

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA, RJ

Friedrich Herms¹ & Marcio Gurgel²

RESUMO

Os resultados apresentados fazem parte de uma série de estudos desenvolvidos pelo Departamento de Oceanografia Química da Faculdade de Oceanografia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, na região da Baía de Sepetiba.

Um crescente polo industrial e portuário do Estado do Rio de Janeiro situa-se nesta área, onde encontram-se, também, várias indústrias, dentre as quais pode-se destacar as de siderurgia e metalurgia, abrangendo empresas de grande porte, além de possuir uma população de mais de um milhão de habitantes.

Além do objetivo de avaliar a situação ambiental da região referente aos metais pesados, este trabalho pretende completar algumas lacunas do conhecimento científico na avaliação da contaminação por metais pesados introduzidos neste sistema costeiro.

Assim são apresentados resultados da análise de 9 metais: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em sedimentos superficiais e na coluna sedimentar, coletados com busca-fundo tipo Van Veen e testemunhador de profundidade. Alguns deles têm papel reconhecidamente importante na poluição da região, como é o caso do Zn e do Cd, embora Pb, Cr e Ni também apresentem cargas significativas através dos tempos.

Palavras-chave: metais pesados; Baía de Sepetiba; sedimento superficial; coluna sedimentar; aporte continental.

ABSTRACT

The results presented here are part of a series of investigations that comes being developed by the Chemical Oceanography Department, School of Oceanography of the State University of Rio de Janeiro - UERJ in the area of the Sepetiba Bay.

A growing industrial center and a port complex of the State of Rio de Janeiro is located in this area, where there are several industries, among which one can be highlighted is the siderurgy and metallurgy plants, including large companies, as well as having a population of more than a million inhabitants.

Besides the objective to assess the environmental situation in the region concerning the heavy metals, this study aims to fill some gaps in scientific knowledge in the assessment of heavy metal contamination introduced in this coastal system.

Thus results are presented from the analysis of eight metals: Al, Cd, Cr, As, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in surface sediments and sedimentary column, collected with Van Veen sediment sampler and a core sampler. Some of them are admittedly important role in the pollution of the region, as it is the case of Zn and of the Cd, while Pb, Cr and Ni also have substantial loads over time.

Keywords: Heavy metals; Sepetiba Bay; surface sediments; sedimentary column; continental runoff.

1.Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Faculdade de Oceanografia – Departamento de Oceanografia Química – Rua São Francisco Xavier, 524 – sala 4018 – bloco E – 4º andar – Maracanã – Rio de Janeiro – RJ – CEP:20.550-013 – fredwh@uerj.br

2.Universidade de São Paulo – Escola de Artes, Ciências e Humanidades (EACH) – Rua Arlindo Bétio, 1000 – São Paulo – SP – CEP:03.828-000 – gurgel.marcios@gmail.com

INTRODUÇÃO

Os metais são elementos amplamente distribuídos pela crosta terrestre, fazendo parte da estrutura cristalina das rochas. Apresentam formas minerais que podem constituir veios ou jazidas, na superfície ou bem próximo a esta, segundo Thompson & Turk (1991), tornando sua disponibilidade para o homem bastante elevada. Talvez tenham sido o cobre e ouro os primeiros metais a serem utilizados, provavelmente pelas suas atrativas formas brutas e pela ductilidade que apresentam, podendo ser modelados ou cortados até mesmo com martelos de pedra, levando o homem a utilizá-los desde os mais antigos tempos.

Para o Homem foi um grande avanço descobrir que os metais poderiam ser isolados de determinadas rochas e que, associado ao emprego do martelo, a utilização do calor facilitariam o trabalho de modelagem destes materiais. Realmente alguns são extremamente dúcteis e possuem baixo ponto de fusão como por exemplo: ouro, cobre, estanho, chumbo, prata.

Têm-se vestígios que o cobre já era utilizado para fabricar armas e utensílios há pelo menos 9.000 anos, porém sua utilização principal era para a confecção de peças de ornato ou ostentação, já que armas e ferramentas tinham uso limitado devido a sua extrema flexibilidade. O aprimoramento dos conhecimentos metalúrgicos levou a descoberta do bronze, uma liga de cobre e estanho, material bem mais resistente que o cobre puro, que torna o uso de instrumentos metálicos bastante difundido pelo mundo, culminando na Idade do Bronze, quem tem lugar entre 4.000 e 2.000 A.C..

O avanço da metalurgia, mais especificamente a evolução da forja do ferro, levou a descoberta do aço (The Times 1995). Por ser um dos materiais metálicos mais resistentes e, além do mais, ser derivado de um dos elementos mais abundantes do planeta Terra, o aço se tornou uma das bases da evolução da sociedade moderna, quer seja seu uso na construção civil ou na indústria.

Estas atividades antropogênicas poderiam ser consideradas responsáveis pelo início do que pode se chamar de contaminação ambiental pelos metais. No qual o termo contaminação aqui utilizado é descrito como sendo a introdução de substâncias, elementos, energias ou organismos no meio ambiente que não sejam por vias naturais, causando alterações na sua distribuição natural. Esta contaminação se reflete no aumento das

concentrações de metais no ambiente como um todo ou de modo diferenciado em seus vários compartimentos, superando os níveis naturais de cada local.

Até a época da revolução industrial acredita-se que os níveis de contaminação ambiental tenham se mantido estáveis e fossem pontuais. A partir de tal evento, com o surgimento da sociedade de consumo e da industrialização, houve o aumento quali-quantitativo do número de atividades poluidoras. Quando se fala em poluição é o mesmo que dizer que o nível de contaminação atingiu valores tão altos que se fazem sentir efeitos deletérios aos organismos e ao meio ambiente.

Atividades humanas tem causado um drástico aumento no fluxo de metais na biosfera pelos efluentes oriundos de diferentes tipos de atividades, por exemplo, minerações, fundições e uso de pigmentos (Stumm & Morgan 1981; Lacerda 1983). Emissões de compostos acidificantes e metais no ar, água e solos também tiveram um aumento significativo durante as últimas décadas pela queima de combustíveis fósseis. Isto tem um papel bastante importante na distribuição e no destino dos metais, e também pode causar a mobilização de metais nos solos, segundo Grahn & Håkanson (1986).

Sob o ponto de vista químico, o interesse do estudo dos metais vai depender, em primeiro lugar, da sua origem. Como por exemplo: do intemperismo natural, de processos industriais, do uso de componentes metálicos, da lixiviação de lixo e de depósitos de resíduos sólidos, etc. Em segundo lugar, do seu percurso, tanto em ambientes terrestres quanto aquáticos, pois variações de condições físico-químicas dos meios podem alterar significativamente a distribuição de suas espécies químicas e o seu comportamento em processos biogeoquímicos. O estudo da conjugação destes dois fatores somados a susceptibilidade dos organismos quando expostos às diversas espécies químicas dos metais resultam nos chamados estudos toxicológicos. São estes estudos que demonstram o quão tóxicos são ou podem ser os metais.

De acordo com Förstner (1986) a liberação de elementos potencialmente tóxicos no ambiente influencia os ecossistemas em escalas locais, regionais ou globais. Estes impactos podem ser estudados a partir de diferentes meios, como solo, água e biota. Para avaliar as taxas de entrada e a evolução histórica de certos poluentes numa escala global ou regional, a análise de testemunhos de gelo e sedimentos é particularmente útil.

Ainda segundo Förstner (op. cit.), dos elementos que geram perturbações globais, o chumbo é o mais drástico. Alterações regionais são tipicamente encontradas para alumínio, que pode ser mobilizado dos solos por precipitação ácida, estas alterações quando relacionadas ao aumento a solubilidade do alumínio podem induzir efeitos tóxicos tanto na biota terrestre quanto aquática. O cromo geralmente é um exemplo de significância local, onde suas espécies elementares exibem características diferentes. Outros metais podem ser mobilizados pela formação de compostos organometálicos, mediados biologicamente ou não.

Por fatores históricos e estratégicos a maior parte da população do mundo vive ou está intimamente associada ao ambiente costeiro. Por isto a maior parte das grandes cidades, num contexto mundial, encontram-se localizadas nas imediações de baías ou regiões estuarinas, devido principalmente aos seguintes fatos: possuir fácil acesso ao interior do continente (via fluvial); possuir saída livre para mar, importante sob o ponto de vista comercial; possuir farta disponibilidade de água para as mais variadas atividades. Outro fato que age como atrativo humano à estas regiões é a grande quantidade de peixes e outros organismos aquáticos que passam a fazer parte da sua dieta alimentar.

Sob o ponto de vista químico e físico-químico, tem lugar nos estuários, processos como adsorção (sorção física), troca catiônica (sorção química), precipitação, co-precipitação, complexação, floculação, que retêm no sedimento, segundo Förstner & Patchneelam (1980, *apud* Pestana, 1989), tanto os metais trocáveis quanto os associados a diversos substratos como os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, carbonatos, sulfetos e matéria orgânica.

O estuário é um ambiente naturalmente concentrador de sedimentos, seja pela forte barreira de densidade originada pelo gradiente de salinidade, pela presença de grande quantidade de íons da água do mar atuando como floculante de argilas e outras substâncias existentes nas descargas fluviais, ou mesmo apenas pela simples diminuição da velocidade de fluxo do rio, reduzindo assim a sua competência de transporte, de acordo com Morris (1985).

Segundo Badri & Aston (1983, *apud* Pestana & Lacerda, 1989), um dos melhores meios concentradores de metais no ambiente aquático é o sedimento. Podendo

este funcionar como reservatório ou fonte, de metais pesados, dependendo dos agentes físicos, químicos e biológicos do meio circundante. Esta capacidade aliada ao fato que os metais traço, resultantes do intemperismo das rochas e solos e de fontes antropogênicas, alcançam as áreas costeiras, principalmente através dos rios, adsorvidos a fase sólida, segundo Lacerda *et al.* (1989), torna a determinação de metais pesados em sedimentos marinhos um dado importante para o estabelecimento de critérios de qualidade e controle da poluição, conforme encontrado em Lacerda *et al.* (1982), Aston (1985) e Souza (1986).

A bacia de drenagem da Baía de Sepetiba é formada por rios que nascem na Serra do Mar e deságuam na referida baía. Segundo o Programa de Zoneamento Econômico - Ecológico do Estado do Rio de Janeiro de 1996, estes rios são responsáveis pela formação de uma extensa planície quaternária entremeada por brejos, o que exigiu obras de retificação de muitos deles e a construção de canais de drenagem.

Segundo o Macroplano de Gestão e Saneamento Ambiental da Bacia da Baía de Sepetiba, editado pela Secretaria de Estado de Meio Ambiente do Rio de Janeiro, SEMA (1998), a bacia de drenagem da Baía de Sepetiba (Figura 1) ocupa uma área de cerca de 2700 km², compreendendo, parcial ou totalmente, os territórios de 14 municípios, correspondendo a cerca de 6 % da área do Estado do Rio de Janeiro.

Com uma área total de aproximadamente 447 Km², a Baía de Sepetiba localiza-se na porção sul do litoral fluminense, 60 Km à oeste da cidade do Rio de Janeiro. Apresenta-se limitada ao sul pela Restinga da Marambaia e a Ilha de mesmo nome, a nordeste pela Baixada de Sepetiba e a noroeste pelas Ilhas da Madeira, de Itacuruçá, de Jaguanum e diversas outras ilhas, possuindo um formato elipsoidal com 40 Km de comprimento e 16 Km de largura conforme descrição dada por Borges (1990).

Uma vez que as condições dominantes das águas da Baía são de grande oxigenação, devido ao tempo relativamente curto de residência de suas águas, aproximadamente 100 horas, segundo Lacerda *et al.* (1994), e cargas ainda pequenas de efluentes orgânicos e óleos. Os metais pesados, associam-se ao material particulado em suspensão adsorvidos às cargas de superfície ou co-precipitam com oxi/hidróxidos de ferro e manganês.

