

5. Resultados

5.1. Datação de sedimentos com ^{210}Pb

Foram avaliadas as velocidades de sedimentação em três pontos da Baía de Guanabara (BG-08, BG-14 e BG-28), visando cálculo das idades das secções de sedimentos e da taxa de assoreamento dos mesmos.

O teor de ^{210}Pb foi determinado, após lixiviação do material seco com HBr, e posterior precipitação como PbCrO_4 segundo metodologia proposta por Godoy, 1998. A idade de cada segmento e a taxa de assoreamento existente foram calculadas utilizando-se o modelo CRS (Constante Rate of Supply) para os testemunhos dos pontos BG-08 e BG-28. Para os cálculos das atividades de ^{210}Pb (Bq cm^{-2}), foram consideradas a densidade média dos sedimentos da Baía de Guanabara (determinada conforme item 4.3) igual a $1,284 \text{ g cm}^{-3}$ e a altura de 2 cm para cada fatia de testemunho.

No testemunho do ponto BG-14 utilizou-se o modelo CIC (Constant Initial Concentration) para os cálculos das idades de cada segmento de sedimento. O modelo CRS não foi aplicado, pois os dados referentes à umidade das secções de sedimentos (importantes para o cálculo de correção do efeito de compactação) não estavam disponíveis.

5.1.1. Testemunho BG-08

Os valores de ^{210}Pb em excesso e as idades de cada fatia de sedimento determinadas pelo método CRS, como visto no capítulo 2, estão disponíveis no apêndice, tabela 23.

No perfil deste testemunho de sedimento admitiu-se que a partir de 89 cm de profundidade as atividades de ^{210}Pb determinadas encontravam-se em equilíbrio com ^{226}Ra , a média das atividades de ^{210}Pb nestas frações, considerou-se como a fração de ^{210}Pb suportado.

Para o cálculo da velocidade de sedimentação, fez-se uma regressão linear da profundidade média contra a data, segundo a equação:

$$P = at + b$$

Onde:

P = profundidade

I = idade

a = coeficiente angular, que representa a velocidade de sedimentação média (cm ano^{-1})

b = coeficiente linear

BG-08: Profundidade *versus* Data

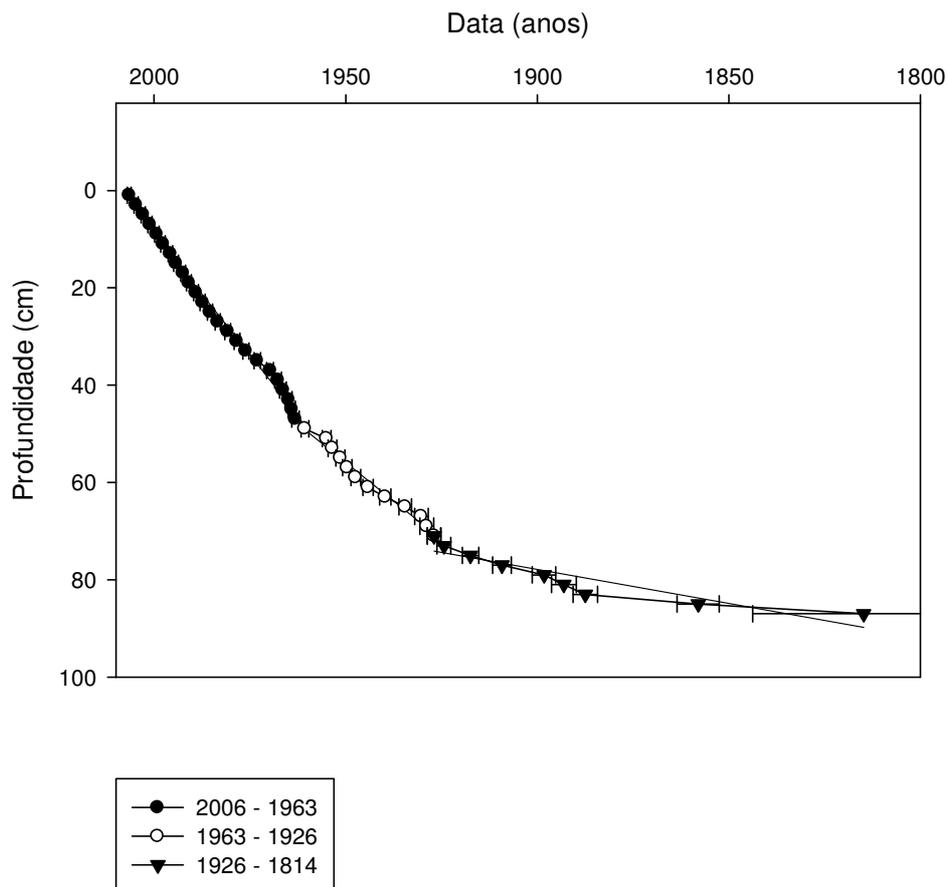


Figura 13: BG-08: Profundidade versus Data.

Para este perfil, foram geradas três retas, onde é possível observar três diferentes velocidades de sedimentação.

Para anos anteriores a 1926, a equação da reta gerada é:

$$y = 0,14 x + 342,74$$

$$R^2 \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,84.$$

Sendo assim, a velocidade de sedimentação média obtida para anos anteriores a 1927 é igual a $0,14 \pm 0,02 \text{ cm.ano}^{-1}$.

Entre os anos de 1926 e 1960, obteve-se a seguinte equação da reta:

$$y = 0,63 x + 1288,27.$$

R^2 (coeficiente de correlação) = 0,98.

A velocidade de sedimentação média obtida entre os anos de 1927 e 1960 é igual a $0,63 \pm 0,03 \text{ cm.ano}^{-1}$.

A partir de 1963 até os anos atuais, obteve-se a seguinte equação da regressão linear da profundidade contra a data:

$$y = 1,00 x + 2008,70.$$

R^2 (coeficiente de correlação) = 0,99.

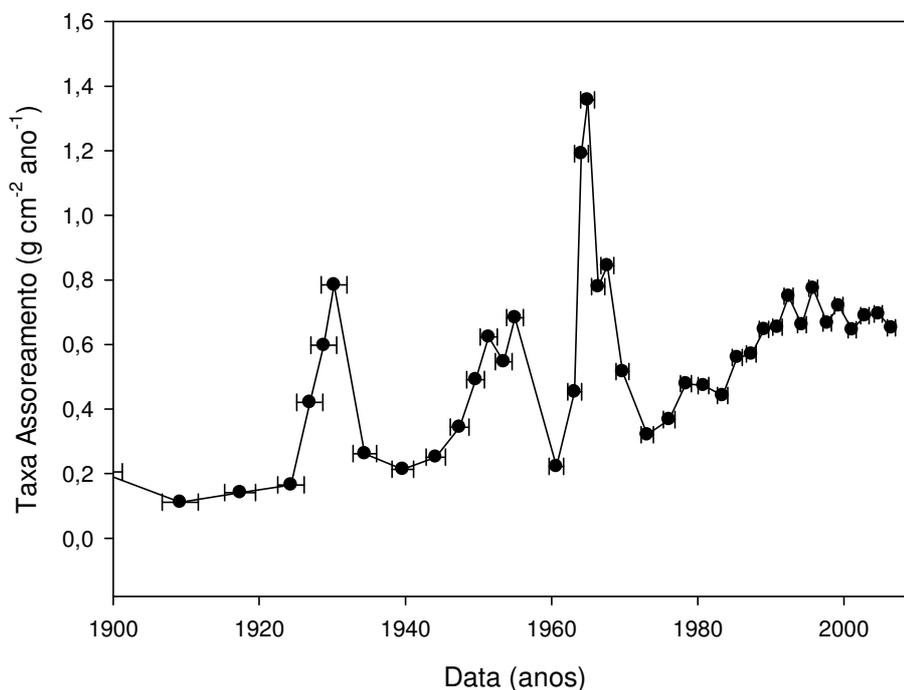
A velocidade de sedimentação média obtida para este perfil, desde 1963, é igual a $1,00 \pm 0,02 \text{ cm.ano}^{-1}$.

Alterações nas velocidades de sedimentação da Baía de Guanabara vêm sendo atribuídas a modificações no padrão de circulação das águas, provocadas por aterros de canais e pequenas enseadas (Godoy, 1998; Amador, 1997). Desde o primeiro século de ocupação, a Baía de Guanabara vem perdendo uma extensa área de seu litoral por aterros (Amador, 1997).

A primeira alteração na velocidade de sedimentação observada neste trabalho, referente a este perfil, ocorreu em 1926. No período entre 1921 e 1931 foram executados pela empresa Melhoramentos da Baixada Fluminense, cerca de 1.800 km² de aterro da enseada de Manguinhos, destruindo cerca de 2 km² de manguezais (Amador, 1997). Estas alterações podem estar relacionadas com a mudança na velocidade de sedimentação nesta região.

Uma segunda mudança foi observada entre 1960 e 1963. Esta alteração pode ser atribuída ao aterro sobre o qual foi construído, em 1962, o Cais do Caju, um prolongamento sobre aterro, da Ponta do Caju, por sob a Ponte Rio-Niterói. A partir de 1963, não foram registradas mudanças drástica na velocidade de sedimentação nesta região.

De posse dos valores da atividade integrada (A_x), da atividade de ²¹⁰Pb excesso (A) e da constante de decaimento do ²¹⁰Pb, foi possível calcular a taxa de assoreamento para cada fatia do perfil de sedimento. Os resultados estão dispostos no apêndice tabela 23. A figura 14 mostra a variação da taxa de assoreamento em função data.

BG-08: Taxa de assoreamento *versus* DataFigura 14: BG-08: Taxa de Assoreamento *versus* Data

As taxas de assoreamento foram avaliadas a partir do ano de 1900. Aumentos na produção de sedimentos de uma bacia de drenagem podem ser provocados durante o período de obras de uma região, e logo após a fase de construção, ocorre uma queda brusca no nível de produção de sedimentos (Cunha, 1996); aumentos também podem ocorrer devido à erosão pluvial, principalmente em eventos de chuvas torrenciais (Scapin, 2005), comuns no Rio de Janeiro, durante o verão (Cunha, 1996).

Aumentos na taxa de assoreamento foram observados a partir de 1926, atingindo um pico em 1930. Entre os anos de 1921 e 1931, a enseada de Manguinhos foi aterrada (Amador, 1997). Considerando as incertezas associadas aos cálculos das idades dos sedimentos, as obras mencionadas podem estar relacionadas com as altas produções de sedimentos neste período.

Outro aumento na taxa de assoreamento deste ponto ocorreu entre 1949 e 1955. Este período coincide com o período de construção da Cidade Universitária, 1949-1952, onde um conjunto de oito ilhas foi interligado através de aterro (Amador, 1997). Estas obras podem ter provocado o aumento da produção de sedimentos nesta região.

Dois picos na taxa de assoreamento ocorreram em 1964 e 1967. Considerando as incertezas associadas aos cálculos das idades dos sedimentos, estes picos podem estar relacionados com as fortes chuvas ocorridas no Rio de Janeiro em 1966 e 1967 (Coelho Neto, 1997; Cunha, 1996), contribuindo para o aumento na produção de sedimentos neste período.

A partir de 1980 a taxa de assoreamento aumentou gradativamente até a década de 1990. Neste período foi registrado um crescimento populacional de 40% ao redor da Baía de Guanabara (Godoy *et al.*, 1998). Nos últimos dez anos a taxa de assoreamento vem se estabilizando.

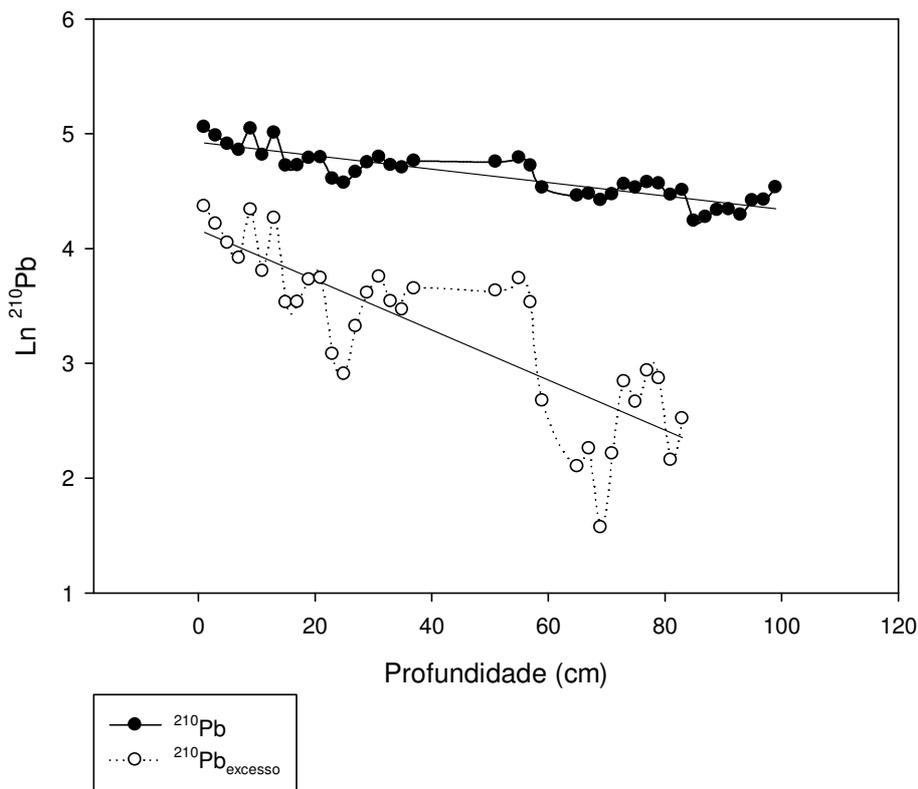
5.1.2. Testemunho BG-14

Neste perfil não foi possível aplicar o modelo CRS para o cálculo das velocidades de sedimentação. Sendo assim, aplicou-se o modelo CIC, mesmo sabendo-se que a velocidade de sedimentação da Baía de Guanabara não foi constante durante todo o período de deposição destes sedimentos, principalmente devido às grandes variações ocorridas ao longo dos últimos 100 anos.

Os resultados dos cálculos das idades encontram-se no apêndice, tabela 24.

Considerou-se que a partir de 85 cm de profundidade, este perfil de sedimento apresentou atividade de ^{210}Pb constante. A média das atividades das profundidades entre 85 a 99 cm, foi considerada como a atividade de ^{210}Pb suportado.

Neste caso, para o cálculo da velocidade de sedimentação de um dado perfil, faz-se uma regressão linear da atividade do logaritmo neperiano da atividade de ^{210}Pb em excesso contra a profundidade média de cada seção.

BG-14: Ln ^{210}Pb versus ProfundidadeFigura 15: BG-14: Ln ^{210}Pb versus Profundidade

O coeficiente angular obtido da equação da reta é considerado como sendo igual a $-\lambda/v$, obtido da equação abaixo: $[A_{\infty}/(A_x)] = e^{-(\lambda/v)}$

Onde: λ = constante de decaimento $^{210}\text{Pb} = 0,0311 \text{ ano}^{-1}$

v = velocidade de sedimentação (cm.ano^{-1})

$A_x = \sum A_{0 \rightarrow x}$ atividade integrada (Bq kg^{-1}) até a seção em questão

$A_{\infty} = \sum A_{0 \rightarrow \infty}$ atividade integrada (Bq kg^{-1}) da superfície até $A = 0$

Obtendo-se a equação da regressão linear, gerada pelo gráfico, foi possível calcular a velocidade de sedimentação, que para este perfil considera-se sendo $1,43 \pm 0,18 \text{ cm.ano}^{-1}$.

A equação da reta gerada pela regressão linear do logaritmo neperiano da atividade do ^{210}Pb contra a profundidade é igual a: $y = -0,022 x + 4,16$.

Velocidade de sedimentação = $1,43 \pm 0,18 \text{ cm.ano}^{-1}$ ($R^2 = 0,67$).

A partir da relação: $t = z/v$, foi possível calcular as idades de cada fatia dos sedimentos para este perfil, como demonstrado no apêndice, tabela 24, onde:

z = profundidade (cm)

t = idade (anos) de uma determinada fatia.

A taxa de assoreamento, por este modelo, é determinada pelo produto da densidade pela velocidade de sedimentação, na qual se obteve o valor de $1,83 \text{ g cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$.

5.1.3. Testemunho BG-28

Os valores de ^{210}Pb em excesso, as idades e taxa de assoreamento de cada fatia de sedimento, determinadas pelo método CRS, estão disposto no apêndice, tabela 25.

As atividades do ^{210}Pb determinadas tornaram-se constantes a partir de 73 cm de profundidade deste testemunho de sedimentos. O ^{210}Pb suportado foi calculado como a média das atividades de ^{210}Pb nestas frações.

Para este perfil obteve-se três equações das retas das regressões lineares da profundidade contra a data, conforme figura abaixo:

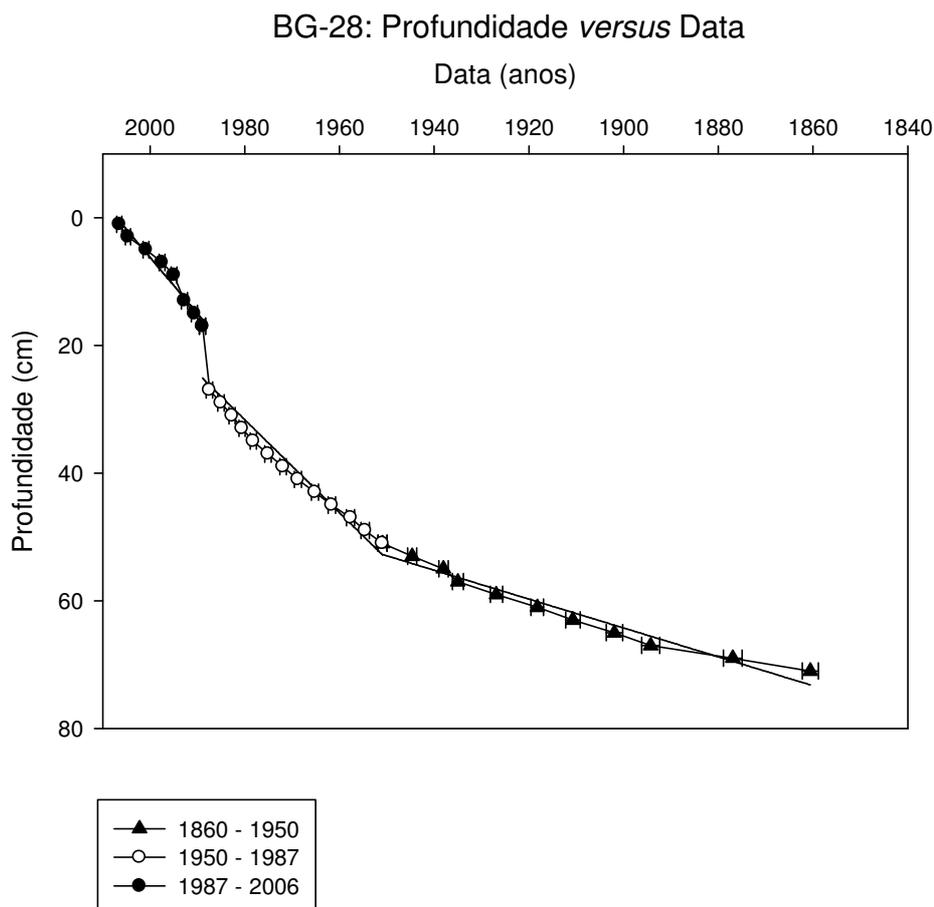


Figura 16: BG-28: Profundidade *versus* Data

Para os anos anteriores a 1950, obteve-se a seguinte equação da reta:

$$y = 0,23 x + 494,05.$$

R^2 (coeficiente de correlação) = 0,96.

Sendo assim, a velocidade de sedimentação média para anos anteriores a 1950, é igual a $0,23 \pm 0,01 \text{ cm.ano}^{-1}$.

De 1950 até 1987, a regressão linear da profundidade contra a data gerou a equação: $y = 0,64 x + 1307,46$.

$R^2 = 0,99$.

A velocidade de sedimentação obtida para este período é de $0,64 \pm 0,02 \text{ cm.ano}^{-1}$.

De 1987 até os tempos atuais, a regressão linear da profundidade contra a data gerou a seguinte equação:

$y = 1,10 x + 2217,63$.

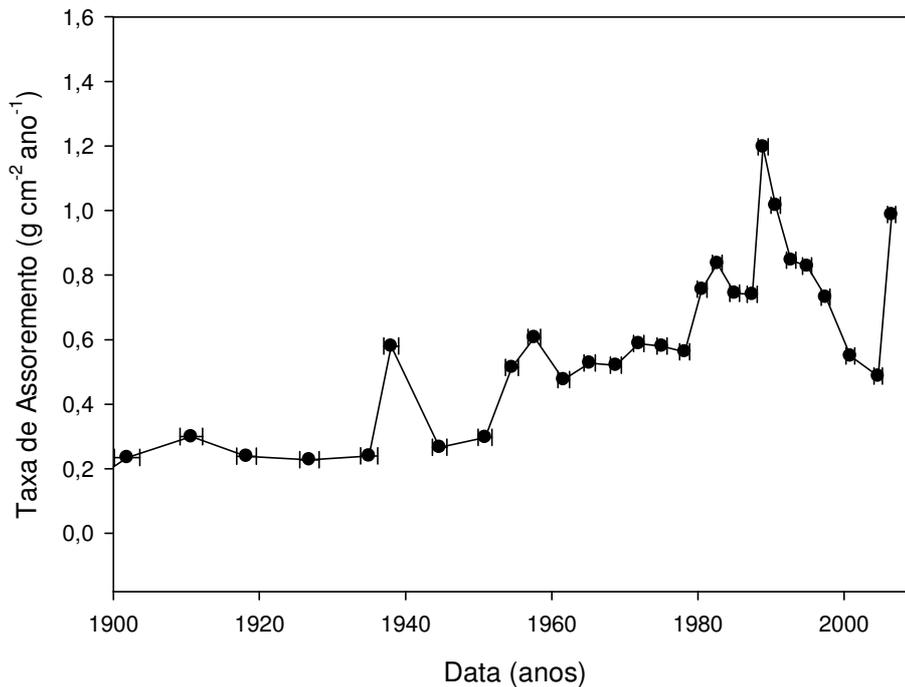
R^2 (coeficiente de correlação) = 0,86.

A velocidade de sedimentação média obtida para este perfil é igual a $1,10 \pm 0,17 \text{ cm.ano}^{-1}$, de 2006 até o ano de 1987.

A primeira alteração na velocidade de sedimentação deste perfil ocorreu em 1950. Mudanças do padrão de circulação podem ter ocorrido como consequência da construção da Cidade Universitária (1949-1952), quando um conjunto de oito ilhas foram interligadas, resultando numa área de 5 km^2 , dos quais 3 km^2 são de aterro (Amador, 1997).

Uma segunda mudança na velocidade de sedimentação foi observada entre 1987 e 1988. Uma combinação de fatores podem ter provocado estas alterações na velocidade de sedimentação, como: crescimento de 40% da população que vive ao redor da Baía de Guanabara entre as décadas de 1980 e 1990; a construção da Marina da Glória sob aterro; a expansão do Aeroporto Internacional; a construção de habitações populares em torno da Ilha do Governador; a construção de um grande aterro sanitário para a região Metropolitana da Cidade do Rio de Janeiro e a construção da Linha Vermelha (Godoy *et al.*, 1998).

As taxas de assoreamento foram calculadas para cada fatia do perfil de sedimentos. Os resultados estão dispostos no apêndice, tabela 25. A figura 17 mostra a variação da taxa de assoreamento em função da data.

BG-28: Taxa de Assoreamento *versus* DataFigura 17: BG-28: Taxa de assoreamento *versus* Data

As taxas de assoreamento foram avaliadas a partir de 1900. Como dito anteriormente, este ponto está sujeito a mudanças ocorridas na região da Baixada Fluminense.

Um pico na taxa de assoreamento fica visível em 1939. Este pode estar relacionado com a erosão pluvial provocada por fortes chuvas ocorridas em 29 de janeiro de 1940, quando foi registrado um índice pluviométrico de 112 mm (Silva, 2008). Além disso, na Baixada Fluminense, a partir da década de 40, iniciou-se o processo de ocupação urbana através do fracionamento do solo em lotes (Britto, 2008). A produção de sedimentos em uma bacia hidrográfica sofre um aumento significativo durante o desenvolvimento urbano. Isso ocorre em função da construção de ruas e estradas, movimentação do solo em loteamentos, deposição de aterros e material de construção nas proximidades da rede de drenagem. Pode-se considerar que o aumento do escoamento superficial decorrente da urbanização também contribui para aumentar a capacidade erosiva e a capacidade de transporte de sedimentos (Rockenbach, C. A, 1998).

Estes loteamentos contribuíram para o aumento da densidade demográfica na região, que foram se intensificando nas décadas de 50 e 60

(Souza, 2006). Estes fatos ficam evidentes ao se observar um pico nas taxas de assoreamento em 1957.

O processo de ocupação da faixa marginal dos rios só se agravou com o tempo. Hoje, os rios estão assoreados, e em alguns trechos, eles se assemelham a uma canalização de esgoto a céu aberto (Britto, 2008). Estas afirmações refletem o aumento nas taxas de assoreamento ocorrido a partir da década de 1970.

É possível observar picos em 1982 e 1988, coincidindo com períodos de chuvas torrenciais ocorridas no Rio de Janeiro, em 1983 e 1988, (Cunha, 1996), aumentando a erosão pluvial (Scapin, 2005). A década de 1980 foi conhecida como mais chuvosa dos últimos tempos (Cunha, 1996).

Um último aumento na taxa de assoreamento foi observado no ano de 2006. Em janeiro deste ano ocorreu uma das maiores precipitações pluviométrica dos últimos dez anos (Lacerda *et al.*, 2008).

As amostras de sedimentos dos pontos BG-08, BG-14 e BG-28, apresentaram idades, velocidade de sedimentação e taxa de assoreamento compatíveis com as relatadas por Godoy, 1998; Lima, 1996; Amador, 1997; Wilken, 1986.

5.2.Determinação de Cromo, Cobre e Chumbo por ICP-MS

Os resultados obtidos pela análise semi-quantitativa, utilizando-se a técnica de ICP-MS, dos extratos obtidos a partir da digestão dos sedimentos com água régia, permitiu a determinação da ordem de grandeza da diluição a ser aplicada nos mesmos para determinação dos elementos de interesse.

Os resultados de Cr, Cu e Pb, obtidos pela análise quantitativa por ICP-MS, dos extratos, encontram-se no apêndice, tabelas 27, 28 e 29. Foram realizadas determinações dos isótopos: ^{52}Cr e ^{52}Cr (trabalhando no modo CRI onde o gás H_2 foi injetado no plasma através do cone skimmer). A presença de altas concentrações de carbono podem contribuir para o incremento do sinal, causando interferências do tipo $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, sobre o isótopo ^{52}Cr . Usando a CRI é possível realizar a determinação do principal isótopo de cromo, com massa 52, removendo-se a interferência descrita (Leist, M. *et al.*). Foram determinados os isótopos ^{63}Cu e ^{65}Cu de cobre e os isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb de chumbo. As abundâncias naturais dos isótopos dos elementos Cr, Cu e Pb estão dispostas na tabela 8:

Tabela 8: Abundância natural dos elementos de interesse

Elemento	Massa	Abundância (%)
⁵² Cr	52	83,79
⁶³ Cu	63	69,17
⁶⁵ Cu	65	30,83
²⁰⁶ Pb	206	24,11
²⁰⁷ Pb	207	22,11
²⁰⁸ Pb	208	52,41

Em paralelo foram realizadas determinações de metais em soluções em branco. As médias destas determinações foram utilizadas como os valores dos brancos para cada elemento em questão. Os resultados destas determinações encontram-se no apêndice, tabela 26.

5.2.1. Verificação da Metodologia

A verificação da metodologia empregada para a determinação de metais nos sedimentos da Baía de Guanabara foi realizada através da análise dos isótopos dos elementos mencionados no material de referência certificado IAEA (International Atomic Energy Agency) - 405. Os resultados encontrados encontram-se na tabela 9:

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

Amostra (MRC)	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)						
	⁵² Cr	⁵² Cr (H ₂)	⁶³ Cu	⁶⁵ Cu	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb
1	54,33	60,11	50,77	49,93	81,60	84,37	82,76
2	54,35	59,46	50,16	49,97	76,48	78,33	77,41
3	53,76	57,65	50,59	50,31	76,07	78,18	76,94
4	54,00	58,76	50,40	49,71	75,92	77,94	76,91
5	54,27	57,69	50,29	49,74	74,10	76,24	75,25
6	51,35	48,46	51,06	50,41	70,19	71,75	70,89
7	54,70	52,89	53,13	52,77	76,57	78,17	78,03
8	51,35	48,23	49,78	49,29	66,19	68,08	67,22
9	47,07	53,21	45,44	45,09	76,50	77,79	-
10	50,60	56,18	47,00	46,85	81,15	81,49	-
11	49,20	53,13	45,85	45,50	78,86	79,58	-
12	52,47	55,39	-	-	80,36	80,83	-
13	46,92	50,68	-	-	81,19	81,94	-
Média	51,87	54,76	49,50	49,05	76,55	78,05	75,68
Desvio Padrão	2,76	4,02	2,38	2,30	4,49	4,28	4,73
Variância	7,61	16,14	5,64	5,30	20,2	18,3	22,35

Testes estatísticos foram utilizados para avaliar se existem semelhanças entre as médias dos resultados dos isótopos de cada elemento determinado neste trabalho.

Como foram coletados pares de dados de cromo, ^{52}Cr e $^{52}\text{Cr} (\text{H}_2)$, realizou o teste t para diferença das médias nos resultados obtidos, a fim de observar as diferenças existentes entre o par de dados. A tabela 10 mostra um resumo do teste t aplicado aos resultados obtidos para o isótopo 52 de cromo:

A hipótese nula assume que as duas médias são idênticas: $H_0: ^{52}\text{Cr} = ^{52}\text{Cr} (\text{H}_2)$.

A hipótese alternativa assume que as médias são diferentes. $H_a = ^{52}\text{Cr} \neq ^{52}\text{Cr} (\text{H}_2)$.

Tabela 10: Teste t aplicado aos resultados de cromo
Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	$^{52}\text{Cr} (\text{H}_2)$	^{52}Cr
Média	54,76	51,87
Variância	16,14	7,61
Observações	13	13
Variância agrupada	11,87	
Hipótese da diferença de média	0	
graus de liberdade	24	
t estatístico	2,13	
t crítico bi-caudal	2,06	

Como t estatístico é maior que o t crítico, rejeita-se a hipótese nula em um nível de confiança de 95% e conclui-se que há diferença entre os resultados de ^{52}Cr e $^{52}\text{Cr} (\text{H}_2)$. Verifica-se que t estatístico é ligeiramente maior que o t, sendo assim, realizou-se a análise de cromo no material de referência pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados estão dispostos na tabela 11:

Tabela 11: Resultados de Cromo por ICP-OES

Amostra (MRC)	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	Cr (ICP-OES)
1	49,44
2	51,21
3	46,87
4	51,81
5	49,60
6	42,86
7	53,62
8	48,58
9	50,27
10	51,32
11	50,10
12	50,51
13	49,42
Média	49,66
Desvio Padrão	2,62
Variância	6,84

Para verificar se os resultados de ^{52}Cr , $^{52}\text{Cr}(\text{H}_2)$ e de Cr por ICP-OES apresentam diferenças significativas, aplicou-se a análise de variâncias de fator único, que permite múltiplas comparações. Esse método utiliza um fator único para determinar se há ou não diferenças entre as médias de populações diferentes (Skoog *et al.*, 2006).

Os dados utilizados para esta análise estão dispostos nas tabelas 9 e 11.

Hipótese nula: $H_0 = ^{52}\text{Cr} = ^{52}\text{Cr}(\text{H}_2) = \text{Cr}(\text{ICP-OES})$

Hipótese alternativa: $H_a =$ pelo menos dois dos resultados são diferentes.

Tabela 12: Análise de Variâncias aplicada aos resultados de Cromo

Anova: fator único

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
^{52}Cr	13	674,35	51,87	7,61
$^{52}\text{Cr}(\text{H}_2)$	13	711,86	54,76	16,14
Cr (ICP-OES)	13	645,60	49,66	6,84

ANOVA

Fonte da variação	SQ	Graus de liberdade	MQ	F	F crítico
Entre grupos	169,82	2	84,91	8,33	3,26
Dentro dos grupos	367,03	36	10,20		
Total	536,85	38			

SQ = soma dos quadrados

MQ = valor médio quadrado

Uma vez que o valor F (8,33) é maior que 3,26, rejeita-se a hipótese nula (H_0) em um nível de confiança 95% em favor da hipótese alternativa (H_a), ou seja, conclui-se que existe diferença significativa entre os resultados.

Para saber a origem destas diferenças aplica-se o método da diferença menos significativa (DMS). Neste método calcula-se uma diferença que é avaliada como a menor diferença que é significativa. A diferença entre cada par de médias é então comparada com a DMS para determinar quais médias são diferentes (Skoog *et al.*, 2006).

A diferença menos significativa é calculada de acordo com a equação:

$$DMS = t \sqrt{\frac{2.MQE}{N_g}}$$

Onde:

t (de student) para um nível de confiança de 95% e grau de liberdade igual a $38 = 2,02$;

MQE (valor médio quadrado dentro dos grupos) = 10,20;

N_g (número igual de réplicas em cada grupo) = 13.

O valor de DMS é igual a 2,53. Calcularam-se as diferenças nas médias e as comparou-se com 2,53. A tabela 13 nos fornece as médias das determinações de cromo e as comparações das médias:

Tabela 13: Comparação das médias com DMS

MÉDIA	^{52}Cr	$^{52}\text{Cr} (\text{H}_2)$	Cr (ICP-OES)
		51,87	54,76
COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS			
MÉDIA	MÉDIA	DIFERENÇA	CONCLUSÃO
$^{52}\text{Cr} (\text{H}_2)$	^{52}Cr	2,89	DIFERENÇA SIGNIFICATIVA
^{52}Cr	Cr (ICP-OES)	2,21	DIFERENÇA NÃO SIGNIFICATIVA
$^{52}\text{Cr} (\text{H}_2)$	Cr (ICP-OES)	5,10	DIFERENÇA SIGNIFICATIVA

Conclui-se que os resultados de $^{52}\text{Cr} (\text{H}_2)$ diferem dos resultados de ^{52}Cr e Cr (ICP-OES), e que os resultados de ^{52}Cr e Cr (ICP-OES) não diferem entre si. A partir da análise das variâncias de fator único pode-se afirmar que as amostras não apresentaram interferências espectrais causadas pela formação da espécie $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, já que esperava-se que os resultados de ^{52}Cr fossem maiores que os de

^{52}Cr (H_2). Sendo assim, os resultados de cromo utilizados neste trabalho se referem ao isótopo ^{52}Cr , que é o isótopo mais abundante.

As interferências esperadas, provocadas pela espécie $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, podem ter sido minimizadas pois segundo estudo realizado por De Luca Rebello *et al.*, 1986, os sedimentos da Baía de Guanabara são relativamente pobres em conteúdo de carbono orgânico (0,04 – 7,5 %), devido ao intenso processo de respiração na coluna de água. Em concordância com estes resultados, Ribeiro, 2008, encontrou uma larga faixa de sedimentação de carbono orgânico na Baía de Guanabara, com concentrações entre 0,82 a 10,3 %, sendo possível definir regiões distintas da Baía de Guanabara de acordo com variações na granulometria dos sedimentos, localização, intensidade de fontes alóctones e autóctones de material orgânico, localização e características hidrodinâmicas. O setor noroeste demonstrou um enriquecimento de carbono orgânico nos sedimentos com uma taxa de acumulação de 458 g de C por ano. A estação BG-08 também apresentou concentrações relativamente altas de carbono orgânico total, indicando alta influência de fontes autóctones. Também se deve considerar que a digestão ácida utilizada é capaz de eliminar a presença de carbono na forma de CO_2 .

Os resultados obtidos para os isótopos 63 e 65 de cobre foram submetidos ao teste t para diferença das médias a fim de observar se existe diferença entre o par de dados. A tabela 14 mostra um resumo do teste t aplicado aos resultados obtidos para os isótopos 63 e 65 de cobre:

A hipótese nula assume que as duas médias são idênticas: $H_0: {}^{63}\text{Cu} = {}^{65}\text{Cu}$.

A hipótese alternativa assume que as médias são diferentes. $H_a = {}^{63}\text{Cu} \neq {}^{65}\text{Cu}$.

Tabela 14: Teste t aplicado aos resultados de cobre
Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

	${}^{63}\text{Cu}$	${}^{65}\text{Cu}$
Média	49,50	49,05
Variância	5,64	5,29
Observações	11	11
Variância agrupada	5,47	
Hipótese da diferença de média	0	
graus de liberdade	20	
t estatístico	0,45	
t crítico bi-caudal	2,09	

Como t estatístico é menor que o t crítico, a hipótese nula é aceita em um nível de confiança 95% e conclui-se que não há diferenças entre os resultados de cobre. Os resultados de cobre utilizados neste trabalho se referem ao isótopo ^{63}Cu , que é o isótopo mais abundante.

Para realizar a comparação entre os três resultados obtidos para os isótopos 206, 207 e 208 de chumbo, utilizou-se a análise de variâncias. O resumo da análise está disposto na tabela 15:

Tabela 15: Análise de Variâncias aplicada aos resultados de Chumbo

Anova: fator único

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
^{206}Pb	13	995,18	76,55	20,20
^{207}Pb	13	1014,69	78,05	18,30
^{208}Pb	8	605,42	75,68	22,35

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	30,79	2	15,40	0,77	3,30
Dentro dos grupos	618,48	31	19,95		
Total	649,27	33			

Observa-se que o F é menor que o F crítico. Sendo assim, a hipótese nula é aceita em um nível de confiança 95% e conclui-se que não existe diferença significativa entre os resultados dos isótopos de chumbo.

Estudos realizados por Godoy, 2007, na determinação de ^{208}Pb , mostram que concentrações acima de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ na solução de análise apresentam resultados menores que o esperado devido ao efeito de tempo morto. Embora o isótopo ^{208}Pb seja o isótopo de chumbo mais abundante, existem concentrações de chumbo nas soluções de análise deste trabalho maiores do que $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Sendo assim, os resultados de chumbo utilizados se referem ao isótopo ^{206}Pb , com abundância isotópica cerca de 50% daquela do ^{208}Pb .

5.2.2. Comparação dos Resultados obtidos e certificados

Considerando a escolha dos resultados dos isótopos descrita acima, os resultados encontrados para os metais cromo, cobre e chumbo no material de referência IAEA -405 encontram-se na tabela 16:

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

Material Referência	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Cr	Cu	Pb
1	54,33	50,77	81,60
2	54,35	50,16	76,48
3	53,76	50,59	76,07
4	54,00	50,40	75,92
5	54,27	50,29	74,1
6	51,35	51,06	70,19
7	54,70	53,13	76,57
8	51,35	49,78	66,19
9	47,07	45,44	76,5
10	50,60	47,00	81,15
11	49,20	45,85	78,86
12	52,47	-	80,36
13	46,92	-	81,19
Média	51,87	49,50	76,55

A tabela 17 fornece uma comparação dos valores obtidos com os valores especificados no certificado do material de referência IAEA-405:

Tabela 17: Comparação da concentração de metais ($\mu\text{g metal g}^{-1}$ de sedimento seco) obtidas e especificadas no Material de Referência

Elemento	Concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$ sedimento seco)			
	Valor encontrado	N	Valor certificado	*N
⁵² Cr	51,87	13	84,0 \pm 4,0	63
⁶³ Cu	49,50	11	47,7 \pm 1,2	80
²⁰⁶ Pb	76,55	13	74,8 \pm 2,2	74

N = número de resultados utilizados para calcular os resultados encontrados.

***N** = número de resultados laboratoriais usados para calcular os valores recomendados e o intervalo de confiança do material de referência.

5.2.2.1. Teste t para diferença das Médias

Para verificar se os resultados obtidos para os metais Cr, Cu e Pb, são semelhantes aos resultados dispostos no certificado do material de referência IAEA-405, aplicou-se o teste t para diferença das médias (Skoog *et al.*, 2006).

Os dados utilizados para esta análise estão dispostos nas tabelas 16 e 17.

Hipótese nula: H_0 = as médias são idênticas.

Hipótese alternativa: H_a = as médias são diferentes

Para avaliar se existe diferença significativa entre os resultados obtidos na determinação de cromo e os valores certificados, aplicou-se o teste t para diferença das médias. Como mencionado, os resultados de cromo referem-se aos resultados obtidos para ^{52}Cr .

Tabela 28 : Teste aplicado aos resultados de ^{52}Cr e aos valores certificados
Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	Valores encontrados	Valores Certificados
Média	51,87	84
Variância	7,61	269,39
Observações	13	63
Hipótese da diferença de média	0	
Graus de liberdade	74	
t estatístico	14,57	
t crítico bi-caudal	1,99	

Analisando os valores obtidos para o teste t, rejeita-se a hipótese nula com 95% de confiança, ou seja, conclui-se que há diferença nos resultados encontrados. Observou-se que os resultados de cromo encontram-se abaixo do esperado.

Kackstaetter e Heinrichs, 1997, realizaram trabalho de validação de metodologias utilizadas em laboratórios de geoquímica para aplicações ambientais. Neste trabalho, Kackstaetter e Heinrichs afirmam que a digestão com água régia fornece lixiviação praticamente total para muitos metais, porém fornece lixiviação parcial para outros metais como cromo.

Assumindo que a digestão com água régia não foi suficiente para lixiviar todo o cromo disponível no sedimento em questão, optou-se por aplicar um fator de correção, que é uma alternativa para corrigir os resultados obtidos, baseado no resultado esperado e no resultado encontrado, como especificado abaixo:

$$f = \frac{\text{Valor esperado}}{\text{Valor encontrado}}$$

O valor encontrado para o fator de correção foi de 1,62. Este fator será aplicado aos resultados obtidos para cromo.

Para avaliar se existe diferença significativa entre as médias obtidas na determinação de cobre e os valores certificados do material de referência, aplicou-se o teste t para diferença das médias.

Hipótese nula: H_0 = as médias são idênticas.

Hipótese alternativa: H_a = as médias são diferentes

Tabela 39 : Teste t aplicado aos resultados de Cobre
Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	Valores encontrados	Valores Certificados
Média	49,50	47,7
Variância	5,64	29,90
Observações	11	80
Hipótese da diferença de média	0	
Graus de liberdade	89	
t estatístico	1,91	
t crítico bi-caudal	1,99	

Como o valor de t estatístico encontrado é menor que o valor de t crítico, a hipótese nula é aceita com um nível de confiança de 95%, ou seja, não há diferença entre os resultados.

Para avaliar se existe diferença significativa entre os resultados obtidos na determinação de chumbo e os valores certificados, aplicou-se o teste t para diferença das médias.

Tabela 204: Teste t aplicado aos resultados de Chumbo
Teste-t: duas amostras presumindo variâncias diferentes

	Valores encontrados	Valores Certificados
Média	76,55	74,8
Variância	20,20	9,65
Observações	13	74
Hipótese da diferença de média	0	
Graus de liberdade	85	
t estatístico	1,34	
t crítico bi-caudal	1,99	

Comparando-se os valores de t estatístico encontrado e de t crítico, a hipótese nula é aceita com um nível de confiança de 95%, ou seja, não há diferença entre os resultados.

5.2.3. Concentração de Metais ($\mu\text{g metal g}^{-1}$ sedimento seco)

A concentração dos metais Cr, Cu e Pb, foram calculadas em micrograma por grama de sedimento seco, levando-se em conta a massa de

sedimento seco utilizada na digestão e a diluição utilizada para determinação dos metais utilizando-se a técnica de ICP-MS.

Como já mencionado anteriormente, os resultados de cromo referem-se ao isótopo de massa 52. Admitindo-se que a digestão aplicada aos sedimentos forneceu uma digestão parcial, aos resultados obtidos na determinação de cromo foi aplicado o fator de correção de 1,62. Os resultados de cobre referem-se aos resultados do isótopo de massa 63, que é o mais abundante. Os resultados de chumbo referem-se aos resultados do isótopo de massa 206, admitindo-se a interferência a que os resultados de ^{208}Pb estão sujeitas, já descrita.

Os resultados de Cr, Cu e Pb em micrograma por grama de sedimento seco estão dispostos no apêndice, tabelas 30,31 e 32.

Na Baía de Guanabara, assume-se que grandes quantidades de metais adsorvidos nos sedimentos são de origem antropogênica.

De Luca Rebello *et al.*, 1986, estudaram a distribuição espacial de alguns metais na Baía de Guanabara. As maiores concentrações de cobre e cromo nos sedimentos foram encontradas dentro de um limite radial de cerca de 7 km das suas fontes, localizadas nos rios Estrela e Iguaçu.

Na região noroeste, o cobre é transportado para os sedimentos, em curto espaço de tempo, cerca de 5 h, antes de serem depositados nos sedimentos, podendo estar vinculado aos detritos orgânicos ou partículas inorgânicas (De Luca Rebello *et al.*, 1986). Esta região é considerada um ambiente redutor para cromo, sendo provável que o cromo esteja presente, em maior parte, na forma Cr^{3+} , que possui uma elevada tendência de adsorção, levando a uma rápida sedimentação juntamente com partículas (De Luca Rebello *et al.*, 1986). Estudos realizados por Carvalho *et al.*, 1982, na Baía de Guanabara, admitem que o tempo de residência de cromo na coluna d'água é curto devido à alta afinidade do cromo pela fase particulada e a estabilidade do hidróxido insolúvel coloidal.

O padrão de distribuição de Pb em sedimentos difere de outros metais, sendo mais uniformemente distribuídos por toda a baía. Uma explicação para este fato pode ser uma maior contribuição a partir da atmosfera, devido ao chumbo misturado à gasolina até a década de 1990 (De Luca Rebello *et al.*, 1986).

5.2.3.1. Concentração de Metais no Testemunho BG-08

A distribuição vertical das concentrações relativas de Cr, Cu e Pb no testemunho BG-08 estão dispostas nas figuras 18 e 19:

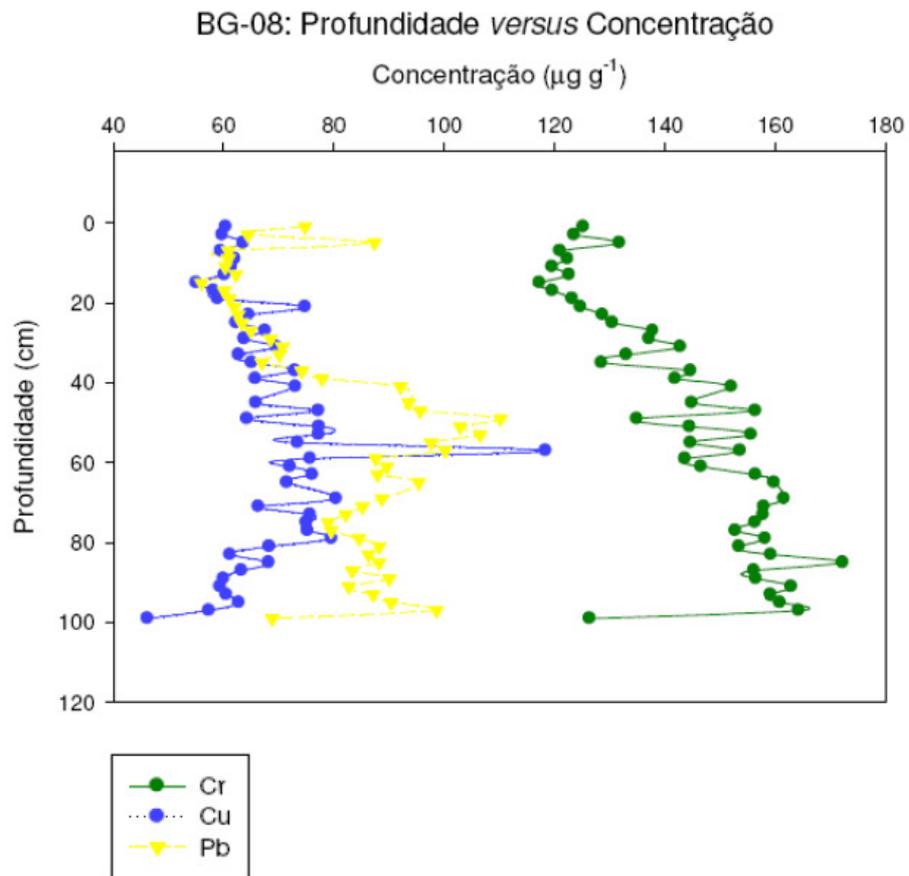


Figura 18: Profundidade *versus* Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do Testemunho BG-08

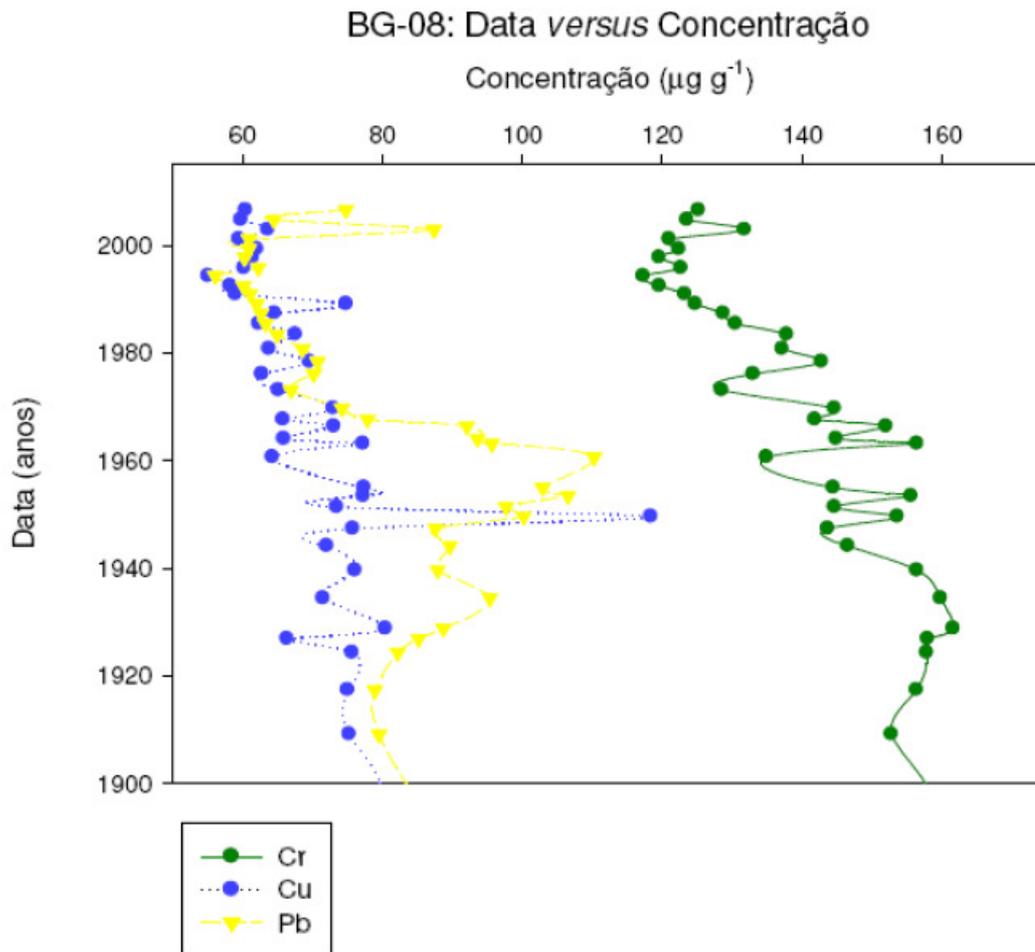


Figura 19: Data versus Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-08.

O ponto de amostragem BG-08 está localizado à aproximadamente 5 km da zona portuária do Rio de Janeiro, podendo sofrer influência de atividades navais. Por estar situado a aproximadamente 5 km da foz do Canal do Mangue, pode sofrer influências de descargas deste canal. Segundo Baptista Neto, 2006, esta área é uma zona de transição e apresenta uma faixa de concentrações de metais pesados desde as mais altas até as mais baixas.

As concentrações de metais nos sedimentos deste testemunho foram avaliadas a partir do ano de 1900 e variaram entre: 117 e 172 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cr; 46,2 e 118 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu; 56,0 e 110 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Pb.

Os perfis de distribuição de Cu e Pb apresentaram concentrações máximas entre os anos de 1949 e 1960, com picos de 118 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Cu em 1949 e 110 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Pb em 1960. Estas concentrações refletem as mudanças ambientais ocorridas nas águas da Baía a partir da década de 1950, atribuídas à expansão da industrialização ocorrida no Rio de Janeiro neste período (Wilken et

al., 1986), ao crescimento populacional, bem como a urbanização da região (Godoy *et al.*, 1998).

No caso do Cu, sua afinidade com matéria orgânica justifica suas altas concentrações neste ponto, atribuído ao escoamento superficial urbano (Wagener *et al.*, 2002), além da contribuição de atividades navais, com a utilização de tintas anti-incrustante e ainda a utilização de cobre como catalisador químico (Clarck, 1996).

As altas concentrações de Pb nos sedimentos foram atribuídas a sua contaminação por óxidos derivados da queima de combustíveis fósseis aditivados com este metal até meados de 1990 no Rio de Janeiro. As concentrações máximas de Pb, atingidas na década de 1960, podem ter sido influenciadas pela abertura da Avenida Brasil entre 1939 e 1946, não só através da deposição atmosférica, provocada pelo aumento do tráfego de veículos (Fontenele, 2006), mas também pelo número de indústrias que se estabeleceram nas suas margens (Amador, 1997), contribuindo para o aumento do aporte de metais.

O perfil de distribuição de cromo apresentou queda gradual desde 1900 até 1994, porém as concentrações máximas, na ordem de $150 \mu\text{g g}^{-1}$, ocorreram entre 1949 e 1963.

Após a observação de concentrações máximas dos referidos metais por volta da década de 1950, quedas consideráveis ocorreram até 1994. Estas quedas podem estar relacionadas com os esforços ambientais, que começaram a ganhar importância a partir de 1990, entre os quais está incluído a isenção de chumbo na gasolina, ocorrida no Brasil, a partir de 1992 (Pantaroto, 2007), diminuindo o aporte deste metal desde então.

A partir de 1994 aumentos nas concentrações de cromo e chumbo foram registrados, tendo ocorrido às concentrações máximas do período, em 2002, de $131 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cr e $87 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb. Já as concentrações de cobre permaneceram praticamente estabilizadas, com valores na ordem de $60 \mu\text{g g}^{-1}$, neste período.

5.2.3.2. Concentração de Metais no Testemunho BG-14

A distribuição vertical das concentrações reativas de Cr, Cu e Pb no testemunho BG-14 estão dispostas nas figuras 20 e 21:

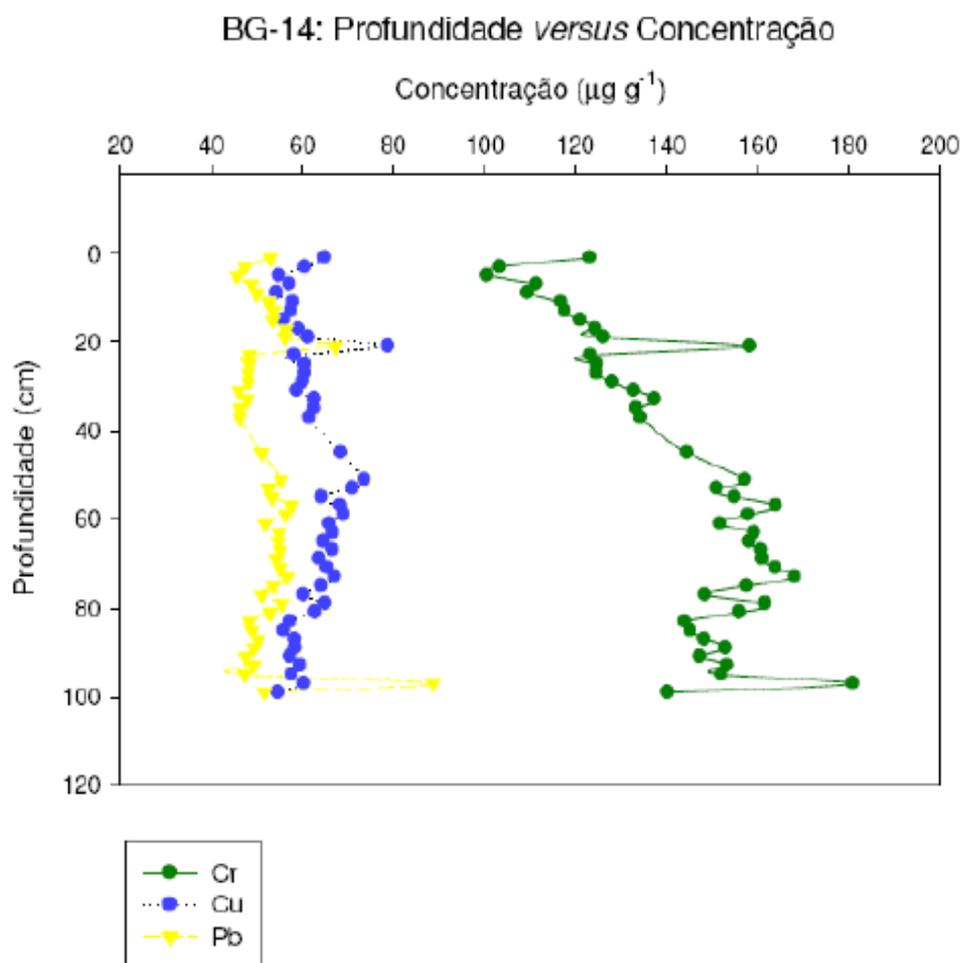


Figura 20: Profundidade versus Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-14.

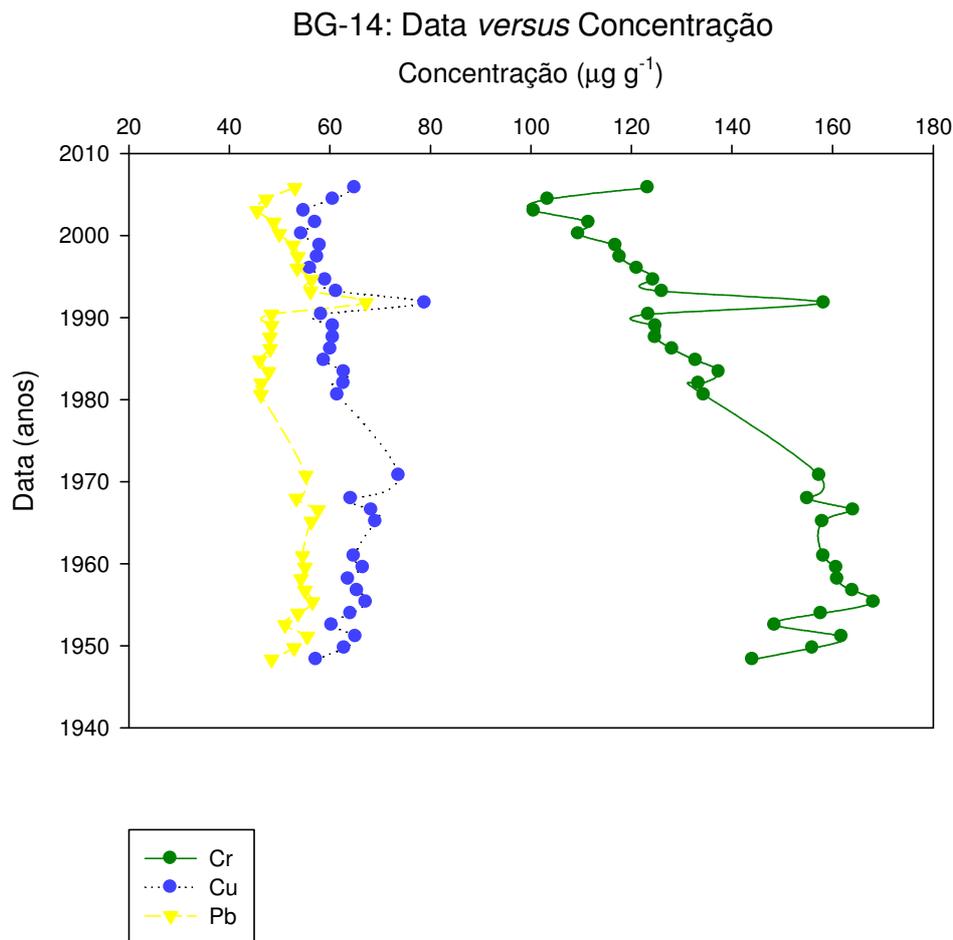


Figura 21: Data versus Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-14.

O ponto de amostragem BG-14 está situado próximo ao litoral leste da baía, a aproximadamente 2,5 km da foz do Rio Imbuauçu. Esta região recebe os efluentes da região de Niterói e São Gonçalo. Algumas indústrias estão localizadas na região, entre as quais se destacam: farmacêuticas, de conservas e pequenos estaleiros (Amador, 1997).

O perfil da distribuição de Cr, Cu e Pb foram avaliados a partir de 1948.

As concentrações de metais nos sedimentos variaram entre: 100 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.

As concentrações de cobre e chumbo permaneceram praticamente estáveis, com suas respectivas concentrações em torno de 60 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 50 $\mu\text{g g}^{-1}$.

As altas concentrações de cobre nos sedimentos da região podem ter a influência do descarte de esgotamento doméstico, devido a alta afinidade do cobre pela matéria orgânica (Wagener *et al.*, 2002), além da influência de atividades navais, que utilizam tintas anti-incrustante, no qual o cobre faz parte de sua composição (Clarck, 1996).

Levando-se em consideração a utilização de Pb como aditivo na gasolina, até a década de 1990 no Rio de Janeiro, sugere-se que esta seja a principal fonte de Pb para a contaminação dos sedimentos desta área, considerando a baixa contribuição industrial neste ponto, se comparado a outras regiões da Baía.

O perfil de distribuição de cromo apresentou queda gradual durante o período estudado.

Estudo realizado por Baptista Neto *et al.*, 2005, demonstrou que os solos da região de Niterói apresentam variações de 24-116 mg kg⁻¹ nas concentrações de Cr; 18-84 mg kg⁻¹ de Cu e 11-110 mg kg⁻¹ de Pb. Os valores encontrados por Baptista Neto *et al.*, 2005, concordam com os resultados de metais nos sedimentos deste ponto, com exceção das concentrações de Cr encontradas, que são um pouco superiores as do referido pesquisador, o que sugere uma contribuição antropogênica menor para a origem destes metais nos sedimentos da região.

Os picos nas concentrações dos metais, ocorridos em 1991, apresentando concentrações 158 µg g⁻¹, 78 µg g⁻¹ e 67 µg g⁻¹, de Cr, Cu e Pb nos sedimentos, podem ser atribuídos ao aumento no transporte de metais em épocas de grandes chuvas, como a ocorrida no Rio de Janeiro em 1993 (Coelho Neto, 1997).

A partir de 2003, uma leve tendência a aumento nas concentrações de metais foi observada.

5.2.3.3. Concentração de Metais no Testemunho BG-28

A distribuição vertical das concentrações reativas de Cr, Cu e Pb no testemunho BG-28, estão dispostas nas figuras 22 e 23:

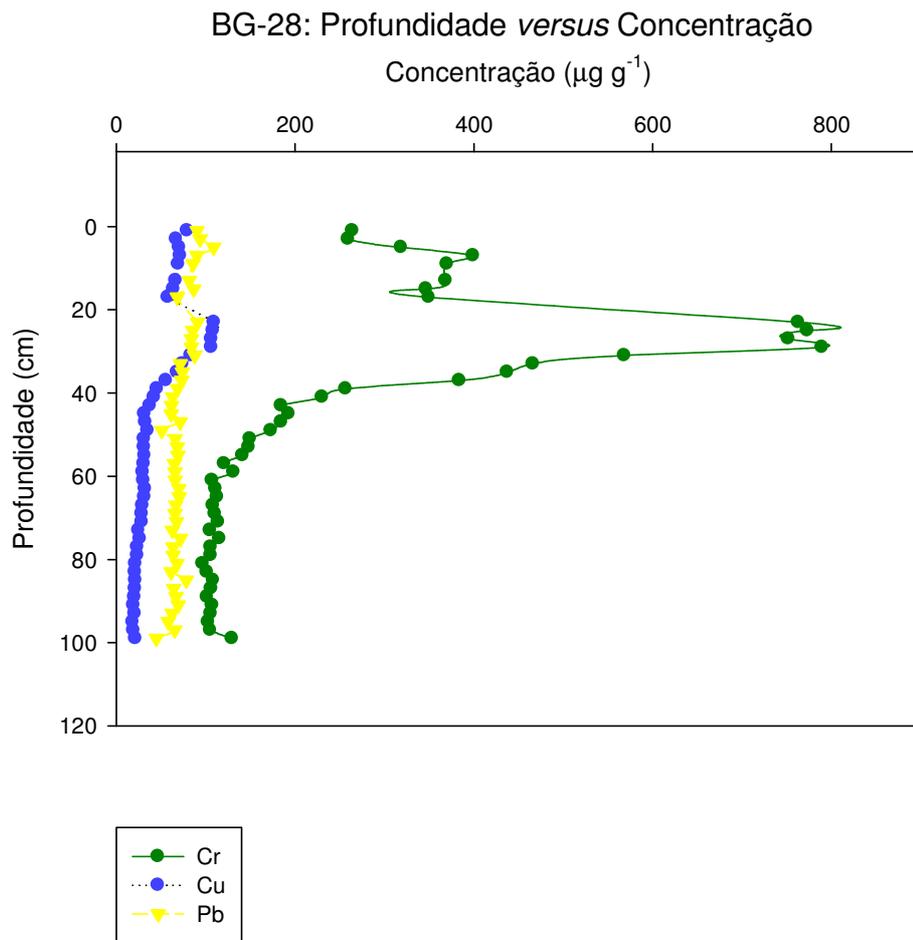


Figura 22: Profundidade *versus* Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-28.

