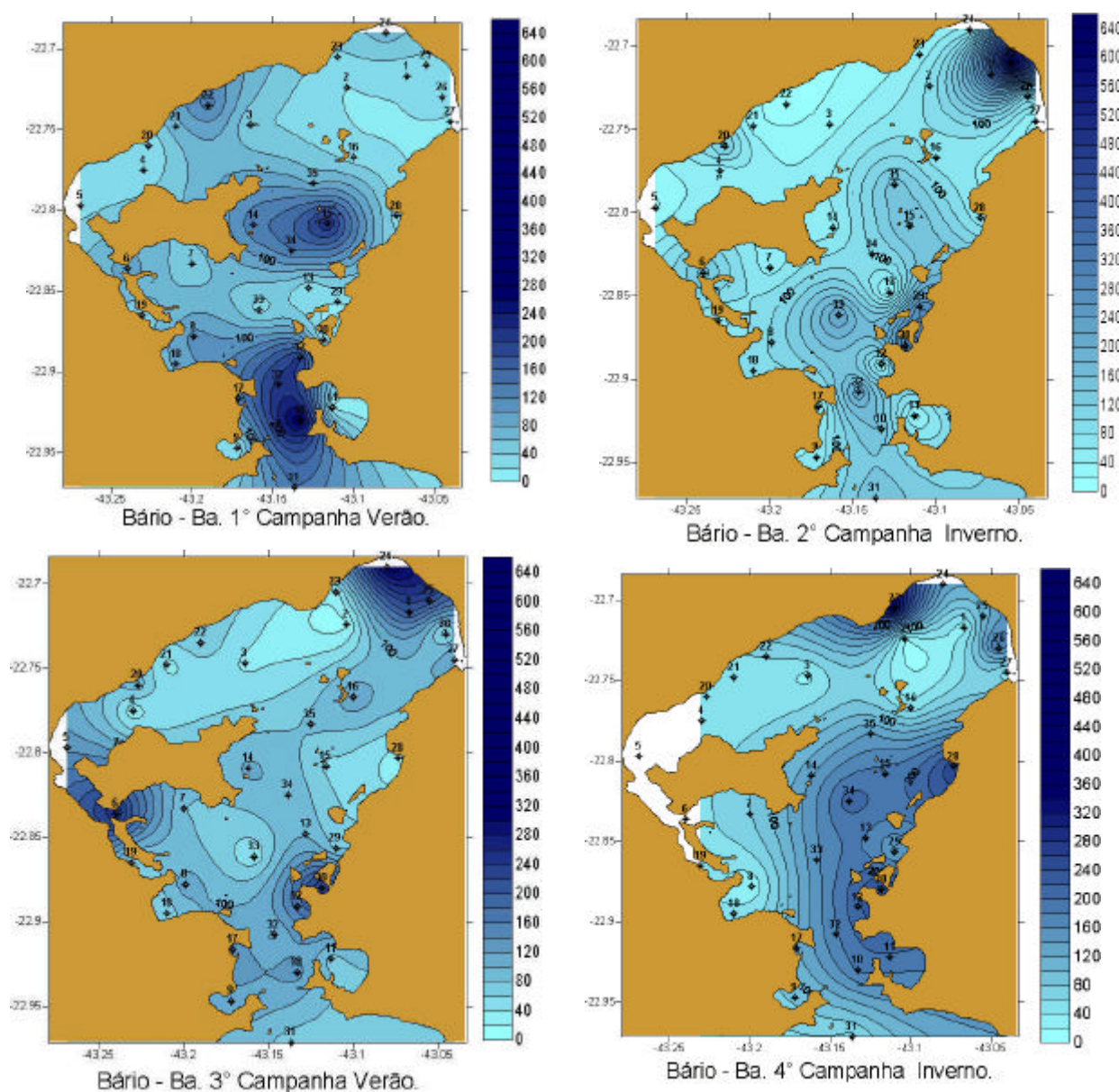
As concentrações de Mn não foram diferentes significativas entre os anos e períodos, mas houve um enriquecimento médio nos diferentes momentos amostrados (Verão/2002?  $184\mu\text{g g}^{-1}$ ; Inverno/2002?  $214\mu\text{g g}^{-1}$ ; Verão/2003?  $238\mu\text{g g}^{-1}$ ; e Inverno/2003?  $247\mu\text{g g}^{-1}$ ) e um coeficiente de variação foi de aproximadamente 80%. Para o Mn as maiores concentrações ocorreram na estação 16, próxima a Ilha de Paquetá, enquanto as menores concentrações foram encontradas nas estações 6, 10, 15, 32 e 33 (Figura 3).