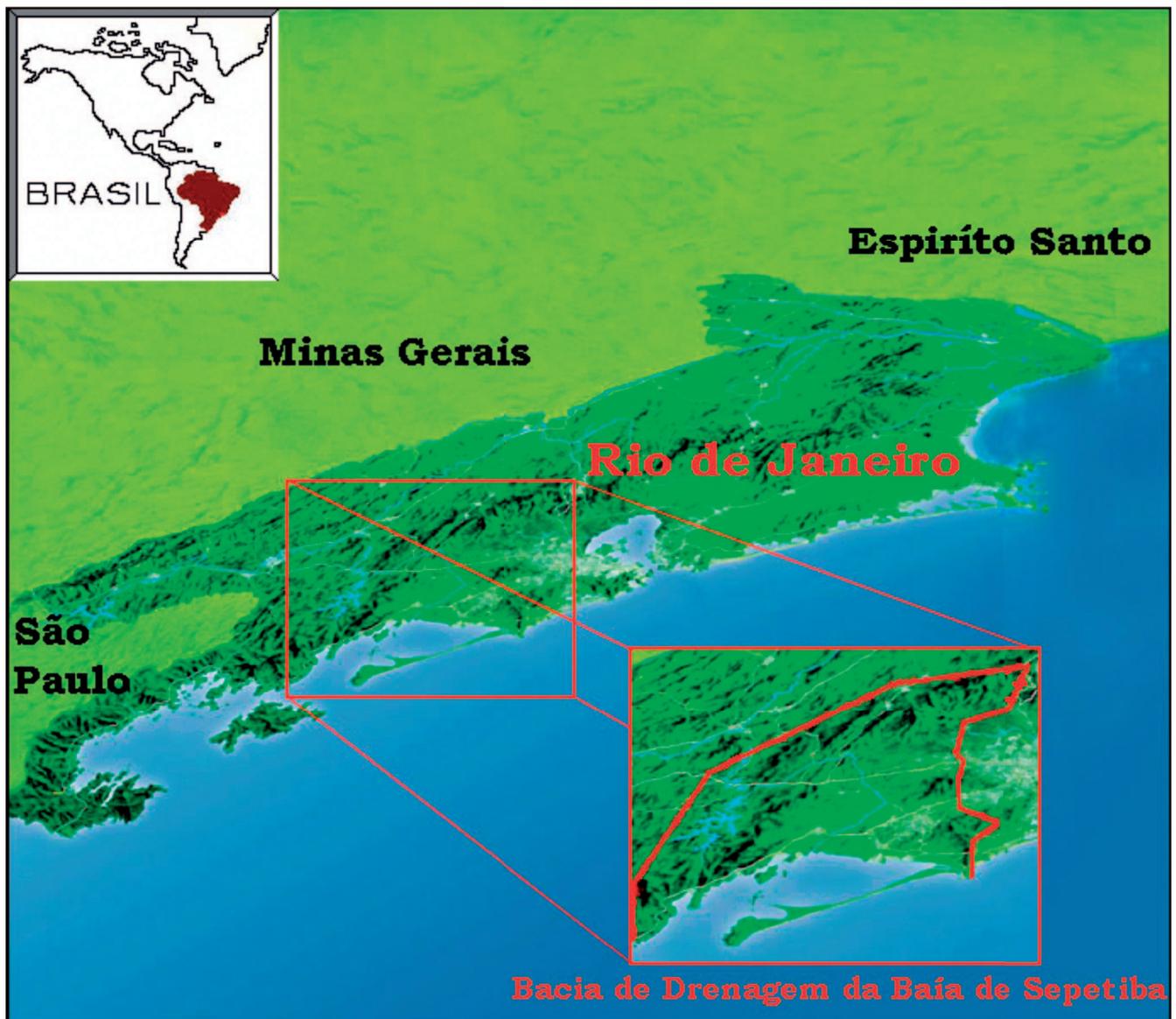


Figura 1 – Bacia de Drenagem da Baía de Sepetiba

Dentre o principal grupo de contaminantes originados no parque industrial da Baía de Sepetiba os metais pesados possuem destaque, sendo gerados principalmente pela indústria minero-metalúrgica. As vias de entrada destes metais para a Baía (tabelas I e II) são a fluvial, particularmente pelos rios Guandu, da Guarda e Canal de São Francisco, e a atmosférica, uma vez que em áreas costeiras industrializadas as concentrações de metais na precipitação atmosférica são muito elevadas, segundo Lacerda (1983) e Lacerda *et al.* (1994), e bastante variáveis como pode se notar a partir das tabelas I e II:

O desenvolvimento da região da Baía de Sepetiba se caracteriza como uma superposição de planos, programas e ações que, em diversos momentos, tem apontado diretrizes e recomendações de ação para a região. Esses planos, programas e estudos foram elaborados por diferentes instituições, todos com objetivos setoriais específicos, muito embora tenham sido desenvolvidos com abordagens multidisciplinares (Cobrape 2011). Apesar de todo o planejamento realizado a Baía de Sepetiba vive conflitos intensos entre a ocupação antrópica e as condicionantes ambientais da região.

Tabela I – Fluxo Atmosférico, Fluvial e Total de Metais Pesados para a Baía de Sepetiba (t.ano⁻¹).

Vias \ Metais	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr
Atmosférica	34	8	56	0,7	2,48	0,2	1,15	0,1
Fluvial	24.000	760	330	54	4,15	1,1	-	32
Total	24.034	768	386	54,7	6,63	1,3	-	32,1

Fonte: Pedlowski et al. (1991, apud SEMA, 1998)

Tabela II – Comparação entre os Aportes Atmosféricos e Fluviais Anuais de Zn, Mn e Fe à Baía de Sepetiba (t.ano⁻¹).

Via \ Metal	Fe	Mn	Zn
Atmosférica	97,6	9,6	140
Fluvial	32.955	928	362

Fonte: Pedlowski et al. (1991)

Ao longo das últimas décadas, têm se verificado o declínio da qualidade de diversos fatores ambientais. As atividades agrícolas e mineradoras, os centros urbanos e os parques industriais e portuários existentes na região interferem, em ritmo crescente, na preservação de ambientes que originalmente guardavam imensa biodiversidade. A intensificação da ocupação urbana, desacompanhada de infra-estrutura adequada e feita de forma desordenada, e o crescimento da atividade industrial, com baixo índice de desempenho ambiental, têm se constituído nas principais formas de pressão sobre o meio ambiente, conforme avaliação do Banco Mundial (World Bank 1996)

O conceito de desempenho ambiental está calcado na relação: transformação de matéria prima vs. produção de rejeitos danosos ao ambiente. Este índice está diretamente ligado aos sistemas/processos de produção, na qual sua eficiência de aproveitamento da matéria prima é fator fundamental. Processos de baixa eficiência tem grande potencial de geração de resíduos, portanto, baixo índice de desempenho ambiental.

Para os efluentes líquidos das 100 empresas analisadas pela SEMA(1998), o potencial de lançamento é da ordem 153.835 m³.dia⁻¹, que representa uma DBO⁵ de aproximadamente 3.332 kg.dia⁻¹ e uma quantidade de material em suspensão em torno de 48.694 kg.dia⁻¹. A descarga de óleos e graxas potencialmente produzida atinge a casa dos 341 kg.dia⁻¹.

O lançamento destes efluentes, em geral, ocorre no

baixo curso dos rios principais das sub-bacias da área de estudo, como é caso do Rio da Guarda que recebe 78% do total de efluentes líquidos industriais produzidos na bacia. Tal fato é explicado em parte, pela presença do Distrito Industrial de Santa Cruz.

Quanto aos resíduos sólidos têm-se um potencial estimado, também pela SEMA (1998), de geração total de 372.568 TM.ano⁻¹ (tonelada métrica por ano). Deste volume aproximadamente 45.482 TM.ano⁻¹, ou 12% do volume total, estariam enquadrados como perigosos. Da carga total de resíduos perigosos 16,5% seriam orgânicos e 85,5% inorgânicos.

É indispensável, quando se estuda a situação da região, termos uma visão global da baía relacionada com o restante do país. Neste contexto a região está sobre forte influencia do desenvolvimento econômico, turístico e ambiental.

A Baía de Sepetiba se configura como um dos principais polos industriais do Rio de Janeiro e, em um raio de 500 km, concentram-se importantes atividades sócio econômicas, sendo o Porto de Itaguaí o segundo em volume de exportação, tendo como área de influência direta os Estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e até mesmo o sudoeste de Goiás, que escoam praticamente toda a sua produção por ali (Cobrape 2011).

Nos aspectos turísticos a região da Baía de Sepetiba localiza-se a meio caminho entre a região de Angra dos Reis e o município do Rio de Janeiro, dois dos principais destinos indutores de desenvolvimento do turismo

regional, entre os 65 identificados pelo Ministério do Turismo em 2009.

A Baía é uma área de sobreposição de espécies de interesse à conservação e à preservação, sendo classificada pelo Ministério do Meio Ambiente como área de prioridade extremamente alta para conservação da biodiversidade, mas apresenta significativas consequências ambientais dos processos de ocupação e desenvolvimento local.

Além das atividades industriais e turísticas, ressaltam-se em boa parte da área da Baía as atividades produtivas locais, em especial a agropecuária e a pesca.

Considerando a existência e a continuidade desta dinâmica social e econômica intensa, o futuro da região deverá ainda considerar os rebatimentos ambientais de

novas perspectivas, com destaque para a construção do Arco Rodoviário Metropolitano, e a consolidação do Polo Siderúrgico e do Complexo Portuário.

MATERIAL E MÉTODOS

A escolha da região de amostragem dos sedimentos (Figura 2), região estuarina da Baía de Sepetiba compreendida entre a Ilha da Madeira e a localidade de Sepetiba, deve-se ao fato de a descarga de água doce que provem dos rios na região corresponder a 91% do total que atinge a Baía, segundo SEMA (1998). Destacam-se o Canal do São Francisco, responsável pelo despejo de 77% das águas na Baía, seguido pelo Rio da Guarda (8%), Guandu (4%) e Mazomba-Cação (2%).

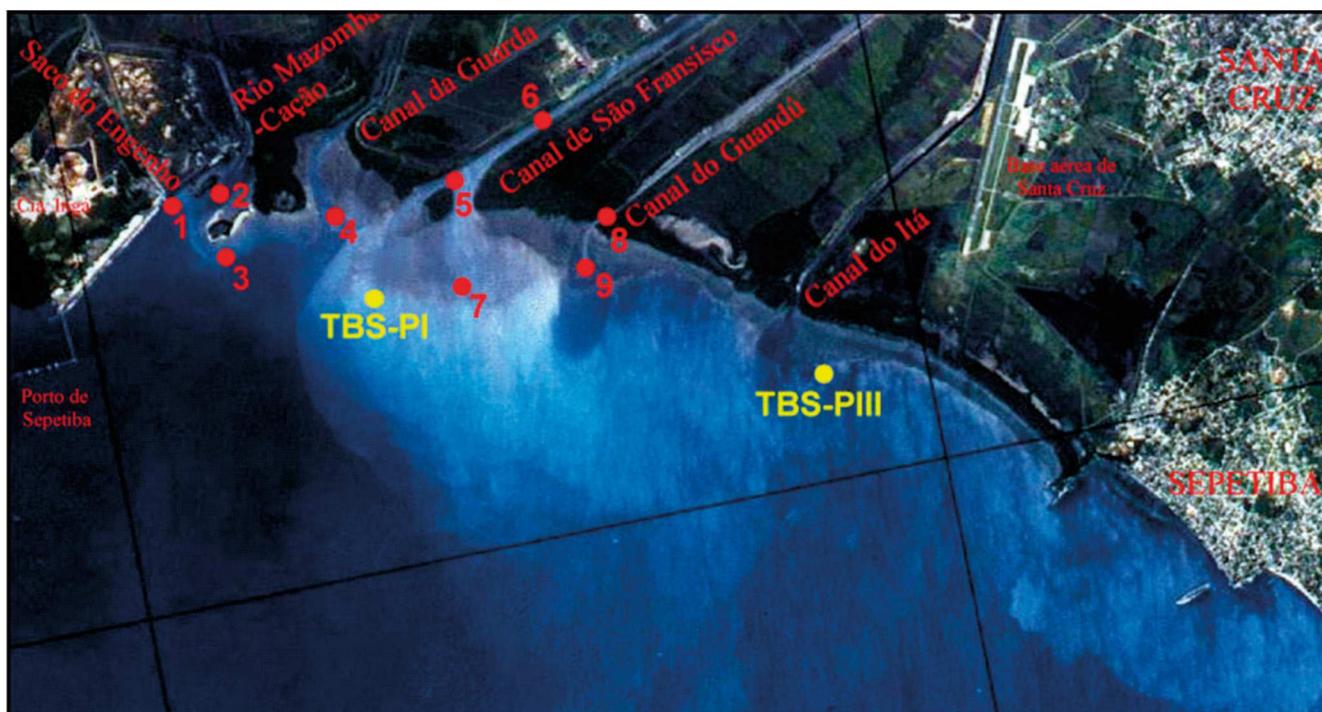


Figura 2 – Área de estudo e pontos de coleta dos sedimentos

Em uma primeira fase dos estudos, foram analisados 9 metais: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em sedimentos superficiais de nove pontos, coletados com busca-fundo tipo Van Veen. Na segunda fase os mesmos metais foram analisados ao longo de seis testemunhos distribuídos nas desembocaduras dos principais rios da região (Tabela III).

No campo, as amostras de sedimentos superficiais

foram diretamente coletadas com busca-fundo do tipo Van Veen de aço inox, da marca Wildlife Supply Company modelo “ponar â dredge - 9” scopp’s”. O busca-fundo foi lançado uma ou duas vezes, dependendo do volume recuperado. O conteúdo era então posto numa bandeja de plástico previamente descontaminada no laboratório e depois de cada amostragem lavada com água do local e água deionizada. Apenas a parte interna

do bloco recuperado era coletado, desprezando-se as partes que entraram em contato com o amostrador e a água local.

Depois de acondicionadas em sacos plásticos dotados de “zip”, identificadas e colocadas em isopor com gelo, as amostras foram transportadas para o Laboratório de Oceanografia Química da UERJ, onde foram congeladas em freezer imediatamente. Assim permanecendo até o início dos procedimentos de tratamento das amostras.

