

37:095877



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS
ELEMENTOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA (RJ)
POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

FÁBIO PELLEGATTI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:
Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

São Paulo
2000

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS ELEMENTOS EM
SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA (RJ)
POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

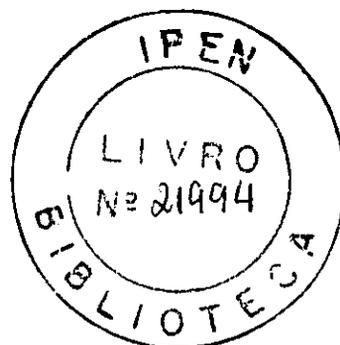
FÁBIO PELLEGGATI

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:
Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

SÃO PAULO

2000



No Brasil, existem diversas nações indígenas. À medida em que foi sendo efetuada a colonização, os índios foram sendo exterminados de nosso litoral, mas deixaram heranças que se perpetuam até os dias atuais.

Os Caiçaras são um exemplo vivo da interação entre índios e colonos portugueses que se fixaram nos costões rochosos, restingas, mangues e encostas da mata atlântica.

A palavra *caa-içara* é de origem tupi-guarani, onde *caa* significa galhos, paus, mata, e *içara* significa armadilha. Em uma tradução literal, a palavra *caa-içara* resultaria em “armadilha de galhos”. O termo, porém, é utilizado para designar as comunidades de pescadores tradicionais dos Estados de São Paulo, Paraná e também sul do Rio de Janeiro.

Fazendo parte da cultura litorânea brasileira, os Caiçaras representam um forte elo entre o homem e seus recursos naturais, gerando um raro exemplo de comunidade harmônica com o seu ambiente.

Dedico este trabalho a todos os Caiçaras.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Mestrado para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro destinado ao projeto de pesquisa.

Ao IPEN-CNEN/SP, pelo fomento à pesquisa.

À Prof. Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo, pela paciência, pelos sábios conselhos e pela precisa orientação dentro e muito além deste trabalho, na marcha do meu aprendizado.

Ao Prof. Dr. Júlio C. Wasserman, do Depto. de Geoquímica de UFF, que possibilitou a coleta das amostras na baía de Sepetiba e contribuiu significativamente na discussão dos resultados.

Ao Prof. Dr. Moysés Gonzalez Tessler, do Depto. de Oceanografia Física do Instituto Oceanográfico da USP, pelo fornecimento de informações que foram de vital importância para a confecção deste trabalho.

À Prof. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávoro da Supervisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP, pelo auxílio na parte experimental e sugestões sempre pertinentes.

Ao colega Rubens Cesar Lopes Figueira, pelos livros emprestados, programas de computador cedidos e intercâmbio de informações.

À Regina Beck Ticianelli, pela contribuição prestada no andamento da parte experimental deste trabalho.

Aos integrantes da Supervisão de Radioquímica, seu corpo científico e estagiários, pelo estímulo e contribuição na pesquisa.

À Prof. Dra. Luzia Machado Ribeiro de Noronha, pelo auxílio na revisão do texto.

À Lina Maria Ribeiro de Noronha, pelo apoio, carinho e sugestões.

Aos meus irmãos Marco, Caio e César pelo contínuo apoio e por todas as contribuições diretas e indiretas exercidas neste trabalho.

Aos meus pais, Laerte e Helena, que desde cedo estimularam a minha curiosidade científica e até hoje me dão total apoio na busca das repostas.

DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS ELEMENTOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA (RJ) POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Fábio Pellegatti

RESUMO

A baía de Sepetiba está localizada aproximadamente a 60 km da cidade do Rio de Janeiro, Brasil, e possui intensa atividade pesqueira. A construção, na década de 70, e a posterior reforma do porto de Sepetiba, tornaram a região de especial interesse para indústrias, contando hoje com aproximadamente 400 instalações, em sua maioria metalúrgicas, que lançam seus efluentes diretamente na baía ou nos rios locais. Toda esta expansão industrial e urbana resultou numa série de impactos ambientais na região. A contaminação da baía por alguns metais, como o Zn, já excede níveis aceitáveis. Muitos autores têm estudado a distribuição e o comportamento de metais pesados na baía de Sepetiba, mas na maioria das vezes são apresentados resultados de apenas alguns elementos (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn). Isto ocorre porque a técnica usualmente empregada nas análises é a espectrometria de absorção atômica, que não é multielementar e limita a obtenção de resultados para um maior número de elementos. Neste trabalho, a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) foi aplicada para a determinação dos valores de concentração dos elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn, em 28 amostras de sedimento de fundo e quatro testemunhos na baía de Sepetiba. Elementos como Co, Cr, Cs, Fe, Sc, Ta e Zn apresentaram comportamento similar nas amostras de sedimento de fundo, com valores de concentração maiores na costa norte da baía, onde existe grande descarga de águas fluviais. A baía de Sepetiba também foi estudada por intermédio da coleta de quatro testemunhos, dois deles coletados na parte leste, região onde se concentra o parque industrial, e dois na parte oeste, região mais preservada. Em cada região, a coleta foi efetuada em dois ambientes distintos, entre as árvores do mangue e na planície de maré em frente ao mangue. Os resultados obtidos mostraram que, entre as árvores do mangue, os sedimentos apresentaram concentrações maiores de metais. O elemento Zn apresentou um perfil característico de contaminação antropogênica, com a diminuição da concentração à medida em que se aumenta a profundidade.

DETERMINATION OF HEAVY METALS AND OTHER ELEMENTS IN SEDIMENTS FROM SEPETIBA BAY (RJ) BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Fábio Pellegatti

ABSTRACT

Sepetiba Bay, located about 60 km south of the city of Rio de Janeiro, Brazil, is one of the most important fishery areas in the State of Rio de Janeiro. A large harbor brought up a lot of industrial investment in that area. Since the 1970's, the Sepetiba region has undergone fast industrial expansion, leading to high levels of pollution by metals. For the last two decades, an industrial park composed of about 400 industrial plants, basically metallurgical, was established in the Sepetiba Bay basin, releasing its industrial waste either straight into the bay or through local rivers. Metal contamination in the bay for some metals, such as Zn, has already exceeded acceptable levels. Many authors have studied the distribution and behavior of heavy metals and another elements in the bay, but only few elements have been focused (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn). This is probably due to the fact that the analytical technique most employed has been atomic absorption spectrometry, which is not a multi-elemental technique. In this work, Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) was applied to the determination of the elements As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb and Zn in 28 bottom sediment samples and four sediment cores from Sepetiba Bay. The elements Co, Cr, Cs, Fe, Sc, Ta and Zn presented similar behavior in the bottom sediments, showing higher concentration along the northern coast of the bay, where most of the fluvial water flows out to the bay. The contamination of Sepetiba Bay was also assessed by the analysis of four sediment cores. Two of them were sampled in the eastern part of the bay, where the industrial park is located, whereas the other two were sampled in the western part of the bay, a more preserved region. For each region, two cores were sampled within the mangrove trees and the other others at the edge of the tidal flat. The results showed that, the sediments displayed higher metal concentration within the mangrove trees. The element Zn exhibited a characteristic profile of anthropogenic contamination, decreasing concentration with depth.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. <i>Análise por ativação neutrônica instrumental aplicada ao estudo de sedimentos</i> ...	2
1.2. <i>Contaminação em áreas costeiras</i>	4
1.3. <i>A baía de Sepetiba</i>	9
1.4. <i>Análise por ativação com nêutrons</i>	12
1.4.1. <i>Método Analítico</i>	12
1.4.2. <i>Limite de detecção (LD) e Atividade Mínima Detectável (MDA)</i>	15
1.5. <i>Objetivos do trabalho</i>	16
2. SEDIMENTOS E SUAS INTERAÇÕES	18
2.1. <i>Sedimentos: ocorrência, composição e importância dos elementos analisados</i>	18
2.2. <i>Argilas</i>	20
2.2.1. <i>Características estruturais das argilas</i>	21
2.2.2. <i>Substituição isomórfica</i>	22
2.3. <i>Interação entre sedimento e água</i>	23
2.3.1. <i>Capacidade de troca de cátions</i>	23
2.3.2. <i>Influência da granulometria</i>	24
2.4. <i>Hidrodinâmica e distribuição da porcentagem de argila na baía de Sepetiba</i>	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. <i>Trabalho de campo: coleta das amostras</i>	27
3.2. <i>Coleta das amostras de sedimento de superfície de fundo</i>	27
3.2.1. <i>Critérios para a amostragem dos sedimentos de superfície de fundo</i>	29
3.2.2. <i>Equipamentos e procedimento utilizados para a coleta</i>	29
3.2.3. <i>Latitude, longitude e potencial redox dos pontos de coleta</i>	30

3.3. Coleta dos testemunhos.....	32
3.3.1. Critérios para a escolha dos pontos de coleta dos testemunhos.....	32
3.3.2. Ambientes de coleta.....	33
3.3.3. Equipamentos e procedimento utilizados na amostragem.....	33
3.3.4. Profundidade dos testemunhos.....	34
3.3.5. Localização aproximada dos pontos de coleta dos testemunhos.....	35
3.4. Preparação das amostras de sedimento de superfície de fundo e testemunhos.....	36
3.5. Análise dos materiais de referência.....	36
3.5.1. Materiais de referência.....	36
3.5.2. Análise dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704) e Estuarine Sediment (NIST SRM 1646a).....	37
3.5.3. Preparo dos padrões.....	38
3.5.3.1. Padrão de arsênio.....	38
3.5.3.2. Padrão de bário.....	38
3.5.3.3. Padrão de bromo.....	38
3.5.3.4. Padrão de cério.....	39
3.5.3.5. Padrão de césio.....	39
3.5.3.6. Padrão multielementar de cobalto, ferro e zinco.....	39
3.5.3.7. Padrão multielementar de crômio, rubídio, antimônio e escândio.....	40
3.5.3.8. Padrão de háfnio.....	40
3.5.3.9. Padrão multielementar de lantânio, lutécio, neodímio e samário.....	40
3.5.3.10. Padrão de térbio e itérbio.....	41
3.5.3.11. Padrão de urânio.....	41
3.5.4. Preparação dos materiais de referência para a irradiação.....	41
3.5.5. Condições experimentais.....	42
3.5.6. Espectrometria gama de alta resolução.....	42
3.6. Análise das amostras de sedimento de superfície de fundo e testemunhos.....	43
3.6.1. Análise granulométrica.....	43
3.6.2. Preparação das amostras para irradiação.....	43
3.6.3. Irradiação das amostras.....	44
3.6.4. Espectrometria gama de alta resolução.....	44
3.7. Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares.....	44
3.8. Cálculo das concentrações.....	46

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1. <i>Resultados obtidos para os materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST 2704) e Estuarine Sediment (NIST 1646a)</i>	47
4.2. <i>Análises granulométricas</i>	49
4.2.1. <i>Análise granulométrica dos sedimentos de superfície de fundo</i>	49
4.2.2. <i>Análise granulométrica dos testemunhos</i>	50
4.3. <i>Resultados obtidos para concentração dos elementos analisados nos testemunhos</i>	50
4.3.1. <i>Valores médios obtidos nas duas regiões de coleta</i>	52
4.3.2. <i>Influência do ambiente de coleta</i>	53
4.3.3. <i>Gráficos de concentração dos elementos em função da profundidade dos testemunhos</i>	54
4.3.4. <i>Análise estatística aplicada ao estudo dos testemunhos</i>	55
4.3.4.1. <i>Análise por dendrogramas (cluster analysis)</i>	56
4.3.4.2. <i>Matrizes de correlação</i>	60
4.3.5. <i>Comportamento do zinco nos testemunhos</i>	63
4.3.6. <i>Comportamento dos elementos poluentes crômio e arsênio</i>	64
4.3.7. <i>Comportamento dos ETR na coluna de sedimento</i>	65
4.3.8. <i>Os elementos Br, Co, Cs, Fe, Rb, Sc e Ta</i>	66
4.3.9. <i>Distribuição de Ba e Hf na coluna de sedimento</i>	67
4.4. <i>Resultados obtidos para os sedimentos de superfície de fundo</i>	67
4.4.1. <i>Mapas de contorno</i>	68
4.4.2. <i>Análise dos mapas de contorno</i>	69
4.4.2.1. <i>Os metais As, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sc, Ta e Zn</i>	69
4.4.2.2. <i>Distribuição do Br</i>	69
4.4.2.3. <i>Elementos terras raras</i>	70
4.4.2.4. <i>Os actinídeos U e Th</i>	70
4.4.2.5. <i>Os elementos Ba e Hf</i>	70
4.4.3. <i>Considerações finais</i>	71
5. CONCLUSÕES	72

APÊNDICE 1 – Resultados das análises granulométricas.....	74
APÊNDICE 2 – Valores de concentração obtidos para os testemunhos.....	78
APÊNDICE 3 – Gráficos de concentração em função da profundidade nos testemunhos.....	87
APÊNDICE 4 – Matrizes de correlação obtidas para os testemunhos.....	99
APÊNDICE 5 – Valores de concentração obtidos para as amostras.....	103
APÊNDICE 6 – Mapas de contorno obtidos para as amostras de sedimento de superfície de fundo.....	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Localização da baía de Sepetiba.....	9
Figura 1.2 – Baía de Sepetiba: fotografia feita do ônibus espacial Discovery em agosto de 1984 (fonte: Center for Advanced Space Studies – NASA, USA)...	10
Figura 1.3 – Porto de Sepetiba: diretrizes para a modernização, ilustração retirada de BRASIL, 1999.....	11
Figura 1.4 – Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.....	13
Figura 2.1 – Ciclo das rochas e processos envolvidos na formação e transformação dos sedimentos.....	18
Figura 2.2 – Estrutura mineralógica das argilas tipo 2:1 e suas unidades básicas.....	22
Figura 2.3 – Esquema representando os mecanismos de adsorção e substituição isomórfica nas argilas.....	23
Figura 2.4 – Distribuição da porcentagem de argila na baía de Sepetiba, adaptado de PONÇANO, 1974.....	25
Figura 3.1 – Mapa com os pontos de coleta das amostras e testemunhos na baía de Sepetiba.....	28
Figura 3.2 – Esquema do busca-fundo utilizado para a coleta das amostras.....	29
Figura 3.3 – (a) Lançamento do busca-fundo no ponto de coleta, (b) material de coleta içado e (c) transferência para a bandeja de polietileno.....	30
Figura 3.4 – Coleta dos testemunhos em ambientes distintos.....	33
Figura 3.5 – Procedimento de coleta dos testemunhos.....	34
Figura 4.1 - Mapa de distribuição da porcentagem de finos das amostras analisadas.....	50
Figura 4.2 – Dendrograma para o testemunho T1 com 23 variáveis (n=29), utilizando o método de Ward.....	57
Figura 4.3 – Dendrograma para o testemunho T2 com 20 variáveis (n=10), utilizando o método de Ward.....	57
Figura 4.4 – Dendrograma para o testemunho T1 com 23 variáveis (n=20), utilizando o método de Ward.....	58
Figura 4.5 – Dendrograma para o testemunho T1 com 23 variáveis (n=21), utilizando o método de Ward.....	58

Figura 4.6 a 4.8 – Gráficos de concentração em função da profundidade do testemunho T1.....	87
Figura 4.9 a 4.11 – Gráficos de concentração em função da profundidade do testemunho T2.....	90
Figura 4.12 a 4.14 – Gráficos de concentração em função da profundidade do testemunho T3.....	93
Figura 4.15 a 4.17 – Gráficos de concentração em função da profundidade do testemunho T4.....	96
Figura 4.18 – Matriz de correlação para o testemunho T1 (n=29).....	99
Figura 4.19 – Matriz de correlação para o testemunho T2 (n=10).....	100
Figura 4.20 – Matriz de correlação para o testemunho T3 (n=18).....	101
Figura 4.21 – Matriz de correlação para o testemunho T4 (n=21).....	102
Figura 4.22 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o arsênio.....	106
Figura 4.23 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o bário.....	106
Figura 4.24 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o bromo.....	106
Figura 4.25 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o cério.....	107
Figura 4.26 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o césio.....	107
Figura 4.27 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o cobalto.....	107
Figura 4.28 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o crômio.....	108
Figura 4.29 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o escândio.....	108
Figura 4.30 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o európio.....	108
Figura 4.31 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o ferro.....	109
Figura 4.32 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o háfnio.....	109
Figura 4.33 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o itérbio.....	109
Figura 4.34 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o lantânio.....	110
Figura 4.35 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o lutécio.....	110
Figura 4.36 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o neodímio.....	110
Figura 4.37 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o rubídio.....	111
Figura 4.38 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o samário.....	111
Figura 4.39 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o tântalo.....	111
Figura 4.40 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o térbio.....	112
Figura 4.41 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o tório.....	112
Figura 4.42 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o urânio.....	112
Figura 4.43 – Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o zinco.....	113

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, no mundo todo, a introdução de poluentes no meio ambiente é cada vez maior em virtude do aumento da atividade industrial. Até há pouco tempo, os avanços tecnológicos ocorriam sem que se fosse dada a devida importância aos impactos ambientais. Atualmente, porém, o grande desafio inerente a estes avanços é conciliar o desenvolvimento tecnológico com os efeitos que ele produz no meio ambiente. A sobrevivência da espécie humana, bem como a do planeta que a suporta, requer que o binômio existente entre ciência e tecnologia torne-se um trinômio, incluindo-se aí a proteção ambiental.

A partir daí verificou-se uma preocupação maior em estudar as alterações que ocorrem nos diversos ecossistemas e, para este fim, a necessidade de se utilizar métodos analíticos sensíveis e exatos na determinação de valores de concentração da ordem de partes por milhão, ou partes por bilhão, tem se tornado cada vez mais importante.

A análise por ativação neutrônica (NAA) foi descoberta em 1936 por Hevesy e Levi (GLASCOCK, 1997). Estes pesquisadores observaram que amostras contendo certos elementos terras raras se tornavam altamente radioativas quando expostas a uma fonte de nêutrons. A partir desta observação, eles rapidamente perceberam o potencial do emprego de reações nucleares em amostras com o uso da medida da radioatividade induzida tanto na determinação qualitativa como na quantitativa dos elementos presentes na amostra.

Para a aplicação da NAA é necessário, basicamente, uma fonte de nêutrons, instrumentação capaz de detecção e medida de raios gama e um detalhado conhecimento das reações que ocorrem quando nêutrons interagem com um núcleo alvo.

Por ser uma técnica multielementar e com capacidade de detecção de baixas concentrações (da ordem de partes por bilhão e partes por trilhão), a NAA pode ser empregada em diversas áreas como arqueologia (análise de cerâmicas e outros artefatos), bioquímica (no estudo de processos bioquímicos com traçadores), epidemiologia (na análise de cabelo, unhas, sangue, urina e vários tecidos), nutrição (estudo do metabolismo celular com o auxílio de traçadores e dietas), materiais semicondutores (identificação de fontes de contaminação nos processos de produção de materiais semicondutores) e meio ambiente (solos, sedimentos, aerossóis).

A medida da atividade gama induzida em uma amostra efetuada por meio de um detector de Ge hiperpuro (HPGe) acoplado a um analisador multicanal e eletrônica associada permite, na maioria das amostras, que sejam conhecidas simultaneamente as atividades de mais de trinta elementos em uma única amostra, sem a necessidade de processamento químico. A este procedimento puramente instrumental da NAA é dado o nome de análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) e o fato de não haver tratamento químico prévio das amostras é uma das mais importantes vantagens sobre outras técnicas analíticas. Se existe a necessidade de separação química depois da irradiação, seja para a remoção de interferentes ou para a concentração do radioisótopo de interesse, utiliza-se a técnica chamada de análise por ativação neutrônica radioquímica (RNAA).

Para a análise multielementar de amostras do meio ambiente como solo (MAHANEY *et al.*, 1989; HANCOCK *et al.*, 1991), sedimentos (GOLCHERT *et al.*, 1991; CRESPI *et al.*, 1993; ORLANDO *et al.*, 1994) e água a INAA vem sendo mostrada como uma das técnicas mais apropriadas (NAEUMAN *et al.*, 1993).

1.1. Análise por ativação neutrônica instrumental aplicada ao estudo de sedimentos

Atualmente, a INAA vem sendo utilizada por muitos pesquisadores para o estudo de amostras de sedimentos provenientes de diversas partes do mundo com diversos objetivos. Entre estes, a certificação de materiais de referência, análise de amostras de sedimento de fundo e estudos relacionados à distribuição vertical de elementos traço em perfis de sedimentos (testemunhos).

A técnica foi utilizada por pesquisadores dos laboratórios americanos da *Oak Ridge Associate University*, em Oak Ridge, do *Los Alamos National Laboratory*, em Los Alamos e do *Center for Analytical Chemistry*, do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) em Gaithersburg para a análise de sedimentos do rio Buffalo em Nova York, USA. Trabalhando em cooperação, estes laboratórios obtiveram valores de concentração para elementos como As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Dy, Eu, Fe, Hf, K, Lu, Rb, Sb, Sc, Th, U, Yb e Zn. Estes resultados, em conjunto com os obtidos por outros laboratórios, empregando diversas técnicas analíticas, foram utilizados para a certificação do material de referência *Buffalo River Standard Reference Material* (SRM) 2704 (ESPTEIN *et al.*, 1989).

A INAA também foi utilizada para análise de amostras em sedimentos provenientes da Antártica, por CRESPI *et al.* (1993). Ferro e outros elementos traço foram analisados por INAA em várias amostras de sedimento de fundo coletadas em Ross Sea, próximo à baía Terra Nova. Os resultados obtidos foram submetidos a tratamento estatístico, tendo como objetivo estabelecer uma correlação entre as amostras estudadas e, a partir daí, fornecer informações a respeito da geoquímica da região, bem como dos processos de formação das rochas e minerais. A distribuição dos elementos terras raras é um importante indicador destes processos.

Além da análise das amostras de sedimentos de fundo, a INAA foi empregada por DINESCU *et al.* (1998) para a análise de Na, Ca e de mais 24 elementos traço (Rb, Cs, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Hf, Nb, Ta, Cr, Fe, Co, Zn, As, Sb e Br) em testemunhos do Lago Matita, localizado no delta do rio Danúbio. O Danúbio é o segundo rio mais importante da Europa, possui uma extensão total de 2830 km, coleta água de oito países e vem sofrendo um grande impacto ambiental devido à expansão industrial ocorrida nas suas margens durante as últimas décadas. Os sedimentos coletados em áreas com baixas taxas de sedimentação ($150 \pm 50 \text{ mg ano}^{-1}$) podem fornecer informações relativas à constituição do sedimento há centenas de anos atrás. Os dados foram correlacionados com a concentração dos principais componentes mineralógicos (calcita, dolomita, quartzo, feldspato e argila) determinados por difração de raios X. Este estudo também revelou a presença de As, Sb e Br como microelementos poluentes.

No Brasil, a análise de sedimentos com INAA já foi utilizada para o estudo de diversos tipos de matrizes coletadas em rios, bacias hidrográficas e baías.

Amostras de sedimento provenientes da Serra do Navio (área de exploração de minério de manganês) e da Bacia do rio Vila Nova (área de exploração de minério de ouro), ambas situadas no Estado do Amapá, foram analisadas com INAA, por GONÇALVES *et al.* (1997), que obtiveram resultados para 32 elementos diferentes nos sedimentos de fundo coletados na Serra do Navio e a montante e jusante da Bacia do rio Vila Nova. Testemunhos de margem, coletados na Bacia Vila Nova, com profundidade de 30 cm também foram analisados. Os dados foram tratados estatisticamente para se estabelecer correlações entre as amostras e os resultados comparados com valores médios da crosta.

Em outro trabalho realizado com sedimentos da região de Tartarugalzinho, também no estado do Amapá, NERI *et al.* (1999) determinaram a concentração de 24 elementos utilizando INAA. O município de Tartarugalzinho, localizado a 150 km a

nordeste de Macapá, possuiu grande atividade de garimpo de ouro e hoje conta com evidentes problemas de contaminação por Hg. Foram analisadas 7 amostras de sedimento de fundo e um testemunho com 18 cm de profundidade, em que foram coletadas frações para análise de 2 em 2 cm, desde o topo até o fundo do perfil de sedimento. A precisão e exatidão do método de análise foram verificadas por meio da análise do material de referência *Buffalo River Sediment* (NIST 2704), utilizando-se padrões de concentração conhecida. Os valores médios obtidos para amostras e testemunhos foram comparados com os valores médios obtidos na crosta.

A análise de amostras de sedimentos por ativação neutrônica também já foi objeto de estudo no estuário do rio São João do Meriti, no sistema da baía de Guanabara, Rio de Janeiro. FIGUEIREDO *et al.* (1994) estudaram a aplicabilidade do método à determinação de metais pesados em sedimentos do rio São João do Meriti localizado na parte norte da baía de Guanabara. Em 1994, cerca de 53 indústrias encontravam-se instaladas ao redor da baía, sem plantas de tratamento para efluentes domésticos. Além de realizar estudos para a verificação da precisão, exatidão e limites de detecção do método com a análise do material de referência *Buffalo River Sediment* (NIST 2704), foram obtidos valores para o Hg por INAA. Os resultados foram comparados e confirmados por dados obtidos em trabalho anterior (BARROCAS *et al.* 1993), onde foi empregada a espectrometria de absorção atômica. Os valores finais obtidos, encontraram-se acima dos níveis de concentração considerados como normais em sedimentos aquáticos. Também foi verificado que o método da INAA é aplicável para a análise de As, Cr e Zn, podendo ser muito útil na compreensão da geoquímica e partição desses metais pesados em ecossistemas de costa, visando o controle da poluição ambiental.

1.2. Contaminação em áreas costeiras

A poluição de sistemas aquáticos com metais pesados, provenientes de resíduos industriais e de fontes antropogênicas, constitui uma grande interferência nos ciclos geoquímicos naturais. O estudo da contaminação em áreas costeiras (principalmente em estuários tropicais) é importante, pois além de os metais pesados possuírem alta toxicidade e persistência em sistemas aquáticos, há pouco conhecimento sobre dados relativos a esta contaminação (BARROCAS e WASSERMAN, 1993).

A concentração de metais pesados em sedimentos, normalmente, excede a sua concentração em água de três a cinco vezes. Isto implica em uma maior biodisponibilidade, já que uma pequena fração de sedimentos passa a assumir uma importância altamente considerável. Esta biodisponibilidade torna-se mais evidente se considerarmos organismos marinhos que filtram a água (BRYAN e LANGSTON, 1992).

Com o emprego da análise de sedimentos provenientes destes sistemas aquáticos, podemos avaliar a contaminação dos mesmos por metais pesados (PRESLEY *et al.*, 1980), compreender os fenômenos de transporte que se dão nestes complexos sistemas e traçar um histórico da poluição (AL-JUNDI *et al.*, 1987).

Ao longo da costa do Rio de Janeiro, vários estudos já foram realizados em áreas contaminadas. Na baía de Guanabara, que é o sistema de drenagem mais importante da costa do Rio de Janeiro, com extensão de 381 km², CARVALHO e LACERDA (1992) estudaram as concentrações e a distribuição de metais pesados (Zn, Cu, Cd, Pb, Mn e Ni), utilizando a análise de organismos marinhos da zona bêntica e com emprego da espectrometria de absorção atômica como técnica analítica. Através dos resultados obtidos, eles observaram que as concentrações de metais pesados na biota marinha da baía de Guanabara são relativamente baixas, quando comparadas a outras áreas não contaminadas, embora a baía receba uma carga muito grande desses contaminantes e as concentrações de metais pesados encontradas em algas bênticas, crustáceos e moluscos, sejam similares aos valores encontrados em áreas não contaminadas da costa do Rio de Janeiro. Segundo os autores, as grandes cargas de rejeitos domésticos lançados na baía de Guanabara resultam em um ambiente parcialmente redutor e em altas taxas de sedimentação, mantendo os metais pesados fortemente ligados ao sedimento e indisponíveis para a incorporação biológica.

No tocante à baía de Sepetiba, muitos estudos já foram realizados sobre problemas de contaminação por metais. A entrada de contaminantes na baía dá-se principalmente através de águas fluviais e também ocorre através da atmosfera. PEDLOWISKY *et al.* (1991) estudaram a entrada atmosférica de Zn, Fe e Mn na baía de Sepetiba. Depois de monitorar a região por 6 meses, os resultados obtidos indicaram que a atmosfera sobre a baía encontra-se muito contaminada por estes metais. Quando comparada à entrada total (fluvial mais atmosférica), estima-se que a contribuição anual via atmosfera seja de 0,3% para Fe, 1% para Mn e até 27,6% para o Zn.

LIMA *et al.* (1986) estudaram a variação espacial e temporal da concentração de metais (Zn, Cr, Cd e Fe) em tecidos moles da ostra *Crassostrea*

brasiliiana da baía de Sepetiba em três diferentes períodos (janeiro/fevereiro, julho e novembro/dezembro de 1983). Foram verificadas diferenças espaciais significativas para Zn e Cd, porém nenhuma variação temporal. O estudo com a *C. brasiliiana* mostrou que ela pode atuar como um bom indicador ecológico. A técnica empregada para a análise dos tecidos foi a espectrometria de absorção atômica com chama. Os resultados obtidos para o Fe indicaram que o terminal de transporte de minério de ferro no porto de Sepetiba não contribui de forma significativa para o aumento deste metal no ecossistema. Segundo os autores, os dados obtidos apontaram uma clara diferença entre o comportamento deste metal e os demais estudados nos tecidos das ostras e refletem uma variação natural devido a características geológicas ou a processos de metabolismo do organismo em estudo. Já no caso dos metais Zn e Cd, a mudança de concentração observada foi atribuída ao lançamento de rejeitos industriais próximo à baía.

O fluxo total e o destino dos metais pesados na baía de Sepetiba foi estudado por LACERDA *et al.* (1987a). Estes pesquisadores coletaram 19 amostras de água dos dois principais rios da baía: canal de São Francisco e rio Guandu (em julho de 1981 e maio de 1982). A espectrometria de absorção atômica foi empregada para a análise de Cu, Cr, Cd, Zn, Mn e Pb. Também foi efetuada a análise de material particulado em suspensão (com tamanho superior a 45 μm) de 11 amostras retiradas do sistema fluvial e 14 da baía, além dos sedimentos de fundo em 37 pontos desta. A extração química foi realizada para o estudo da força de associação dos metais no sedimento. Ela foi realizada tanto para o material particulado quanto para o sedimento de fundo. Graças às características geográficas da baía (que é constituída por um sistema semi fechado e possui praticamente um único ponto de liberação de efluentes contendo os metais pesados), eles notaram que este ambiente fornece uma oportunidade para o estudo da distribuição e destino dos metais pesados em ambiente costeiro. Comparando com regiões historicamente contaminadas da Europa e América do Norte, observaram que, embora a contaminação na área seja recente (a partir da década de 70, aproximadamente) os níveis de contaminação por metais pesados encontrados neste trabalho já estão na mesma ordem de magnitude. O estudo realizado com o material particulado, mostrou que este tem um importante papel, não só no transporte de metais, mas também como agente de transferência dos metais para a biota. O fluxo estimado de metais para a baía em toneladas por ano foi de: Cu, 2,7; Cr, 10,9; Cd, 0,9; Zn, 11,5; Mn, 20,4 e Pb, 4,5, sendo que na maioria das vezes verificou-se que esses metais estão fracamente associados ao material particulado. O fluxo total de Cd e Cr em formas dissolvidas foi de 90 e 47%, respectivamente. Através da análise dos

sedimentos de fundo, os autores puderam classificar os metais em dois grupos, de acordo com suas distribuições e fontes na baía: manganês e cobre mostraram valores maiores de concentração ao sul da baía e não apresentaram correlação com os outros metais ao longo da região, sugerindo serem provenientes de fontes naturais; outros metais apresentaram concentrações maiores ao norte da baía, próximo às áreas de deposição de sedimentos fluviais e, conseqüentemente, derivados de fontes urbanas e industriais. Por fim, os autores alertaram que o rápido aumento de poluição por metais na baía, decorrente do desenvolvimento do parque industrial adjacente a ela, implica na necessidade premente do controle e monitoração das atividades industriais.

A evolução da contaminação na baía, entre os anos de 1980 e 1989, foi estudada por REZENDE *et al.* (1991) através da análise de concentração de metais pesados em areias de praia. Os resultados obtidos por estes autores mostraram que o padrão de distribuição e as concentrações de Pb, Mn e Cr encontrados em 1989 permaneceram semelhantes aos encontrados em 1980. Porém no caso do Zn houve um aumento da ordem de 4 vezes. A técnica analítica empregada neste estudo foi a espectrometria de absorção atômica com chama.

BARCELLOS e LACERDA (1994) avaliaram as possíveis fontes naturais e antropogênicas de contaminação para Cd e Zn na baía de Sepetiba. Os resultados foram comparados com outras regiões costeiras, pela medida do transporte de Cd e Zn nos rios, bem como pela descarga direta na baía e deposição atmosférica na região. Os autores observaram que a entrada destes metais na região foi triplicada, quando comparada aos fluxos pré-industriais, apresentando um enriquecimento de 180 e 1,6 toneladas por ano de Zn e Cd, respectivamente. A relação existente entre o aumento de liberação destes metais, em função da área da baía, foi confirmada pelos altos valores de concentração destes metais obtidos em estudos prévios realizados na biota e em sedimentos. Segundo os autores, as atividades industriais, principalmente metalúrgica e química compreendem 94% e 84% da entrada total de Cd e Zn na baía. Estudando a razão das concentrações de Zn/Cd em rejeitos, em vários pontos da baía, eles obtiveram valores que variaram numa faixa de 9-1000 e valor médio igual a 80 (segundo dados da literatura, em sedimentos e solos não contaminados, esta razão varia entre 150-250). Esta grande variação, segundo os autores, mostra as características específicas dos processos de produção e a ruptura do equilíbrio geoquímico elementar. Os autores concluíram que a produção de zinco primário é a principal fonte industrial de Zn e Cd na baía, e que as indústrias químicas e plásticas devem também ser consideradas como fontes potenciais destes metais pesados. Por outro

lado, a entrada destes metais pesados por fontes naturais são desprezíveis quando comparada às fontes industriais. Para o Zn, os autores observaram a existência de uma grande diversidade de potenciais fontes contaminantes (indústrias metalúrgicas, químicas e rejeitos urbanos) devido à ampla utilização e ao consumo deste metal em atividades industriais e domésticas. Ainda segundo os autores, algumas fontes de Zn e Cd são insignificantes do ponto de vista da contaminação, por causa da forma química inerte e do baixo enriquecimento que ocorre em relação aos níveis normalmente encontrados, como, por exemplo, as perdas de minério de ferro durante o processo de transporte. Por outro lado, a produção do zinco primário fornece rejeitos sólidos e líquidos altamente contaminados e espécies com alta mobilidade.

Trabalhos publicados recentemente sobre a contaminação na baía de Sepetiba continuam apontando níveis elevados de metais pesados, principalmente Cd e Zn, nos compartimentos bióticos e abióticos. DORNELLES (1997) estudou a concentração e distribuição espacial dos metais pesados Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nos sedimentos superficiais de fundo e material particulado em suspensão na baía de Sepetiba. Foram coletadas amostras de sedimento de fundo e material particulado em 6 pontos distintos dentro da baía, em março de 1996, um mês após a ocorrência de vazamento dos metais Zn e Cd de um dique de rejeitos industriais da Companhia Ingá Mercantil (RIO DE JANEIRO, 1996). A contaminação de crustáceos e moluscos nestes pontos também já havia sido descrita em trabalhos anteriores (ARGENTO e VIEIRA, 1989). Após eliminados os sais solúveis e matéria orgânica (com adição de H_2O_2 a 10%) e os carbonatos (com HCl 30%), a fração grossa (maior que 0,062 mm) foi peneirada a seco e a fração fina separada por pipetagem. Os metais no particulado em suspensão (após serem filtrados em papel Millipore com 0,045 μm de poro) e sedimentos sofreram lixiviação com HCl 0,1 N e os resíduos foram tratados com água régia. Os extratos foram analisados por espectrometria de absorção atômica convencional para os metais Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Segundo a autora, os resultados obtidos refletem o vínculo existente entre a distribuição espacial dos metais estudados com o padrão de dispersão (para leste) associado à ocorrência de uma pluma de sedimentos junto à faixa litorânea norte da baía. Para Zn e Cd, os valores de concentração obtidos no sedimento se encontraram acima dos valores máximos permitidos pela Secretaria do Meio Ambiente (SEMA) do Rio de Janeiro que é de 75 $\mu g g^{-1}$ para o Zn e 2 $\mu g g^{-1}$ para o Cd.

Como é possível observar, a maior parte dos estudos referentes à contaminação em áreas costeiras, principalmente na baía de Sepetiba, fornecem dados

somente para os metais pesados Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, com a utilização de métodos espectrofotométricos. Com o emprego de uma técnica multielementar, como a INAA, é possível a determinação da concentração de metais pesados como Cr, Fe e Zn, simultaneamente, com outros elementos de interesse, cujos valores não se encontram na literatura.

1.3. A baía de Sepetiba

A baía de Sepetiba está localizada a 60 quilômetros na direção oeste da região metropolitana do Rio de Janeiro (Fig. 1.1), é semi fechada e possui um espelho de água de aproximadamente 520 km².



Figura 1.1 - Localização da baía de Sepetiba

A baía é cercada por extensas áreas de manguezais que se desenvolvem sobretudo na parte nordeste, resultado da própria configuração do relevo. Possui também uma área com importante atividade no campo da pesca no Estado do Rio de Janeiro. A região adjacente aos principais rios situados na região nordeste (rio Guandu e canal de São Francisco) mostrada na Figura 1.2, vem sendo submetida a grande desenvolvimento industrial nas últimas três décadas, que tende a aumentar com a modernização do porto de Sepetiba.

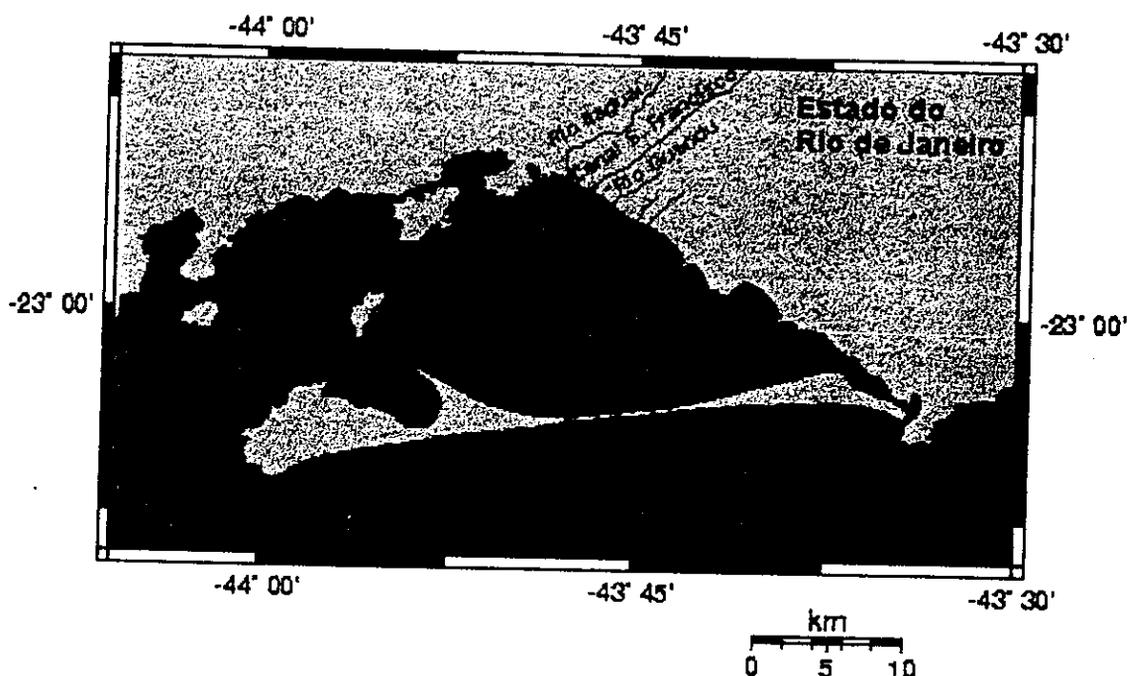


Figura 1.2 - Baía de Sepetiba e alguns de seus principais rios que estão situados em uma área de intensa atividade industrial

O porto, inaugurado em 1982, está localizado na costa leste da baía de Sepetiba, no município de Itaguaí (RJ), 70 Km a oeste da cidade do Rio de Janeiro. As obras de modernização do porto estão sendo implementadas em diversas etapas.

Estão previstos investimentos (em conjunto com a iniciativa privada) para a construção de três novos terminais para minérios de ferro, carga geral e grãos (Fig. 1.3). O terminal para grãos terá capacidade para 4 milhões de toneladas por ano; um outro, de uso múltiplo, está sendo construído para atender a um fluxo de cargas previsto para 18 milhões de toneladas por ano. Granéis sólidos e minério de ferro são as principais cargas que embarcarão no porto, que poderá movimentar 1 milhão de contêineres por ano. Carvão siderúrgico, enxofre, coque e alumínio já têm participação no volume de cargas movimentadas em Sepetiba. O governo do Estado do Rio de Janeiro estuda a instalação de um pólo petroquímico na região.

No mês de outubro de 1998 foi publicado um decreto criando mais três distritos industriais, com o objetivo de estimular o porto de Sepetiba: Paracambi, Japeri e Serepédica.

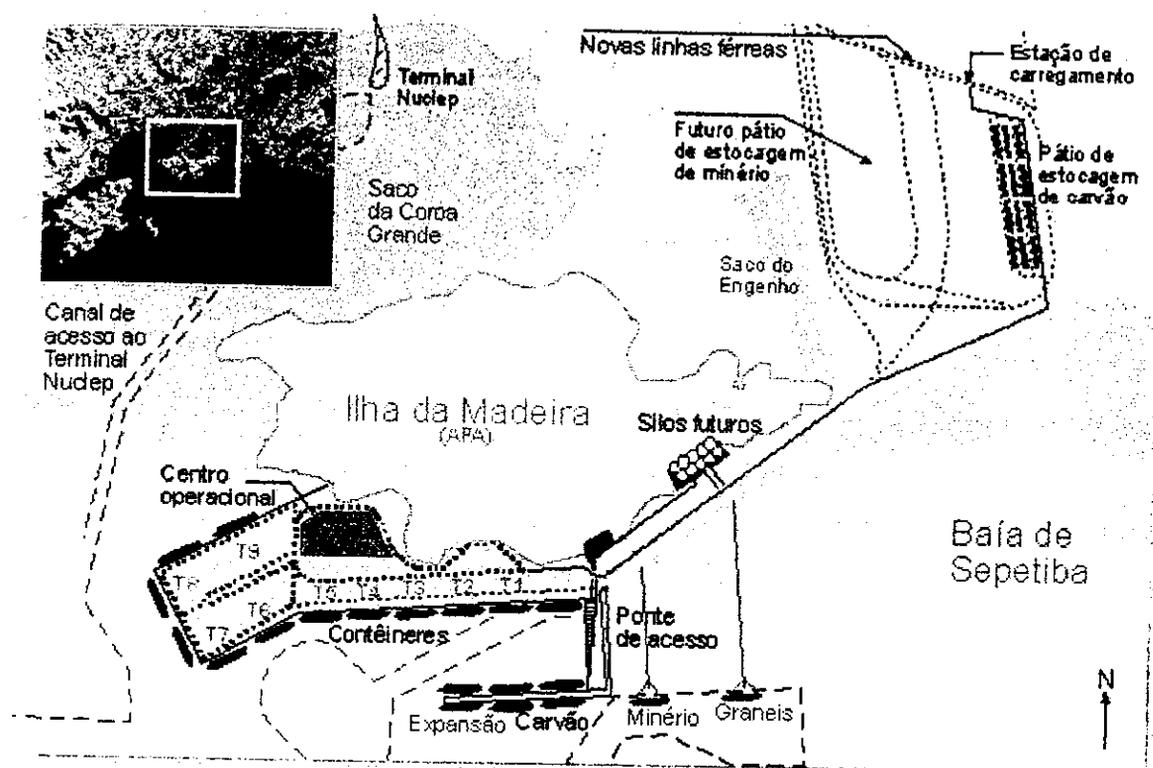


Figura 1.3 - Porto de Sepetiba: diretrizes para a modernização, ilustração retirada de BRASIL, 1999

Até 2007, o porto de Sepetiba deverá estar movimentando cerca de 24 milhões de toneladas por ano, aí incluídos minério de ferro (mais de 7,5 milhões de toneladas por ano), contêineres (10 milhões de toneladas por ano), grãos e carvão siderúrgico. A capacidade de movimentação de cargas vai superar 40 milhões de toneladas anuais. Milhares de empregos serão gerados na região, que se tornará um novo pólo de desenvolvimento (BRASIL, 1999).

O principal eixo da expansão industrial do centro do Rio de Janeiro encontra-se na faixa norte e oeste, em direção à baía de Sepetiba. Desde a década de 70, a mais rápida expansão industrial de toda a região metropolitana do Rio de Janeiro ocorreu na região de Sepetiba. Essa industrialização caracterizou-se por um alto teor de poluição. As indústrias instalaram-se na baía há apenas 20 anos mas, apesar disso, as concentrações de metais pesados já ultrapassam os padrões brasileiros. Embora Sepetiba continue geralmente mais limpa do que a baía da Guanabara, os dados demonstram claramente que a qualidade da água de Sepetiba está caindo ininterruptamente. Com efeito, Sepetiba já não é uniformemente mais limpa do que todas as regiões da Guanabara. Nos últimos 15 anos, seus níveis de clorofila e de oxigênio dissolvido já ultrapassaram muitos dos níveis

registrados em meados da década de 70 na baía de Guanabara. No que diz respeito ao teor de metais, está em pé de igualdade com esta última.

Isto torna a baía de Sepetiba um dos problemas prioritários em termos de gestão da poluição ambiental no Estado do Rio de Janeiro, segundo relatório publicado pelo Banco Mundial (BANCO MUNDIAL, 1996).

Os problemas básicos da baía são esgotamento do oxigênio, eutrofização, grande acumulação de metais, elementos tóxicos e coliformes fecais. Com exceção do último, todos são significativamente afetados pela poluição industrial, embora a poluição orgânica, decorrente do rápido crescimento populacional, indubitavelmente tenha contribuído para um crescimento rápido de matéria orgânica, uma queda no oxigênio dissolvido e intensificação do crescimento de algas. Uma deterioração recente em Sepetiba indica que a capacidade de absorção já foi atingida em áreas significativas da baía. Mudanças atualmente observáveis nas algas e em oxigênio dissolvido apontam para um rápido declínio dos ecossistemas em Sepetiba, mesmo que o crescimento não continue.

A menos que medidas drásticas sejam tomadas rapidamente, podemos esperar os seguintes resultados em 2010 (levando-se em conta um aumento de 50% nas atividades industriais de Sepetiba e um aumento conexo de 30% na poluição da água): a) mais partes significativas da baía ficarão impróprias para o banho; b) a eutrofização será mais pronunciada em muitas áreas; c) os níveis de oxigênio dissolvido, em muitas áreas, terão caído abaixo dos limiares críticos para a preservação dos ecossistemas; e d) a acumulação de metais pesados, nas áreas próximas das principais fontes influentes, crescerá muito além dos limiares aceitáveis (BANCO MUNDIAL, 1996).

1.4. Análise por ativação com nêutrons

1.4.1. Método Analítico

A utilização de métodos analíticos sensíveis e exatos para a determinação de traços (termo que se refere a elementos ou substâncias que ocorrem em concentrações da ordem de partes por milhão ou parte por bilhão) é de importância fundamental quando se deseja analisar sedimentos. A NAA é uma técnica reconhecidamente precisa e exata, e tem sido utilizada na certificação de diversos materiais de referência (ESPTEIN *et al.*, 1989). A NAA é baseada na medida da radiação gama induzida em uma amostra, após a irradiação

com nêutrons térmicos. Os processos físicos envolvidos são muito bem conhecidos e as leis que regem o decaimento radioativo são rigorosamente exponenciais.

Na NAA o nêutron interage com um núcleo alvo, em uma colisão inelástica, formando um núcleo composto excitado, que perde energias por um processo de desintegração rápido (da ordem de 10^{-16} a 10^{-14} s), emitindo os chamados raios gama prontos (γ_p) e formando um novo radionuclídeo que sofre contínuos processos de decaimento até atingir um novo núcleo estável. Nesta etapa, são emitidos os raios gama que serão medidos (γ_d) e partículas β^- (Fig. 1.4).

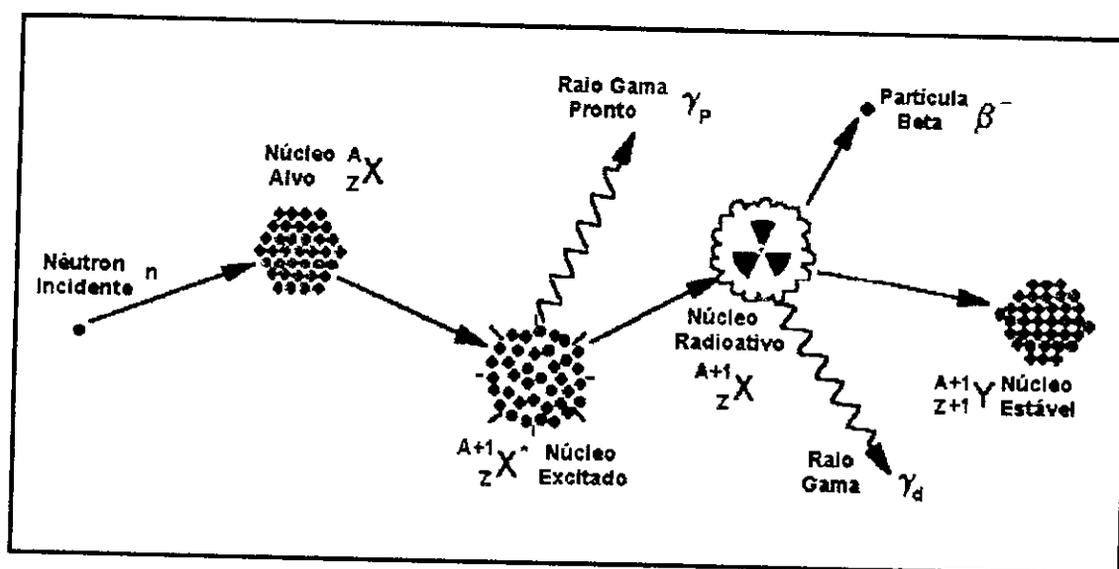


Figura 1.4 - Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo

O processo de ativação das amostras é relativamente simples. Inicialmente, as amostras e os padrões são submetidos a um fluxo de nêutrons, originado em um reator nuclear. Os nêutrons interagem com o núcleo alvo, dando origem a um núcleo radioativo. Com o decaimento do núcleo radioativo para um estado estável, há emissão de raios gama que serão medidos por intermédio de espectrometria gama de alta resolução.

Cada radioisótopo possui um tempo de meia-vida e energias de radiação gama características, que possibilitam sua identificação. A concentração do radioisótopo na amostra é diretamente proporcional à intensidade da radiação gama emitida.

A equação geral que permite calcular a atividade de um dado radioisótopo na NAA é mostrada a seguir (DE SOETE, 1972):

$$A = \frac{\varepsilon(E_{\gamma,g})mN\Theta\sigma(E_a)\Phi(E_a)\gamma(1-e^{-\lambda t_i})e^{-\lambda t_d}(1-e^{-\lambda t_c})}{M\lambda} \quad \text{(Equação 1.1)}$$

Onde:

- A = atividade registrada
- m = massa do elemento alvo
- t_i = tempo de irradiação
- t_d = tempo de decaimento
- t_c = tempo de contagem
- E_a = energia de ativação das partículas
- N = número de Avogadro
- M = massa atômica
- Θ = abundância isotópica do elemento alvo
- λ = constante de decaimento
- γ = intensidade relativa do raio gama emitido
- E_{γ} = energia gama
- $\Phi(E_a)$ = fluxo das partículas ativadoras
- $\sigma(E_a)$ = secção de choque da reação
- g = fator de geometria da contagem
- $\varepsilon(E_{\gamma,g})$ = eficiência do detector

Desta forma, N, M, λ , $\sigma(E_a)$, Θ e γ são constantes físicas e não podem ser alteradas. Os parâmetros que podem ser alterados são: t_i , t_d , t_c , m, $\Phi(E_a)$, e $\varepsilon(E_{\gamma,g})$. Finalmente γ pode ser considerado como parâmetro alterável se forem escolhidas as energias de raio gama emitidas pelo produto de ativação.

Na NAA comparativa as amostras e os padrões são irradiados juntos, sob as mesmas condições, a concentração dos elementos de interesse é calculada comparando-se a atividade, nos espectros de raio gama, do padrão e da amostra. Assim temos:

$$C_a = C_p \frac{A_a \times m_p}{A_p \times m_a} e^{-\lambda t} \quad (\text{Equação 1.2})$$

Onde:

C_a = concentração do elemento de interesse na amostra

C_p = concentração do elemento de interesse no padrão

A_a = atividade da amostra de interesse no tempo $t = t$

A_p = atividade do padrão de interesse no tempo $t = 0$

m_a = massa da amostra

m_p = massa do padrão

λ = constante de decaimento do radioisótopo formado

t = tempo de decaimento

A NAA apresenta uma substancial liberdade de erros sistemáticos e elimina problemas relacionados ao branco analítico, pois uma vez irradiada, a amostra pode ser submetida a processamento químico sem perigo de contaminação (IAEA, 1990).

1.4.2. Limite de detecção (LD) e Atividade Mínima Detectável (MDA)

O termo limite de detecção (LD) sempre está presente na literatura da química analítica para diferentes tipos de análises elementares e moleculares e se refere ao menor valor de concentração detectável de um elemento ou molécula, numa dada condição experimental para uma determinada técnica. Na literatura da NAA são encontradas tabelas de LD para elementos livres de interferências. Estas tabelas não são usualmente empregadas, pois em muitos casos:

- 1) a definição de LD não é clara, ou razoável;
- 2) as condições da análise não são claramente especificadas;
- 3) as condições de análise utilizadas são especificadas, porém não são empregadas na maioria dos laboratórios (ALFASSI, 1990).

Quando se utiliza a NAA, as tabelas de LD para elementos livres de interferência só são válidas quando se processa a separação radioquímica de um dado elemento ou separação química com o auxílio de um traçador. Existem casos de análises, em condições experimentais específicas, em que a matriz não influi na detecção de um dado elemento irradiado, onde se pode também aplicar as tabelas de LD para elementos

livres de interferentes. Entre estes, temos berílio, carbono, água, hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. Porém, com exceção destes casos específicos, o LD na NAA pode variar em várias ordens de magnitude em função das condições experimentais e dos efeitos de matriz. Para qualquer elemento, na INAA (onde não ocorre separação química) o LD será sempre da mesma ordem de magnitude, ou maior que as encontrados nas tabelas de LD livres de interferentes, dependendo da composição química da matriz e da concentração de cada elemento presente nela.

Para a determinação destes LD existem programas de computador que podem calcular os LD reais para qualquer elemento de interesse, em qualquer tipo de matriz, sob qualquer conjunto de condições experimentais. Programas como o SAMPO90, calculam a atividade mínima detectável (MDA) utilizando os algoritmos baseados no método Currie (CURRIE, 1968), cujo limite de detecção é dado pela equação:

$$L_D = 2,71 + 4,65 \sqrt{\mu_B} \quad \text{(Equação 1.3)}$$

Nesta equação, μ_B é a medida da área da radiação de fundo (*background*) de um pico em uma dada faixa de energia no espectro gama.

Utilizando-se este método, os cálculos são efetuados baseando-se apenas em considerações estatísticas. Ou seja, os valores de MDA dependem somente das propriedades dos radionuclídeos e não do método de análise do espectro gama obtido.

Numa análise cuidadosa do espectro, as atividades mínimas detectáveis reais serão sempre menores que as encontradas quando são efetuados os cálculos para a determinação da MDA.

1.5. Objetivos do trabalho

O principal objetivo do trabalho foi determinar a concentração de metais pesados e outros elementos de interesse, em 28 amostras de sedimento de fundo e 4 testemunhos amostrados na baía de Sepetiba, com o emprego da NAA e posterior interpretação destes resultados.

Desta forma, inicialmente foi necessário avaliar a precisão e exatidão do método analítico por meio da análise dos materiais de referência *Buffalo River Sediment* (NIST 2704) e *Estuarine Sediment* (NIST 1646a).

Confirmada a precisão e exatidão do método analítico, estabelecer uma metodologia de rotina na análise de sedimentos por intermédio da INAA e realizar a análise de todas as amostras dos testemunhos e sedimentos de fundo.

Para os testemunhos, estudar a variação da concentração de cada elemento em função da profundidade, bem como a forma que cada elemento se relaciona com os demais (por meio de dendogramas e matrizes de correlação), além de efetuar estudo comparativo entre os 4 perfis coletados.

Para as 28 amostras de sedimento de fundo, realizar um mapeamento da variação da concentração de cada elemento estudado em função de sua posição geográfica na baía, permitindo a visualização e interpretação dos resultados obtidos.

A maior parte dos estudos publicados até hoje a respeito da concentração de metais em sedimentos na baía de Sepetiba restringe-se basicamente ao estudo dos metais pesados Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Embora o número de contaminantes pareça restrito, na verdade o número de elementos analisados é pequeno e dificilmente são encontrados dados sobre outros elementos na literatura. Isto se deve principalmente ao fato de que as técnicas habitualmente empregadas nestes casos são baseadas em métodos espectrofotométricos que requerem um tratamento químico prévio da amostra e não são multielementares.

A INAA, por não requerer tratamento químico prévio da amostra e ser uma técnica multielementar, foi escolhida para se atingir o objetivo principal do trabalho, que é a análise simultânea de metais pesados e outros elementos de interesse (metais alcalinos, alcalino-terrosos, semimetais, não metais, terras raras e actínídeos) nos sedimentos da baía de Sepetiba, visando à maior compreensão do comportamento geoquímico desses elementos na baía.

CAPÍTULO 2

SEDIMENTOS E SUAS INTERAÇÕES

2.1. Sedimentos: ocorrência, composição e importância dos elementos analisados

Os sedimentos são camadas de materiais relativamente finos e divididos, que cobrem o fundo dos rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Eles normalmente são constituídos de uma mistura de minerais com frações granulométricas finas, médias e grossas, incluindo argilas, silte e areia, agregados a materiais orgânicos. Um esquema dos processos que englobam a formação e transformação dos sedimentos é apresentado na Figura 2.1.

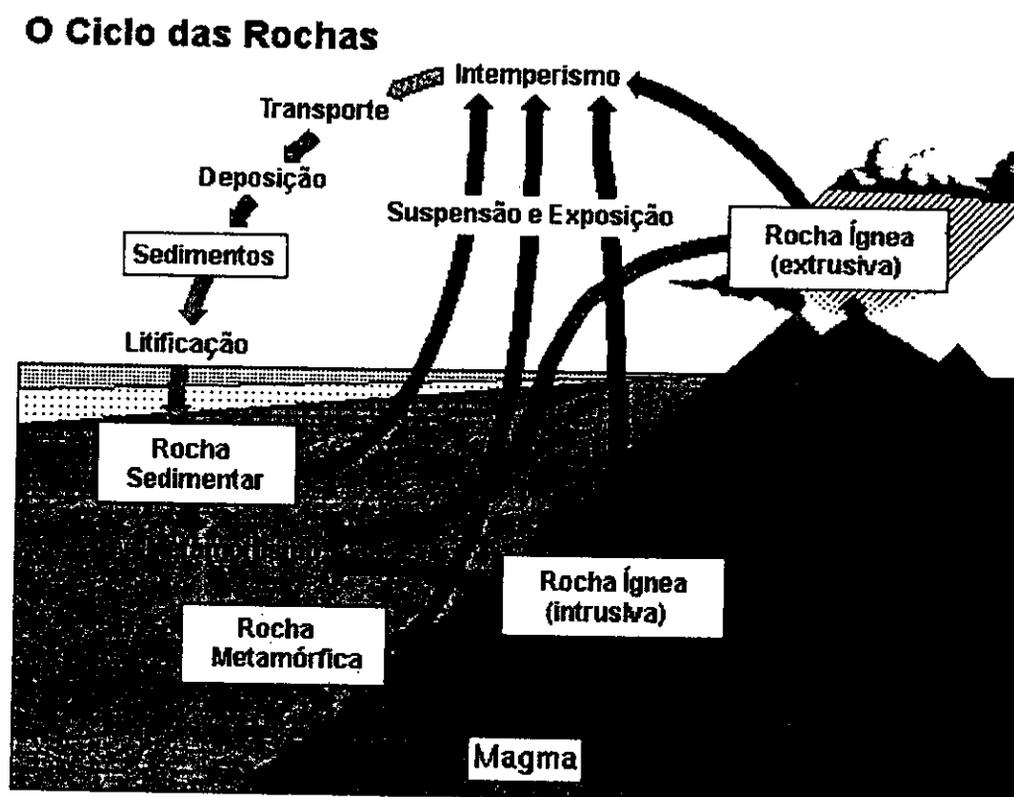


Figura 2.1 - Ciclo das rochas e processos envolvidos na formação e transformação dos sedimentos

Sua composição pode variar entre sedimentos compostos exclusivamente de minerais, ou predominantemente de material orgânico. Os sedimentos são depósitos de uma variedade de detritos biológicos, químicos e poluentes no corpo de água. De uma particular importância é a transferência de espécies químicas dos sedimentos para a cadeia

alimentar aquática através de organismos que passam significativa parte de sua vida em contato com os sedimentos, ou vivendo neles. Entre estes organismos, podemos destacar vários tipos de moluscos (mariscos, mexilhões), crustáceos (camarão, lagosta), poliquetas, equinodermos e outros pequenos organismos de interesse particular, pelo fato de estarem situados próximos ao fim da cadeia alimentar.

Entre os elementos analisados nos sedimentos, os **metais pesados** são os poluentes mais nocivos. Estes elementos são em geral metais de transição e alguns elementos representativos (como chumbo e estanho), no canto direito inferior da tabela periódica. Os metais pesados incluem tanto elementos que em baixas concentrações são essenciais à vida animal e vegetal (entre eles o ferro), quanto metais que em concentrações elevadas são tóxicos (como no caso do zinco).

Os **metalóides**, ou semimetais, são elementos que estão localizados entre os metais e não metais na tabela periódica, e são significativamente poluentes. Arsênio é de particular interesse. Ele é um elemento tóxico e, para causar um envenenamento agudo, é necessário pouco mais que 100 mg de elemento. O arsênio está presente na crosta terrestre numa concentração média que varia de 2 a 5 ppm. A queima de combustíveis fósseis, particularmente do carvão, introduz grandes quantidades de arsênio no meio ambiente, que muitas vezes acaba alcançando águas naturais. Outra fonte de arsênio são os resíduos de atividades de mineração. O arsênio obtido como subproduto do processamento de cobre, ouro e chumbo, excede muitas vezes sua demanda comercial, e acaba se acumulando como lixo industrial (BRYAN e LANGSTON, 1992).

Além da determinação das concentrações de metais pesados e metalóides (que são de grande importância para a química ambiental), a NAA pode ser utilizada também para a determinação das concentrações de **metais alcalinos**, como rubídio e célio, **metais alcalino-terrosos**, como bário, além de **não metais**, como o bromo.

Os **elementos terras raras (ETR)**, que incluem entre outros o lantânio, cério, neodímio, samário, európio, térbio, itérbio e lutécio, vêm recebendo atualmente maior atenção no campo da geoquímica e indústria. Os ETR também são sensíveis indicadores de processos de diferenciação magmática. Do ponto de vista tecnológico, vários usos industriais estão sendo encontrados para os ETR. A emissão destes elementos no meio ambiente pode estar relacionada com diversos processos industriais que incluem desde a produção de tubos de raios catódicos utilizados na confecção de aparelhos de televisão, até fontes emissoras de raios laser. Desta forma, o aumento da concentração de terras raras no meio ambiente pode ser um indicador de contaminação por fontes

antropogênicas. Torna-se, portanto, importante obter informações detalhadas sobre a distribuição das terras raras no meio ambiente e estudar a influência da contribuição antropogênica nos níveis de concentração do meio ambiente (LIETH e MARKERT, 1989).

A série dos **actinídeos** possui elementos tais como urânio e tório, que sofrem diversos processos de decaimento. Os radionuclídeos (isótopos radioativos) podem ser produtos da fissão de núcleos pesados de elementos como o urânio e plutônio. Eles também são produzidos pela reação de nêutrons com núcleos estáveis. A origem destes radionuclídeos está relacionada a vários tipos de fontes. Entre elas, a produção de energia, utilizando combustíveis nucleares, aplicações médicas (como traçadores), além da ocorrência natural. O estudo dos efeitos dos radionuclídeos no meio ambiente e na saúde, envolve a consideração de muitos fatores. Entre eles o tipo de energia emitida (partículas alfa, beta e gama), e a meia-vida da fonte (tempo necessário para que o número de átomos de um determinado radionuclídeo caia à metade). Portanto, o transporte, as reações, e concentrações biológicas de radionuclídeos em ecossistemas aquáticos também são de grande importância na química ambiental.

2.2. Argilas

As argilas constituem uma das classes de minerais mais importantes, do ponto de vista físico-químico, ocorrendo na forma de material coloidal na água. O termo argila pode ser utilizado tanto para definir um tipo de mineral quanto o tamanho de uma partícula (inferior a 0,002 mm) ou ambos.

As argilas são constituídas quimicamente de hidróxido de alumínio e óxido de silício. Pelo fato de serem formadas basicamente pelo intemperismo de rochas primárias, são classificadas como minerais secundários. Os três principais minerais argilosos e suas respectivas fórmulas químicas são:

- Montmorilonita, $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$
- Ilita, $\text{K}_{0-2}\text{Al}_4(\text{Si}_{8-6}\text{Al}_{0-2})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ e
- Caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Estes minerais, embora pertençam a um mesmo grupo, diferem uns dos outros pela fórmula química, estrutura e propriedades físico-químicas.

Neste trabalho, para fins práticos, o termo argila será utilizado para designar um grupo de minerais microcristalinos secundários, constituídos de silicato de alumínio hidratado, dispostos em camadas com estrutura foliar.

2.2.1. Características estruturais das argilas

Os minerais argilosos são constituídos por folhas de óxido de silício alternadas com folhas de óxido de alumínio em unidades de duas ou três camadas, que podem absorver grande quantidade de água, ocasionando uma expansão do seu tamanho. Devido à sua estrutura e por possuir uma área grande por unidade de peso, as argilas têm forte tendência de se adsorver a espécies químicas da água. Assim sendo, as argilas possuem um importante papel no transporte e interação com rejeitos biológicos, compostos químicos orgânicos, gases e outras espécies poluentes na água.

Argilas como a montmorilonita e illita são compostas por uma folha de óxido silício disposta entre duas de óxido de alumínio, recebendo o nome de argila 2:1 (duas folhas de silício para uma de alumínio). Caolinita é uma argila 1:1 composta por uma folha de alumínio e uma de silício. As unidades básicas das argilas são os tetraedros de silício (estrutura piramidal) e os octaedros de alumínio (duas pirâmides unidas pela base). Os tetraedros são compostos por um átomo central de Si^{+4} cercado por quatro átomos de oxigênio. Os octaedros de alumínio são formados por um átomo central de Al^{+3} cercado por seis átomos de oxigênio.

Entre os conjuntos de camadas (folhas de silício e alumínio que podem ser de duas unidades, no caso da argila 1:1 ou três unidades, no caso da argila 2:1), existe um espaço preenchido por água e cátions em solução.

Na Figura 2.2 é apresentado um esquema da estrutura mineralógica tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (TOT) das argilas do tipo 2:1 bem como as unidades básicas que as compõe.

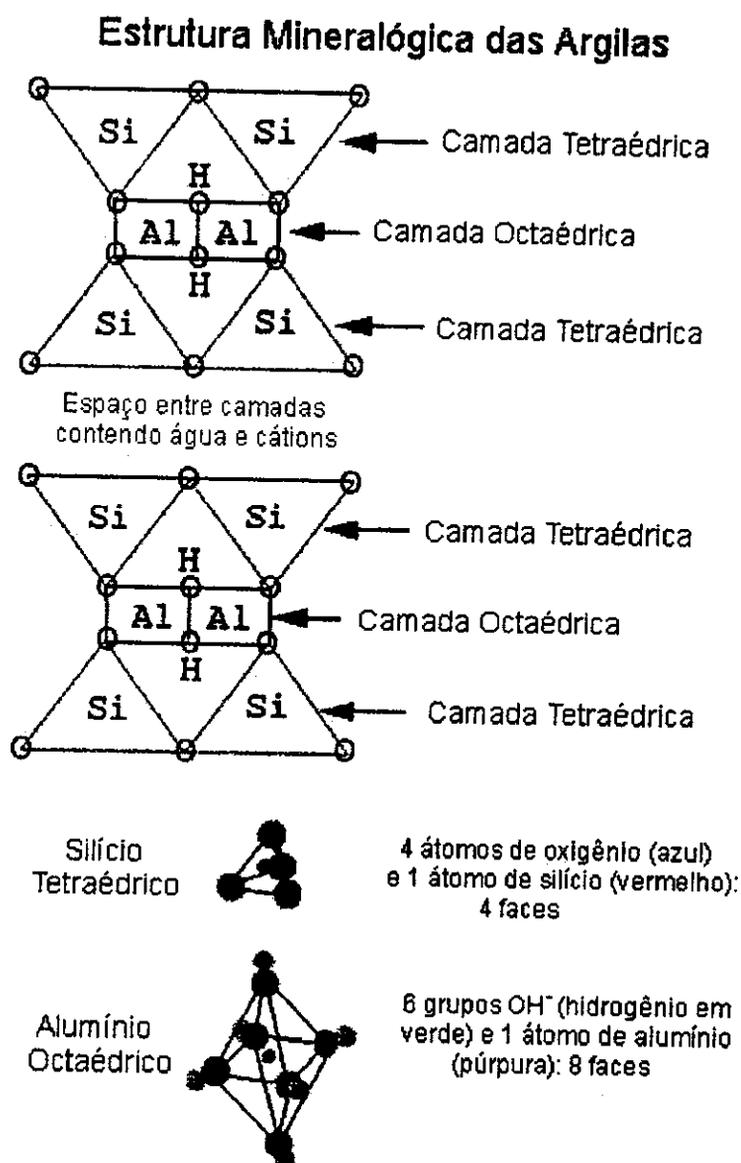


Figura 2.2 - Estrutura mineralógica das argilas tipo 2:1 e suas unidades básicas

2.2.2. Substituição isomórfica

As argilas possuem uma carga líquida negativa. Algumas vezes, os íons Al^{+3} e Si^{+4} podem ser substituídos por íons de metais de tamanho similar e carga menor. A compensação no balanço entre cargas negativas e positivas ocorre através da associação de cátions na superfície das argilas (adsorção). A substituição de um cátion que já se encontra adsorvido ao retículo cristalino por outro em solução é dado o nome de substituição isomórfica. Uma vez que a entrada destes cátions não ocorre em um ponto específico no retículo cristalino, pode haver a participação de íons relativamente grandes como K^+ , Na^+ ou NH_4^+ , conforme é representado no esquema da Figura 2.3.

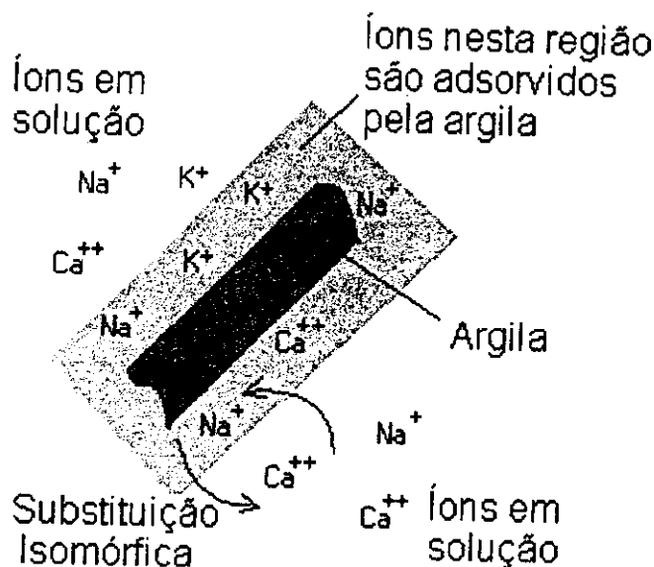


Figura 2.3 - Esquema representando os mecanismos de adsorção e substituição isomórfica nas argilas

2.3. Interação entre sedimento e água

2.3.1. Capacidade de troca de cátions

Uma das características mais importantes dos sedimentos de fundo é a capacidade de troca entre os cátions presentes nos sedimentos e no meio aquoso que está em contato com estes. A capacidade de troca entre estes íons, CEC (cation-exchange-capacity), é expressa em miliequivalentes (de cátion monovalente) por 100 g de sólido e representa a capacidade que um sólido possui de adsorver determinado cátion. O CEC varia em função do pH e da concentração salina. Os valores típicos de CEC em sedimentos variam em torno de 20-30 miliequivalentes/100 g (MANAHAM, 1994).

Os sedimentos funcionam como um importante repositório de íons metálicos, em concentração traço, que podem ser trocados com o meio aquoso. Entre estes, podemos citar crômio, cádmio, níquel, cobalto e manganês, entre outros. Estes metais podem estar

presentes na forma de compostos, em íons adsorvidos em argilas, ligados a óxidos hidratados de ferro e manganês ou formando quelatos com matéria orgânica insolúvel. O estado de oxidação do metal varia em função das características oxidantes ou redutoras do ambiente e irá refletir na sua disponibilidade. A solubilidade de metais encontrados nos sedimentos ou no material particulado suspenso é sempre função de agentes complexantes presentes (amino-ácidos, íons citrato, íons cloreto). O material particulado suspenso contendo elementos traço, pode possuir tamanho inferior a um micrômetro. Embora menos disponíveis que em metais presentes em solução, os metais associados a partículas de pequeno tamanho são mais acessíveis que aqueles encontrados em sedimentos.

2.3.2. Influência da granulometria

Muitas propriedades e efeitos de sólidos em contato com a água estão relacionados com a adsorção de espécies presentes nos solutos em uma superfície sólida. Superfícies sólidas finamente divididas tendem a ter um excesso de energia em sua superfície, devido ao desbalanceamento das forças químicas que ocorre nas superfícies dos átomos, íons e moléculas. O valor desta energia superficial pode ser diminuído pela redução da área superficial. Normalmente, esta redução é acompanhada pela agregação de partículas ou por adsorção de espécies presentes no soluto. Por esta razão, a maior parte dos trabalhos publicados sobre determinação de valores de concentração de metais na análise de sedimentos preconiza somente a utilização da fração de sedimentos de granulometria fina, inferior a 63 μm (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983). De forma alternativa, a análise total (minerais tanto de granulometria fina quanto grossa) pode ser efetuada, desde que seja conhecida a proporção de cada fração na amostra. Este método também permite correções posteriores.

2.4. Hidrodinâmica e distribuição da porcentagem de argila na baía de Sepetiba

A baía de Sepetiba foi estudada por PONÇANO (1974) para a avaliação da viabilidade geotécnica na implantação de um porto. Após estabelecer um modelo de evolução geomorfológica da baía de Sepetiba, o autor fez uma análise da distribuição e características dos sedimentos de superfície de fundo, visando ao estabelecimento da

dinâmica de sua movimentação na baía. Para o estudo dos elementos sedimentológicos, foram apresentados, entre outros, mapas do diâmetro médio da fração areia e distribuição de porcentagem de argila. Do ponto de vista hidrodinâmico, o diâmetro médio da fração areia está relacionado com a força da corrente que move o material para o sítio deposicional. O comportamento oposto é observado no mapa de fração argila. Desta forma, no mapa de distribuição da porcentagem de fração argila (Fig. 2.4), é possível notar que as porcentagens maiores da fração argila correspondem às zonas de menor energia.

As áreas de 60-100% de argilas, estão localizadas predominantemente nas desembocaduras dos rios e canais situados a nordeste da baía, criando uma zona restrita de influência fluvial e de baixa energia. Uma outra faixa de sedimentos com 60-80% de fração argila é encontrada a oeste da baía, passando pelas ilhas de Itacuruçá e Jaguanum. Esta faixa corresponde a outra zona de baixa energia, mostrando haver pouco aporte dos sedimentos que adentram na baía vindos de oeste.

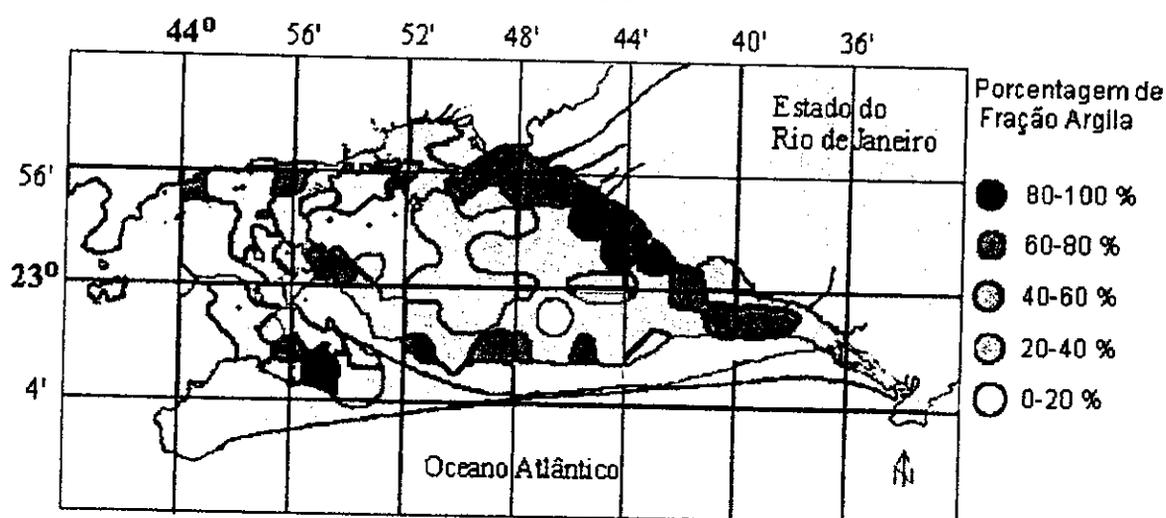


Figura 2.4 - Distribuição da porcentagem de argila na baía de Sepetiba, adaptado de PONÇANO, 1974

Na região central da baía, a zona de fração argilosa compreendida na faixa de 0-20%, é decorrente da ação de correntes que atuam na área a sudeste da ilha de Itacuruçá. Estas correntes são chamadas de correntes tipo “eddy” e são definidas como movimentos circulares de água usualmente formados onde as correntes passam através de obstruções, entre duas correntes adjacentes, movendo-se em direções contrárias, ou ao longo das margens de uma corrente permanente (BAKER *et al.*, 1966).

Todas estas considerações acerca das propriedades físico-químicas dos sedimentos (principalmente as das argilas por suas características já discutidas) e

hidrodinâmica na baía serão utilizadas em discussões posteriores e são de vital importância, quando se pretende entender o comportamento de cada elemento químico dentro de um sistema complexo.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Trabalho de campo: coleta das amostras

O trabalho de campo envolveu tanto a coleta das amostras de sedimento de superfície de fundo quanto a dos testemunhos. Ao todo foram coletadas 28 amostras de sedimento de superfície de fundo e 4 testemunhos, em conjunto com o Prof. Dr. Julio C. Wasserman da UFF (Universidade Federal Fluminense).

A planta de localização dos pontos de coleta das amostras de sedimentos de superfície de fundo e testemunhos da baía de Sepetiba (Figura 3.1) foi confeccionada tendo como base topográfica as cartas náuticas nº 1600 e nº 1622 publicadas respectivamente em 1993 e 1984 pela DHN (Diretoria de Hidrografia e Navegação) da Marinha do Brasil.

Os pontos de coleta das amostras de sedimentos de superfície de fundo (determinados por GPS) e de coleta dos testemunhos (determinados através da carta náutica) foram adicionados ao mapa com o auxílio do programa SURFER versão 6.01.

3.2. Coleta das amostras de sedimento de superfície de fundo

Com a análise das amostras de sedimentos de superfície de fundo, é possível determinar valores de concentração de metais pesados e outros elementos em pontos específicos da baía.

A coleta das amostras de sedimento de superfície de fundo foi realizada em 28 pontos diferentes na baía de Sepetiba, com o objetivo de estudar a variação espacial no teor de concentração dos elementos analisados. As amostras foram coletadas em Fevereiro de 1997.

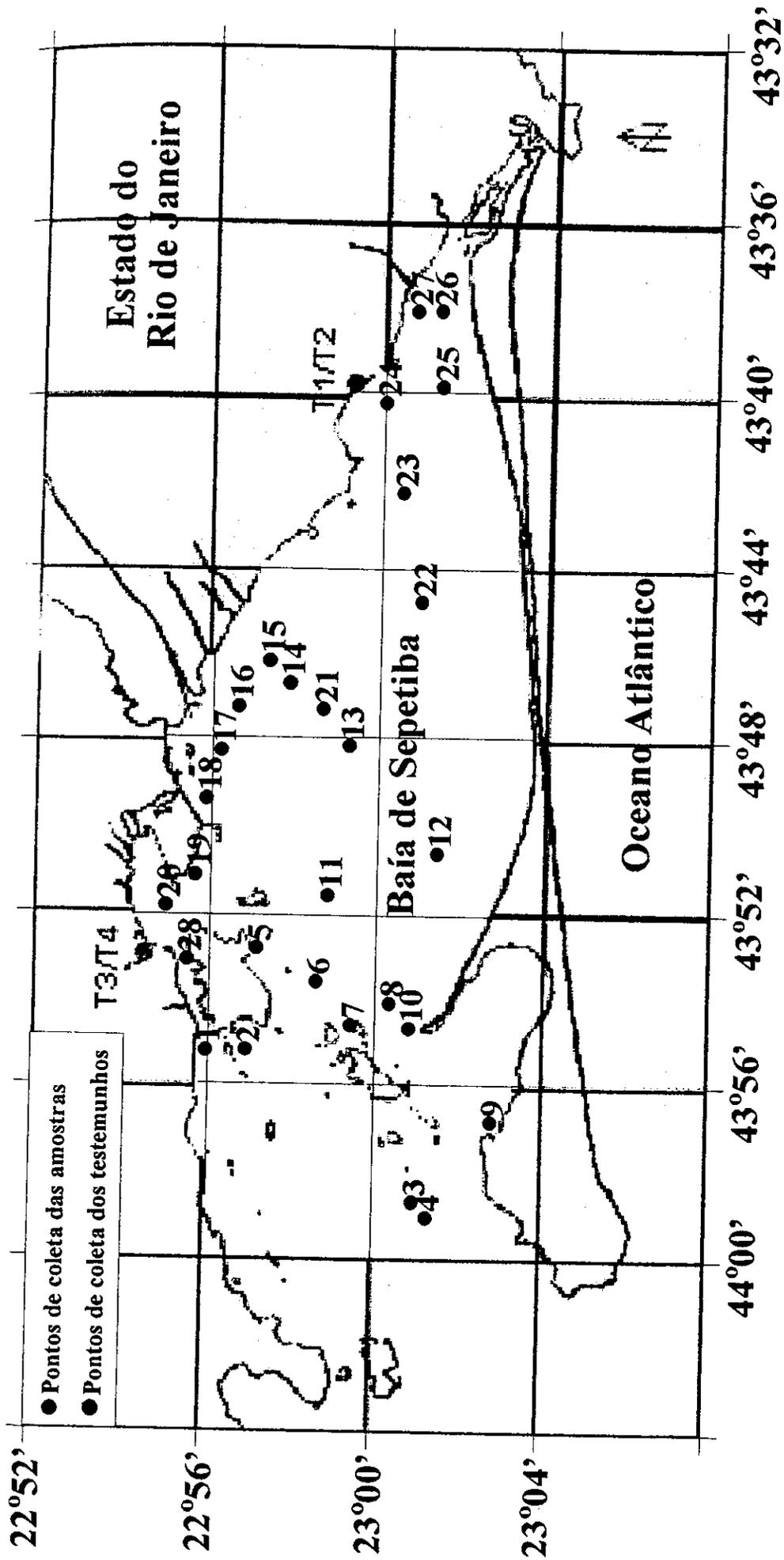


Figura 3.1 - Mapa com os pontos de coleta das amostras e testemunhos na baía de Sepetiba

3.2.1. Critérios para a amostragem dos sedimentos de superfície de fundo

O número de pontos e a posição (latitude e longitude) da amostragem na baía de Sepetiba foram escolhidos seguindo-se critérios operacionais (disponibilidade do barco e de tempo de campanha para coleta, bem como condições experimentais para posterior análise das amostras no laboratório).

Estes pontos foram determinados preliminarmente em carta náutica e escolhidos visando a obtenção de informações de várias regiões de interesse dentro da baía. Nem todos os pontos de coleta previamente definidos puderam ser amostrados, devido à profundidade ou constituição do fundo da baía. Nestes casos a coleta foi efetuada em regiões adjacentes a estes.

3.2.2. Equipamentos e procedimento utilizados para a coleta

Durante a campanha de coleta das amostras de sedimentos de superfície de fundo, foi utilizado um barco misto vela/motor de 22 pés. A posição da estação de coleta foi precisamente determinada com a ajuda de um GPS (*Geographic Positioning System*). O GPS é um sistema de radionavegação, baseado em satélite e operado pelo *U.S. Department of Defense*. Com seu uso, é possível determinar a latitude, longitude, bem como altitude, velocidade e horário 24 horas por dia, em qualquer condição meteorológica e lugar do mundo, com erros de 100 m nas coordenadas de latitude e longitude.

As amostras de sedimento de superfície de fundo foram coletadas com o auxílio de um busca-fundo do tipo *van Veen*, desenvolvido no Departamento de Geoquímica da UFF e esquematizado na Figura 3.2.

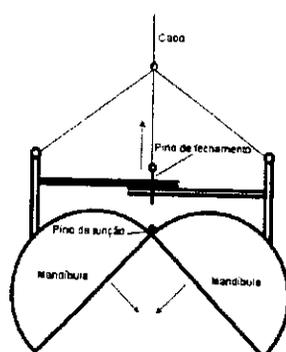


Figura 3.2 - Esquema do busca-fundo utilizado para a coleta das amostras

As amostras de sedimento de superfície de fundo, depois de emersas, tiveram seu potencial redox medido, ainda no interior do busca-fundo, com um potenciômetro da marca WTW e um eletrodo da marca Ingold. Posteriormente, foram transferidas para uma bandeja de polietileno como é mostrado na Figura 3.3, tendo-se o cuidado de descartar as porções que estavam em contato com o metal.



Figura 3.3 – (a) Lançamento do busca-fundo no ponto de coleta, (b) material de coleta içado e (c) transferência para a bandeja de polietileno

Os maiores riscos existentes durante o processo de amostragem e armazenamento são a contaminação e perda. Geralmente recipientes bem selados, com baixa temperatura, em condições estéreis para impedir ação microbiológica, e ausência de luz são recomendados. A contaminação é o problema mais sério, e os materiais dos recipientes usados para o transporte e armazenamento das amostras devem ser escolhidos com cuidado. Métodos específicos estão sendo desenvolvidos atualmente para garantir as propriedades da amostragem e tratamento prévio sob condições severas. Em geral politetrafluoretileno (PFTE) e polietileno são recomendados (RUBIO e URE, 1993).

3.2.3. *Latitude, longitude e potencial redox dos pontos de coleta*

Em todos os pontos, logo após a coleta, foram anotadas a latitude e longitude determinadas com auxílio do GPS e os potenciais redox das amostras medidos com o potenciômetro. Na Tabela 3.1 estão georeferenciados os 28 pontos de coleta de sedimentos de superfície de fundo e seus respectivos potenciais redox medidos durante a coleta.

Tabela 3.1 – Georeferenciamento das estações de coleta e respectivos potenciais redox

Estação de amostragem	Latitude	Longitude	Potencial redox (mV)
1	22°56,028'	43°55,194'	-35
2	22°56,972'	43°55,176'	-20
3	23°00,945'	43°58,664'	+26
4	23°01,286'	43°59,020'	+160
5	22°57,194'	43°52,824'	+142
6	22°58,583'	43°53,588'	-115
7	22°59,417'	43°54,588'	-180
8	23°00,328'	43°54,079'	-108
9	23°02,783'	43°56,810'	-450
10	23°00,805'	43°54,656'	-160
11	22°58,830'	43°51,593'	-190
12	23°01,416'	43°50,618'	-300
13	22°59,294'	43°48,125'	-350
14	22°57,864'	43°46,679'	-450
15	22°57,393'	43°46,172'	-435
16	22°56,688'	43°47,221'	-425
17	22°56,284'	43°48,254'	-510
18	22°55,958'	43°49,363'	-300
19	22°55,721'	43°51,144'	-280
20	22°55,047'	43°51,850'	-275
21	22°58,658'	43°47,269'	-342
22	23°00,946'	43°44,775'	-340
23	23°00,463'	43°42,241'	-260
24	23°00,007'	43°40,168'	-450
25	23°01,365'	43°39,792'	-480
26	23°01,306'	43°38,055'	-495
27	23°00,726'	43°38,063'	-493
28	22°55,560'	43°53,092'	-230

3.3. Coleta dos testemunhos

Testemunhos são perfis de sedimento com profundidade variada que permitem o estudo de uma seqüência deposicional em função do tempo e do espaço. Várias informações podem ser obtidas a partir deste estudo estratigráfico.

A análise dos testemunhos tem um papel fundamental para se traçar um histórico da poluição em uma área particular. Sedimentos coletados em áreas caracterizadas por uma alta taxa de sedimentação permitem uma reconstrução mais precisa do histórico de poluição recente. Por outro lado, sedimentos coletados em áreas com baixa taxa de sedimentação fornecem informações concernentes a um tempo decorrido maior, normalmente de algumas centenas de anos (DINESCU *et al.*, 1998).

Foram escolhidos pontos em duas regiões específicas para as coletas (um mais a leste e outro mais a oeste). Para cada um dos pontos efetuaram-se coletas em dois ambientes distintos: na planície de maré em frente às árvores do mangue (testemunhos T1 e T3) e entre as árvores (testemunhos T2 e T4) do mangue. As coletas dos testemunhos foram realizadas no ano de 1994.

3.3.1. Critérios para a escolha dos pontos de coleta dos testemunhos

A coleta dos testemunhos foi efetuada em dois pontos específicos da baía (ver Figura 3.1), sendo um dos pontos de coleta na **região leste** (T1/T2), que é constituída por uma floresta de mangue com relevo plano. Uma característica importante desta região é a presença de uma bacia hidrográfica que garante o fornecimento de água para um parque industrial que cada vez mais vem se desenvolvendo na região. A região leste da baía é reconhecidamente contaminada por metais. Inicialmente, isto pode ser explicado devido às propriedades hidrodinâmicas da baía. Graças a estas propriedades hidrodinâmicas, uma área de extrema atividade deposicional é formada nesta região, gerando uma forte barreira geoquímica para os contaminantes de origem continental, que acabam facilmente alcançando a plataforma continental (WASSERMAN *et al.*, 1991).

O outro ponto de coleta, na **região oeste** da baía (T3/T4), se encontra em uma região mais preservada. Nesta região, o relevo é consideravelmente mais íngreme e montanhoso, com florestas que se aprofundam em direção ao mar. Uma franja de manguezal se desenvolve na zona litorânea.

Desta forma, a escolha destes dois pontos teve como objetivo estabelecer uma possível comparação entre estas duas regiões com características distintas.

3.3.2. *Ambientes de coleta*

Em cada ponto descrito anteriormente (região leste e oeste), foram coletados testemunhos em dois ambientes distintos: planície de maré em frente ao mangue (T1 e T3) e entre as árvores do mangue (T2 e T4) como ilustra a Figura 3.4.

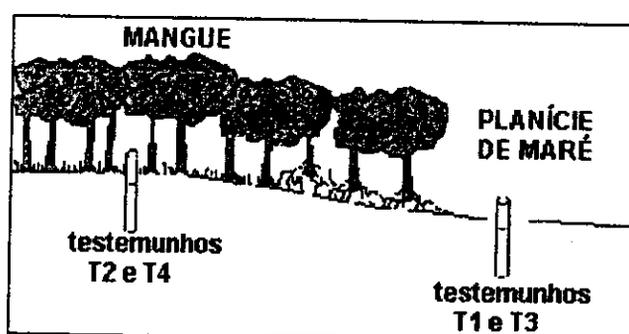


Figura 3.4 - Coleta dos testemunhos em ambientes distintos

Optou-se pela coleta nestes dois ambientes por possuírem características, do ponto de vista físico-químico, que diferem muito entre si. Entre estas, podemos citar a taxa de sedimentação e o teor de matéria orgânica (altos teores de matéria orgânica podem propiciar a formação de um ambiente com caráter redutor, além de alterações no pH).

3.3.3. *Equipamentos e procedimento utilizados na amostragem*

A coleta dos testemunhos foi realizada por um mergulhador autônomo que inseriu, com o auxílio de um martelo de borracha, um tubo de PVC com diâmetro de 10 cm e comprimento aproximado de 1 m nos pontos de amostragem. A extremidade externa do tubo inserido foi tampada e o tubo removido. O material coletado dentro do tubo foi retirado com o auxílio de um pistão, como ilustra a Figura 3.5, e dividido em fatias de aproximadamente três centímetros.

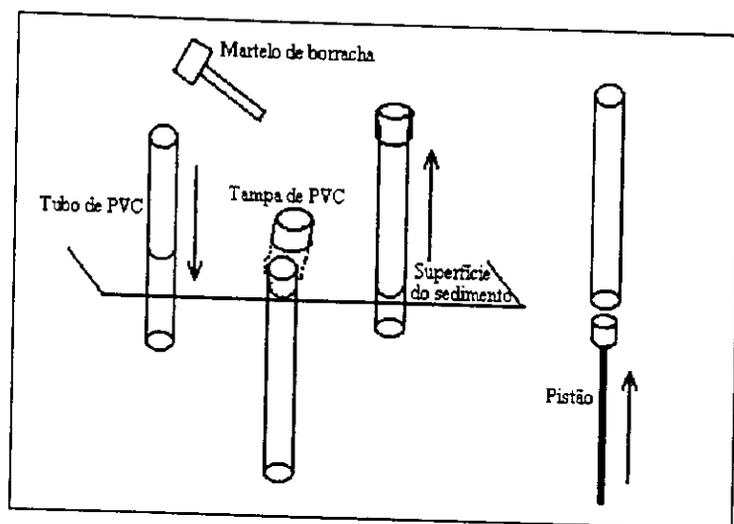


Figura 3.5 - Procedimento de coleta dos testemunhos

Todo material coletado foi acondicionado de forma semelhante à descrita anteriormente para as amostras de sedimento de superfície de fundo, no item 3.2.2.

3.3.4. Profundidade dos testemunhos

Alguns trabalhos publicados anteriormente que fazem referência à taxa de sedimentação na baía de Sepetiba, estimam seu valor variando na ordem de 0,8 a 1,3 cm ano⁻¹ (JAPENGA *et al.*, 1988; BARCELLOS *et al.*, 1991). Com base nestes dados e fazendo-se uma aproximação grosseira (desprezando-se os efeitos de compactação e de maré na coluna de sedimento), num perfil de 30 cm é possível obter um histórico da poluição referente a um período que corresponderia aproximadamente às mudanças ocorridas nas 3 décadas anteriores à data da coleta.

A profundidade da coleta dos testemunhos variou de 30 a 87 cm, segundo a constituição dos sedimentos nos pontos de coleta.

Do ponto de vista sedimentológico, os testemunhos coletados na região leste (T1/T2), fazem parte de um mangue que vem se desenvolvendo em um banco de areia. A planície de maré, onde foi coletado o testemunho T1, é lamacenta e permitiu a coleta de um perfil com comprimento aproximado de 87 cm. Já o testemunho T2, que foi coletado entre as árvores do mangue, pode ser coletado somente até uma profundidade de 30 cm, uma vez que, abaixo desta, o sedimento arenoso apresentava resistência à inserção do tubo de amostragem.

O ponto de coleta dos testemunhos T3 e T4, situado na região oeste, possui características deposicionais completamente diferentes da região leste, pois localiza-se na desembocadura de pequeno rio (Rio Itinguçu). Embora o testemunho T3 esteja localizado na planície de maré, ele apresenta granulometria grossa, provavelmente devido à correnteza do Rio Itinguçu. O testemunho T3 foi coletado a uma profundidade de 60 cm. O testemunho T4, assim como o testemunho T1, é constituído de sedimentos de granulometria fina nas camadas superficiais, que se tornam mais grossos com o aumento da profundidade (abaixo de uma profundidade aproximada de 60 cm). O testemunho T4 foi coletado até 63 cm.

As profundidades medidas do topo do perfil de sedimento até o ponto onde a última amostra analisada foi retirada, bem como o número de amostras geradas para cada perfil, estão relacionados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Profundidade dos perfis de sedimento e número de amostras geradas

Testemunho	Profundidade (cm)	Amostras
T1	87	29
T2	30	10
T3	60	20
T4	63	21

3.3.5. Localização aproximada dos pontos de coleta dos testemunhos

A latitude e longitude dos pontos de coleta nas regiões leste (T1/T2) e oeste (T3/T4) foram determinadas em carta náutica com base em observações efetuadas durante a campanha de coleta. Na Tabela 3.3 estão apresentados os valores aproximados de latitude e longitude referentes às duas estações de coleta.

Tabela 3.3 - Localizações aproximadas das estações de coleta dos testemunhos

Estações de amostragem	Latitude	Longitude
T1 e T2	22°59,800'	43°39,900'
T3 e T4	22°55,000'	43°53,000'

3.4. Preparação das amostras de sedimento de superfície de fundo e testemunhos

As 28 amostras de sedimento de superfície de fundo e as 80 amostras retiradas dos quatro perfis de testemunhos foram colocadas em sacos de polietileno, estocadas a 4°C e transportadas ao laboratório onde foram congeladas a -20°C. Para cada ponto de amostragem foram separadas duas alíquotas: uma parte foi secada a 40°C em estufa ventilada, homogeneizada em almofariz de ágata e estocada em sacos de polietileno até a INAA. A outra parte foi destinada a análise granulométrica (fração < 63µm).

3.5. Análise dos materiais de referência

3.5.1. Materiais de referência

Materiais de referência são materiais bem caracterizados, estáveis e homogêneos que possuem uma ou mais propriedades químicas ou físicas determinadas com seus respectivos valores de incerteza (OKAMOTO, 1982). Estas propriedades são suficientemente bem estabelecidas para serem utilizadas na calibração de um aparelho ou na avaliação de um método de medida (SEWARD, 1988).

Com a análise do material de referência podemos avaliar a precisão e exatidão do método analítico empregado. Materiais de referência de sedimentos de fundo de inúmeros ambientes (rios, baías, estuários e outros) têm sido preparados por várias organizações em todo o mundo (RUSSEL, 1984). Estas organizações publicam valores certificados dos materiais de referência (*Certified Reference Material - CRM*) para compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos sedimentos. Outros dados fornecidos, tanto para valores certificados quanto para valores não certificados, vêm sendo obtidos e

publicados por inúmeros analistas no mundo todo e estão disponíveis na literatura científica (GLADNEY *et al.*, 1987). A utilidade do material de referência dependerá do tipo de matriz, do número de elementos certificados e dos valores de concentração calculados com suas respectivas incertezas.

A INAA é uma das diversas técnicas analíticas utilizadas na certificação de materiais de referência padrão (*Standard Reference Material* – SRM), como os preparados e certificados pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), envolvendo diversos laboratórios no mundo todo.

Uma das maneiras de se efetuar a análise do material de referência com o emprego da INAA é irradiar-se o material de referência com padrões preparados no laboratório, a partir de soluções de concentração conhecida dos elementos que se deseja determinar.

3.5.2. Análise dos materiais de referência *Buffalo River Sediment* (NIST SRM 2704) e *Estuarine Sediment* (NIST SRM 1646a)

Antes da análise das amostras de sedimento de superfície de fundo e testemunhos, foi efetuado um estudo com dois materiais de referência, *Buffalo River Sediment* e *Estuarine Sediment*, para determinação da precisão, exatidão e parâmetros experimentais do método empregado na INAA. Para o emprego da INAA comparativa, foram preparados, no laboratório, padrões dos elementos analisados e também foram utilizados os materiais de referência granito GS-N e basalto BE-N (IWG-GIT).

O objetivo das análises dos materiais de referência *Buffalo River Sediment* e o *Estuarine Sediment* foi a avaliação da precisão e exatidão do método analítico, as melhores condições experimentais e a determinação dos valores de LD da INAA.

Por se tratar de um método analítico comparativo, conhecendo-se os valores de concentração dos padrões e valores certificados para alguns elementos nos materiais de referência GS-N e BE-N (IWG-GIT), foi possível calcular os valores de concentração para o *Buffalo River Sediment* e *Estuarine Sediment*, comparando-os com valores certificados (quando estes eram conhecidos). Os demais resultados obtidos serviram como uma contribuição ao conhecimento do teor dos elementos presentes nesse material.

3.5.3. Preparo dos padrões

Os padrões dos elementos a serem analisados foram preparados pipetando-se sob lâmpada de raios infra-vermelho 50 μL das soluções padrão dos elementos, em alguns casos soluções multielementares, sobre tiras de papel de filtro Whatman nº 40 com aproximadamente 1 cm de largura e 5 cm de comprimento. Os papéis de filtro assim preparados foram acondicionados em envelopes de polietileno, para serem posteriormente irradiados em conjunto com os materiais de referência a serem analisados.

As soluções padrão foram preparadas dissolvendo-se os elementos na forma de sais ou óxidos, espectrometricamente puros, em ácidos inorgânicos em concentrações adequadas e pela diluição de soluções padrão da marca SPEX CERTIPREP. O procedimento de preparação dos padrões é descrito a seguir.

3.5.3.1. Padrão de arsênio

O padrão de arsênio foi preparado dissolvendo-se As_2O_3 , de pureza espectroscópica, Johnson Matthey, em HNO_3 p.a. concentrado, da marca Merck, com algumas gotas de HCl p.a., também da marca Merck, a quente. A concentração final de As na solução preparada foi de $53,6 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3.5.3.2. Padrão de bário

O sal com pureza analítica de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, da marca Aldrich, foi dissolvido em HNO_3 p.a. concentrado (Merck), e diluído com água destilada à concentração desejada. A concentração final de Ba na solução foi de $3118,6 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3.5.3.3. Padrão de bromo

KBr com pureza analítica, da marca Aldrich, foi dissolvido em água destilada, a temperatura ambiente de modo a se obter uma solução com concentração final

de $105,4 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Br.

3.5.3.4. Padrão de cério

A solução padrão de Ce foi preparada através da diluição com água destilada de uma solução padrão analítica de Ce (2% w/v de HNO_3 em água) da marca SPEX CERTIPREP com concentração de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, até que fosse obtida a concentração final de $100,0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3.5.3.5. Padrão de césio

A solução padrão de Cs foi preparada através da diluição da solução padrão de Cs (2% w/v de HNO_3 em água) da marca SPEX CERTIPREP, cuja concentração era de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, com água destilada, até que fosse obtida a concentração final de $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3.5.3.6. Padrão multielementar de cobalto, ferro e zinco

A solução de Co foi preparada partindo-se de cobalto metálico com pureza 99,995% da marca Aldrich. Dissolveu-se o metal em HNO_3 p.a. (Merck), diluído a 2% w/v, e adicionou-se água destilada a frio até a concentração desejada. O mesmo processo foi empregado para a preparação da solução padrão de Zn, utilizando-se o metal com pureza analítica (SPECPURE) da Johnson Matthey. O Fe foi preparado a partir do metal com 99,99% de pureza da marca Aldrich em HNO_3 p.a. concentrado da marca Merck e algumas gotas de H_2O_2 .

As concentrações finais obtidas para o Co, Fe e Zn foram 23,2; 6040,0 e $487,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ respectivamente.

3.5.3.7. Padrão multielementar de cromo, rubídio, antimônio e escândio

A solução de cromo foi preparada a partir do metal com pureza analítica da marca Aldrich dissolvido em HF p.a. da Merck concentrado a frio. O padrão de rubídio foi preparado pela dissolução do sal RbCl de pureza analítica (SPECPURE) da Johnson Matthey em água destilada a frio. Antimônio foi preparado a partir da solução do próprio metal com pureza analítica (SPECPURE) da Johnson Matthey em HNO₃ p.a. concentrado da marca Merck e algumas gotas de HF a frio. Escândio foi preparado a partir do seu óxido, Sc₂O₃, com 99,9% de pureza (SPECPURE) da Johnson Matthey em HNO₃ p.a. concentrado a quente.

As concentrações finais das soluções obtidas foram de 183,0 µg mL⁻¹ de Cr; 137,6 µg mL⁻¹ de Rb; 14,6 µg mL⁻¹ de Sb e 1120,0 µg mL⁻¹ de Sc.

3.5.3.8. Padrão de háfnio

Para a preparação do padrão de Hf, partiu-se de uma solução obtida através da diluição da solução padrão de Hf (2% w/v de HNO₃ em água) da marca SPEX CERTIPREP, cuja concentração era de 1000 µg mL⁻¹, com água destilada até que fosse obtida a concentração final de 10,0 µg mL⁻¹.

3.5.3.9. Padrão multielementar de lantânio, lutécio, neodímio e samário

A solução dos padrões de La, Lu, Nd e Sm foi preparada partindo-se da calcinação dos óxidos, La₂O₃, Lu₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃ com pureza analítica (SPECPURE) da Johnson Matthey, a 800 °C em mufla por duas horas e posterior dissolução em HNO₃ a quente. A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico e o volume completado com água destilada. As concentrações finais foram de: 84,0 µg mL⁻¹ de La, 307,2 µg mL⁻¹ de Lu, 437,6 µg mL⁻¹ de Nd e 97,6 µg mL⁻¹ de Sm.

3.5.3.10. *Padrão de térbio e itérbio*

Foram utilizados os óxidos Yb_2O_3 e Tb_4O_7 com pureza analítica (SPECPURE) da Johnson Matthey, calcinados a uma temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas em uma mufla. Após a calcinação, houve dissolução em HNO_3 p.a. concentrado, marca Merck, a quente. A solução foi diluída com água destilada até a concentração final de $344,6\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ de Tb e $878,2\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ de Yb.

3.5.3.11. *Padrão de urânio*

A solução padrão de U foi preparada através da diluição da solução padrão de U (com 2% w/v de HNO_3 em água) da marca SPEX CERTIPREP e concentração de $1000\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$, com água destilada até que fosse obtida a concentração final de $20,0\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$.

3.5.4. *Preparação dos materiais de referência para irradiação*

Como os materiais de referência já se encontravam triturados e homogeneizados, eles não necessitaram de nenhum tratamento prévio.

Em cada análise realizada, foram pesados por volta de 100 mg dos materiais de referência *Buffalo River Sediment* e *Estuarine Sediment* em envelopes de polietileno previamente limpos com solução de ácido nítrico diluído. Estes envelopes foram selados a quente, rotulados e envoltos em folhas de papel alumínio. Logo após, os envelopes contendo os materiais de referência e os padrões foram empilhados, alternando-se os materiais de referência com os padrões e embalando-os novamente em uma folha de papel alumínio. Grupos de seis envelopes foram inseridos em recipientes de alumínio cilíndricos, de 8 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro, com uma das extremidades fechadas (chamados de 'coelhos') e que, depois de preenchidos com o material ao qual se desejava analisar, foram lacrados com uma tampa soldada e enviados para a irradiação no reator.

3.5.5. Condições experimentais

Em cada análise, foram adicionados em cada 'coelho' dois envelopes contendo os materiais de referências a serem analisados, *Buffalo River Sediment* e *Estuarine Sediment*, mais dois envelopes com os padrões e dois envelopes com os materiais geológicos de referência GS-N e BE-N (IWG-GIT). Esta operação foi repetida até que serem obtidos resultados em duplicata para todos os elementos analisados. Os 'coelhos' foram irradiados no reator de pesquisa IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP.

No decorrer do trabalho, o reator IEA-R1 do IPEN sofreu uma reforma, com o aumento da potência de operação de 2MW para 5MW, o que ocasionou um aumento do fluxo de nêutrons. Após a reforma, ocorrida no segundo semestre de 1997, o reator operou ora a 2MW, ora a 5MW, tendo voltado a operar a 2MW a partir de julho de 1998, devido a problemas de economia de combustível. Isso causou uma variação no fluxo de nêutrons no qual as amostras foram irradiadas e também no tempo de irradiação. Assim, parte das amostras foi irradiada em um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹, por 16 horas (quando a operação do reator foi a 2MW de potência) e em um fluxo de cerca de 10^{13} n cm⁻² s⁻¹, por 8 horas (quando a operação do reator foi a 5MW de potência).

3.5.6. Espectrometria gama de alta resolução

Após a irradiação, os materiais de referência e os padrões passaram por um período de decaimento de aproximadamente 5 dias e após a abertura dos 'coelhos' foram acondicionados em pequenos discos de aço inoxidável com 1 mm de espessura, 3 cm de diâmetro e 2 mm de rebordo, para que fosse realizada a espectrometria gama. Para as medidas da radiação gama induzida foi utilizado um espectrômetro de raios gama consistindo de um detector de Ge hiperpuro modelo GMX2020 (CANBERRA), ligado a uma placa multicanal 8192 CANBERRA S-100 em um microcomputador. A resolução do sistema foi de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do ⁶⁰Co. Foram realizadas duas séries de medidas, sendo a primeira cerca de 5 dias e a segunda cerca de 15 dias após a irradiação. Os espectros de raios gama foram processados por meio do programa SAMPO90 (AARNIO *et al.*, 1992), que localiza os picos, determina suas energias e calcula suas áreas.

3.6. *Análise das amostras de sedimento de superfície de fundo e testemunhos*

Uma vez estabelecido o método analítico, com a análise dos materiais de referência *Buffalo River Sediment* e *Estuarine Sediment*, o procedimento empregado na análise das amostras de sedimento de superfície de fundo e testemunhos foi efetuado de forma similar, ou seja, inicialmente as amostras foram preparadas para a irradiação juntamente com os materiais de referência, depois irradiadas, e finalmente efetuada a espectrometria gama.

A utilização somente de materiais de referência (não foram efetuadas análises com padrões preparados no laboratório) pode ser justificada em virtude da otimização dos processos de análise no laboratório e do tempo empregado nas contagens dos materiais ativados, uma vez que os materiais de referência empregados nas análises possuem um grande número de elementos com valores de concentração certificados (evitando o tempo gasto na preparação dos padrões e na quantidade de análises necessárias para a determinação de vários elementos simultaneamente) e também por ter sido verificada boa precisão e exatidão deste método analítico. Outra vantagem verificada no uso dos materiais de referência na análise é dada pela diminuição dos efeitos de matriz, uma vez que o material analisado possui a mesma natureza do material de referência.

3.6.1. *Análise granulométrica*

A análise granulométrica, tanto das amostras de sedimento de superfície de fundo quanto das amostras dos testemunhos, foi efetuada peneirando-se as amostras úmidas em peneiras de *nylon* com capacidade para reter partículas maiores que 63 μm . Após terem sido secadas, a fração retida e a que passou pela peneira foram pesadas e, desta forma, calculada a porcentagem de finos (de granulometria inferior a 63 μm) em relação à fração total.

3.6.2. *Preparação das amostras para irradiação*

Para cada análise, foram pesadas alíquotas de 100 mg de três amostras diferentes e três materiais de referência (*Buffalo River Sediment*, *Estuarine Sediment* e

GS-N). Cada alíquota foi colocada em um saquinho de polietileno previamente limpo com ácido nítrico diluído, selado, rotulado e envolto numa folha de papel alumínio. Os seis invólucros com as amostras e os materiais de referência foram então empilhados um a um de forma alternada e, depois de embalados em uma outra folha de papel alumínio, inseridos nos 'coelhos' para serem enviados ao reator.

3.6.3. *Irradiação das amostras*

Todos os 'coelhos' contendo três envelopes com as amostras de sedimento de superfície de fundo (ou testemunhos) e três envelopes com os materiais de referências foram irradiados no reator de pesquisa IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP.

O valor do fluxo de nêutrons térmicos utilizados para a ativação das amostras de sedimento de superfície de fundo e testemunhos variou de acordo com a potência de operação do reator, como foi explicado anteriormente (ver item 3.5.5). Da mesma maneira que para a análise dos materiais de referência, parte das amostras foi irradiada em um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹, por 16 horas (quando a operação do reator foi a 2MW de potência) e outra parte num fluxo de cerca de 10^{13} n cm⁻² s⁻¹, por 8 horas (quando a operação do reator foi a 5MW de potência).

3.6.4. *Espectrometria gama de alta resolução*

A espectrometria gama de alta resolução empregada na análise das amostras foi idêntica à empregada para a análise dos materiais de referência, descrita no item 3.5.6.

3.7. *Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares*

Foram analisados nos materiais de referência *Buffalo River Sediment* e *Estuarine Sediment* um total de 20 elementos: As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Sb, Se, Rb, Sc, Sm, Tb, U e Yb.

Na análise das amostras de sedimento de superfície de fundo e testemunhos foram analisados, além dos 20 elementos citados acima, Eu, Ta, Th e Zn. Porém os

elementos Se e Sb puderam ser determinados somente em parte das amostras, uma vez que o aumento do fluxo de nêutrons empregado nestas análises permitiu uma melhor sensibilidade na determinação dos mesmos.

Na Tabela 3.4, encontram-se os radioisótopos utilizados para as medidas e suas principais características nucleares.

Tabela 3.4 - Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares

Elemento	Radioisótopo	Meia-Vida	Energia (keV)
As	⁷⁶ As	26,3 h	559,2
Ba	¹³¹ Ba	11,5 d	496,3
Br	⁸² Br	35,87h	554,3
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,4
Co	⁶⁰ Co	5,24 a	1332,2
Cr	⁵¹ Cr	27,8 d	320,0
Cs	¹³⁴ Cs	2,7 a	795,8
Eu	¹⁵² Eu	12,2 a	1407,5
Fe	⁵⁹ Fe	45,1 d	1098,6
Hf	¹⁸¹ Hf	44,6 d	482,2
La	¹⁴⁰ La	47,27 h	328,6 1595,4
Lu	¹⁷⁷ Lu	6,75 d	208,4
Nd	¹⁴⁷ Nd	11,1 d	91,4 531,0
Sb	¹²² Sb	2,70d	564,2
	¹²⁴ Sb	60,2d	1691,0
Se	⁷⁵ Se	119,8 d	136,0 264,7
Rb	⁸⁶ Rb	18,66 d	1076,6
Sc	⁴⁶ Sc	83,9 d	889,4
Sm	¹⁵³ Sm	47,1 h	103,2

Elemento	Radioisótopo	Meia-Vida	Energia (keV)
Ta	^{182}Ta	115,1 d	1188,8
			1221,6
Tb	^{160}Tb	73 d	879,4
Th	^{233}Pa	27 d	311,8
U	^{239}Np	2,35 d	277,5
Yb	^{175}Yb	101 h	396,1
			^{169}Yb
Zn	^{65}Zn	245 d	1115,4

3.8. Cálculo das concentrações

O cálculo da concentração dos elementos analisados foi efetuado utilizando-se o programa ESPECTRO desenvolvido no Departamento de Radioquímica do IPEN. Uma vez que as amostras e padrões são irradiados juntos, conhecendo-se a concentração do elemento de interesse no padrão (ou material de referência), a atividade da amostra e padrão (ou material de referência) e suas respectivas massas, o programa fornece a concentração do elemento que se deseja determinar na amostra, conforme a Equação 1.2. Como a espectrometria gama das amostras e padrões (ou materiais de referência) não é efetuada num mesmo momento, fornecendo-se o tempo exato em que são realizadas as medidas, o programa automaticamente corrige o decaimento que ocorre para cada elemento na amostra e no padrão, entre uma e outra contagem.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência *Buffalo River Sediment* (NIST 2704) e *Estuarine Sediment* (NIST 1646a), bem como das 28 amostras de sedimento de superfície de fundo e das 80 amostras pertencentes aos 4 testemunhos coletados na baía de Sepetiba.

Foram obtidos resultados dos elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Sb, Se, Rb, Sc, Sm, Tb, U e Yb para os materiais de referência analisados.

Nas amostras, além dos elementos acima citados, também foram analisados Eu, Ta, Th e Zn. Em algumas análises, elementos como Se e Sb não puderam ser determinados, pois suas concentrações estavam muito próximas ou abaixo do limite de detecção da INAA.

Como o número total de resultados obtidos com a INAA dos sedimentos de superfície de fundo e dos testemunhos é muito grande, houve a necessidade do emprego de um tratamento estatístico, visando melhor compreensão do comportamento dos elementos analisados segundo a origem das amostras.

4.1. Resultados obtidos para os materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST 2704) e Estuarine Sediment (NIST 1646a)

Os resultados obtidos para os materiais de referência *Estuarine Sediment* e *Buffalo River Sediment*, assim como valores certificados e os LD estão na Tabela 4.1.

Os LD foram calculados segundo a definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) apresentada por LONG e WINEFORDNER (1993). Este LD é um número expresso em unidades de concentração, que descreve a menor concentração do elemento que pode ser determinada como sendo aquela que difere estatisticamente do branco analítico. No caso de medidas de radioatividade, esse valor corresponde a 3 vezes o desvio padrão da área medida para a radiação de fundo na região de interesse no espectro de raios gama.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos para os materiais de referência *Buffalo River Sediment* (NIST 2704) e *Estuarine Sediment* (NIST 1646a) em $\mu\text{g g}^{-1}$

Elemento	<i>Buffalo River Sediment</i>	Valores Certificados ^a	<i>Estuarine Sediment</i>	Valores Certificados ^b	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
As	23,2 ± 0,8	23,4 ± 0,8	6,7 ± 0,1	6,23 ± 0,21	1,4
Ba	408 ± 14	414 ± 12	209 ± 6	(210)	23
Br	5,3 ± 0,3	---	46 ± 2	---	0,3
Co	12,5 ± 0,1	14,0 ± 0,6	4,6 ± 0,1	(5)	0,02
Cr	135 ± 1	135 ± 5	40,8 ± 0,7	40,9 ± 1,9	1,9
Cs	5,8 ± 0,1	(6)	1,27 ± 0,03	---	0,2
Fe (%)	3,76 ± 0,07	4,11 ± 0,10	2,05 ± 0,05	2,008 ± 0,039	7
Hf	8,06 ± 0,08	(8)	11,86 ± 0,09	---	0,069
Rb	91 ± 4	(100)	34,3 ± 0,8	(38)	5,9
Sb	3,77 ± 0,06	3,79 ± 0,15	---	(0,3)	0,082
Sc	11,4 ± 0,2	(12)	4,8 ± 0,1	(5)	0,012
U	3,0 ± 0,2	3,13 ± 0,13	2,0 ± 0,1	(2)	0,15
Zn	476 ± 5	438 ± 12	50,1 ± 1,6	48,9 ± 1,6	0,3
La	23,4 ± 0,3	(29)	18,5 ± 0,1	(17)	0,06
Ce	66 ± 1	(72)	38,6 ± 0,2	(34)	0,3
Nd	20,0 ± 0,9	---	18 ± 2	(15)	6
Sm	4,9 ± 0,1	(6,7)	3,30 ± 0,04	---	0,014
Eu	1,25 ± 0,01	(1,3)	0,63 ± 0,01	---	0,097
Tb	0,90 ± 0,02	---	0,44 ± 0,03	---	0,23
Yb	2,91 ± 0,03	(2,8)	1,4 ± 0,1	---	0,15
Lu	0,58 ± 0,01	(0,6)	0,26 ± 0,01	---	0,015

a. National Institute of Standards and Technology (NIST), Certificate of Analysis Standard Reference Material – Buffalo River Sediment 2704, NIST, Gaithersburg, 1990.

b. National Institute of Standards and Technology (NIST), Certificate of Analysis Standard Reference Material – Estuarine Sediment 1646a, NIST, Gaithersburg, 1995.

Valores entre parênteses são valores de informação.

A reprodutibilidade do método foi verificada pela análise de seis replicatas, e os erros associados aos dados representam um desvio padrão. Os dados obtidos concordaram com os valores certificados, mostrando, para a maior parte dos elementos analisados, erros relativos entre 0 e 10%, e boa precisão (desvios padrão relativos menores que 15%). Pode-se observar que os limites de detecção obtidos são adequados à determinação de elementos traço no tipo de matriz analisado. Estes resultados mostram que a INAA é uma técnica exata e precisa para a determinação da concentração de um grande número de elementos traço em sedimentos, na faixa de concentração de $\mu\text{g g}^{-1}$.

Os resultados aqui apresentados para os materiais de referência *Buffalo River Sediment* e *Estuarine Sediment* são uma contribuição ao conhecimento do teor dos elementos presentes nesse material.

4.2. Análises granulométricas

As análises granulométricas são importantes para que se possa estabelecer uma correlação entre os teores de concentração dos elementos e a porcentagem de finos existente nas amostras, bem como para entender o comportamento hidrodinâmico que é encontrado na baía de Sepetiba.

4.2.1. Análise granulométrica dos sedimentos de superfície de fundo

Na Tabela 4.4 (Apêndice 1) estão apresentados os resultados das análises granulométricas para as 28 amostras de sedimento de superfície de fundo coletadas na baía de Sepetiba.

A partir da análise granulométrica das amostras, foi efetuado um mapeamento, com o auxílio do programa SURFER v. 6.01, onde é possível observar a distribuição da fração de finos a partir dos 28 pontos de amostragem. O mapa resultante é apresentado na Figura 4.1.

A zona de maior porcentagem de finos encontra-se a nordeste da baía e é caracterizada como uma região de baixa energia e forte influência fluvial. Já a zona de menor porcentagem de finos (no centro e a oeste da baía) é resultante das características hidrodinâmicas, como foi explicado no Capítulo 2. Também é possível observar que o

mapa da distribuição de porcentagem de finos da Figura 4.1 apresenta um perfil que se correlaciona com o mapa da distribuição da porcentagem de argila apresentado por PONÇANO (1974) na Figura 2.4.

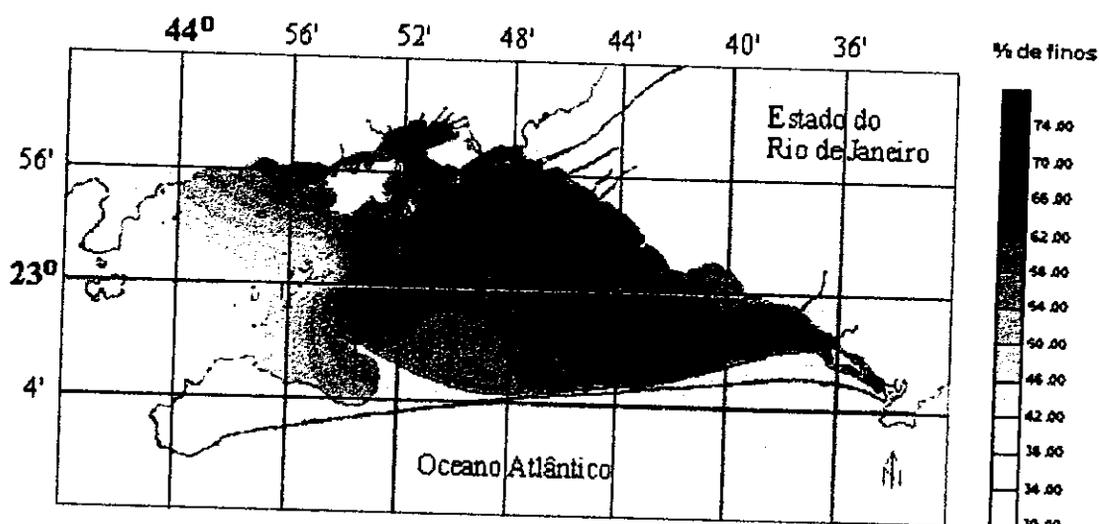


Figura 4.1 - Mapa de distribuição da porcentagem de finos das amostras analisadas

4.2.2. Análise granulométrica dos testemunhos

Os resultados nas análises granulométricas para cada fração dos testemunhos T1 a T4, bem como suas respectivas profundidades estão apresentados nas Tabelas 4.5 a 4.8 do Apêndice 1.

Estes resultados serão discutidos de forma mais detalhada com o auxílio do tratamento estatístico aplicado aos resultados de concentração dos testemunhos.

4.3. Resultados obtidos para concentração dos elementos analisados nos testemunhos

Os valores de concentração dos elementos obtidos para os testemunhos T1 a T4 estão apresentados nas Tabelas 4.9 a 4.17 do Apêndice 2. Para cada perfil de testemunho foi calculado o valor médio de concentração de cada elemento. Os valores

médios e as faixas de concentração dos elementos analisados nos testemunhos estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores médios e faixas de concentração para os elementos analisados nos testemunhos em $\mu\text{g g}^{-1}$

	Testemunho			
	T1 (n=29)	T2 (n=10)	T3 (n=20)	T4 (n=21)
As	10,9 (6,1-14,1)	12,4 (8,9-17,0)	4,1 (0,8-9,0)	4,7 (1,3-7,0)
Ba	344 (224-483)	420 (312-502)	594 (470-705)	550 (348-780)
Br	98 (11-305)	185 (163-230)	71 (19-172)	72 (16-170)
Ce	316 (117-570)	196 (129-284)	69,5 (12,4-101,0)	90,5 (15,5-148,0)
Co	9,0 (2,8-11,9)	9,9 (9,0-11,7)	4,7 (1,8-8,4)	8,1 (2,4-12,6)
Cr	61,1 (20,0-83,0)	61,2 (53,0-71,0)	27,1 (7,9-53,3)	38,1 (11,1-56,0)
Cs	4,6 (1,1-6,9)	5,3 (4,5-6,4)	2,7 (1,2-4,8)	4,0 (1,5-5,7)
Eu	1,74 (0,96-2,08)	1,59 (1,35-1,90)	1,12 (0,66-1,47)	1,41 (0,61-1,81)
Fe(%)	4,0 (1,2-5,3)	4,1 (3,7-4,4)	1,9 (0,83-3,59)	2,9 (1,1-4,3)
Hf	28,9 (5,8-61,8)	23,5 (14,5-42,8)	11,5 (2,54-18,8)	9,5 (3,2-17,4)
La	154,2 (59,5-268)	71,8 (48,0-109,0)	34,5 (8,31-51,2)	47,0 (10,8-76,9)
Lu	0,61 (0,36-1,46)	0,62 (0,35-1,16)	0,24 (0,14-0,31)	0,25 (0,07-0,31)
Nd	126 (64-201)	25 (33-52)	30 (7-44)	41 (11-67)
Rb	90 (31-150)	95 (87-107)	95 (78-110)	117 (80-128)
Sc	11,5 (3,7-15,6)	11,4 (10,2-13,0)	6,7 (2,2-11,6)	9,6 (2,9-13,5)
Ta	1,7 (0,9-2,8)	*	0,8 (0,3-1,4)	1,0 (0,3-1,4)
Tb	1,7 (1,1-3,4)	1,08 (0,96-1,21)	0,56 (0,17-0,58)	0,65 (0,16-0,92)
Sm	18,3 (1,8-31,6)	11,5 (6,4-17,8)	5,5 (1,6-8,4)	7,1 (1,8-11,6)
Th	71,2 (19,1-142,7)	33,0 (20,0-52,0)	13,7 (7,3-27,4)	15,4 (4,4-25,9)
U	7,6 (3,3-14)	5,3 (3,7-7,3)	5,4 (1,9-9,3)	5,0 (2,1-6,7)
Yb	3,4 (1,9-6,4)	3,2 (2,4-5,5)	1,31 (0,78-1,89)	1,46 (0,40-1,91)
Zn	340 (22-986)	220 (109-308)	118 (15-500)	373 (21-890)

* valor não determinado

4.3.1. Valores médios obtidos nas duas regiões de coleta

A média dos valores de concentração na região leste (T1 e T2) e na região oeste (T3 e T4), obtida a partir da Tabela 4.2, juntamente com valores de concentração para sedimentos obtidos por LAHERMO *et al.* (1996), estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Valores médios obtidos para os testemunhos nas suas regiões de coleta e dados obtidos por LAHERMO *et al.* (1996)

Elemento	Região Leste T1 e T2 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Região Oeste T3 e T4 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LAHERMO <i>et al.</i> (1996) ($\mu\text{g g}^{-1}$)
As	11,3 \pm 2,4	4,5 \pm 2,0	2,9
Ba	363,5 \pm 66,7	571,4 \pm 99,5	90
Br	120,3 \pm 69,8	71,3 \pm 39,6	---
Ce	285,3 \pm 126,5	80,5 \pm 27,9	---
Co	9,3 \pm 2,2	7,3 \pm 5,6	11
Cr	61,2 \pm 14,0	32,8 \pm 13,3	31
Cs	4,8 \pm 1,4	3,4 \pm 1,3	1
Eu	1,7 \pm 0,2	1,3 \pm 0,3	---
Fe (%)	4,0 \pm 1,0	2,4 \pm 1,0	2,6
Hf	27,5 \pm 12,1	10,5 \pm 4,0	---
La	133,1 \pm 63,0	40,9 \pm 14,2	21
Lu	0,6 \pm 0,2	0,2 \pm 0,1	---
Nd	75 \pm 6	35 \pm 5	---
Rb	91,1 \pm 20,2	106,3 \pm 15,5	---
Sc	11,5 \pm 2,7	8,2 \pm 3,0	5
Sm	16,6 \pm 7,1	6,3 \pm 2,1	---
Ta	1,7 \pm 0,1	0,90 \pm 0,04	---
Tb	1,20 \pm 0,12	0,61 \pm 0,04	---
Th	61,4 \pm 35,5	14,6 \pm 4,5	5
U	7,0 \pm 2,6	5,2 \pm 1,5	2
Yb	3,3 \pm 1,0	1,4 \pm 0,3	---
Zn	309,1 \pm 282,6	248,6 \pm 236,9	46

LAHERMO *et al.* (1996) compilaram dados de concentração para 35 elementos analisados por ICP-AES e ICP-MS em amostras de sedimento, para efetuar um mapeamento geoquímico ambiental da Finlândia. As amostras foram coletadas em 1990 e 1995 e a fração analisada foi a de granulometria inferior a 2 mm. Foi observado por estes autores, que a concentração de elementos e compostos é controlada, primariamente, pela mineralogia e granulometria. Também foi observado que a poluição antropogênica tem um forte efeito na qualidade do sedimento. Embora possa haver uma variação nas propriedades e na concentração dos sedimentos coletados em um intervalo de tempo de 5 anos, o modelo de distribuição espacial geral permaneceu basicamente o mesmo, e os resultados aqui apresentados servem, segundo os autores, como um bom referencial para estudos ambientais.

Os resultados da Tabela 4.3 indicam, quando são comparados os valores nas duas regiões onde foram efetuadas as coletas, concentrações mais altas (com exceção de Nd, Rb e Zn) nos testemunhos T1 e T2 que em T3 e T4. Estes resultados já eram esperados graças à atividade industrial (bem mais intensa na parte leste da baía) e ao padrão de circulação das águas na baía de Sepetiba, determinado por WASSERMAN *et al.* (1991). De acordo com esses autores, o modo de circulação das águas no interior da baía seria da esquerda para a direita (sentido horário), fazendo com que os elementos provenientes de fontes industriais que entram na baía através dos rios (principalmente Guandu e São Francisco), bem como elementos disponíveis na água, sejam mobilizados para a região nordeste da baía.

Pela comparação com os valores de concentração obtidos por LAHERMO *et al.* (1996) podemos observar que, com exceção do Co (em ambas regiões) e Fe (somente na região oeste), todos os elementos apresentaram concentrações maiores.

Os resultados obtidos para o Zn são os que mais chamam a atenção, por serem da ordem de 6 vezes maior (testemunhos T1 e T2) e 5 vezes maior (testemunhos T3 e T4) que os obtidos por LAHERMO *et al.* (1996). Estes resultados obtidos para o Zn serão discutidos com pormenores adiante.

4.3.2. Influência do ambiente de coleta

Comparando-se os resultados de concentração nos dois ambientes de coleta, é possível observar que os valores obtidos para Zn, Co, Fe e Cr no testemunho T4

(coletado entre as árvores do mangue) são maiores que os encontrados no testemunho T3 (planície de maré), principalmente nas primeiras 9 amostras, que correspondem aos 30 cm iniciais de profundidade. Segundo SILVA *et al.* (1990), os manguezais podem atuar como eficientes barreiras biogeoquímicas ao trânsito de metais pesados em áreas costeiras tropicais, pela imobilização dos metais nos sedimentos sob formas não biodisponíveis. Estudando a acumulação de metais pesados em sedimentos entre marés em manguezais e banco de gramíneas marinhas na baía de Sepetiba, esses autores encontraram concentrações significativamente mais altas de Cu, Cr, Cd, Zn, Mn, Co, Pb e Ni em sedimentos do manguezal. Ainda segundo esses autores, o sedimento do manguezal apresenta um ambiente redutor, devido à atividade de microorganismos sobre a deposição da matéria orgânica, e esse ambiente redutor produz altas concentrações de H_2S , o que ocasiona a precipitação dos metais na forma de sulfetos insolúveis, que gradualmente se acumulam no sedimento. Este comportamento não foi observado para o As, apesar de este elemento também formar com sulfeto um precipitado insolúvel.