Figura –3. Distribuição sazonal e espacial das concentrações de Manganês( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).



O Ba apresentou suas maiores concentrações médias nos períodos de Inverno (2002 e 2003; 115 e 121  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente) e variabilidade no ano de 2002 (~100%), enquanto em 2003 os coeficientes de variação estiveram entre 70 e 80%. Em 2002 também ocorreu o maior intervalo das concentrações médias, 9,8 a 634  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Tabela 1). As estações que apresentaram as maiores e menores, respectivamente, são listadas a seguir: 1) 10, 23, 24 e 25; e 2) 2, 5, 11, 27 e 30 (Figura 4).

Figura – 4. Distribuição sazonal e espacial das concentrações de Bário ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).





As concentrações médias de Ni ao longo de 2002 e 2003 ficaram entorno de 12 a 14  $\mu\text{g g}^{-1}$ , seus coeficientes de variação entre ~50 e 65% e a maior e menor concentração ocorreram em 2002, Verão e Inverno respectivamente (Tabela 1). A estação 19 próxima a Ilha do Fundão apresentou as maiores concentrações todas as amostragens, exceto durante o Verão de 2003, enquanto as menores ocorreram sistematicamente na estação 31 cuja localização na entrada da baía (Figura 5). O Ni assim como o Ba não tiveram suas médias significativamente diferentes durante as 4 amostragens.

Figura – 5. Distribuição sazonal e espacial das concentrações de Níquel ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )

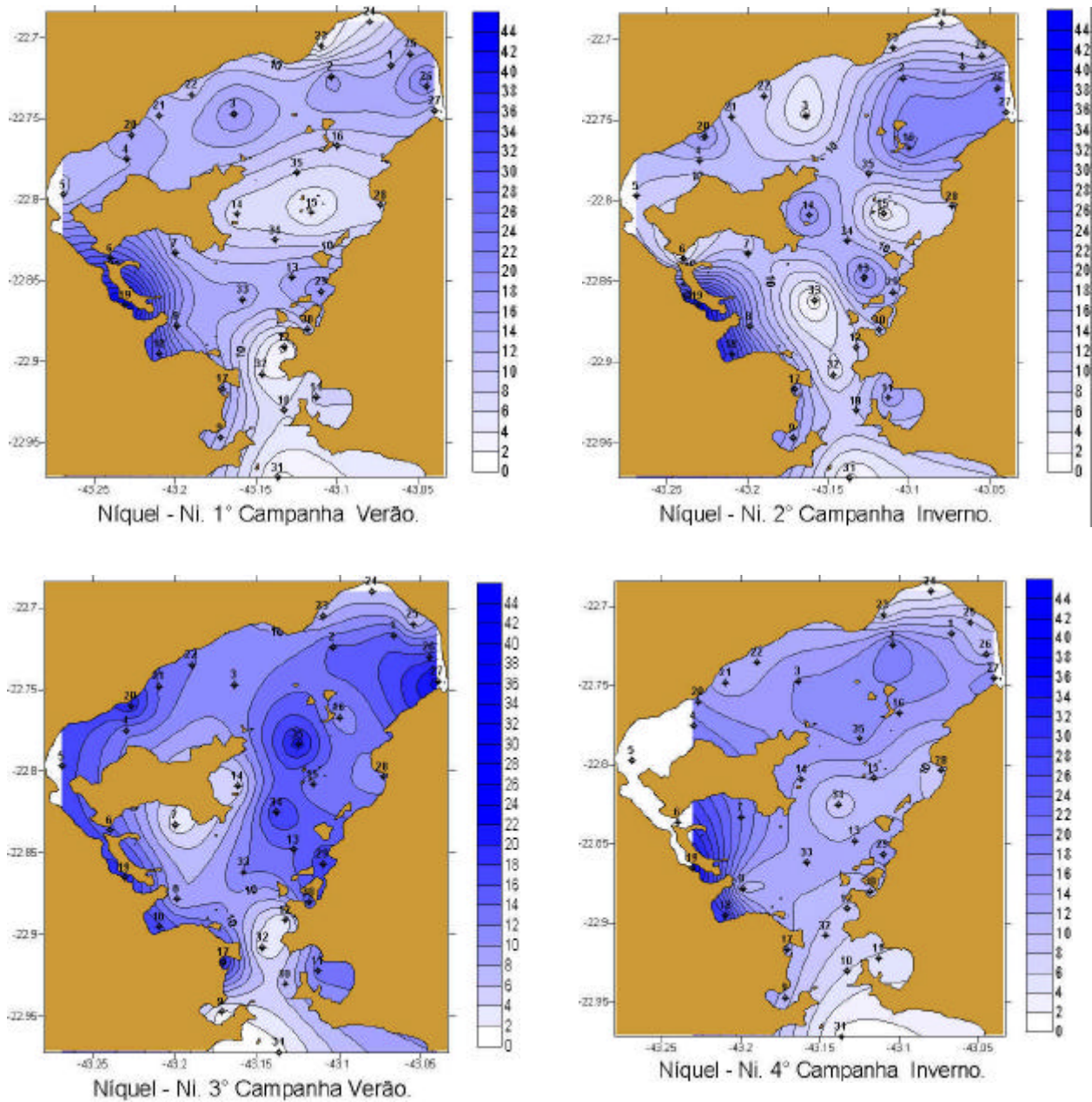


Tabela 2: Dados descritivos para Pb, Cr, Cu, Cd e Zn nos sedimentos das estações amostradas na Baía de Guanabara.

<b>Pb (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	27,2	27,7	25,0	29,7
Mediana	17,5	21,3	22,0	21,0
DP	32,3	21,5	17,9	23,5
Máximo	174	95,2	72,0	89,0
Mínimo	6,79	3,12	1,67	4,85
<b>Cr (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	57,7	42,5	44,8	41,1
Mediana	32,2	35,7	35,6	36,8
DP	80,6	37,7	44,1	27,2
Máximo	448	179	200	118
Mínimo	2,62	2,99	1,08	0,64
<b>Cu (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	49,33	45,6	39,0	51,1
Mediana	28,79	35,5	30,5	35,5
DP	59,68	41,1	35,8	46,0
Máximo	283	173	168	169
Mínimo	0,75	1,34	<1,00	2,11
<b>Cd (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	0,45	0,49	0,38	0,60
Mediana	0,29	0,41	0,22	0,45
DP	0,50	0,36	0,27	0,49
Máximo	2,93	1,76	1,19	1,94
Mínimo	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
<b>Zn (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Verão/2002</b>	<b>Inverno/2002</b>	<b>Verão/2003</b>	<b>Inverno/2003</b>
Média	120	117	123	150
Mediana	77,9	88,1	105	113
DP	126	104	86,0	125
Máximo	551	481	299	467
Mínimo	6,21	6,80	3,17	1,70

As concentrações médias de Pb, Cr, Cu, Cd e Zn não foram significativamente diferentes nos períodos amostrados. Os maiores coeficientes de variação durante a amostragem ocorreram no Verão de 2002, onde todos os elementos, sem exceção, tiveram suas médias variando acima de 100%. Neste mesmo período ocorreram as maiores concentrações (Tabela 2).