Em cada ponto de amostragem de sedimento superficial também foi feito um testemunho. Para tal foi utilizado um testemunhador de gravidade marca Wildlife Supply Company, modelo 2404-A14, composto por um tubo de aço inox oco, com aproximadamente 8 cm de diâmetro, no qual se encaixava internamente um tubo de plexiglass com cerca 50 cm de comprimento. Depois de coletados, os testemunhos foram mantido tampados e na posição vertical, e no laboratório foram imediatamente postos em um freezer na posição vertical para o congelamento.

Não foi possível coletar os testemunhos nos pontos 5, 6 e 8 devido a forte correnteza existente no

local e devido aos sedimentos do local serem muito grosseiros, conforme evidenciado pelo material recolhido pelo busca fundo. Tornando impossível a amostragem com o equipamento disponível.

As posições dos pontos de amostragem foram adquiridas através de aparelho portátil do sistema de posicionamento global (GPS), marca Garmin, modelo 45 XL.

Em laboratório para a determinação dos teores dos metais pesados e demais parâmetros necessários adotados neste trabalho, foram seguidos os procedimentos para o tratamento das amostras de sedimento apresentados de forma esquemática na figura 3.

Para a análise dos testemunhos, estes foram retirados do freezer e os tubos ainda tampados postos sob água corrente, de modo que o sedimento “descolasse” da parede do tubo. Com auxílio de um embolo próprio do amostrador, a coluna de sedimentos foi sendo empurrada para fora do tubo e “fatiada” com uma serra de aço inoxidável. A tabela IV mostra como os testemunhos foram seccionados e quais subamostras foram utilizadas neste trabalho.

Tabela III – Caracterização dos Pontos de Coleta.

#	Latitude	Longitude	Descrição do Ponto	Sedimento superficial	Testemunho
1	22° 55.226'	043° 49.056'	Saída do Saco do Engenho	sim	sim
2	22° 55.320'	043° 48.763'	Saída do Rio Mazomba-Cação	sim	sim
3	22° 55.797'	043° 48.650'	Próximo ao esporão arenoso formado entre os Rios Mazomba-Cação e da Guarda	sim	sim
4	22° 55.513'	043° 48.001'	Saída do Rio da Guarda	sim	sim
5	22° 55.423'	043° 46.873'	A montante da ilha na saída do Canal da São Francisco	sim	não
6	22° 55.258'	043° 46.517'	Canal de São Francisco, próximo a Usina Termelétrica de Santa Cruz	sim	não
7	22° 55.141'	043° 46.691'	Pluma do Canal de São Francisco	sim	sim
8	22° 55.921'	043° 46.003'	Saída do Canal do Guandu	sim	não
9	22° 56.008'	043° 46.106'	Pluma do Canal do Guandu	sim	sim

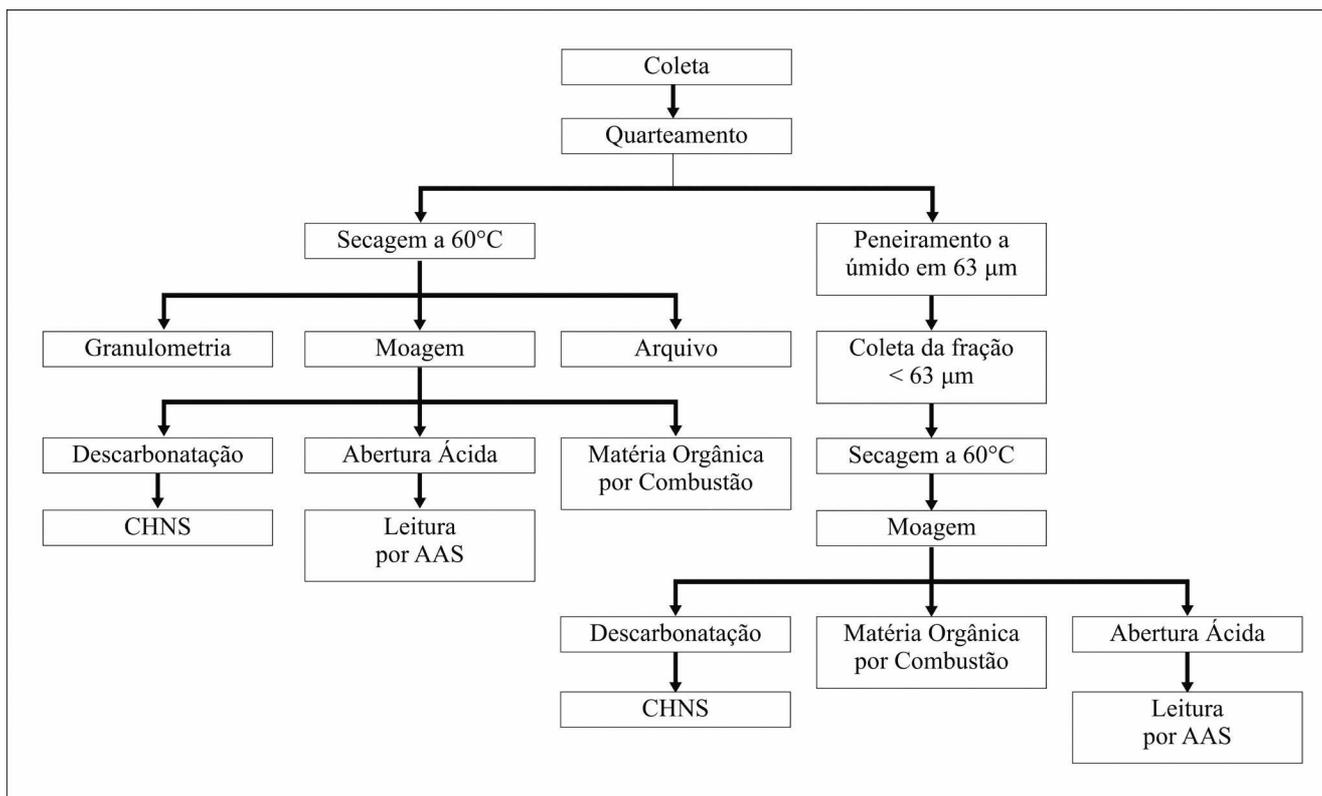


Figura 3 – Procedimentos adotados no tratamento das amostras de sedimento

Para a determinação da granulometria das amostras, utilizou-se uma metodologia modificada a partir de Suguio (1973). Foi determinada apenas a composição percentual das classes majoritárias, areia, silte e argila, e não foram eliminados os carbonatos nem a matéria orgânica antes da análise granulométrica, pelos métodos convencionais de ataque ácido e peróxido de hidrogênio a quente respectivamente, pois o objetivo foi observar a composição das amostras ao natural, incluindo-se aí as frações orgânicas e inorgânicas não minerais. Todavia estes parâmetros também foram determinados em análises separadas. Nos testemunhos não foi possível seguir este procedimento, pois não havia massa suficiente para as análises necessárias em separado, então optou-se por fazer a determinação das frações de “grossos” (> 63µm) e “finos” (< 63 µm), através de peneiramento úmido e determinação das massas secas de cada fração.

A determinação da matéria orgânica foi realizada através da oxidação da mesma matéria orgânica a altas temperaturas (550°C, 24 horas), procedimento simples e barato, portanto amplamente utilizado por vários cientistas, entre eles Lacerda *et al.* (1982), Souza *et*

al. (1986) e Lacerda *et al.* (1989). Por se tratar de um método gravimétrico, o teor de matéria orgânica é dado em percentual de peso seco, tomando-se por base a diferença de peso da amostra antes da combustão e depois de calcinada.

A determinação do percentual de carbonatos, também é um método gravimétrico, consistindo na relação existente entre o peso da amostra antes de ter seus carbonatos eliminados e imediatamente após este processo. A decarbonatação utilizada neste trabalho, consistiu num processo onde o carbonato é totalmente transformado em CO₂, através da adição de ácido clorídrico diluído (HCl 0,1 M), controlando-se o pH, para que este não atinja valores menores que 1,8 e até que não haja alterações significativas do peso com o tempo. O controle do pH é essencial pois uma acidificação intensa da amostra pode provocar a solubilização de compostos orgânicos, que serão perdidos durante as sucessivas lavagens da amostra segundo Froelich (1980, *apud* Santos, 1997).

A metodologia empregada para a análise de carbono orgânico foi a mesma utilizada por Santos (1997) e Mauriel (1998). Pequenas alíquotas de 10 a

15 mg, das amostras previamente descarboxatadas e maceradas, são introduzidas em pequenas capsulas de estanho e introduzidas no Analisador Elemental CHNS, marca CE Instruments - modelo EA1110, que possui

operação automatizada. Os resultados, por sua vez, são fornecidos sob a forma de planilha, expressando os valores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em termos de percentual de massa.

Tabela IV – Recuperação, seccionamento e amostras utilizadas neste estudo.

Prof. (cm)	Test. 1	Test. 2	Test. 3	Test. 4	Test. 7	Test. 9
00-02	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
02-04	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
04-06	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	
06-08	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
08-10	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
10-13						
13-16	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
16-19						
19-22	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
22-25						
25-30		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
30-35						
35-40		⊕	⊕			⊕
40-45						
45-50			⊕			

⊕ – amostras utilizadas para análise

A metodologia de abertura das amostras está baseada em técnicas descritas por Fernandez & Francione (1995), Cook *et al.* (1997) e UNEP (1995). Segundo os quais entende-se por abertura ou digestão a decomposição das amostras a altas temperaturas e sob pressão se necessário. Três replicatas de cerca de 1g de amostra cada, foram colocadas em bombas de teflon. A cada uma foi adicionado 10 ml de Água Régia (HCl + HNO₃ 3:1), fechadas hermeticamente e mantidas a temperatura de 80°C, em bloco digestor, por 12 horas.

Após este tempo são abertas e a temperatura elevada a um máximo de 250°C por mais 6 horas, durante o qual ainda são adicionados 3 ml de HClO₄ e 3 ml de HNO₃.

Terminado o procedimento de abertura a quente as amostras, são imediatamente resfriadas, transferidas para um tubo de 50 ml de polipropileno, centrifugadas para retirada dos resíduos sólidos e então avolumado a 25 ml com HCl (0,1M). Este método somente extrai metais que não estão incorporados ao retículo cristalino dos minerais componentes dos sedimentos de fundo,

desta forma somente os metais mais sensíveis a alterações físico-químicas ambientais são extraídos, segundo Lacerda *et al.* (1985).

Para a leitura dos extratos das amostras, obtidos após a digestão, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica por chama da marca Perkim Elmer - modelo AAnalyst 300, onde os métodos, técnicas e configurações seguidos são os mesmos indicados pelo fabricante, contidos nos manuais do aparelho (Perkim Elmer, 1994). As curvas de calibração de cada metal foram construídas utilizando-se um mínimo de cinco padrões de diferentes concentrações.

Os valores de absorbância adotados representaram a média de três leituras realizadas em cada réplica, tendo sido o sinal de cada leitura integrado por um período de cinco segundos. As leituras dos extratos dos sedimentos superficiais foram feitas com nebulizador de alta sensibilidade, dotado de pérola de impacto.

Segundo o manual da Perkin Elmer (*op. cit.*), o limite de detecção é definido como sendo a concentração do elemento que vai produzir uma razão sinal/ruído igual a 3. Então o limite de detecção leva em consideração tanto a amplitude do sinal quanto a linha base do ruído e é a menor concentração que pode ser claramente diferenciada de zero. O limite de detecção (LD), segundo a IUPAC, é calculado como sendo o triplo do desvio padrão (SD) dos brancos, porém como os desvios padrão dos brancos foram sempre iguais a zero tornou-se impossível calcular o limite de detecção desta maneira. Uma forma alternativa para este cálculo é sugerida pelo manual do espectrofotômetro de absorção atômica, utilizado neste trabalho, Perkim Elmer (*op. cit.*). Consistindo no seguinte cálculo:

$$LD = \frac{[\text{padrão}] \times 3 \times SD \text{ das suas absorbâncias}}{\text{média das suas absorbâncias}} \text{ (Eq. 1)}$$

Ou seja a concentração de um padrão aproximadamente cinco vezes maior que o LD esperado multiplicado por três vezes o SD das suas absorbâncias e dividindo pela média delas. Faz-se isto novamente para um padrão cerca de duas vezes maior que o primeiro utilizado. O LD então será a média dos dois valores encontrados anteriormente. Neste trabalho foi feita uma adaptação deste cálculo, sendo utilizados os dois padrões mais baixos adotados nas curvas de calibração.

Para os cálculos da concentração final de cada amostra, a absorbância adotada representa a média

das absorbâncias das réplicas de cada amostra destas amostras. O intervalo de confiança foi calculado para 95 %, com $n = 3$, a partir do desvio padrão encontrado no cálculo do valor médio de cada ponto. Os valores discrepantes foram excluídos, de modo que o percentual do desvio padrão não apresentasse valores superiores a 5%.