4.3.3. Gráficos de concentração dos elementos em função da profundidade dos testemunhos

Com os resultados de concentração obtidos para os testemunhos T1 a T4, foram construídos gráficos de concentração em função da profundidade que são apresentados nas Figuras 4.6 a 4.17 do Apêndice 3. Os perfis dos gráficos observados para cada elemento possuem três formas de comportamentos distintos, à medida que se aumenta a profundidade em que a amostra foi coletada, podendo ser agrupados da seguinte maneira:

- Grupo I: diminuição da concentração com o aumento da profundidade.
- Grupo II: aumento da concentração em função da profundidade.
- Grupo III: não há variação significativa com o aumento da profundidade.

No esquema a seguir estão classificados em grupos os elementos determinados nos 4 testemunhos analisados, conforme o comportamento da concentração em função da profundidade.

Testemunho	Grupo I	Grupo II	Grupo III
T1	As, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sc, Zn	Hf, La, Ce, Nd, Sm, U, Th	Ba, Ta, Eu, Tb, Yb
T2	Ba, Hf, La, Ce, Sm, Lu, U, Th, Zn	Cs	As, Br, Co, Cr, Eu, Fe, Rb, Sc
T3	As, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Sb, Sc, Ta Zn	Hf	Ba, Rb, Se, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, U, Th
T4	As, Br, Co, Cr, Cs Fe, Sc, Ta, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb Lu, U, Th, Zn	Ba	Hf

A construção dos gráficos de concentração dos elementos em função da profundidade dos testemunhos facilita a visualização e compreensão dos resultados. Com eles é possível observar mudanças significativas que ocorrem segundo o histórico da deposição e avaliar a mobilidade dos elementos dentro do perfil de sedimento.

4.3.4. *Análise estatística aplicada ao estudo dos testemunhos*

Somente podemos ter uma boa compreensão da mecânica que envolve os processos do meio ambiente, se soubermos identificar e quantificar os poluentes e outras espécies químicas na água, ar, solo e sistemas biológicos. Atualmente o emprego de técnicas de química analítica instrumental modernas e mais precisas acaba resultando em um grande aumento de dados de concentração de elementos e espécies químicas na área ambiental, dificultando a assimilação e compreensão destes dados. Portanto, torna-se um

desafio, além do desenvolvimento das técnicas de análise e uma boa utilização destas na química ambiental, o processamento das informações obtidas.

A INAA tem como característica a possibilidade de obtenção da concentração de vários elementos em uma única amostra. Entre os elementos que estão sendo analisados neste trabalho, temos os metais pesados, metalóides, metais alcalino-terrosos, não metais, terras raras e actinídeos. Graças a esta diversidade de tipos de elementos, e também por estarmos trabalhando com um número considerável de amostras, existe a necessidade de se organizar estes dados de forma que eles possam ser interpretados e discutidos.

A estatística aplicada à análise de dados ambientais é uma boa ferramenta na ajuda da interpretação destes, principalmente se considerarmos o grande número de variáveis e amostras com que estamos trabalhando. Entre os procedimentos estatísticos possíveis de serem utilizados, podemos citar o emprego de dendrogramas (*cluster analysis*) e matrizes de correlação (SILVA-FILHO *et al.*, 1996).

4.3.4.1. *Análise por dendrogramas (cluster analysis)*

Na *cluster analysis* vários casos são comparados e combinados hierarquicamente em grupos. O objetivo da *cluster analysis* é identificar grupos relativamente homogêneos, baseados em características selecionadas. Por exemplo, se um determinado elemento tem um comportamento específico em um testemunho (a forma como sua concentração varia em função da profundidade num mesmo perfil), ele estará associado a um grupo de elementos com características semelhantes. Os grupos são formados por casos associados em grupos cada vez maiores, até que todos os casos estejam enquadrados num único grupo.

Existe uma série de métodos de *cluster analysis* empregados por programas que realizam este tipo de tratamento estatístico. Um deles é o método de Ward. Este método inicialmente calcula a média para cada variável dentro de cada grupo. A seguir, em cada caso é calculada a distância quadrática Euclidiana para a média dos grupos. Estas distâncias são somadas para todos os casos. Em cada passo, os dois grupos fundidos são aqueles resultantes do menor aumento do quadrado da soma total das distâncias entre os grupos. Por estes cálculos é obtido um dendrograma, ou seja, um gráfico que mostra os

grupos sendo combinados com os valores do coeficiente para cada passo. No dendrograma as distâncias ("linkage") são ajustadas em um intervalo numérico.

Com base nos resultados obtidos nas análises dos testemunhos T1 a T4, foram construídos os dendrogramas apresentados nas Figuras 4.2 a 4.5.

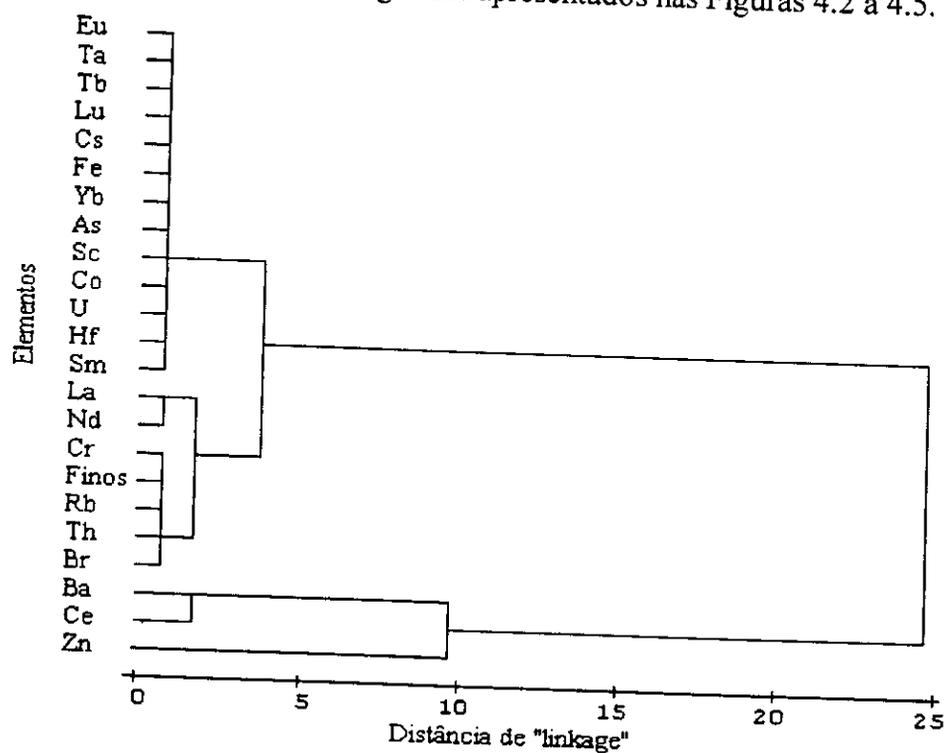


Figura 4.2 - Dendrograma para o testemunho T1, com 23 variáveis (n=29), utilizando o método de Ward

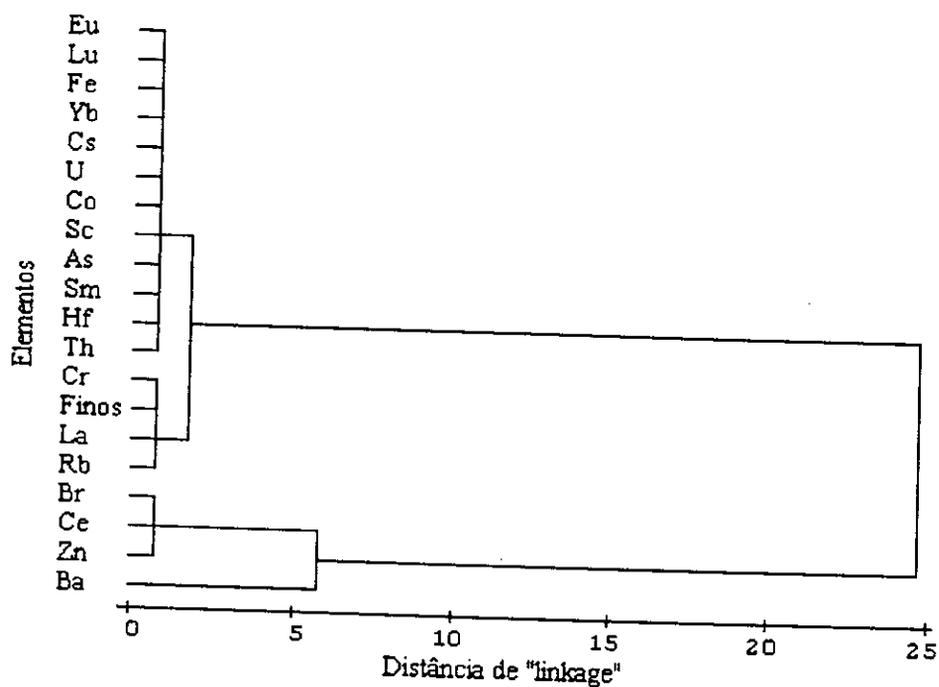


Figura 4.3 - Dendrograma para o testemunho T2, com 20 variáveis (n=10), utilizando o método de Ward

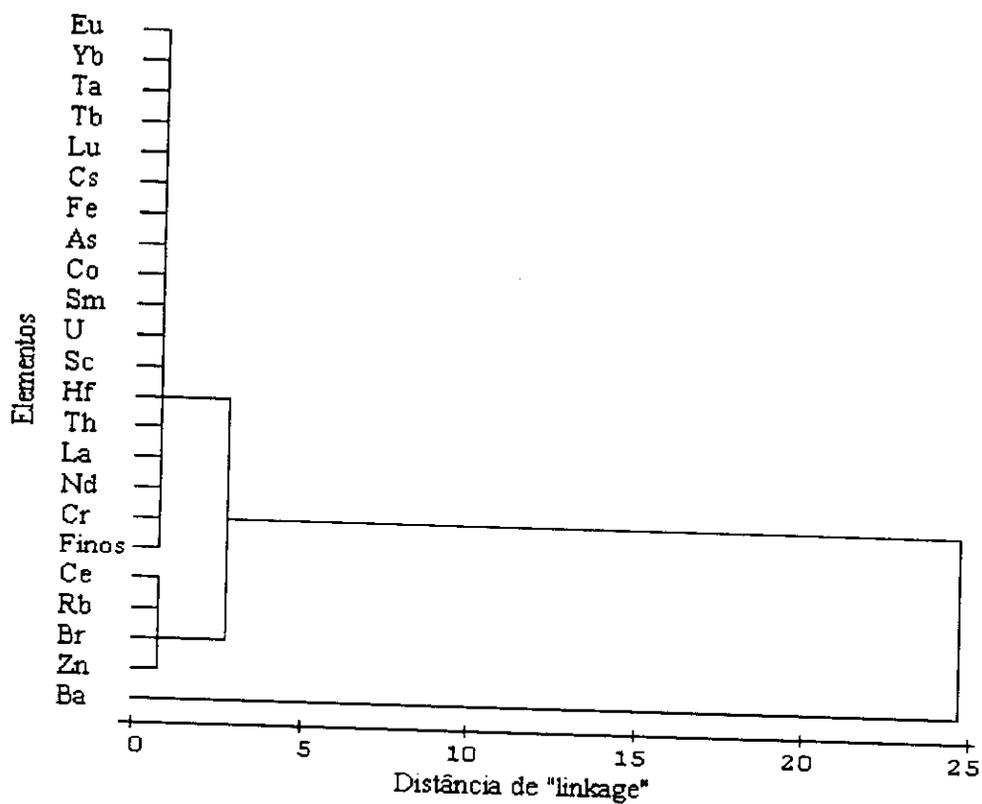


Figura 4.4 - Dendrograma para o testemunho T3, com 23 variáveis ($n=20$), utilizando o método de Ward

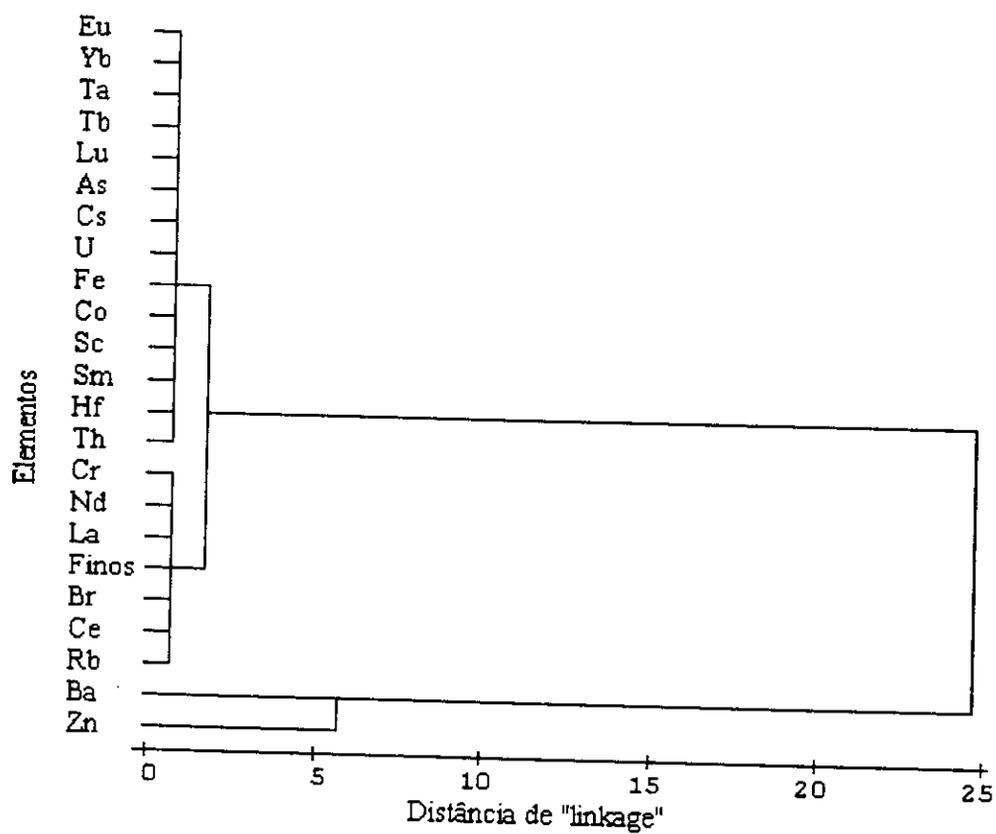
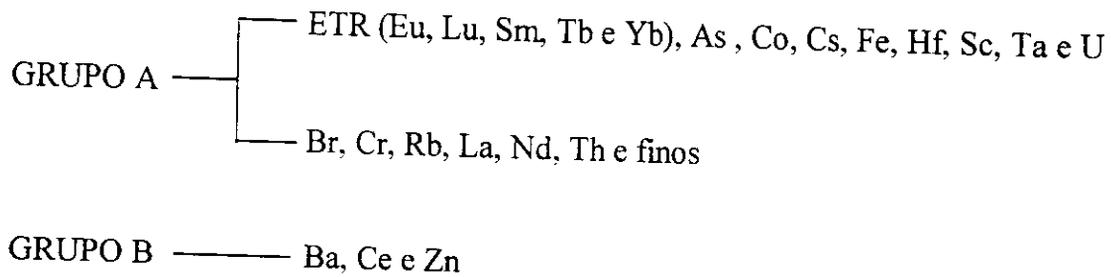


Figura 4.5 - Dendrograma para o testemunho T4, com 23 variáveis ($n=21$), utilizando o método de Ward

Na análise dos dendrogramas obtidos para os testemunhos, podemos observar o agrupamento das variáveis sempre em dois grandes grupos (*clusters*), sendo um deles constituído por dois subgrupos (com pequena distância de “linkage”). Desta forma, podemos agrupar as variáveis da seguinte maneira:



Os elementos Br, Cr, La, Nd, Th e Ce, assim como a fração de finos, não se apresentaram sempre em um mesmo grupo em todos os testemunhos. Com exceção destas alterações na constituição dos grupos, os demais elementos se apresentaram invariavelmente associados sempre nos mesmos grupos e subgrupos.

No primeiro subgrupo do GRUPO A é constante a presença dos elementos terras raras Eu, Lu, Sm, Tb e Yb e também de elementos como As, Co, Cs, Fe, Hf, Sc, Ta e U. Este grupo poderia ter origem continental e estar associado à litologia da região. Contudo, a presença de elementos como As, Fe e Co sugere uma análise mais detalhada dessa hipótese. No segundo subgrupo é possível observar a presença dos elementos Br, Cr, La, Nd, Rb, Th e finos, que apresentam como característica comum a afinidade pela fração de finos.

O segundo grupo principal, GRUPO B, é constituído pelos elementos Ba, Ce e Zn (Ba quase sempre agrupado com Zn, embora com distância de “linkage” menor em relação ao GRUPO A). Este comportamento diferenciado do Ba pode ser explicado por ser a água do mar a principal fonte desse elemento. À medida que o sedimento se compacta na coluna sedimentar, a água do mar é expelida, fazendo assim diminuir a concentração de Ba em função da profundidade de amostragem. O comportamento diferenciado do Zn será explicado adiante com pormenores.

4.3.4.2. Matrizes de correlação

A análise de correlação é empregada para avaliar a relação de linearidade entre duas variáveis quando ambas são aleatórias, e acredita-se que nenhuma variável causa ou determina o valor da outra.

Uma forma de medir a força da associação linear entre duas variáveis aleatórias é feita pelos coeficientes de correlação ou, mais precisamente, do coeficiente de correlação de Pearson, r .

O coeficiente de correlação de Pearson, r , tem as seguintes propriedades:

- a.) O coeficiente de correlação r , é uma medida da força da associação linear entre duas variáveis quantitativas.
- b.) Quanto mais próximo de zero for o valor do coeficiente, mais fraca será a associação linear.
- c.) Quanto mais próximo o valor de r estiver de -1 ou $+1$, mais forte será a associação linear, com o sinal de r indicando um decréscimo ($r < 0$) ou aumento ($r > 0$) da associação linear.
- d.) O coeficiente de correlação linear da amostra pode ser igual a $+1$ (-1) quando os valores observados pertencem à uma reta tendo inclinação positiva (negativa) (MASON *et al.*, 1989).

Após a determinação do coeficiente de correlação, precisamos saber se ele é significativo ou não, ou seja, precisamos saber se ele indica uma variação correlacionada entre as séries de variáveis. Para constatar se realmente existe uma correlação linear, devemos comparar os valores calculados de r com os valores de uma tábua de significância. Nas tábuas de significância existem limites de probabilidades (que podem ser de 1%, 5% ou outros) para diferentes valores de graus de liberdade. Para constatar se o valor de r é significativo ou não, devemos ir à tábua com grau de liberdade $n - 2$, onde n é o número de medidas para cada variável. Como foi descrito acima, o valor de r é calculado a partir de duas séries de variáveis e cada série perde a liberdade de um valor, desde a determinação de sua média. Assim, o grau de liberdade para r é $n - 2$, porque nas duas séries temos uma variável que não é livre. O sinal de r , quando comparado com a tábua, deve ser omitido, pois este indica apenas se a correlação é positiva ou negativa, quando estamos querendo saber se há ou não significância (GRANER, 1966). Quanto menor a probabilidade utilizada na tábua, os ajustes dos valores obtidos na reta em que estamos trabalhando serão mais rígidos. Assim sendo, se estivermos trabalhando com 12 amostras

(grau de liberdade 10) e probabilidade de 5%, todos os valores de r compreendidos entre 0,58 e 1 indicam correlação entre duas variáveis. Quando diminuimos o valor da probabilidade para 1%, o coeficiente de correlação aumenta para 0,71. Nestes termos, qualquer valor entre 0,71 e 1 terá uma probabilidade de ocorrência menor que 1%, indicando uma variação correlacionada entre duas séries de medidas.

A variação do valor de r vai, portanto, desde o limite -1 até o limite $+1$, passando pelo ponto zero. Quando o valor de r é $+1$, há uma correlação positiva completa; quando o valor de r é -1 , a correlação negativa é perfeita. Quando o valor de r é 0 não há correlação. A significância do valor de r varia de 0 a 1, seja ele positivo ou negativo, e é dado por meio de uma tábua, de acordo com o grau de liberdade da amostra considerada. Quanto maior o grau de liberdade, maior a faixa de valores de r que podem ser considerados correlacionados.

As matrizes de correlação entre as concentrações dos elementos, calculadas a partir do método de Pearson, estão apresentadas nas Figuras 4.18 a 4.21 do Apêndice 4.

Para cada matriz de correlação, temos uma faixa de valor de r que pode ser considerada como uma correlação válida. Desta forma, pela tábua de r , temos:

Testemunho	Grau de liberdade (n-2)	Probabilidade	
		5%	1%
T1	27	0,36	0,47
T2	08	0,63	0,76
T3	16	0,47	0,59
T4	19	0,43	0,55

Trabalhando com probabilidade de 1%, podemos agrupar os resultados encontrados nas matrizes de correlação da seguinte forma:

Testemunho	Número de Variáveis	Correlações		Total de Correlações
		Positivas	Negativas	
T1	22	105	71	176
T2	19	35	8	43
T3	22	117	25	142
T4	22	210	14	224

Numa análise geral, podemos observar que o testemunho que apresentou o menor número de correlações (43 correlações significativas para $p < 0,010$ e $n = 10$) entre as variáveis analisadas foi o testemunho T2. Isto pode ser explicado devido ao fato do número de amostras analisadas ser pequeno em relação aos outros testemunhos.

Fazendo-se uma análise mais minuciosa, a principal característica que pode ser observada por intermédio das matrizes de correlação obtidas para os testemunhos, é que o Ba aparece sempre com pouca ou nenhuma correlação (testemunhos T1 e T2), ou com correlação negativa (testemunhos T3 e T4) com os demais elementos. Como foi dito anteriormente, este comportamento diferenciado do Ba pode ser explicado por ele estar diretamente relacionado com a água do mar.

Outra característica observada é o comportamento dos ETR. Os ETR possuem, de um modo geral, boa correlação com U e Th. No testemunho T1, por exemplo, U e Th apresentam correlação positiva significativa ($p < 0,010$, $n = 29$) para todos ETR analisados, com exceção do Eu.