As estações 17, 18, 19, 20, 21 e 30 sinalizam as áreas de maiores concentrações para os elementos descritos acima (Tabela 2), sendo as áreas próximas aos canais do Mangue e do Fundão as áreas mais freqüentes. Já para as menores concentrações destacamos as estações 6, 10 e 31 para todos os elementos.



Os mapas faciológicos baseados na classificação textural mostram uma pequena variação entre os períodos de Verão e Inverno nos anos de 2002 e 2003, mas notadamente a região da Baía de Guanabara pode ser denominada como um ambiente lamoso, com predomínio de areia basicamente na região central da entrada da baía. No entanto, sabemos que existem várias atividades de dragagem que podem alterar, entre períodos, as características dos sedimentos e, portanto, as concentrações dos elementos menores e traços analisados devem ser tratados em conjunto principalmente com os teores da fração fina (Silte e Argila) e dos suportes geoquímicos disponíveis (ex. Morg e Carbonato) para que possamos ter uma avaliação mais precisa da dinâmica destes elementos durante o período estudado.

Durante o ano de 2002 a média da Morg foi de 15,4% no Verão e 15,1% no Inverno, e a variabilidade, calculada a partir do coeficiente de variação, ficou próxima a 15%; enquanto, a média da área superficial (AS) neste período foi de 17,1 e 16,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Nestas coletas alguns elementos (Al, Fe, Mn, e Ni) mostraram uma correlação positiva e significativa com a AS, além de terem apresentado uma forte associação com a Morg. No entanto, para alguns metais, esta associação ocorreu apenas com a matéria orgânica, assim como para o Zn, o Ni (Inverno), o Cr (Inverno) e o Ba (Verão).

Tabela 3: Concentração de metais pesados em sedimento superficiais de plataforma continental (Todos elementos estão em µg g<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>PETROBRAS, 2002; <sup>2</sup>PETROBRAS, 2001).

Local	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Cabiunas <sup>1</sup>	99	0,24	25	7	192	12	12	19
Pampo <sup>2</sup>	188	<0,10	14	6	73	8	7	28
Pargo <sup>2</sup>	165	<0,10	15	3	88	6	8	24
Este Estudo	103	0,50	47	46	218	13	27	125

A concentração média geral para os elementos analisados, exceto Al e Fe, de todas as amostragens está comparada com sedimentos da plataforma continental brasileira. Os sedimentos da baía foram mais enriquecidos para todos os elementos, exceto para Ba e Ni. No entanto, é importante ressaltar que embora estas médias representem o ambiente como um todo, precisamos considerar as especificidades dos sub-ambientes de deposição destes ambientes dentro da baía, que podemos chamar de pontos de contaminação, principalmente no setor noroeste e sudoeste da baía.

Com base nos resultados da fração dos elementos extraídos em HCl (1,0 N) durante o ano de 2002, Verão e Inverno, podemos agrupar estes elementos em 4 grupos, a saber:  $f_1 < 15\%$  (Al, Ba);  $15\% \leq f_2 < 50\%$  (Fe, Cr e Ni);  $50\% \leq f_3 < 75\%$  (Mn e Cu); e  $75\% \leq f_4 \leq 100\%$  (Pb, Cd e Zn). Esta fração é expressa em percentual, pois é calculada a partir da relação entre a concentração do elemento extraído em HCl (1,0N) e sua concentração total; também expressa a fração com maior mobilidade dentro do sedimento, pois extrai os elementos fracamente associados aos sedimentos, e extrai parcialmente os ligados aos suportes geoquímicos orgânicos, aos compostos de enxofre menos estáveis e aos carbonatos. As maiores contribuições percentuais ocorreram durante o período de Verão.

Perin, et al (1997) propuseram o uso de 4 categorias de risco para as concentrações de vários elementos presentes nos sedimentos marinhos, extraídos a partir do ácido nítrico concentrado e a quente (Tabela 3).