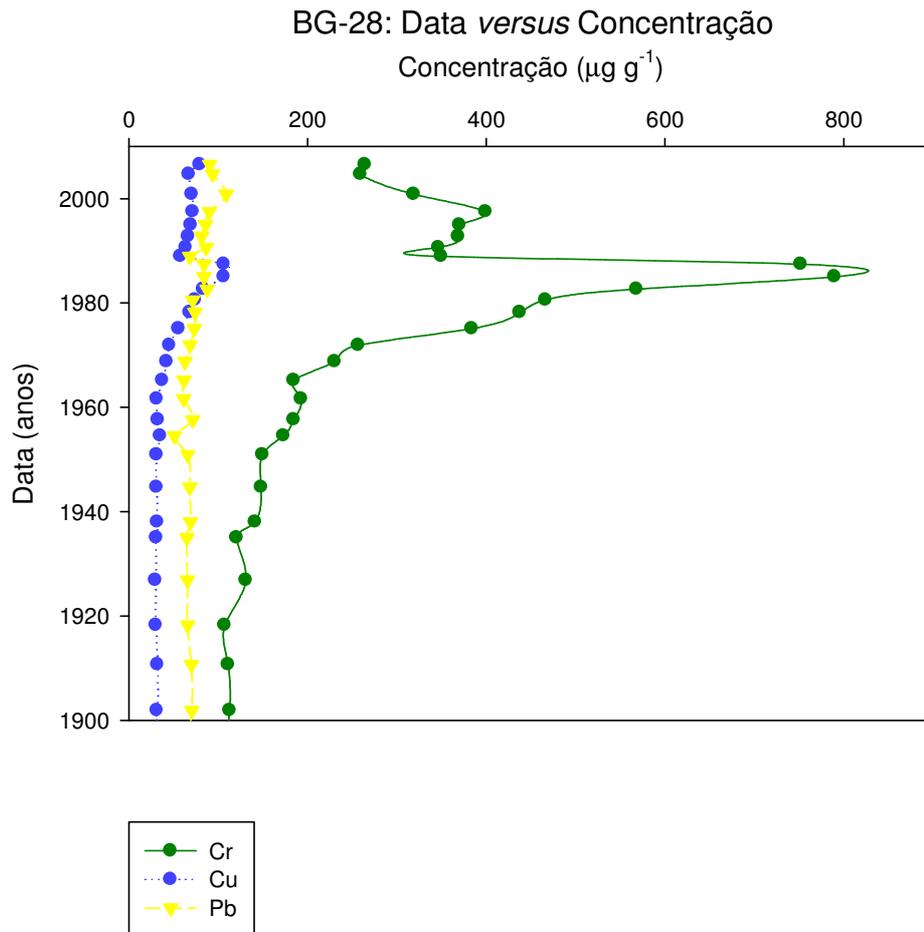


Figura 23: Data versus Concentração de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-28.

O ponto de amostragem BG-28 está situado na região noroeste da Baía de Guanabara a aproximadamente 4 km da foz do Rio Iguaçu, a 5,3 km da foz do Rio Estrela e a 8,5 km do Rio Irajá, citados como os mais poluídos do entorno da baía (Baptista Neto *et al.*, 2006; De Luca Rebello *et al.*, 1986). Este ponto está sujeito às descargas de efluentes domésticos e industriais destes rios. É nesta região que está localizada uma refinaria de petróleo. Sabe-se que a maior concentração de indústrias no entorno da Baía de Guanabara encontram-se nesta região.

A distribuição de Cr, Cu e Pb nos sedimentos da região foram avaliadas a partir 1900, variando entre: 96,6 e 790 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cr; 18,6 e 109 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu e 50,9 e 109 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Pb.

Os perfis de distribuição de metais nos sedimentos, deste ponto, são típicos de áreas contaminadas, apresentando concentrações menores em profundidades maiores e concentrações maiores em profundidades superiores. Este padrão fica ainda mais claro na análise de distribuição de cromo nos sedimentos.

Os perfis de Cu e Pb apresentaram-se estáveis até 1965, com valores aproximados de $30 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cu e $65 \mu\text{g g}^{-1}$ de Pb nos sedimentos.

A partir de 1965 observa-se um aumento nas concentrações de Cu até o ano de 1987, ocorrendo as concentrações máximas na ordem de $110 \mu\text{g g}^{-1}$ neste ano.

O perfil de Pb apresentou um aumento gradativo a partir de 1965 até o ano de 2000, quando apresentou a concentração máxima de $110 \mu\text{g g}^{-1}$.

O aumento das concentrações de Cu e Pb ocorreram após o período de implantação da Refinaria de Duque de Caxias, REDUC, em 1961 (Amador, 1997), sugerindo que uma parte desses metais nos sedimentos da região tenha origem através de seus efluentes industriais.

No caso do cobre, além de ser conhecido como eficiente catalisador em reações químicas (Midugno R. *et al.*, 2007; Mariano, J. B., 2001), outra fonte está associada ao escoamento superficial urbano, no qual o Rio Estrela foi identificado como fonte de altas concentrações desse metal para a região (De Luca Rebello *et al.*, 1986; Godoy *et al.*, 1998).

A utilização do chumbo como aditivo na gasolina pode ter resultado em um incremento deste metal através de emissões atmosféricas a partir dos anos 40 até 1992, quando a gasolina brasileira deixou de ser aditivada com chumbo (Fontenele, 2006).

Os picos nas concentrações de Cu e Cr ocorridos na década de 1980 podem estar relacionados com a erosão pluvial provocadas por chuvas fortes, em especial a ocorrida em 1988 (Coelho Neto, 1996), aumentando a concentração de metais nos sedimentos depositados.

Após 2000, uma tendência de queda na concentração de Pb vem sendo registrada.

O perfil de distribuição de Cr evidencia a alta contaminação por este metal sofrida nesta região. A partir da década de 1950 observou-se um aumento na concentração deste metal até 1987, ocorrendo a concentração máxima em 1985, de $790 \mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento. A partir desta data uma queda foi registrada, ocorrendo um novo pico em 1997, seguida de nova diminuição nas concentrações de Cr nos sedimentos da região.

O curtume carioca, instalado no bairro da Penha em 1920, é mencionado como fonte potencial de contaminação da Baía de Guanabara por cromo. Só em 1984, após registro de várias denúncias de poluição contra a empresa, a FEEMA obrigou o curtume a construir um sistema de tratamento de cromo, entre outras atitudes, a fim de diminuir a poluição causada pela empresa na cidade do Rio de

Janeiro. Apenas em novembro de 1986, as obras das estações de tratamento de efluentes foram concluídas (Stotz, 1993).

A falta de tratamento e monitoramento dos efluentes do Curtume Carioca, até o ano de 1986, somado a todas as outras fontes potenciais de cromo existente no entorno da Baía, entre as quais estão a REDUC (Stringer *et al.*, 2000), Bayer (Carlos Minc, 1992) e uma indústria de galvanoplastia (Pfeiffer *et al.*, 1980), estão fortemente relacionadas com as altas concentrações de cromo encontradas na região noroeste da Baía de Guanabara. Estes resultados estão de acordo com os dados reportados por vários pesquisadores, que identificaram os rios Iguaçu (De Luca Rebello *et al.*, 1986), Meriti (Rego *et al.*, 1993), Sarapuí (Carvalho *et al.*, 1982) e Irajá (Pfeiffer *et al.*, 1980 e 1982), como fontes de altas concentrações deste metal na década de 1980 para esta região.

5.2.4. Comparação dos resultados com dados da Literatura

As concentrações de metais determinadas nos sedimentos dos testemunhos descritos neste trabalho encontram-se coerentes com os resultados dispostos na literatura, apresentados na tabela 3, embora variáveis referentes à metodologia empregada e parâmetros de análise influenciem diretamente os resultados dispostos em cada trabalho.

As concentrações de cobre encontradas nos três pontos de amostragem concordam com os resultados reportados por Baptista Neto *et al.*, 2006. Porém os resultados do ponto BG-08 apresentaram-se maiores que os reportados por Baptista Neto *et al.*, 2005, referentes a sedimentos próximos a Ponte Rio-Niterói. Já o comportamento contrário é observado quando os resultados de cobre do noroeste da Baía são comparados com os dados obtidos por De Luca Rebello *et al.*, 1986, ou seja, os resultados obtidos neste trabalho apresentaram-se menores do que os demonstrados pelo referido autor.

As concentrações de chumbo determinadas neste trabalho concordam com os valores encontrados nos estudos realizados por Baptista Neto *et al.*, 2005, Baptista Neto *et al.*, 2006 e De Luca Rebello *et al.*, 1986.

As concentrações de cromo apresentaram-se maiores que os resultados reportados por Baptista Neto *et al.*, 2005, Baptista Neto *et al.*, 2006 e De Luca Rebello *et al.*, 1986, com exceção das concentrações de Cr encontradas no noroeste da Baía, por De Luca Rebello *et al.*, 1986, onde valores maiores que 300 mg kg⁻¹ de sedimento foram registrados, estando coerentes com os resultados reportados neste trabalho.

5.2.5. Legislação Brasileira

A legislação brasileira, através da Resolução CONAMA 344/2004, estabelece o limite máximo de metais pesados em sedimentos para fins de dragagem. Os limites estabelecidos estão dispostos na tabela abaixo:

Tabela 21: Nível de Contaminação do material a ser dragado para águas salinas-salobras

Metais Pesados (mg kg ⁻¹)	Nível 1	Nível 2
Pb	46,7	218
Cu	34	270
Cr	81	370

Nível 1: limiar abaixo do qual prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota;

Nível 2: limiar acima do qual prevê um provável efeito adverso à biota.

Segunda da resolução CONAMA 344/2004, o material a ser dragado poderá ser disposto em águas brasileiras, de acordo com os seguintes critérios contidos no artigo 7º, que estabelece concentrações de metais entre os níveis 1 e 2, exceto para mercúrio, cádmio, chumbo e arsênio, cujas concentrações não podem ultrapassar o nível 1.

De acordo com os dados estabelecidos na resolução CONAMA 344/2004, os sedimentos dos três testemunhos ultrapassam o nível 1 de concentração de chumbo. Para utilização para fins de dragagem, os sedimentos estariam sujeitos a ensaios ecotoxicológicos, a fim de enquadrá-los nos critérios previstos pela resolução. Os sedimentos do testemunho BG-28, por ultrapassar o nível 2 de concentração de cromo, somente poderiam ser dispostos mediante comprovação técnico-científica, de modo a não acarretar efeitos adversos à biota.

5.2.6. Fluxo de Metais

O fluxo anual de Cr, Cu e Pb foram calculados nos sedimentos dos testemunhos BG-08, BG-14 e BG-28 de acordo com a equação:

$$\text{Fluxo Metal} = \text{taxa de assoreamento} \times \text{Concentração metal}$$

Onde:

Fluxo Metal ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$)

Taxa de assoreamento ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$)

Concentração do metal ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Os resultados obtidos encontram-se dispostos no apêndice, tabelas 33, 34 e 35.

As figuras 24, 25 e 26 apresentam os gráficos dos fluxos de metais dos testemunhos BG-08, BG-14 e BG-28, respectivamente:

BG-08: Fluxo *versus* Data

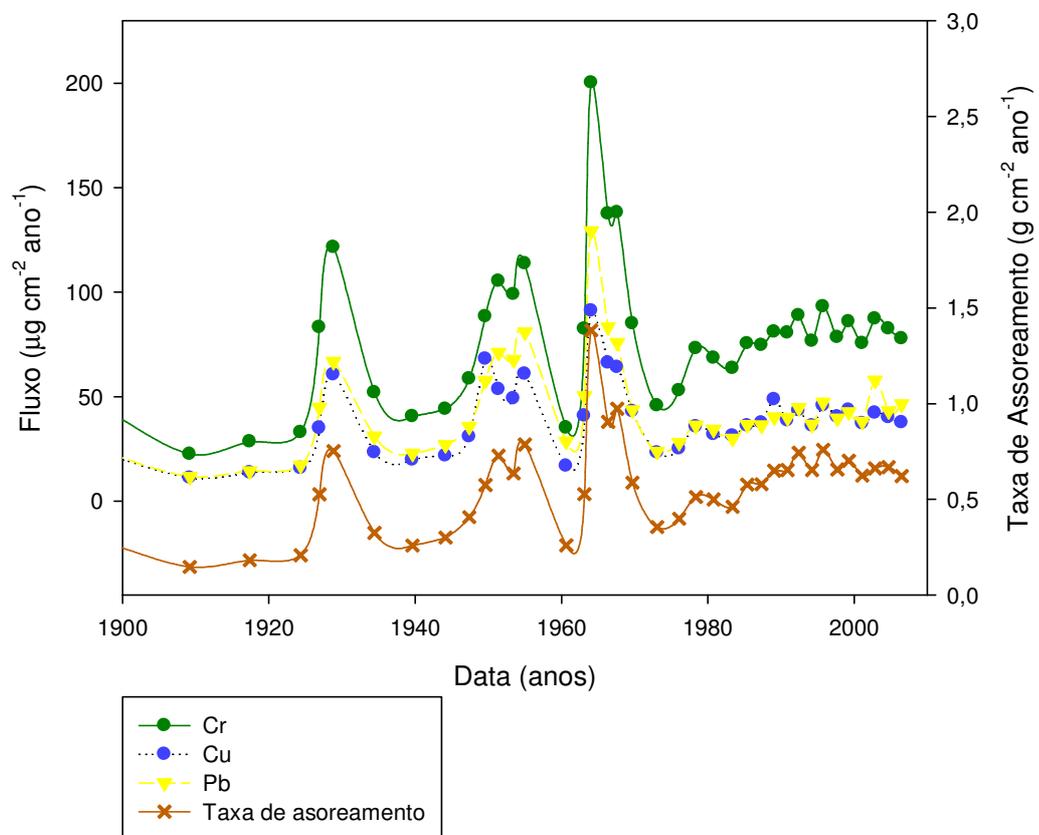
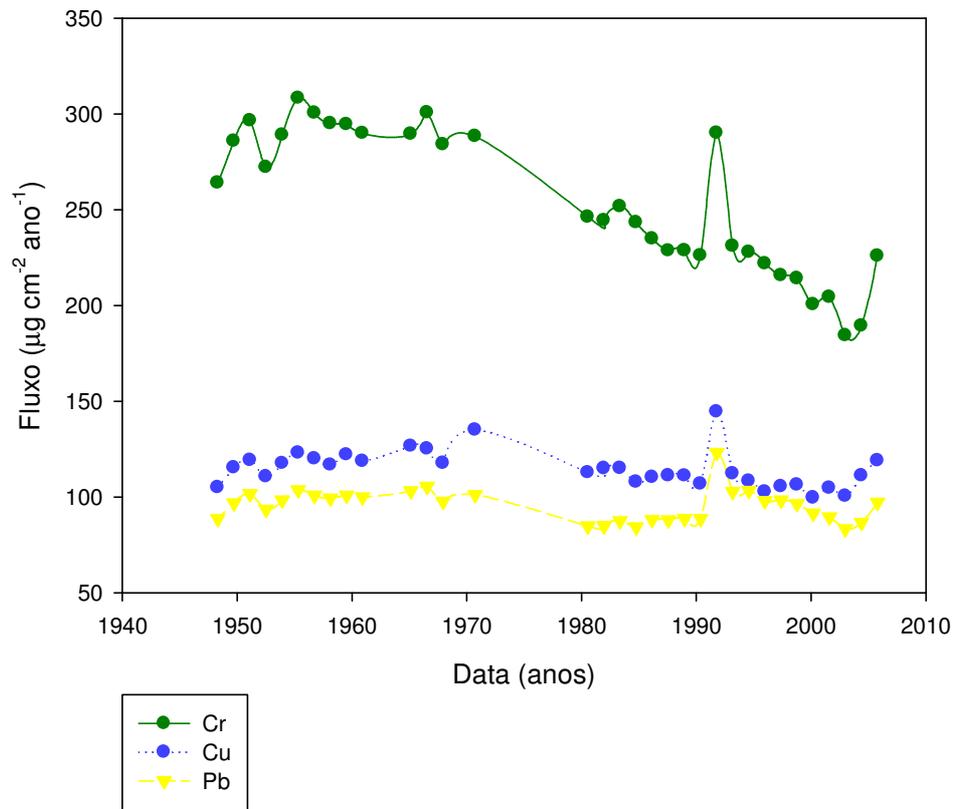


Figura 24: Fluxo de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-08 *versus* Data.

BG-14: Fluxo versus Data

Figura 25: Fluxo de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-14 *versus* Data.

BG-28: Fluxo versus Data

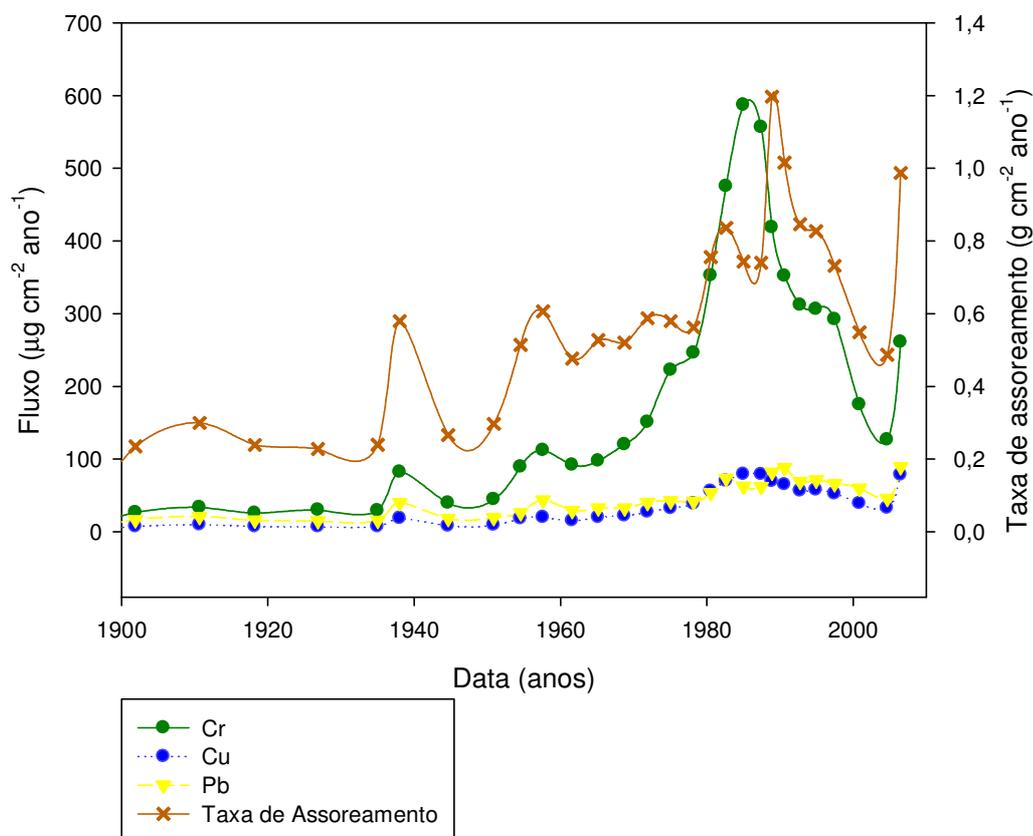


Figura 26: Fluxo de Cr, Cu e Pb nos sedimentos do testemunho BG-28 versus Data.

O perfil dos fluxos de metais em ambos os pontos de amostragem demonstram mudanças coincidindo com as mudanças nas taxas de assoreamento, sugerindo que o aumento no volume de sedimentos transportados carregou maiores quantidades de metais adsorvidos em suas partículas (Rockenbach, 1998).

Embora o ponto BG-14 tenha sido considerado como tendo taxa de assoreamento constante, um aumento no fluxo de metais foi observado em 1991, sugerindo que maiores quantidades de sedimentos foram transportados neste período.

No ponto BG-28, um pico na taxa de assoreamento foi observado em 1939, este aumento no transporte de sedimentos não carregou quantidades muito elevadas de metais, já que a região da Baixada Fluminense não era muito desenvolvida na época. Este comportamento não se repetiu nos picos observados entre 1982, 1988 e 2006, que transportaram quantidades elevadas de cromo, demonstrando que os rios da região recebem efluentes altamente contaminados por este metal.

Assume-se que grande quantidade de metais adsorvidos nos sedimentos da Baía de Guanabara é de origem antropogênica. As prováveis fontes destes metais já foram discutidas anteriormente.

5.2.7. Índice de geoacumulação

O Índice de geoacumulação (I_{geo}) foi proposto por Müller (1979) como um critério para avaliar a intensidade de poluição provocada por metais pesados (Gomes *et al.*, 2009). Este índice estabelece a relação entre as concentrações de metais encontradas na região em análise e um valor referencial equivalente à média mundial para metais associados às argilas (Moreira e Boaventura, 2003).

Neste trabalho, o índice de geoacumulação (I_{geo}) foi utilizado a fim de comparar a concentração de metais pesados atuais com valores pré-antropogênicos e quantificar uma possível contaminação nesses sedimentos (Baptista Neto *et al.*, 2005).

Este índice é definido como:

$$I_{geo} = \log_2[C_n / (1,5 \cdot B_n)]$$

C_n é a concentração medida do metal

B_n é o “background” desse metal

O fator 1,5 da equação é usado para corrigir possíveis variações nos valores pré-antropogênicos, atribuídos a variações litológicas nos sedimentos.

O I_{geo} é amplamente utilizado em trabalhos de avaliação geoquímica de ambientes impactados (Baptista Neto *et al.*, 2005). O valor obtido permite classificar os níveis de enriquecimento dos metais em sete níveis, com intensidades progressivas de contaminação. Os sete intervalos do I_{geo} variam de 0 a 6, e estão relacionados com o grau crescente de contaminação, onde o valor mais elevado corresponde a um enriquecimento de aproximadamente 100 vezes em relação ao nível de “background” (Soares *et al.*, 2004).

Tabela 22: Índice de Geoacumulação (I_{geo}) de Metais Pesados

Intensidade de poluição	Acúmulo no sedimento (I_{geo})	Classe I_{geo}
Extremamente contaminado	>5	6
Extremamente a muito fortemente contaminado	4-5	5
Fortemente contaminado	3-4	4
Moderado a fortemente contaminado	2-3	3
Moderadamente contaminado	1-2	2
Pouco a Moderadamente contaminado	0-1	1
Praticamente não contaminado	< 0	0

As tabelas 36, 37 e 38, no apêndice, apresentam a estimativa do Índice de Geoacumulação (I_{geo}) dos elementos Cr, Cu e Pb para os sedimentos da Baía de Guanabara.

No testemunho BG-08, o nível de base foi considerado como a concentração de metais na camada mais profunda. Observa-se que os valores do I_{geo} foram menores que zero para Cr; variaram entre zero e um para Cu e Pb no testemunho BG-08. Comparando estes intervalos com os valores propostos na tabela 22, verificou-se que os sedimentos do testemunho BG-08 encontram-se praticamente não contaminados por Cr e pouco a moderadamente contaminados por Cu e Pb.

No testemunho BG-14, o nível de base foi considerado como a média dos valores de metais nos 20 cm mais profundos dos sedimentos. Os valores de I_{geo} apresentaram-se menores que zero para Cr, Cu e Pb, indicando uma associação com a Classe I_{geo} , 0, ou seja, sedimentos praticamente não contaminados. Estes resultados refletiram as maiores concentrações de metais encontradas nos sedimentos mais profundos.

O nível de base estabelecido para o testemunho BG-28, foi considerado como a média das concentrações de metais nos 20 cm mais profundos dos sedimentos. Os valores máximos de I_{geo} encontrados foram 2,30 para Cr; 1,83 para Cu. Os valores de I_{geo} para Pb apresentaram-se entre zero e um.

Comparando estes intervalos com os valores propostos na tabela 22, verificou-se que os sedimentos do testemunho BG-28 encontram-se moderado a fortemente contaminado por Cr, moderadamente contaminado por Cu e pouco a moderadamente contaminado por Pb.