RESULTADOS

Para as análises dos metais em estudo nos sedimentos superficiais (primeira fase) foi necessário fazer diluições dos extratos para praticamente todas as amostras e réplicas, exceto Cr e Ni. Os fatores diluição variaram da seguinte maneira: cádmio e cobre sofreram diluições de vinte vezes; alumínio e ferro foram diluídos cento e cinquenta vezes, sendo que para ferro as amostras dos pontos 1 e 9, sofreram respectivamente diluições de quatrocentas e duzentos e cinquenta vezes. Chumbo foi lido com fatores de diluição de cinco vezes, não tendo sido diluído o ponto quatro. O que mais apresentou fatores de diluição diferenciados foi o zinco que apresentou a seguinte característica: fatores 400; 150; 150; 5; 20; 20 pontos respectivos 1; 2; 3; 4; 7; 9.

Nas tabelas V, VI, VII e VIII são apresentados os resultados das concentrações dos metais na fração fina (< 63mm) para abertura com água régia; a distribuição granulométrica; os teores de carbonatos e os teores de matéria orgânica respectivamente.

Na segunda etapa deste trabalho, foram utilizadas as amostras de sedimento dos testemunhos coletados com o objetivo de aprofundar o estudo dos aportes de metais através da contribuição continental.

Da mesma forma que na primeira fase foi necessário fazer diluições dos extratos para a análise de praticamente todos os metais analisados, sendo Cr e Ni novamente a exceção.

A partir de dados contidos no trabalho de Forte (1996), sobre a sedimentação na região nordeste da Baía de Sepetiba, pode-se ter uma ideia bastante aproximada da idade das camadas analisadas neste estudo. Através de testemunhos, coletados na mesma área em que foi realizado este estudo, datados a partir o radioisótopo ^{210}Pb , Forte (*op. cit.*) chegou a taxas de sedimentação para a região da ordem de 0,31 a 0,34 cm/ano. Os pontos utilizados para tal estão apontados na figura 2, e são bastante próximos aos pontos utilizados neste trabalho.

Tabela V – Concentração de Metais na Fração Fina (<63 µm) dos Sedimentos Superficiais.

Ponto de Coleta	Alumínio (mg/g)	Cádmio (µg/g)	Cromo (µg/g)
1	70,73 ± 3,19	73,14 ± 1,61	39,31 ± 0,46
2	70,95 ± 1,07	38,23 ± 0,12	49,28 ± 1,51
3	75,50 ± 3,19	15,30 ± 0,03	73,40 ± 0,54
4	62,93 ± 1,40	0,41 ± 0,00	37,80 ± 1,45
5	85,88 ± 4,51	<LD ±	64,27 ± 1,08
6	72,02 ± 3,87	<LD ±	57,08 ± 0,81
7	71,84 ± 3,18	4,07 ± 0,01	60,81 ± 0,55
8	52,64 ± 0,02	<LD ±	42,51 ± 0,47
9	72,72 ± 3,70	4,04 ± 0,02	64,82 ± 2,21

Ponto de Coleta	Cobre (µg/g)	Ferro (mg/g)	Níquel (µg/g)
1	246,51 ± 13,84	47,58 ± 3,79	13,76 ± 0,06
2	236,88 ± 4,21	37,94 ± 0,49	18,03 ± 0,68
3	837,52 ± 18,12	42,08 ± 2,33	20,47 ± 0,28
4	509,93 ± 17,79	36,89 ± 0,73	15,82 ± 0,42
5	165,24 ± 2,35	40,21 ± 4,36	21,88 ± 0,70
6	176,18 ± 7,46	35,25 ± 1,03	19,91 ± 0,64
7	505,49 ± 19,29	37,73 ± 1,66	18,34 ± 0,38
8	275,42 ± 4,67	48,27 ± 2,93	19,78 ± 0,30
9	497,67 ± 26,28	45,88 ± 6,18	20,59 ± 0,19

Ponto de Coleta	Chumbo (µg/g)	Zinco (µg/g)	Limite de Detecção (mg/l)
1	167,53 ± 3,35	15200,37 ± 796,27	Al 1,02
2	67,50 ± 0,21	4720,94 ± 67,42	Cd 0,00
3	38,25 ± 1,50	3488,33 ± 113,83	Cr 0,00
4	25,46 ± 0,93	162,50 ± 5,56	Cu 0,00
5	54,36 ± 1,56	18,23 ± 0,47	Fe 0,11
6	32,97 ± 0,17	12,10 ± 0,47	Ni 0,02
7	37,58 ± 0,08	715,40 ± 6,10	Pb 0,21
8	23,48 ± 1,17	71,81 ± 10,13	Zn 0,00
9	32,55 ± 1,58	596,63 ± 56,12	

Tabela VI – Granulometria das Amostras de Sedimento Superficial

Amostra	% Areia	% Silte	% Argila
1	20,17	53,42	26,41
2	7,83	51,80	40,36
3	7,89	57,30	34,81
4	39,20	60,17	0,63
5	95,67	3,53	0,80
6	96,47	3,19	0,34
7	55,42	31,99	12,59
8	2,42	57,72	39,85
9	1,35	25,11	25,11

Tabela VII – Teores de Carbonatos nos Sedimentos Superficiais (% de peso seco)

Amostra	Fração < 63 m	Sedimento Bruto
1	16,08	9,55
2	6,94	7,52
3	8,41	8,04
4	7,12	4,39
5	6,18	0,92
6	7,54	0,76
7	11,03	4,64
8	5,81	6,07
9	7,07	5,88

Tabela VIII – Teores de Matéria Orgânica nos Sedimentos Superficiais (% de peso seco)

Amostra	Fração < 63 m	Sedimento Bruto
1	15,31	13,67
2	14,15	13,09
3	14,82	14,23
4	13,61	10,28
5	16,02	6,06
6	15,79	0,94
7	17,16	7,88
8	16,84	11,06
9	17,61	17,48

Utilizou-se os dados geocronológicos gerados para o ponto TBS-PI, tabela IX, pois se situa mais próximo aos pontos estudados. Adicionando-se mais 1 (um) cm a escala de profundidade, devido ao intervalo de tempo existente entre a coleta do testemunho TBS-PI

e a coleta dos testemunhos deste trabalho, utilizando-se a taxa encontrada pelo autor, pode-se aferir as datas aproximadas das camadas sedimentares analisadas, e que são apresentadas nos gráficos de distribuição dos metais nos diversos testemunhos coletados..

Tabela IX – Principais dados geocronológicos dos testemunhos de Forte (*op. cit.*), segundo o modelo CRS.

TBS-PI			TBS-PIII		
Prof. (cm)	Idade (anos)	Data	Prof. (cm)	Idade (anos)	Data
			0-1	0,0	1995
0-2	0,0	1995	1-2	3,2	1992
2-3	2,9	1992	2-3	6,5	1988
3-4	7,1	1988	3-4	9,4	1986
4-5	11,2	1984	4-5	11,9	1983
5-6	15,1	1980	5-6	14,7	1980
6-7	19,1	1976	6-7	18,5	1977
7-8	50,9	1944	7-8	22,4	1973
8-9	61,6	1933	8-9	28,8	1966
9-10	82,5	1913	9-10	34,4	1961
10-11	102,2	1893	10-11	38,9	1956
11-12	122,1	1873	11-12	45,2	1950
			12-13	49,2	1946
			13-14	54,5	1941
			14-15	60,8	1934
			15-16	69,7	1925
			17-18	77,5	1918
			20-21	89,8	1905
			22-23	99,8	1895
			23-24	114,3	1881
			26-27	132,3	1863

A razão de ter sido utilizado o ponto TBS-PI reside no fato de, em primeiro lugar, este se encontrar bem próximo a área de estudo, entre os pontos amostrais. E em segundo por refletir melhor os eventos ambientais conhecidos que podem ter tido influência sobre as sedimentação local, e descritos a seguir:

- Retificação e construção de canais de drenagem – 1935 / 1945 SEMA(1998) e Forte (1996);
- Transposição de águas do Rio Paraíba do Sul

para o Rio Guandú – 1962 (SEMA, 1998);

- Construção do Porto de Sepetiba, com aterro do Saco do Engenho – 1976 / 1982 (Multiservice, 1991);
- Vazamento de 50 milhões de litros de água e lama do dique da Cia. Ingá – 13/02/96 (Melo, 1996);
- Aterro da retroárea de expansão do porto – 1997 / 1998 (Multiservice *op. cit.*)

As figuras 4 a 14 mostram os perfis de concentrações dos metais analisados, na fração fina (< 63µm), dos diversos níveis dos testemunhos coletados. Apresenta

também os perfis dos teores de matéria orgânica e da distribuição dos teores de finos nestes mesmos testemunhos.

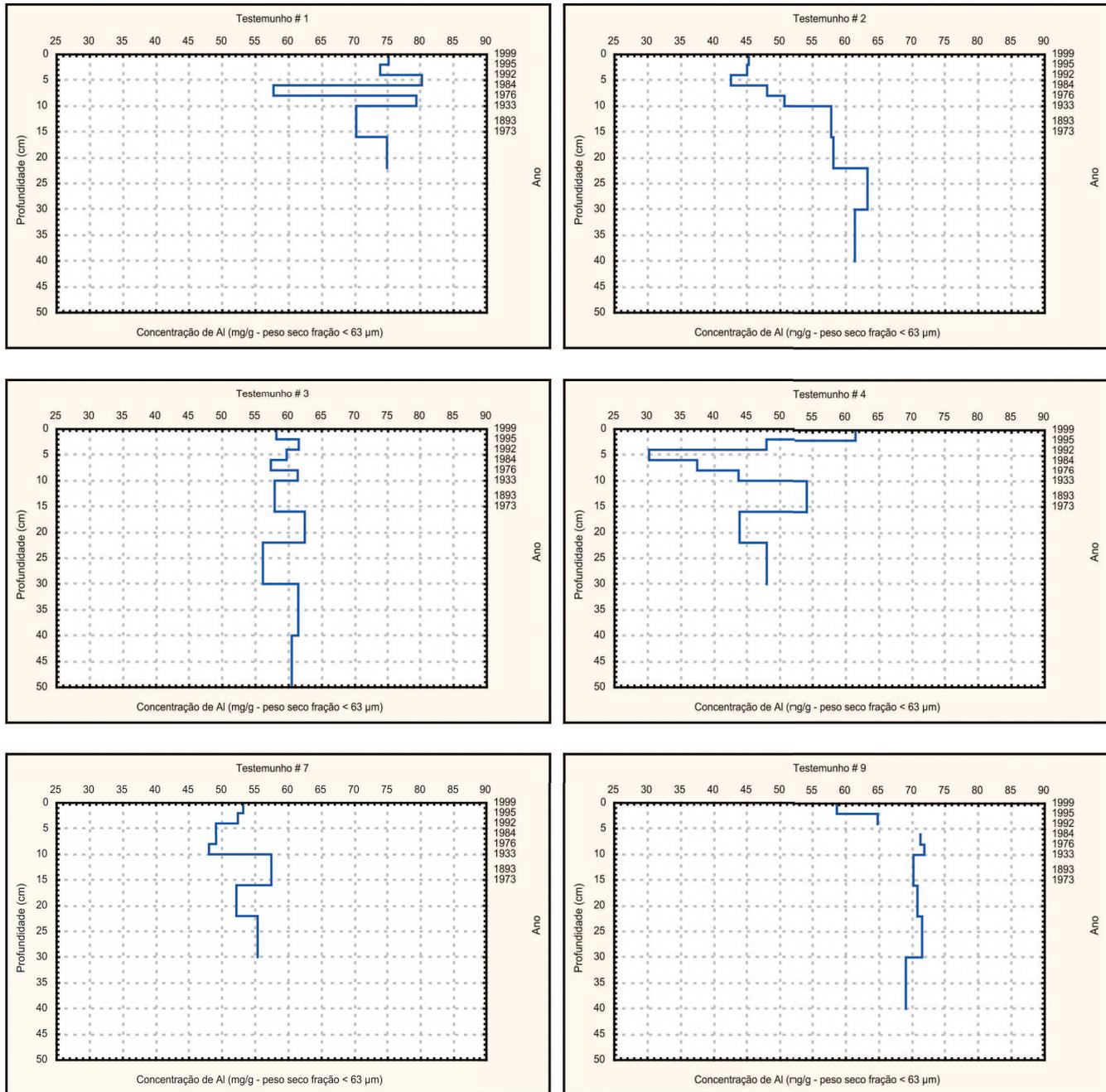


Figura 4 – Distribuição dos teores de Alumínio nos sedimentos finos dos testemunhos

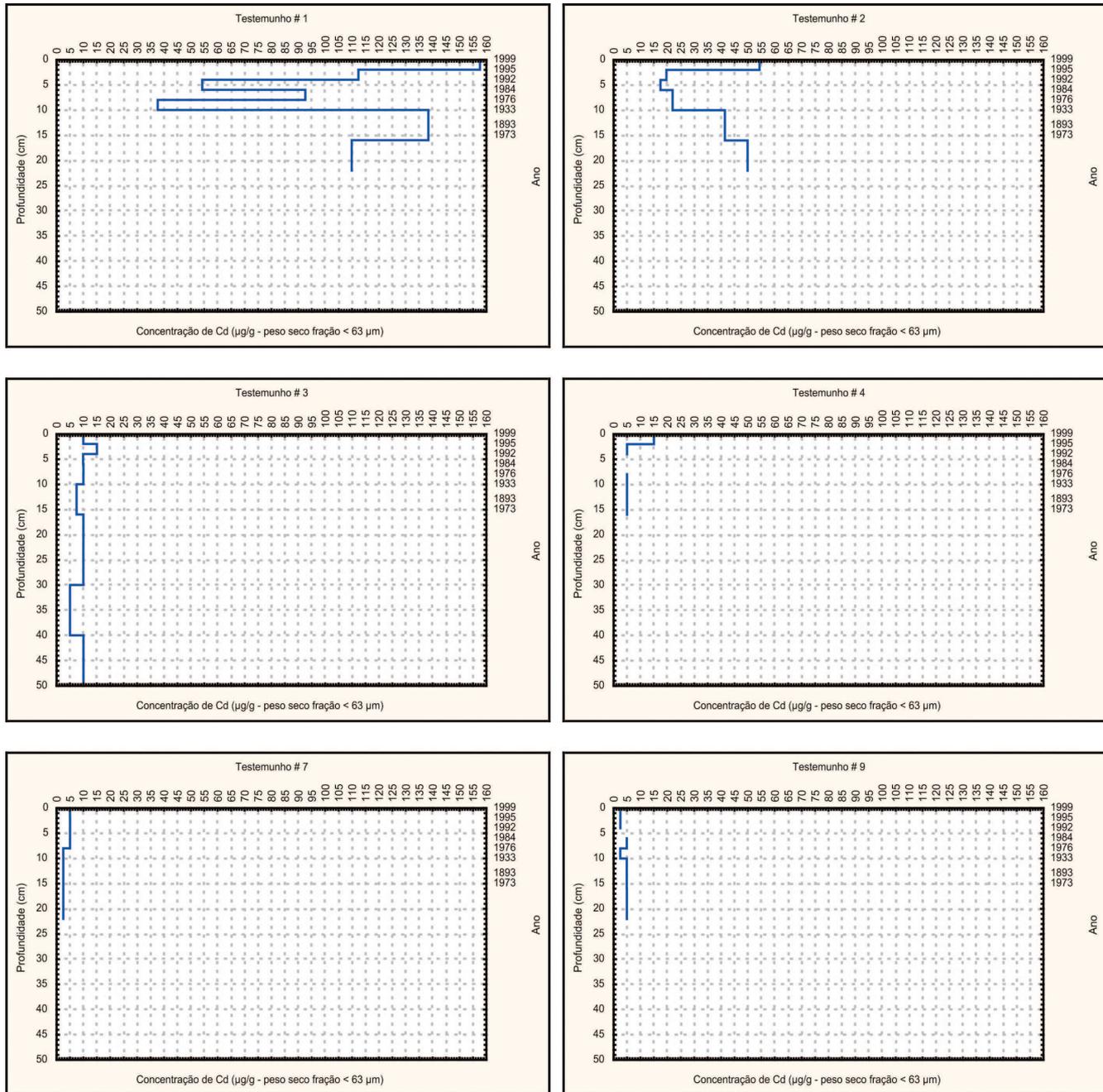


Figura 5 – Distribuição dos teores de Cádmiu nos sedimentos finos dos testemunhos

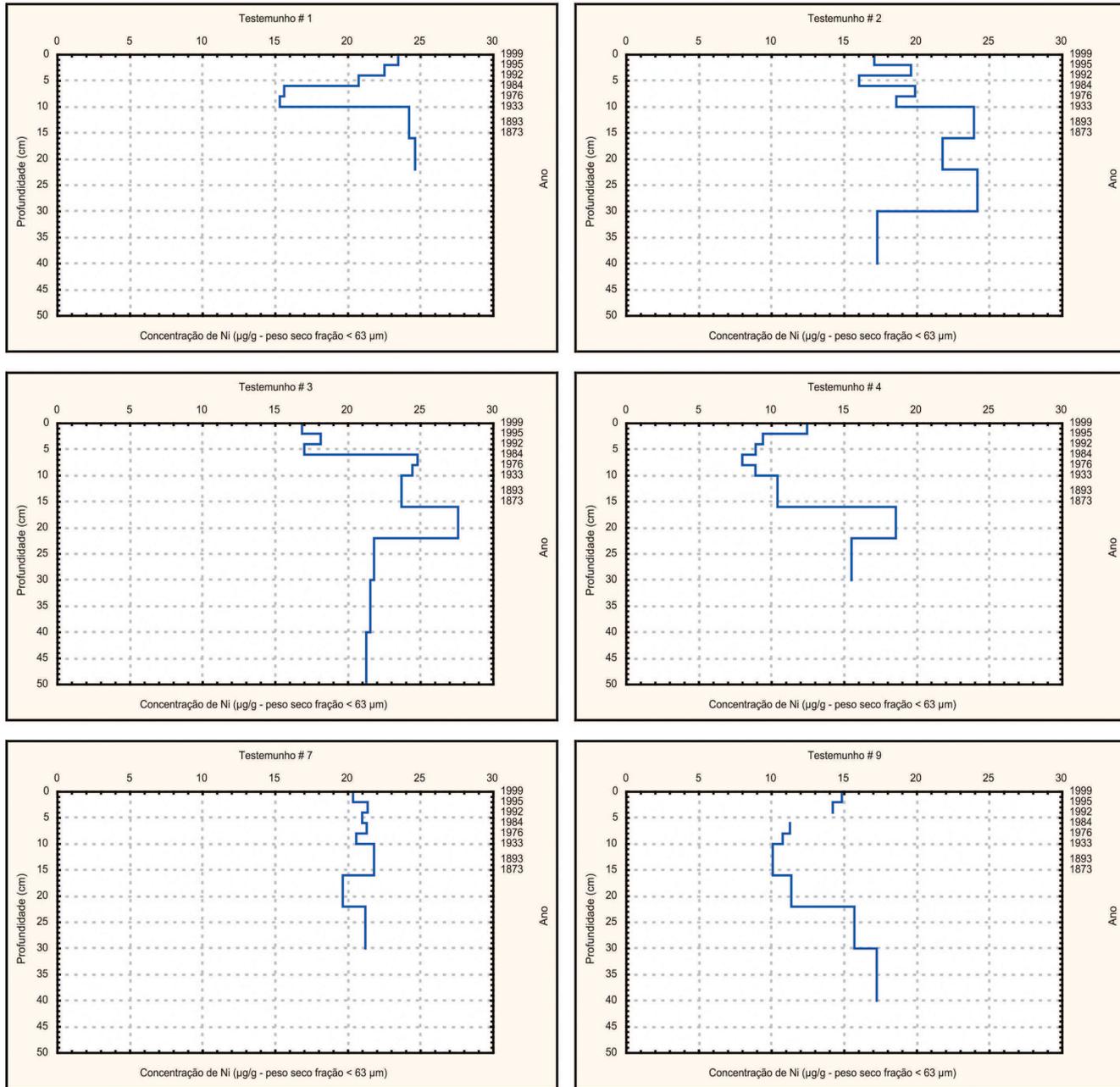


Figura 6 – Distribuição dos teores de Níquel nos sedimentos finos dos testemunhos

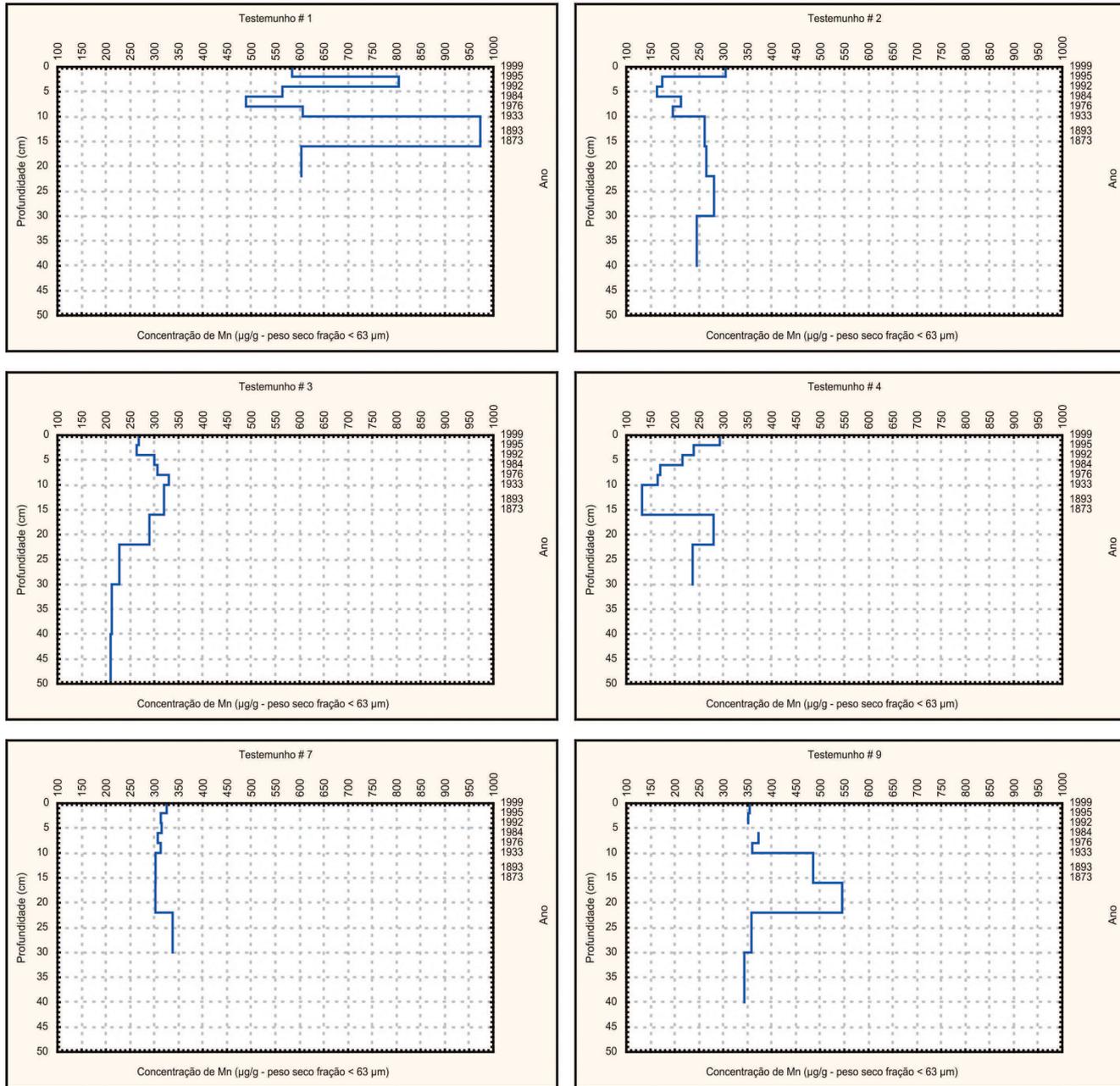


Figura 7 – Distribuição dos teores de Manganês nos sedimentos finos dos testemunhos

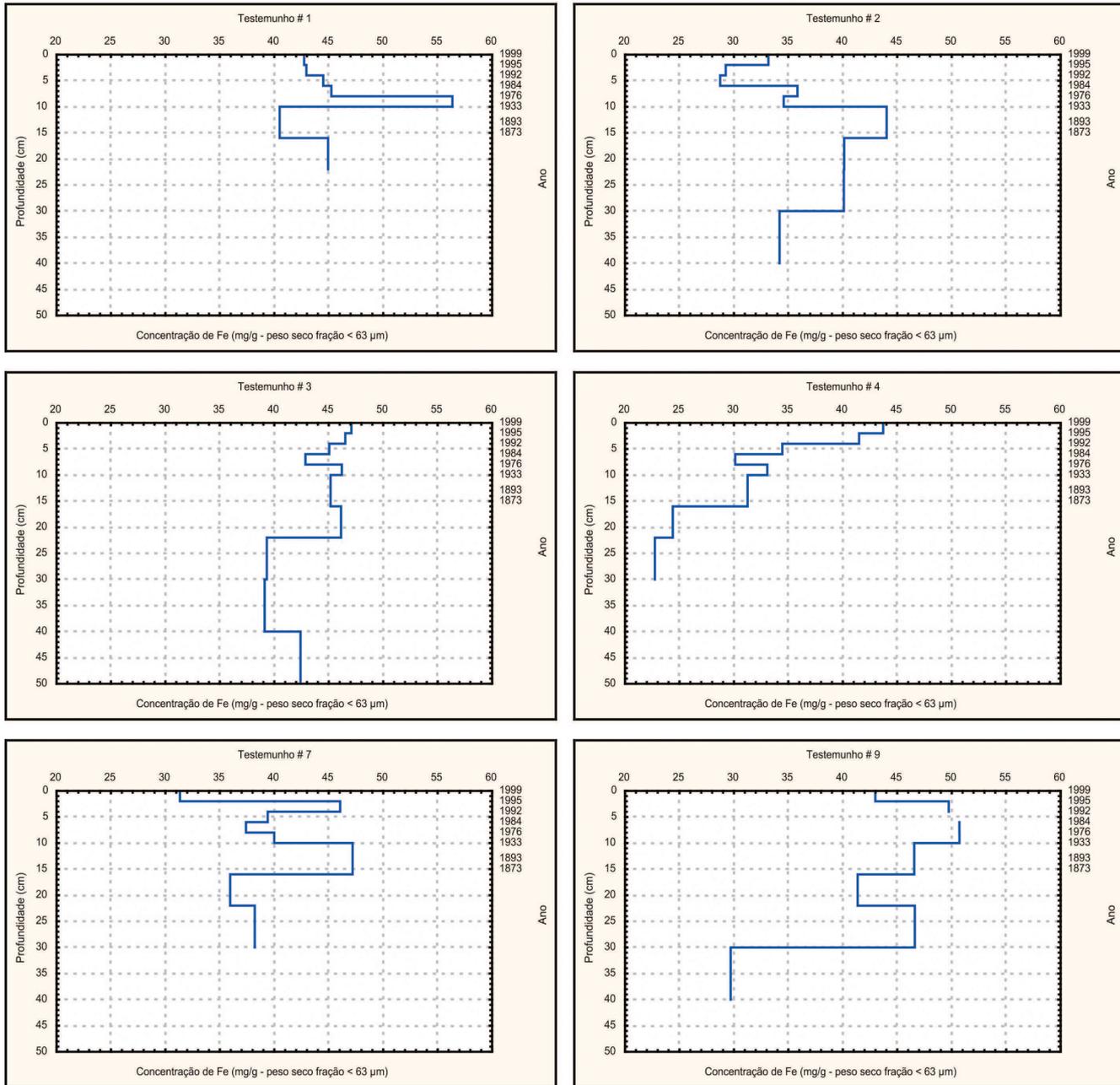


Figura 8 – Distribuição dos teores de Ferro nos sedimentos finos dos testemunhos

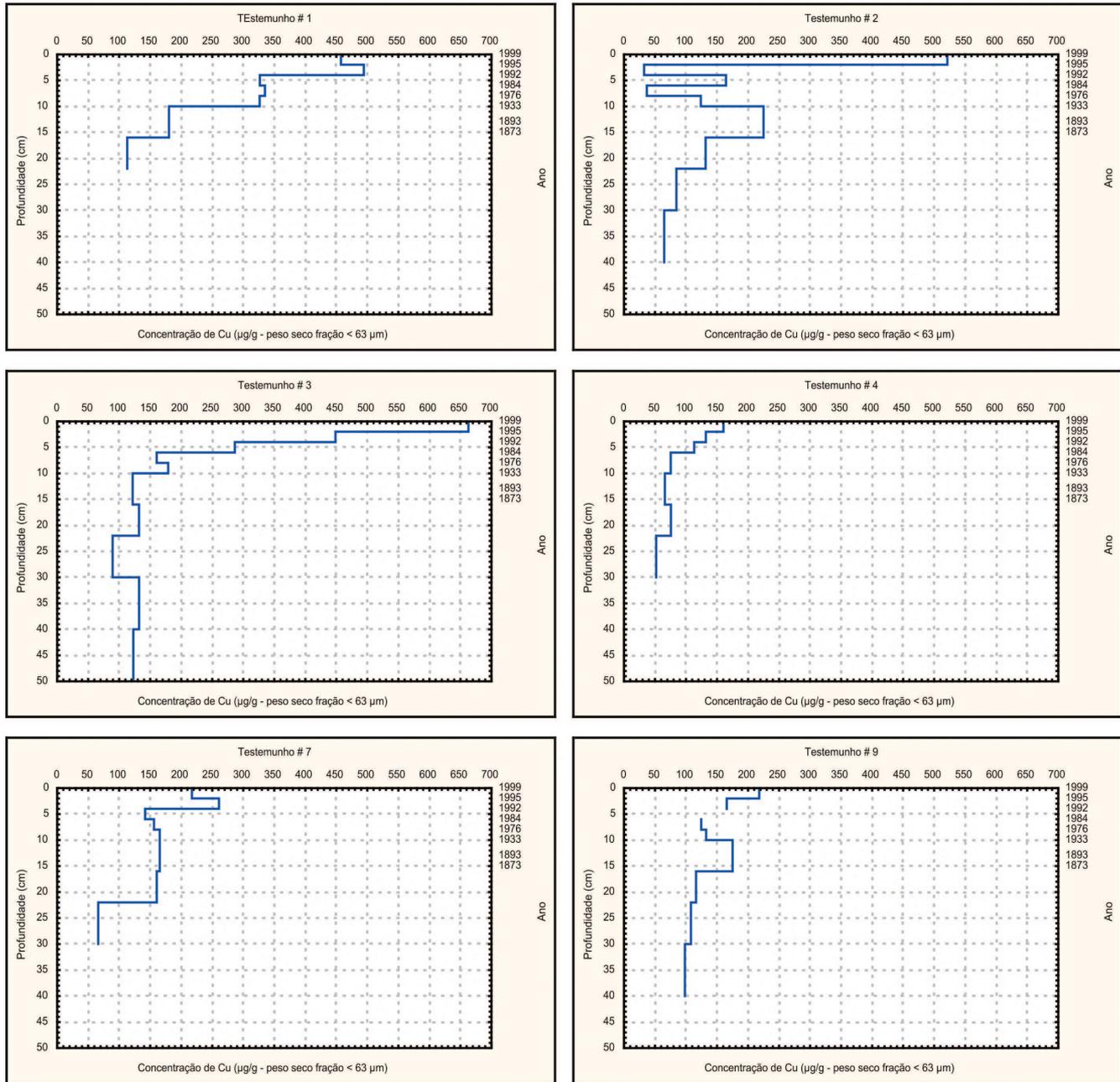


Figura 9 – Distribuição dos teores de Cobre nos sedimentos finos dos testemunhos

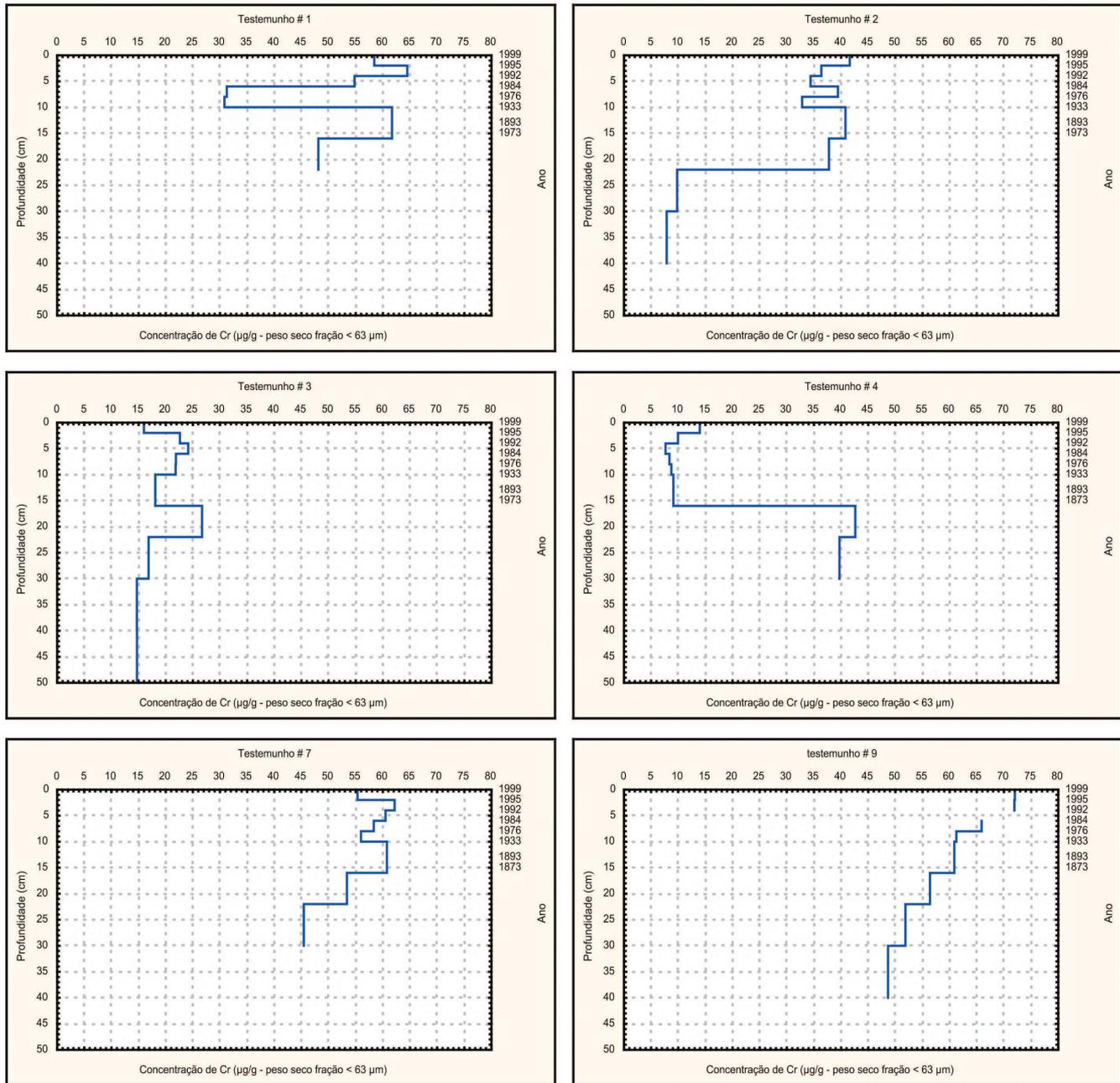


Figura 10 – Distribuição dos teores de Cromo nos sedimentos finos dos testemunhos

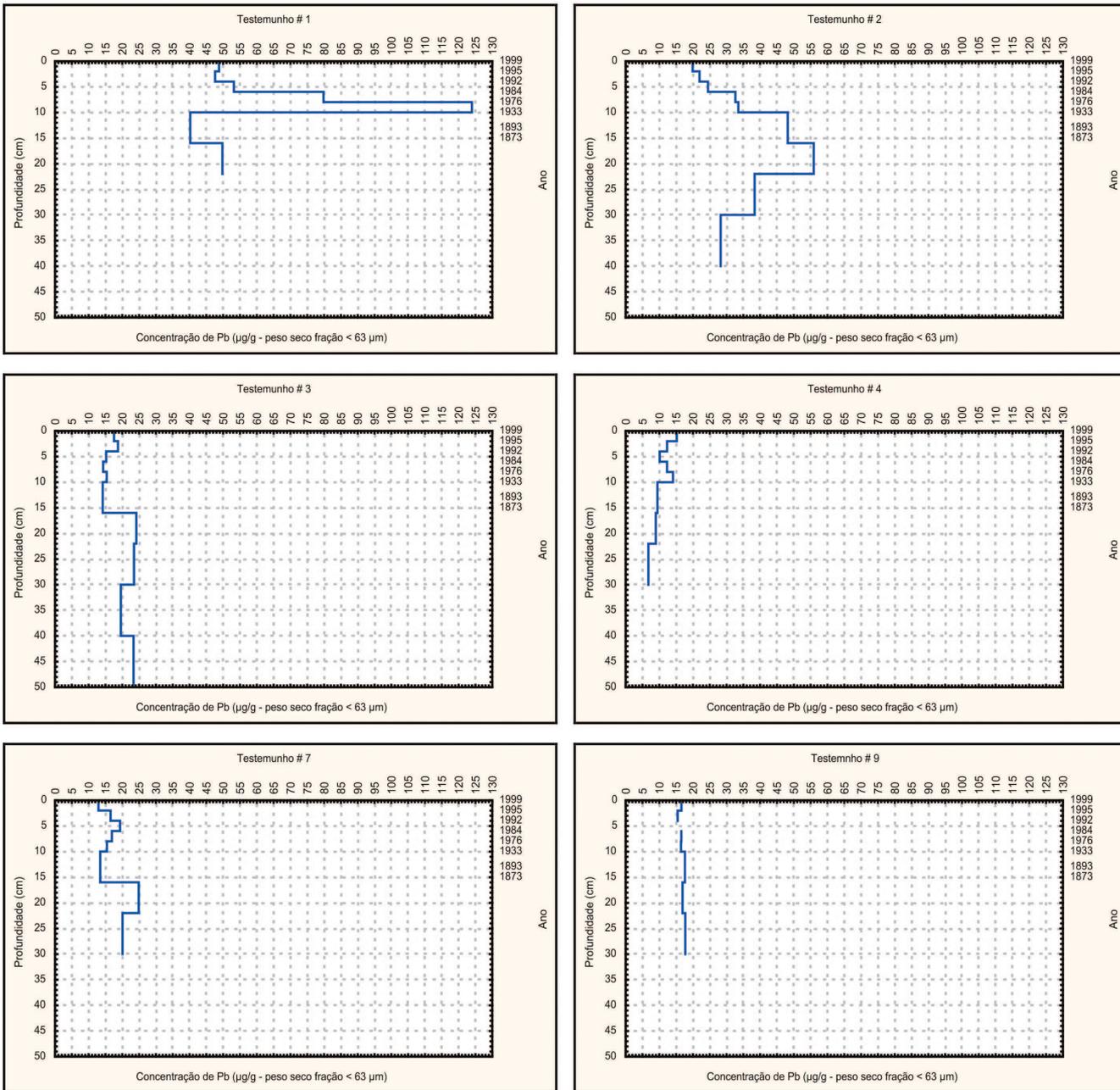


Figura 11 – Distribuição dos teores de Chumbo nos sedimentos finos dos testemunhos