Tabela 3: Classificação tentativa proposta no trabalho de Perin, et al (1997) em  $\mu\text{g g}^{-1}$

Elemento	Sem Risco	Risco Nível 1	Risco Nível 2	Risco Máximo
Cd	<0,5	0,5 a 5,0	5,0 a 50	> 50
Cr	<25	25 a 50	50 a 120	> 120
Cu	<0,7	0,7 a 7,0	7,0 a 70	> 70
Fe	<10	10 a 100	100 a 350	> 350
Ni	<25	25 a 30	30 a 60	> 60
Pb	<12	12 a 120	120 a 1200	> 1200
Zn	<3,5	3,5 a 35	35 a 350	> 350

As médias das concentrações totais dos elementos analisados e considerados na classificação proposta por Perin, et al (1997), mostrou que maioria dos elementos (Cd, Cr, Cu e Pb), apontam para um sistema com nível de risco 1 e 2. O Ferro esteve na faixa de risco máximo e o Ni não apresentou risco. No entanto, a variabilidade das concentrações totais, para todos os elementos, sem exceção, demonstra que o sistema possui áreas de risco com diferentes intensidades (Sem risco a risco Máximo) denotando a necessidade de estabelecermos as áreas segundo suas principais características e condições de risco (Tabela 4). Neste sentido, estudos futuros deverão incorporar o conceito de mapeamento de risco em todo espelho d'água assim como na bacia de drenagem da Baía de Guanabara.

Tabela 4: Concentrações médias e intervalos dos elementos listados na classificação proposta por Perin, et al (1997).

Elementos	Concentração Total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Elementos	Concentração em HCl 1,0N ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Cd		Cd	
Média	0,5	Média	0,5
Intervalo	<0,2 a 2,9	Intervalo	<0,2 a 2,7
Cr		Cr	
Média	47	Média	18
Intervalo	<1,0 a 448	Intervalo	<1,0 a 215
Cu		Cu	
Média	46	Média	28
Intervalo	<1,0 a 283	Intervalo	<1,0 a 120
Fe		Fe	
Média	22.760	Média	8.145
Intervalo	500 a 43.000	Intervalo	340 a 20.200
Ni		Ni	
Média	13	Média	4,17
Intervalo	<1,0 a 45	Intervalo	<0,2 a 26
Pb		Pb	
Média	27	Média	24
Intervalo	3,0 a 174	Intervalo	1,4 a 151
Zn		Zn	
Média	125	Média	97
Intervalo	1,7 a 551	Intervalo	1,8 a 475

Embora a classificação proposta utilize uma extração química mais forte ( $\text{HNO}_3$  a quente), realizamos uma comparação dos valores encontrados na extração com HCl 1,0N realizada no ano de 2002 e os resultados mostram a mesma tendência descrita acima, o que sinaliza o quanto crítica encontra-se a situação de contaminação por estes elementos da baía.



## Referências:

Perin, G.; Fabris, R.; Manente, S.; Rebello Wagener, A.; Hamacher, C & Scotto, S. 1997. A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Water Research*, 31(12): 3017 – 3028.

PETROBRAS, 2001. Monitoramento Ambiental da Atividade de Produção de Petróleo na Bacia de Campos. Etapa de Pré-Monitoramento. Relatório Final. Rio de Janeiro, 222p.

PETROBRAS, 2002. Monitoramento Ambiental da Área de Influência do Emissário de Cabiúnas. Região de Macaé (RJ). Caracterização Pré-Operação e Monitoramento Pós-Operação – Relatório Final. Rio de Janeiro. 276p.

**MARINHA DO BRASIL**  
**INSTITUTO DE ESTUDOS DO MAR ALMIRANTE PAULO**



**“MONITORAMENTO DA POLUIÇÃO HÍDRICA DO  
MEIO AMBIENTE MARINHO  
DA BAÍA DE GUANABARA”**

**COMPLEMENTO DO RELATÓRIO FINAL  
DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS**