



**Alessandra Viana Oliveira**

**Cronologia da deposição de metais  
pesados associados aos sedimentos da Baía  
de Guanabara**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. José Marcus de Oliveira Godoy  
Co-orientador: Prof. Isabel Maria Neto da Silva Moreira

Rio de Janeiro  
Setembro de 2009



**Alessandra Viana Oliveira**

**Cronologia da deposição de metais  
pesados associados aos sedimentos da Baía  
de Guanabara**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

---

**Prof. José Marcus de Oliveira Godoy**  
Orientador  
Departamento de Química – PUC-Rio

---

**Prof. Isabel Maria Neto da Silva Moreira**  
Co-orientador  
Departamento de Química – PUC-Rio

---

**Prof. Angela de Luca Rebello Wagener**  
Departamento de Química – PUC-Rio

---

**Prof. Alberto Garcia de Figueiredo Jr.**  
Departamento de Geologia – UFF

---

**Prof. José Eugenio Leal**  
Coordenador Setorial de Pós-Graduação do CTC – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de setembro de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Alessandra Viana Oliveira**

Graduou-se em Química, bacharelado e licenciatura, na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRRJ) em 2005. Iniciou seu Mestrado na PUC-Rio, em Química Analítica em 2007, desenvolvendo projeto na área de Química Ambiental.

#### Ficha Catalográfica

Oliveira, Alessandra Viana

Cronologia da deposição de metais pesados associados aos sedimentos da Baía de Guanabara / Alessandra Viana Oliveira ; orientador: José Marcus de Oliveira Godoy ; co-orientador: Isabel Maria Neto da Silva Moreira. – 2009.

134 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Baía de Guanabara. 3.

CDD: 540

Dedico este trabalho ao meu Senhor  
e a todos que me incentivaram e me apoiaram nesta longa caminhada.

“Que darei eu ao Senhor, por todos os benefícios que me tem feito?”

Salmos 116.12

## Agradecimentos

Agradeço principalmente a Deus, que me deu a vida! Que me capacitou a chegar onde estou. Agradeço a ele por todas as pessoas maravilhosas que tem colocado no meu caminho e por todas as portas que me tem aberto.

Agradeço aos meus pais, Raimundo e Maria do Carmo e a minha queridíssima irmã, Aline, que me apoiaram e incentivaram sempre. A eles dedico todo meu amor.

Agradeço, em especial, ao meu amado esposo Aécio, que você esteja sempre presente na minha vida e que eu consiga retribuir todo o amor que você têm me dado.

A todos os professores da PUC-Rio, que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação.

À minha grande família, que entendeu minhas ausências nas reuniões festivas.

A todos os meus amigos, que mesmo nos vendo pouco, nossa amizade permanece. Obrigada por todas as orações, palavras amigas, incentivos.

Aos meus companheiros de turma, pela amizade e companheirismo.

Aos meus orientadores Prof. Dr. José Marcus Godoy e Profa. Dra. Isabel Moreira, pelo trabalho desenvolvido.

Aos técnicos, estagiários, alunos, pesquisadores dos Laboratórios 574 e 572, em especial a Ana Cristina, pelas análises realizadas.

Enfim, agradeço a todos que fizeram parte da minha vida durante esses anos. Que eu possa ter contribuído para vida de vocês, assim como vocês contribuíram para a minha.

## Resumo

Oliveira, Alessandra Viana; Godoy, José Marcus de Oliveira; Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. **Cronologia de metais pesados associados aos sedimentos da Baía de Guanabara**. Rio de Janeiro, 2009. 134p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Três perfis sedimentares foram coletados na Baía de Guanabara a fim de realizar um estudo geocronológico de contaminação por cromo, cobre e chumbo. As velocidades de sedimentação e a cronologia foram obtidas através das atividades de  $^{210}\text{Pb}$  nos perfis dos sedimentos. Na região oeste foram observadas três taxas de sedimentação:  $0,14 \pm 0,02 \text{ cm ano}^{-1}$  antes de 1926;  $0,65 \pm 0,03 \text{ cm ano}^{-1}$  entre 1926 e 1960;  $1,00 \pm 0,02 \text{ cm ano}^{-1}$  desde então. No leste da baía a velocidade encontrada foi de  $1,43 \pm 0,18 \text{ cm ano}^{-1}$  desde 1948. No noroeste foram encontradas três velocidades de sedimentação:  $0,23 \pm 0,01 \text{ cm ano}^{-1}$  antes de 1950;  $0,64 \pm 0,02 \text{ cm ano}^{-1}$  entre 1950 e 1987;  $1,10 \pm 0,17 \text{ cm ano}^{-1}$  desde 1987. As concentrações de metais foram determinadas pela técnica de ICP-MS após digestão dos sedimentos em água régia. No oeste da baía as concentrações variaram entre 117 e 172  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cr; 46,2 e 118  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cu e 56,0 e 110  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Pb. No leste estas concentrações variaram entre: 101 e 181  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cr; 54,3 e 78,9  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cu; 45,5 e 88,6  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Pb. No noroeste as concentrações variaram entre: 96,6 e 790  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cr; 18,6 e 109  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cu; 44,9 e 109  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Pb. O índice de geoacumulação demonstrou que os sedimentos da região noroeste apresentam os maiores problemas de contaminação, estando moderado a fortemente contaminado por Cr, moderadamente contaminado por Cu e pouco a moderadamente contaminado por Pb.

## Palavras-chave

Baía de Guanabara; geocronologia; metais pesados;  $^{210}\text{Pb}$ ; sedimentos; velocidade de sedimentação.

## Abstract

Oliveira, Alessandra Viana; Godoy, José Marcus de Oliveira (Advisor); Moreira, Isabel Maria Neto da Silva (co-advisor). **Chronology of heavy metals associated with sediments of Guanabara Bay.** Rio de Janeiro, 2009. 134p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Three sediment profiles were collected in the Guanabara Bay aiming at the development of a geochronological study of contamination by chromium, copper and lead. The sedimentation rate and the chronology were obtained through the activities of  $^{210}\text{Pb}$  in the sediment profiles. In the western region, three sediment rates were observed:  $0.14 \pm 0.02 \text{ cm.year}^{-1}$  before 1926;  $0.65 \pm 0.03 \text{ cm.year}^{-1}$  between 1926 and 1960;  $1.00 \pm 0.02 \text{ cm.year}^{-1}$  since then. In the eastern area of the bay, a sedimentation rate of  $1.43 \pm 0.18 \text{ cm.year}^{-1}$  was detected since 1948. In the northwestern area, three sedimentation rates were verified:  $0.23 \pm 0.01 \text{ cm.year}^{-1}$  pre-1950;  $0.64 \pm 0.02$  between 1950 and 1987;  $1.10 \pm 0.17 \text{ cm.year}^{-1}$ , since 1987. The concentration of metals were determined by means of the ICP-MS technique after digestion with aqua regia. The metal concentration in the western area of the bay varied between 117 and 172  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Cr; 46.2 and 118  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Cu; 56.1 and 110  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Pb. In the eastern area, this concentration varied between: 101 and 181  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Cr; 54.3 and 78.9 for Cu; 45.5 and 88.6 for Pb. In northwestern the variations were: 96.6 and 790  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Cr; 18.6 and 109  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Cu; 44.9 and 109  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Pb. The geoaccumulation index signalizes that the sediments of northwestern area presents major problems of contamination, being moderately/strong contaminated by Cr, moderately contaminated by Cu and uncontaminated/moderately contaminated by Pb.

## Keywords

Guanabara Bay; geochronology; heavy metals;  $^{210}\text{Pb}$ ; sediments; sedimentation rate.

# Sumário

1 .Introdução	15
1.1. Sedimentos	15
1.2. O papel dos sedimentos nos ambientes aquáticos	15
1.3. Partição dos metais nos ambientes aquáticos	15
1.4. Metais pesados em sedimentos	16
1.4.1. Cromo	17
1.4.2. Cobre	18
1.4.3. Chumbo	19
1.5. Objetivo	20
2 .Geocronologia isotópica de $^{210}\text{Pb}$	21
2.1. Modelo CIC (Constant Initial Concentration)	23
2.2. Modelo CRS (Constant Rate of Supply)	23
3 . Área de estudo: Baía de Guanabara	27
3.1. Localização Geográfica	27
3.2. Características Hidrológicas	28
3.3. Características dos sedimentos da Baía de Guanabara	30
3.4. Fontes de Sedimentação e Assoreamento na Baía de Guanabara	31
3.5. Velocidade de sedimentação na Baía de Guanabara	31
3.6. Quadro Atual	33
3.7. Fontes de Poluição	34
3.8. Metais pesados na Baía de Guanabara	35
4 .Metodologia Experimental	40
4.1. Amostragem	40
4.2. Teor de água	43
4.3. Densidade	43
4.4. Determinação radiométrica de $^{210}\text{Pb}$ através de abertura total da amostra	43
4.4.1. Procedimento	45



4.4.1.1. Reagentes e soluções	45
4.4.1.2. Ataque da amostra	45
4.4.1.3. Separação do Pb	46
4.4.1.4. Precipitação do $\text{PbCrO}_4$	46
4.4.1.5. Contagem radiométrica	47
4.5. Determinação de metais	48
4.5.1. Definição dos metais analisados neste trabalho	48
4.5.1.1. Cromo	48
4.5.1.2. Cobre	49
4.5.1.3. Chumbo	49
4.5.2. Definição dos parâmetros para análise	50
4.5.3. Reagentes e Soluções	51
4.5.4. Digestão das amostras de sedimentos	51
4.6. Técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para determinação de metais	51
4.6.1. Instrumentação	53
4.6.2. Sistema CRI (Collision Reaction Interface) – Varian	54
4.6.3. Limites de detecção	55
4.6.4. Reagentes e soluções	55
4.6.5. Análise semi-quantitativa por ICP-MS	55
4.6.6. Determinação de Cr, Cu e Pb por ICP-MS	57
5. Resultados	59
5.1. Datação de sedimentos com $^{210}\text{Pb}$	59
5.1.1. Testemunho BG-08	59
5.1.2. Testemunho BG-14	63
5.1.3. Testemunho BG-28	65
5.2. Determinação de Cromo, Cobre e Chumbo por ICP-MS	68
5.2.1. Verificação da Metodologia	69
5.2.2. Comparação dos Resultados obtidos e certificados	74
5.2.2.1. Teste t para diferença das Médias	75
5.2.3. Concentração de Metais ( $\mu\text{g}$ metal $\text{g}^{-1}$ sedimento seco)	77
5.2.3.1. Concentração de Metais no Testemunho BG-08	79
5.2.3.2. Concentração de Metais no Testemunho BG-14	81
5.2.3.3. Concentração de Metais no Testemunho BG-28	84
5.2.4. Comparação dos resultados com dados da Literatura	88

5.2.5. Legislação Brasileira	89
5.2.6. Fluxo de Metais	89
5.2.7. Índice de geoacumulação	93
6 .Conclusão	96
7 .Referências bibliográficas	97
Apêndice	111

## Lista de figuras

Figura 1: Série do $^{238}\text{U}$ : do $^{226}\text{Ra}$ ao $^{210}\text{Pb}$ . São indicadas as meias-vidas dos radionuclídeos (Argollo, 2001).	21
Figura 2: Dinâmica do $^{210}\text{Pb}$ no meio ambiente (Lima, 1996).	22
Figura 3: Desenho esquemático de um testemunho de sedimento e as atividades de radioisótopos analisados nas diferentes camadas do mesmo (Cazotti, 2003, In: Mozeto <i>et al.</i> , 2006).	25
Figura 4: Ilustração da Baía de Guanabara (IBASE, 2001 <i>apud</i> Lima, 2006).	27
Figura 5: Bacia Hidrográfica da Baía de Guanabara (JICA, 2002).	28
Figura 6: Divisão hidrográfica da Baía de Guanabara (Mayr <i>et al.</i> , 1989 <i>apud</i> Lima, 1996)	29
Figura 7: Distribuição granulométrica dos sedimentos da Baía de Guanabara (modificado de Amador, 1997).	30
Figura 8: Pontos de Testemunhagem	42
Figura 9: Fluxograma de separação química e radiométrica de $^{210}\text{Pb}$ (modificado de Godoy <i>et al.</i> , 1998).	47
Figura 10: Principais componentes de um equipamento de ICP-MS tipo quadrupolo	52
Figura 11: Equipamento ICP-MS Varian 820-MS	53
Figura 12: Diagrama esquemático do sistema CRI – Varian	54
Figura 13: BG-08: Profundidade versus Data.	60
Figura 14: BG-08: Taxa de Assoreamento <i>versus</i> Data	62
Figura 15: BG-14: $\text{Ln } ^{210}\text{Pb}$ <i>versus</i> Profundidade	64
Figura 16: BG-28: Profundidade <i>versus</i> Data	65
Figura 17: BG-28: Taxa de assoreamento <i>versus</i> Data	67
Figura 18: Profundidade <i>versus</i> Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do Testemunho BG-08	79
Figura 19: Data <i>versus</i> Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-08.	80
Figura 20: Profundidade <i>versus</i> Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-14.	82

Figura 21: Data <i>versus</i> Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-14.	83
Figura 22: Profundidade <i>versus</i> Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-28.	85
Figura 23: Data <i>versus</i> Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-28.	86
Figura 24: Fluxo de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-08 <i>versus</i> Data.	90
Figura 25: Fluxo de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-14 <i>versus</i> Data.	91
Figura 26: Fluxo de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-28 <i>versus</i> Data.	92

## Lista de tabelas

Tabela 1: Efeitos adversos causados por metais pesados	20
Tabela 2: Principais fontes poluidoras para a Baía de Guanabara (Almeida, 2003).	34
Tabela 3: Concentração de Metais pesados na Baía de Guanabara: comparação com dados da Literatura (Média) (Mínimo – Máximo).	37
Tabela 4: Coordenadas Geográficas e Características dos pontos de amostragem	41
Tabela 5: Limites de detecção dos elementos químicos de interesse	55
Tabela 6: Parâmetros de otimização do equipamento no modo semi-quantitativo.	56
Tabela 7: Parâmetros de otimização do ICP-MS no modo quantitativo.	58
Tabela 8: Abundância natural dos elementos de interesse	69
Tabela 9: Concentração de metais ( $\mu\text{g metal g}^{-1}$ de sedimento) no material de referência IAEA-405 utilizando a técnica de ICP-MS	69
Tabela 10: Teste t aplicado aos resultados de cromo	70
Tabela 11: Resultados de Cromo por ICP-OES	71
Tabela 12: Análise de Variâncias aplicada aos resultados de Cromo	71
Tabela 13: Comparação das médias com DMS	72
Tabela 14: Teste t aplicado aos resultados de cobre	73
Tabela 15: Análise de Variâncias aplicada aos resultados de Chumbo	74
Tabela 16: Concentração de Metais ( $\mu\text{g metal g}^{-1}$ de sedimento seco) no Material de Referência IAEA-405 utilizando a técnica de ICP-MS	75
Tabela 17: Comparação da concentração de metais ( $\mu\text{g metal g}^{-1}$ de sedimento seco) obtidas e especificadas no Material de Referência	75
Tabela 18 : Teste aplicado aos resultados de $^{52}\text{Cr}$ e aos valores certificados	76
Tabela 19 : Teste t aplicado aos resultados de Cobre	77
Tabela 20 : Teste t aplicado aos resultados de Chumbo	77
Tabela 21: Nível de Contaminação do material a ser dragado para águas salinas-salobras	89

Tabela 22: Índice de Geoacumulação ( $I_{geo}$ ) de Metais Pesados	94
Tabela 23: Atividade de $^{210}\text{Pb}_{exc}$ , Idade e taxa de assoreamento das fatias de sedimento do testemunho BG-08	112
Tabela 24: Atividade de $^{210}\text{Pb}_{exc}$ , Idade e taxa de assoreamento das fatias de sedimento do testemunho BG-14	114
Tabela 25: Atividade de $^{210}\text{Pb}_{exc}$ , Idade e taxa de assoreamento das fatias de sedimento do testemunho BG-28	115
Tabela 26: Resultados da determinação de Cr, Cu e Pb em soluções em branco	117
Tabela 27: Resultados da determinação de Cr, Cu e Pb no testemunho BG-08	118
Tabela 28: Resultados da determinação de Cr, Cu e Pb no testemunho BG-14	120
Tabela 29: Resultados da determinação de Cr, Cu e Pb no testemunho BG-28	122
Tabela 30: Resultados de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-08	124
Tabela 31: Resultados de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-14	126
Tabela 32: Resultados de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-28	127
Tabela 33: Fluxo de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-08	129
Tabela 34: Fluxo de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-14	130
Tabela 35: Fluxo de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-28	131
Tabela 36: Índice de geoacumulação BG-08	132
Tabela 37: Índice de geoacumulação BG-14	133
Tabela 38: Índice de geoacumulação BG-28	134