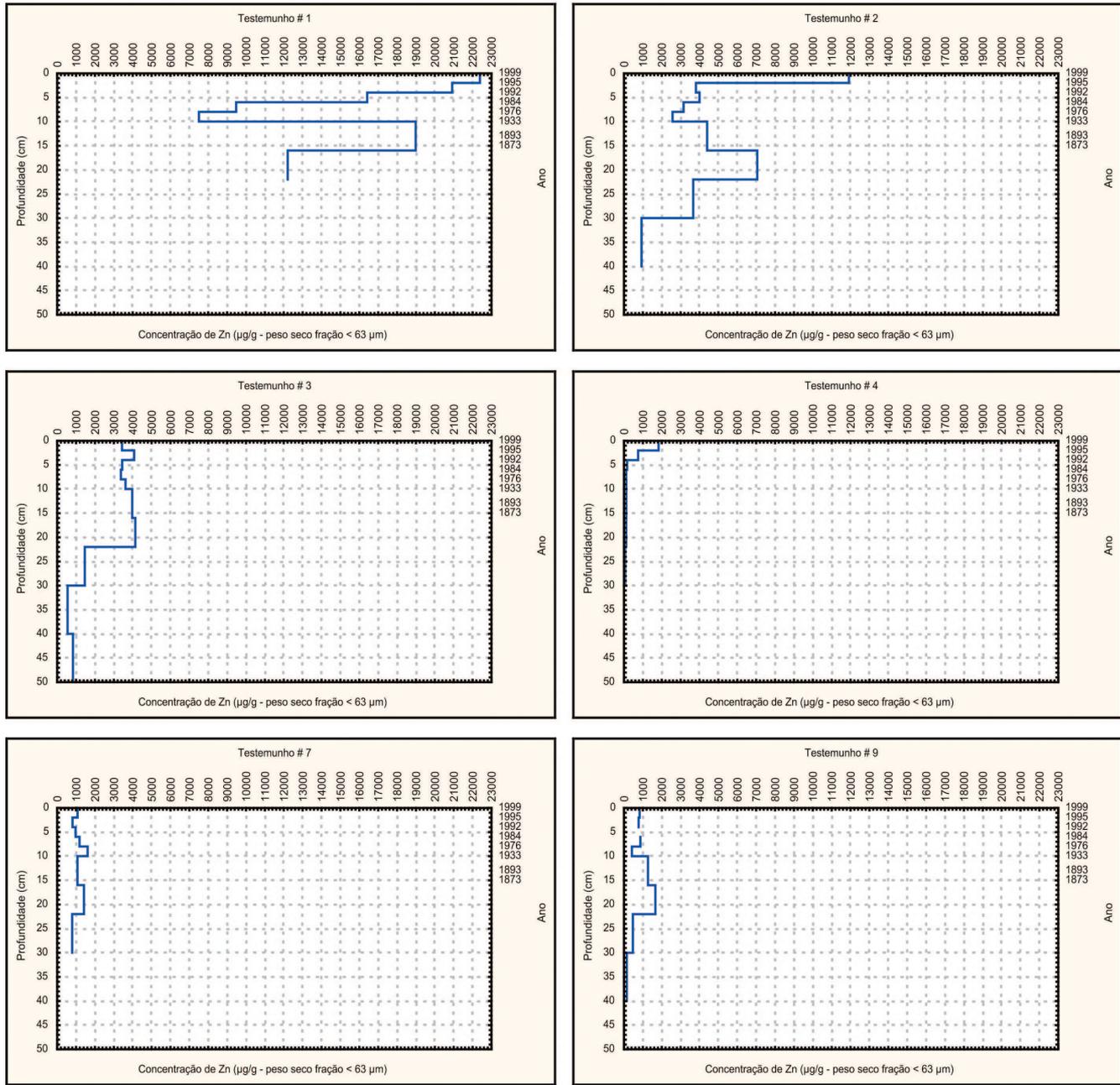


Figura 12 – Distribuição dos teores de Zinco nos sedimentos finos dos testemunhos

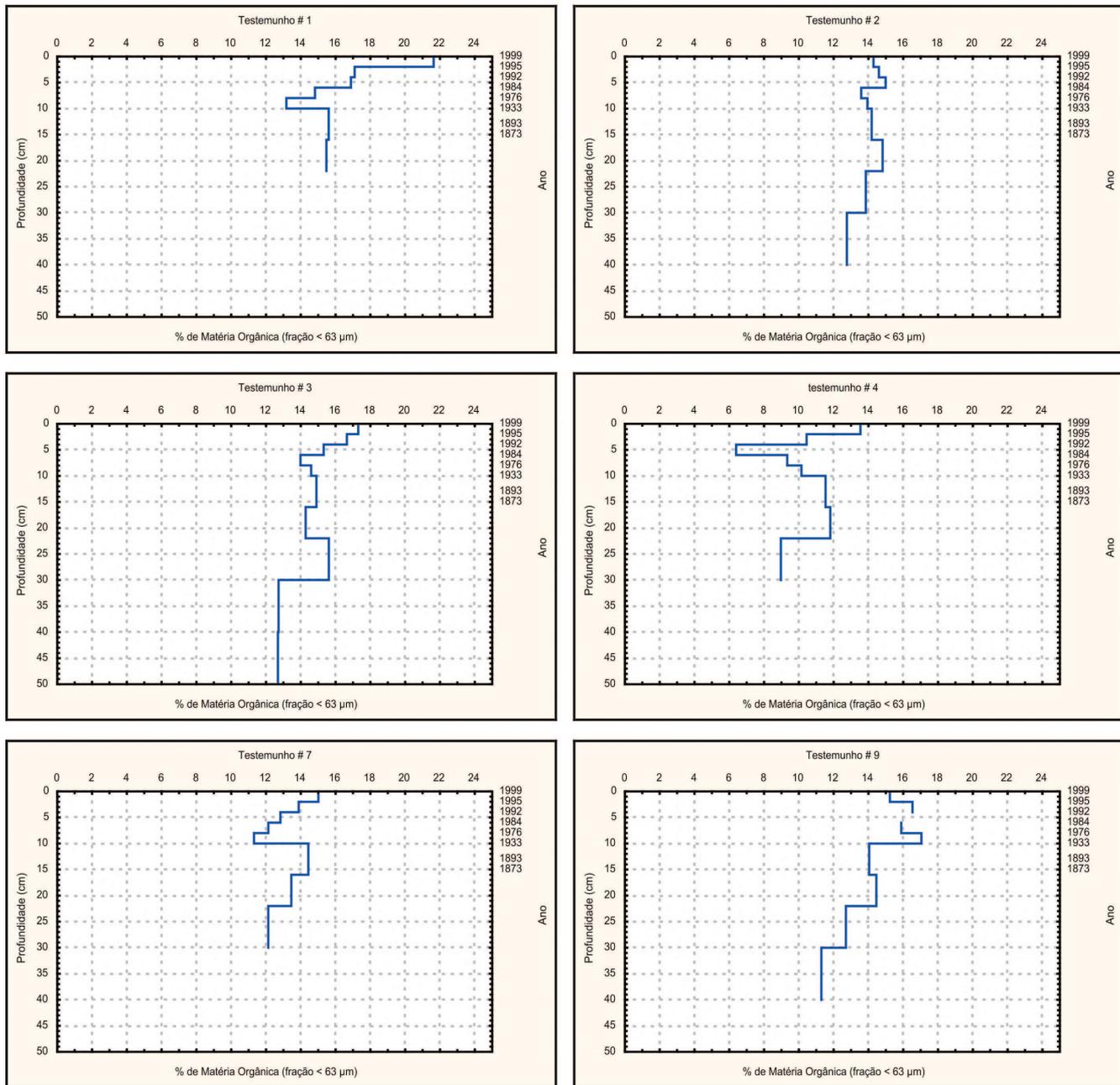


Figura 13 – Distribuição dos teores de Alumínio nos sedimentos finos dos testemunhos

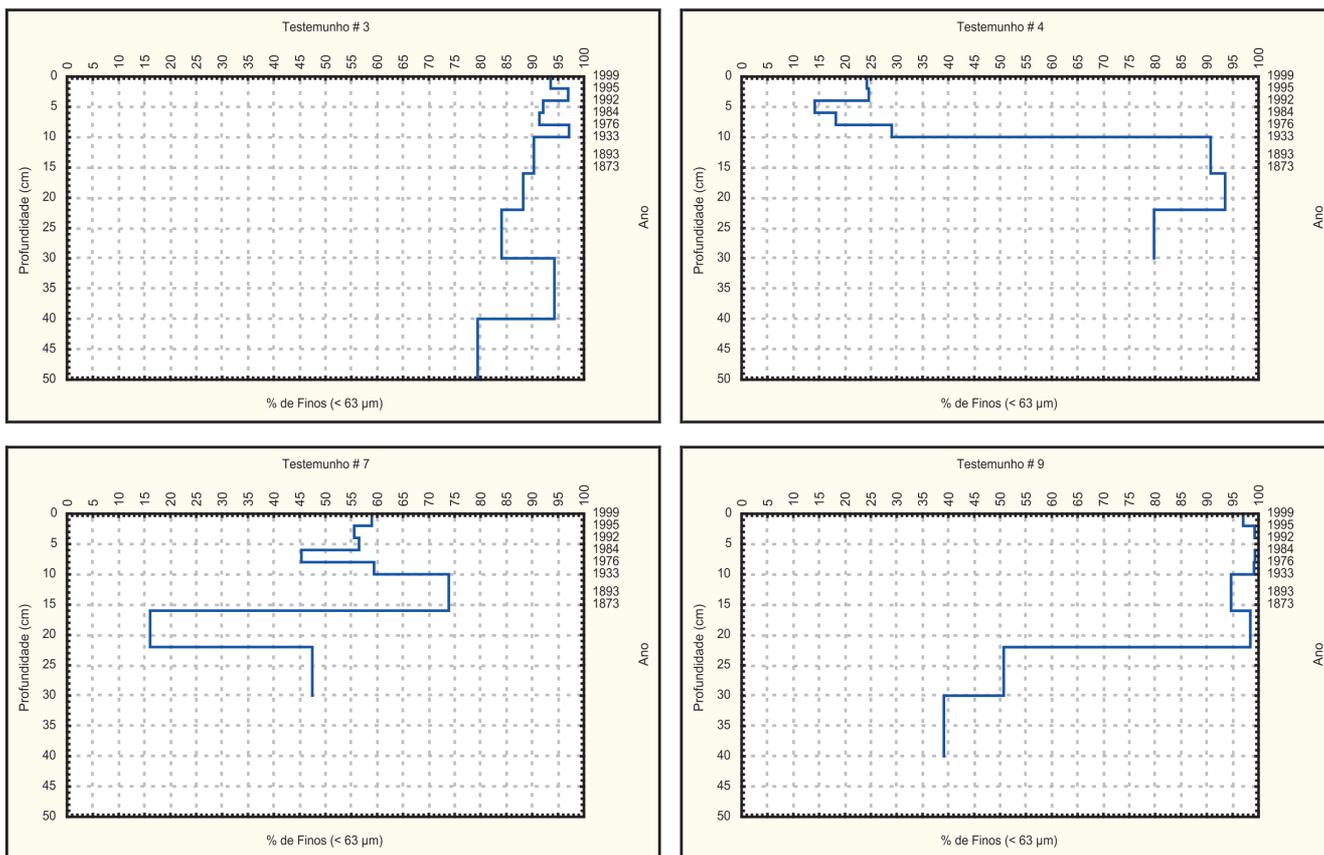


Figura 14 – Distribuição dos teores Finos nos sedimentos finos dos testemunho

DISCUSSÃO

Primeira fase:

Mediante os dados resultantes da primeira fase dos estudos chegou-se a alguns aspectos relativos à distribuição dos metais pesados nos sedimentos superficiais da zona costeira da Baía de Sepetiba, oriundo dos aportes continentais e atividades industriais em sua bacia de contribuição, e que são descritas abaixo:

1 - Granulometria - os pontos cinco e seis apresentam mais de 95% de areia, o que pode ser explicado em função da alta energia do Canal de São Francisco, seguida pelo ponto sete que ainda sofre grande influência deste (55 % de areia). A amostra 1 possui um teor de areia considerável que pode ser explicado pela sua proximidade ao entroncamento do Porto de Sepetiba, sofrendo assim influência das obras de preparo da área do retroporto. As demais amostras mostram uma composição que reflete a energia hidrodinâmica a que estão submetidas

2 - Matéria orgânica - possui comportamento

semelhante para a fração fina. Quanto aos resultados dos sedimentos brutos, estes retratam bem a sua distribuição granulométrica.

3 - Carbonatos - Não existe qualquer tendência da distribuição dos teores de carbonatos, variando de 5,81% a 16,01% na fração fina. No sedimento bruto existe uma leve tendência a se comportar conforme a granulometria, não sendo aplicado ao ponto um.

4 - Metais - Analisando-se a distribuição dos teores de metais pesados encontrados nos sedimentos superficiais é possível obter a origem de alguns “inputs”, que confirmam o padrão de circulação da Baía no sentido horário:

- Cd e Zn são provenientes da Ilha da Madeira, estando presente de forma decrescente nos pontos 1, 3, 7 e 9; os demais pontos apresentam concentrações, relativamente bastante baixas, indicando pouca influência dos demais rios;

- Cr é introduzido na Baía através do Canal de São Francisco apesar de ser encontrado um valor expressivo no ponto três; e

- Cu possui aparentemente fonte externa, apresentando concentrações altas nos pontos mais internos da Baía não estando relacionado com os rios.

Segunda fase:

A complexidade dos dados alcançados mostrou que a região apresenta o registro de diversos processos de aporte e de alteração através da intervenção direta do homem. Não é possível explicar todos os comportamentos encontrados, mas sim algumas observações mais evidentes que puderam ser extraídas dos resultados.

A inferência das datas das camadas foi utilizada de maneira correta, pois a maioria dos resultados confirmaram os períodos de deposição, como pode ser observado a partir dos perfis apresentados. Um exemplo característico é o perfil de percentual de finos, que em todos os pontos refletem as alterações drásticas no ambiente, como a retificação de canais entre 1935-1945 (± 10 cm de prof.), a transposição de águas do Rio Paraíba do Sul a partir de 1962, e as influências da construção do Porto de Sepetiba, entre 1976 e 1982.

Os perfis de percentual de matéria orgânica na fração fina dos sedimentos apresentaram comportamentos semelhantes entre todas as estações, não apresentando variações significativas, a única exceção fica por conta do ponto 4 que apresentou valores baixo em alguns pontos. Isto deve-se as variações granulométricas, principalmente nos pontos mais superficiais, que remetem a época de aterro do Saco do Engenho para dar lugar ao pátio de carvão do Porto de Sepetiba, durante a construção do mesmo.

Nos testemunhos 1 e 2, a alta variação de todos os parâmetros a partir de 1933 (± 10 cm de prof.), torna a avaliação dos dados nestes pontos bastante complicada e confusa, e isto justifica-se pelos mesmos fatos descritos nos parágrafos anteriores, ou seja alterações drásticas do ambiente através de obras de engenharia.

A introdução da análise de manganês nesta fase do trabalho, teve como objetivo utiliza-lo como indicador das condições de oxi-redução dos ambientes sedimentares, ao longo dos testemunhos. Uma vez este elemento somente forma espécies químicas estáveis em condições oxidantes, tornando-se instáveis solubilizando-se em ambientes redutores e podendo migrar pelo sedimento através da água intersticial. Porém isto não foi possível

de ser avaliado pois nenhum dos perfis apresenta um comportamento marcante de processos de oxiredução.

Os perfis de ferro e alumínio demonstraram não ser possível realizar as normalizações pretendidas na primeira fase e comumente utilizadas para avaliar a real contribuição antropogênica na contaminação dos sedimentos. O Fe apresentou uma alta variabilidade em todas as estações sem exceção e este comportamento foi associado a poluição gerada pelas atividades portuárias de exportação do minério de ferro, enquanto que para o Al esta variabilidade só não foi tão grande para os pontos 3 e 9. Este último apresenta comportamento praticamente constante (em torno de 50 - 60 mg/g), e apresenta diminuição das concentrações nas camadas superiores em relação a camadas mais profundas nos próprios testemunhos. A única exceção de comportamento constante é o ponto 4 que demonstra crescimento constante a partir de 1984, o que certamente foi resultado de atividades industriais na bacia de contribuição.

O caso do derrame da Cia. Ingá Mercantil em 1996 está bem caracterizado na camada superficial das estações 1, 2 e 3. Na estação 1, Cd, Cu, Ni e Zn apresentam padrão crescente acentuado a partir de 1933, refletindo a entrada em operação da Ingá. No ponto 2, Cu, Zn e Cd são percebidos nesta ordem de importância, mas não se observa mais a influência do Ni, isto pode estar associado a processos físico-químicos do comportamento do transporte do metal. A estação 3 demonstra forte crescimento de Cu, maior ainda que na estação 1, mas não se percebe mais a influência dos outros metais citados. Não foi possível detectar Pb como poluente característico da Ingá, provavelmente mascarado pelo aporte atmosférico regional.

O cromo se mantém constante em todos os perfis, porém apresenta um interessante padrão de crescimento constante desde épocas bastante remotas, principalmente no ponto 9, fato este que não foi possível associar a nenhum fenômeno ou atividade conhecida.

CONCLUSÃO

O estudo da evolução da contaminação por metais pesados na Baía de Sepetiba através das análises da distribuição dos metais pesados nos sedimentos finos se mostrou bastante eficiente e demonstrou ser capaz de apontar as variações temporais, que em conjunto com

os registros históricos apontam para a visualização do alcance e abrangência do lançamento desses metais no ambiente.

A inferência da idade das camadas, a partir de Forte (1996), é atestada pelos perfis do percentual de finos e de alguns metais, como Zn, Cd e Cu, ao longo dos testemunhos. Todos refletem claramente as obras de canalização e retificação dos rios entre 1935 e 1945, os derrames da Cia. Mercantil Ingá de 1995 e 1996, e as influências da construção do Porto de Sepetiba a partir de 1976.

A entrada em operação da Cia. Ingá (zinco a partir de 1966 e cádmio a partir de 1974) esta bem evidenciada pelo aumento contínuo das concentrações de Zn, Cd, Cu e Ni nos testemunhos das estações 1, 2 e 3 principalmente, mas com reflexos de seus efeitos também nos pontos 7 e 9 relacionados com os derrames de 1995 e 1996. O Cromo, em geral, apresenta-se constante, porém com um aumento das concentrações desde épocas remotas, nos pontos 7 e principalmente no 9, levando a indicação de uma contribuição antropogênica efetiva através do Canal de São Francisco. As concentrações de cobre o relacionam claramente aos efluentes da Cia. Ingá, aumentando ainda mais as consequências da operação desta companhia.

Assim as avaliações ambientais da Baía de Sepetiba frente aos constantes progressos de intervenções sociais, econômicas e de engenharia podem ser perfeitamente associadas à distribuição dos componentes químicos encontrados na coluna sedimentar, inclusive propiciando o registro de alteração das camadas sedimentares por processos de intervenção direta ou mesmo indireta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTON, S. R. 1985. Trace Element Analysis. In: *Practical Estuarine Chemistry: A Handbook*. ed. Head, P. C. Cambridge University Press. Cambridge, New York and Melbourne. pp: 126-159
- BORGES, H. V. 1990. Dinâmica Sedimentar da Restinga da Marambaia e Baía de Sepetiba. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências./ Universidade Federal do Rio de Janeiro. 83p.
- COBRAPE - Companhia Brasileira de Projetos e Empreendimentos. 2011. Plano de Desenvolvimento Sustentável da Baía de Sepetiba – P 01 – Plano de Trabalho Revisado - Revisão 0.1 - 21 Fev 2011.
- COOK, J. M.; GARDNER, M. J.; GRIFFITHS, A. H.; JESSEPS, M. A.; RAVENSCROFT, J. E.; YATES, R. 1997. The Comparability of Sample Digestion Techniques for the Determination of Metals in Sediments. *Marine Pollution Bulletin*. volume 34, nº 8, pp: 637-644.
- FERNANDEZ, M. A., FRANCIONE, E. 1995. Técnicas de Digestão e Mineralização de Amostras. Seminário de Química Analítica Avançada. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 34p..
- FORTE, C. M. S. 1996. Determinação das Taxas de Sedimentação na Porção Nordeste da Baía de Sepetiba Utilizando Datação com o Radioisótopo 210Pb em Excesso. Dissertação de Mestrado em Geociências - Geoquímica. Instituto de Química / Universidade Federal Fluminense. 93p.
- FÖRSTNER, U. 1986. Metal Speciation in Solid Wastes - Factors Affecting Mobility. In: *Lecture Notes in Earth Sciences*. Vol. 11: Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems - Proceedings of an International Workshop. Eds.: S.Bhattacharji, G. M. Friedman, H. J. Neugebauer and a. Seilacher. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris and Tokyo. pp: 13-41
- GRAHN, O.; HÅKANSON, L. 1986. Case Studies on Metal Distribution and Uptake in Biota. In: *Lecture Notes in Earth Sciences*. Vol. 11: Speciation of Metals in Water, Sediment and Soil Systems - Proceedings of an International Workshop. Eds.: S.Bhattacharji, G. M. Friedman, H. J. Neugebauer and a. Seilacher. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris and Tokyo. pp: 13-41
- LACERDA, L. D.; PFEIFFER, C. W.; FISZMAN, M. 1982. Níveis Naturais de Metais Pesados em Sedimentos Marinhos da Baía da Ribeira, Angra dos Reis. *Ciência e Cultura*, 34(7):921-924
- LACERDA, L. D.; PFEIFFER, C. W.; FISZMAN, M. 1985. Intertidal Beach Sands as Monitors for Heavy Metal Pollution in Coastal Water Bodies. *Environmental Technology Letters*. Vol 6, pp: 123-128

- LACERDA, L. D.; SOUZA, C. M. M.; PESTANA, M. H. D. 1989. Trace Metals Geochemical Associations in Sediments of a Non-Contaminated Estuary. *Ciência e Cultura*, 41(3):301-304.
- LACERDA, L. D. 1983. Aplicação da Metodologia de Abordagem pelos Parâmetros Críticos no Estudo da Poluição por Metais Pesados na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Tese de Doutorado em Ciências. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 135p.
- LACERDA, L. D., GRAÇA, N. M., QUINTANILHA, M. C. P. 1994. Bibliografia sobre a Contaminação por Metais Pesados em Ambientes Costeiros do Estado do Rio de Janeiro. Universidade Federal Fluminense / Programa de Geoquímica. 54p.
- MAURIEL, M. C. O. 1998. Programa de Pré-Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos e Cabiúnas - Distribuição de Matéria Orgânica em Sedimentos. Relatório Final da Disciplina Estágio Orientado I. Instituto de Geociências. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 35p.
- MELO, L. M. 1996. Comportamento de Poluentes Metálicos Dissolvidos nas Águas da Baía de Sepetiba. Dissertação de Mestrado em Geociências - Geoquímica. Instituto de Química./ Universidade Federal Fluminense. 98p.
- MULTISERVICE. 1991. Estudo de Impacto Ambiental da Ampliação do Terminal de Minério, Ferro Gúsa e Produtos Siderúrgicos do Porto de Sepetiba, RJ. 2v.
- PEDLOWISK, M. A.; LACERDA, L. D.; OVALLE, A. R. C.; WATTS, P. P.; SILVA FILHO, E. V. 1991. Atmospheric inputs of Zn, Fe and Mn into Sepetiba Bay, Rio de Janeiro. *Ciência e Cultura* 45(5): 380-382
- PERKIN ELMER, 1994. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry. Manual Part nº 0303-0152. The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk - USA.
- PESTANA, M. H. D. 1989. Partição Geoquímica de Metais Pesados em Sedimentos Estuarinos nas Baías de Sepetiba e da Ribeira, RJ. Dissertação de Mestrado em Geociências - Geoquímica. Universidade Federal Fluminense. 211p.
- PESTANA, M. H.; LACERDA, L. D. 1989. Especificação Geoquímica Aplicada a Estudo de Mobilização de Metais Pesados em Sedimentos Estuarinos dos Rios do Frade e da Guarda, RJ. Anais do II Congresso Brasileiro de Geoquímica, Rio de Janeiro. pp: 321-324
- SANTOS, E. S. 1997. Contribuição ao Estudo de Caracterização da Matéria Orgânica em Estuários Tropicais: Relação C/P Orgânicos no Sedimento da Baía de Guanabara. Monografia de Bacharelado em Oceanografia. Instituto de Geociências. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 54p.
- SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE DO RIO DE JANEIRO (SEMA/RJ). 1998. Macropiano de Gestão e Saneamento Ambiental da Bacia da Baía de Sepetiba.
- SOUZA, C. M. M. de, PESTANA, M. H. D., LACERDA, L. D. 1986. Geochemical Partitioning of Heavy Metals in Sediments of Three Estuaries Along the Coast of Rio de Janeiro (Brazil). *The Science of the Total Environment*, 58 (1986) 63-72
- STUMM, W. & MORGAM, J. J. 1981. Aquatic Chemistry. 2nd ed. Wiley Interscience, New York. 780p.
- SUGUIO, K. 1973. Introdução à Sedimentologia. Ed. Edgard Blücher / Editora da USP, 317p.
- THE TIMES, 1989. The Times Atlas of Ancient Civilizations. Ed. Chris Scarre. Times Books Ltd. London. 318p.
- THOMPSON, G. R. & TURK, J. 1991. Modern Physical Geology. Saunders College Publishing. Philadelphia.
- UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 1995. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulated matter. Reference Methods For Marine Pollution Studies No. 63. 75p.
- WORLD BANK, 1996. Brazil Manging Environmental Pollution in the State of Rio de Janeiro. 2 volumes, Report No. 15488-BR, Washington, USA.