Por outro lado, os ETR estão pouco correlacionados ou algumas vezes com correlações negativas com os metais, como é possível observar no testemunho T1 ($p < 0,010$, $n = 29$), quando é observada a correlação entre os ETR e os metais Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sc e Ta. Este fato pode ser explicado segundo a origem dos ETR e pelas características do comportamento químico que os diferencia dos metais.

A correlação observada entre os metais foi positiva e significativa em praticamente todos os casos e todos os testemunhos, dado o comportamento químico similar dos metais no perfil de sedimento. Como exemplo, podemos citar o caso do Co e Cr que apresentaram correlação significativa positiva e com um alto coeficiente de correlação quando correlacionados com o Fe ($r = 0,99$, $p < 0,010$, $n = 29$) no testemunho T1.

O metal Hf foi exceção, pois esteve pouco correlacionado (ou com correlação negativa) com todas as demais variáveis em todos os testemunhos. Analisando-se a matriz de correlação do testemunho T3, o metal Hf não apresentou nenhuma correlação positiva significativa ($p < 0,010$, $n = 18$). O Hf, assim como o Ba, possui características singulares que não se encaixam no comportamento químico geral dos demais metais.

O emprego das matrizes de correlação auxilia e comprova a análise dos dados obtidos a partir dos gráficos de concentração dos elementos em função da profundidade. Um exemplo disto pode ser dado através da análise da matriz de correlação do testemunho T4 da Figura 4.21, que confirma os dados obtidos nos gráficos de

concentração dos elementos em função da profundidade nas Figuras 4.15 a 4.17. Como todos elementos têm praticamente o mesmo comportamento nos gráficos, todos eles aparecem correlacionados na matriz. Exceção feita para os elementos Ba e Hf, em que o gráfico de concentração em função da profundidade apresenta um comportamento completamente diferente dos demais elementos e cuja matriz de correlação possui apenas um único valor de correlação significativa positiva entre Ba e Hf, com baixo coeficiente de correlação ($r=0,57$, $p<0,010$, $n=21$). Todos os demais elementos aparecem com correlações significativas positivas ($r>0,55$, $p<0,010$, $n=21$) e, desta maneira, com o mesmo comportamento nos gráficos de concentração dos elementos em função da profundidade.

De forma análoga, as matrizes de correlação também devem ser interpretadas em conjunto com os dendrogramas. Com o auxílio das matrizes de correlação, podemos concluir que, de um modo geral, Ba e Zn sempre aparecem muito pouco correlacionados ou com correlações negativas em relação às outras variáveis (para $p<0,010$) em todos os testemunhos, assim como a análise dos dendrogramas sugere que ambos pertençam a um mesmo grupo, mas com uma pequena distância de “linkage”.

4.3.5. Comportamento do zinco nos testemunhos

A primeira informação que salta aos olhos, observando-se os gráficos de concentração em função da profundidade, é que em todos os testemunhos a concentração de Zn decresce com a profundidade. Decréscimo de concentração com o aumento da profundidade nos gráficos apresentados do Apêndice 3 é um comportamento típico de elementos de origem antropogênica (LACERDA *et al.*, 1987b).

As concentrações de Zn tendem a ser altas nos primeiros 30 cm, alcançando o valor de $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ (no testemunho T1 entre 3 a 6 cm) com valores de *background* na profundidade de 60 cm ($15 \mu\text{g g}^{-1}$ no testemunho T3 entre 57 a 60 cm). Estes resultados indicam um enriquecimento de quase 70 vezes (estimado dividindo-se a concentração obtida no topo do perfil pela obtida na maior profundidade). BARCELLOS *et al.*, (1998) estimaram um enriquecimento de não mais que 15 vezes. Embora os valores de concentração obtidos no topo do perfil sejam próximos aos apresentados aqui, a diferença de enriquecimento pode ser explicada devido ao fato de estes autores optarem pela escolha de valores de *background* de áreas vizinhas não contaminadas (com concentração aproximada de $60 \mu\text{g g}^{-1}$).

Baseando-se no aumento da concentração de Zn, é possível calcular uma taxa de sedimentação média, considerando-se que as atividades industriais na região tenham começado no início dos anos 70 e os testemunhos tenham sido coletados em 1996. Os 36 anos de descarga de efluentes devem ter produzido uma camada contaminada de aproximadamente 30 cm e, portanto, uma taxa de sedimentação de 1 cm ano^{-1} . Este valor obtido é concordante com outros resultados da literatura que estimam uma taxa de sedimentação na baía de Sepetiba em torno de 0,8 a $1,3 \text{ cm ano}^{-1}$ (JAPENGA, 1988 e BARCELLOS *et al.*, 1991). Entretanto, nenhum teste de datação utilizando-se o ^{210}Pb foi efetuado e portanto estes resultados devem ser considerados com cuidado, pois aqui não são considerados efeitos de compactação da coluna de sedimento e efeitos de maré.

O Zn é um contaminante conhecido na baía de Sepetiba, oriundo de uma indústria metalúrgica às margens da baía, que se notorizou por vários acidentes, com vazamento do dique de rejeitos industriais, lançando grandes quantidades desse metal na baía (RIO DE JANEIRO, 1996). Além disso, a entrada atmosférica desse metal na baía de Sepetiba foi estimada em até 27,6% em relação à entrada total (fluvial e atmosférica). Os fatores de emissão de zinco podem atingir $1,0$ a 10 g ton^{-1} de combustível queimado, como é o caso da termoelétrica Santa Cruz e de 103 a 104 g ton^{-1} de minério processado em plantas pirometalúrgicas (PEDLOWISKY *et al.*, 1991).

A análise dos dendrogramas (Figuras 4.2 a 4.5) corrobora este comportamento singular do Zn, uma vez que ele sempre aparece no GRUPO B, conforme descrito no item 4.3.4.1, que é constituído também por Ba e Ce, com uma boa distância de “linkage” em relação a estes elementos.

Pelas fortes evidências de ser um elemento notoriamente contaminante, o Zn torna-se uma boa base para a análise do comportamento dos outros metais.

4.3.6. Comportamento dos elementos poluentes Cr e As

Outros metais como o Cr, Pb e Cd têm sido descritos como importantes contaminantes na baía de Sepetiba, tendo suas origens em diversas atividades industriais presentes na bacia hidrográfica situada a região leste (LACERDA, 1983; FIZMAN *et al.*, 1984; SOUZA *et al.*, 1986; LACERDA e REZENDE, 1987; LACERDA *et al.*, 1987b). Estas atividades industriais incluem a produção de zinco primário, usinas termoelétricas

utilizando carvão mineral como combustível, metalurgia, tratamento do minério e ferro e outras prováveis fontes de menor escala.

Embora a concentração de Cr ($8-80 \mu\text{g g}^{-1}$) esteja de acordo com os valores obtidos por LAHERMO *et al.* (1996), que estimam uma faixa de concentração de 24 a $121 \mu\text{g g}^{-1}$, o comportamento do Cr no perfil sedimentar não apresenta um caráter tão contaminante como o do Zn, porém é possível constatar um enriquecimento da concentração (do topo até o fim da coluna de sedimento analisada) em torno de 4 vezes no testemunho T1. Observando-se a matriz de correlação obtida para o testemunho T1 (Figura 4.18), pode-se notar a existência de uma boa correlação entre a concentração de Cr e a granulometria ($r=0,95$, $p<0,01$, $n=29$), o que indica que a concentração de Cr no perfil está sendo 'controlada' pela granulometria, assim como no caso do Zn ($r=0,80$, $p<0,01$, $n=29$), porém havendo menor aumento de concentração em função do tempo de deposição. O comportamento do Cr, quando é feita a análise dos gráficos de concentração em função da profundidade, não mostra uma variação significativa da concentração em função da profundidade no testemunho T2. Isto pode ser explicado devido ao pequeno número de amostras analisadas, uma vez que a coleta só pode ser efetuada até uma profundidade de 30 cm.

O elemento As, embora não tenha um alto valor de enriquecimento, encontra-se numa faixa de concentração acima da observada na crosta terrestre, estimada entre 2 e $5 \mu\text{g g}^{-1}$ (MANAHAM, 1994) e dos dados obtidos por LAHERMO *et al.* (1996), que é de $2,9 \mu\text{g g}^{-1}$ para todas as amostras coletadas a leste (T1 e T2). Estes altos valores obtidos perto de uma região onde existe intensa atividade industrial são um indício de contaminação antropogênica.

4.3.7. Comportamento dos ETR na coluna de sedimento

Os elementos Ce, Eu, La, Lu, Sm e Yb apresentam comportamento químico similar no meio ambiente (REIMANN e CARITAT, 1998). Este comportamento também é observado por meio da análise das matrizes de correlação dos testemunhos. No testemunho T4 a semelhança no comportamento destes elementos (quando é feita a análise dos gráficos de concentração em função da profundidade) é facilmente notada e podemos observar que todos estes elementos sofrem decréscimo de concentração à medida que se aumenta a

profundidade, conforme explicado no item 4.3.3. O Eu não se inclui neste grupo nos demais perfis. Este comportamento distinto está particularmente claro no testemunho T1, onde não é observada a diminuição de sua concentração em função da profundidade e por sua baixa correlação com todos os outros elementos (Figura 4.18). Neste caso é observado um valor (em torno de $1,75 \mu\text{g g}^{-1}$) que se conserva até a profundidade de 70 cm e depois um decréscimo abrupto da concentração (ao redor de $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$). É difícil explicar com absoluta certeza este comportamento, uma vez que o comportamento geoquímico dos ETR não é muito conhecido. Por outro lado, sabendo-se que existe um comportamento químico recíproco entre os ETR, podemos inferir a idéia de uma possível contaminação antropogênica, uma vez que o Eu é empregado na indústria para a produção de tubos de raios catódicos utilizados em equipamentos de televisão e fontes emissoras de raio *laser*. Porém, um estudo geoquímico mais detalhado do Eu é necessário para se obter conclusões mais contundentes.

4.3.8. Os elementos Br, Co, Cs, Fe, Rb, Sc e Ta

É interessante observar que, no testemunho T3 (coletado na região com maior atividade industrial), para os elementos Br, Co, Cs, Fe, Rb, Sc e Ta, há um decréscimo acentuado da concentração até cerca de 20 cm de profundidade, e depois uma tendência de aumento na concentração. Se considerarmos uma taxa de sedimentação de 1 cm por ano, esses 20 cm corresponderiam aos últimos 20 anos, período em que ocorreu a maior industrialização da área. O Cr apresentou o mesmo comportamento em estudos anteriores na baía de Sepetiba (LACERDA, 1983), sendo considerado de origem antropogênica.

Muitos trabalhos recentes têm usado perfis de sedimentos para descrever a história de contaminação de diferentes ambientes. PEREIRA e colaboradores (1998) estudaram a contaminação por mercúrio de sedimentos de uma lagoa de Aveiro, Portugal, onde, analisando quatro testemunhos, puderam observar ao menos um que apresentou claramente altas concentrações na superfície e níveis de *background* no fundo, permitindo o cálculo da taxa de sedimentação. Ainda que perfis de sedimentos possam fornecer informações valiosas sobre a história de contaminação, deve-se tomar muito cuidado na interpretação dos dados, pois perturbações, como movimentos hidrodinâmicos, que possam

causar erosão no perfil, ou mesmo perturbações de ordem biológica, podem causar resultados errôneos, difíceis de interpretar.

É conveniente ressaltar que, devido à grande variedade de indústrias presentes na região que utilizam diferentes processos e matérias primas, qualquer elemento pode ter sua origem tanto natural quanto antropogênica, o que dificulta a interpretação dos dados.

4.3.9. Distribuição do Ba e Hf na coluna de sedimento

Quando analisamos os gráficos de concentração em função da profundidade no testemunho T4, podemos observar que quase todos os elementos apresentam uma diminuição de concentração em função da profundidade. Uma exceção é o Ba, que apresentou aumento da concentração em função da profundidade conforme observado no gráfico da Figura 4.15.

O Hf também pode ser considerado uma exceção, uma vez que, praticamente, não apresenta variação da concentração com a profundidade (Figura 4.16). Esta observação é facilmente confirmada pela análise da matriz de correlação do testemunho T4 (Figura 4.21).

4.4. Resultados obtidos para os sedimentos de superfície de fundo

O resultados obtidos para a concentração dos elementos nas 28 amostras de sedimentos de superfície de fundo estão apresentados nas Tabelas 4.18 a 4.20 do Apêndice 5. Em uma primeira análise, podemos observar que a grande maioria dos elementos apresentou maior concentração ao longo da costa norte da baía. Segundo LACERDA e colaboradores (1987a), a circulação de água na baía é controlada pelas marés, e as correntes de superfície seguem a topografia do fundo, criando uma área de deposição preferencial ao longo da costa norte. Nota-se uma zona de maior concentração de metais, principalmente nos pontos próximos à saída do rio Guandu e canal de São Francisco. A entrada de águas fluviais na baía está concentrada ao longo da costa nordeste, onde as vertentes de 5 rios são responsáveis por 95% deste afluxo na região. Entre esses rios, o rio Guandu e canal de São Francisco constituem 75% da entrada fluvial total

correspondendo a um fluxo anual de $1,45 \cdot 10^{11}$ L. Estes rios recebem rejeitos de várias indústrias da região, que são despejados a 3 km da costa.

4.4.1. Mapas de contorno

Com os dados de concentração para as amostras de sedimento (Tabelas 4.18 a 4.20 do Apêndice 5), foram construídos mapas de contorno (pelo método de Kriging), para que fosse possível a visualização do comportamento espacial dos elementos estudados. O programa utilizado nesse estudo foi o SURFER v. 6.01.

O método de Kriging é um método de mapeamento geoestatístico, muito utilizado em diversos campos. Este método produz mapas de contorno de fácil visualização no plano, de uma série de dados que não apresentam regularidade espacial. O método busca exprimir tendências que são observadas nos dados, ao invés de mostrar os dados apenas em pontos específicos. É um dos métodos mais flexíveis e utilizados na elaboração de mapas de contorno para quase todos os tipos de conjuntos de dados. Na maior parte dos casos, o método de Kriging com um variograma linear é muito eficaz, gerando uma melhor interpretação global dos dados. O modelo de variograma matematicamente especifica a variação espacial de um conjunto de dados e efetua seu mapeamento. Os cálculos da interpolação que são aplicados nos pontos de dados durante o mapeamento, são funções diretas (que podem ser esféricas, exponenciais, gaussianas, quadráticas e outras) do modelo de variograma. O modelo de variograma linear se adapta bem à maior parte dos casos e foi utilizado para a construção dos mapas de contorno neste trabalho.

Os mapas de contorno obtidos estão apresentados nas Figuras 4.22 a 4.43 do Apêndice 6.

4.4.2. *Análise dos mapas de contorno*

4.4.2.1. *Os metais As, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sc, Ta e Zn*

Observando-se os mapas, podemos ver que os elementos Zn, Cr, Co e Fe apresentam um comportamento semelhante, com maior concentração na costa norte da baía, principalmente próximo à região de entrada das águas fluviais. Assim como foi observado na análise dos testemunhos, a distribuição desses metais segue o padrão de deposição dos sedimentos fluviais e das correntes de superfície da baía (LACERDA *et al.*, 1987a), indicando que a sua principal fonte é o parque industrial. Fazendo-se uma comparação com os resultados encontrados nos testemunhos, pode-se notar que, com exceção do testemunho T2, esses elementos apresentaram uma diminuição de concentração com a profundidade, o que é um comportamento típico de elementos com características antropogênicas.

Para o Zn, a concentração é notoriamente maior na desembocadura dos rios, sendo a variação de concentração ao longo da baía, muito grande, de 200 a 2400 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 4.36). Esses altos teores de Zn já haviam sido verificados em trabalhos anteriores (DORNELLES, 1997).

Os elementos Ta e Sc apresentam comportamento semelhante aos elementos Co e Cr, porém com menor variação de concentração ao longo da baía (0,10 a 2 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Ta e 1 a 19 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Sc). Cs e Rb mostram maior concentração na costa norte, sendo que os teores mais altos foram encontrados na região de deposição fluvial. O elemento As mostra um aumento de concentração em direção ao centro da baía, indicando que, se sua origem é o parque industrial, parece haver uma mobilização desse elemento para o centro da baía.

4.4.2.2. *Distribuição do Br*

O Br, contrariamente aos outros elementos, apresenta menor concentração na região de deposição fluvial e maior concentração na costa sul da baía.

Dentre os elementos analisados, o Br é o elemento que apresenta maior concentração na composição natural da água do mar (67 $\mu\text{g g}^{-1}$), segundo BEARMAN (1989). O seu comportamento, quando é observado o mapa de contorno (Figura 4.34), é

reflete diretamente esta propriedade, tanto quanto o Ba, embora sua concentração seja menor na zona de deposição fluvial.

4.4.2.3. Elementos terras raras

Os ETR apresentaram distribuições um pouco diferentes dos demais elementos. Assim, La, Sm e Nd apresentaram dois pontos de maior concentração, na costa norte e na região central da baía, e o Yb um ponto de maior concentração na desembocadura dos rios Itaguaí, Guandu e canal de São Francisco. Já os ETR Ce, Eu, Tb e Lu estão mais uniformemente distribuídos. O comportamento geoquímico dos ETR não é muito bem conhecido. Um estudo litológico detalhado da região seria necessário para melhor compreensão dos resultados obtidos.

4.4.2.4. Os actinídeos U e Th

U e Th exibem áreas de maior concentração ao longo de toda a costa norte, com um decréscimo em direção a regiões mais profundas, sem mostrar nenhum ponto preferencial de concentração. Estes resultados não demonstram de forma evidente uma possível contaminação destes elementos na região estudada.

4.4.2.5. Os elementos Ba e Hf

O Ba mostrou um maior teor na costa noroeste da baía. Essa é uma área de deposição marinha (LACERDA et al., 1987b), o que confirma ser a água do mar a principal fonte desse elemento, conforme explicado anteriormente.

O Hf apareceu, nos mapas de contorno, uniformemente distribuído ao longo de toda a baía. Este comportamento não parece estar associado à contaminação antropogênica.

4.4.3. Considerações finais

Os mapas obtidos para os ETR, Hf, U e Th sugerem que eles sejam provenientes das litologias continentais e que seguem uma dispersão natural, mostrando um comportamento geoquímico inerente ao ambiente ao qual estão associados.

Pelos resultados obtidos é difícil caracterizar, com exceção do zinco e, em menor grau, Cr, Co e Fe, um comportamento antropogênico dos elementos estudados, indicando que a interpretação do comportamento de cada um deles remete à sua geoquímica. No caso da baía de Sepetiba, a origem dos elementos pode ser muito variável. Os vários processos industriais, utilizados nas mais de 400 indústrias da região, geram diferentes tipos de rejeitos e a estatística aplicada aos dados pode servir como uma orientação para a identificação de possíveis fontes de contaminação. Os mapas de contorno, nesse sentido, podem servir claramente para indicar possíveis áreas de contaminação e a disponibilidade dos elementos em determinadas regiões, segundo seu comportamento característico, como foi observado principalmente para o elemento Zn.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Por meio deste trabalho foi possível verificar a potencialidade da análise por ativação neutrônica instrumental, como técnica analítica, para a análise de amostras do meio ambiente e, mais especificamente, de sedimentos. Por se tratar de uma técnica multielementar, foi possível efetuar a análise simultânea de até 24 elementos traço em amostras de sedimento. Os resultados obtidos na análise dos materiais de referência *Buffalo River Sediment* e *Estuarine Sediment* mostraram que a técnica é exata e precisa, quando empregada na determinação de elementos traço em uma faixa de concentração de $\mu\text{g g}^{-1}$. Os dados de concentração apresentados para os materiais de referência são uma contribuição ao conhecimento do teor dos elementos que não possuem valores certificados.

Devido ao caráter multielementar da INAA, foram obtidos dados de concentração nas amostras dos testemunhos e dos sedimentos de superfície de fundo da baía de Sepetiba para elementos que não são usualmente analisados, uma vez que a maior parte dos trabalhos publicados utiliza métodos espectrofotométricos e fornecem dados para apenas alguns metais pesados.

A análise dos testemunhos coletados em duas regiões distintas da baía de Sepetiba (uma mais a leste e outra mais a oeste) mostra que os níveis de concentração dos metais são mais elevados na região leste da baía, onde a atividade industrial é mais intensa. Comparando-se os valores de concentração entre as duas regiões e conhecendo-se as características hidrodinâmicas da baía, é possível observar que os elementos provenientes das fontes industriais são mobilizados, dentro da baía, para a região nordeste. Os resultados obtidos para o Zn indicam claramente que este elemento está associado à contaminação antropogênica resultante de atividades industriais, como a produção de zinco primário e metalurgia, e são uma boa base para o estudo do comportamento dos outros metais. Com exceção dos metais, os demais elementos apresentaram características que indicam que sua procedência é de origem natural. No entanto, é importante ressaltar que o parque industrial na baía de Sepetiba é composto por uma variedade de indústrias que possuem diferentes processos e utilizam diversos tipos de matéria prima, dificultando a interpretação dos dados.

Os mapas de contorno obtidos pelo método de Kriging para os ETR, Hf, U e Th indicam que eles são provenientes da litogenia continental e apresentam um modelo de dispersão que reflete um comportamento geoquímico próprio do ambiente em que se encontram. No caso do metal Zn, e em menor grau dos metais Cr, Co e Fe, foram obtidos mapas de contorno que apresentaram um modelo de dispersão com caráter antropogênico.

Muitos resíduos industriais possuem concentrações potencialmente tóxicas de metais pesados. Estes metais podem ser consideravelmente estáveis e não representarem um risco em potencial, caso não sejam facilmente mobilizados. Por outro lado, eles podem ser mobilizados pelo transporte dos sedimentos que os contêm ou por solubilização no meio em que se encontram, tornando-se biodisponíveis. Neste caso, eles passam a representar um risco muito grande, tanto para a população marinha quanto para o homem.

O desenvolvimento do porto de Sepetiba e das indústrias conexas trouxe a expectativa de um rápido crescimento das atividades industriais e do aumento da população. Há, portanto, urgência real de se estabelecer um sistema de gestão da poluição na bacia. Um aspecto importante de um sistema de gestão do meio ambiente são as metas ambientais. A fixação de valores nas emissões industriais nos níveis atuais e, a médio prazo, uma redução das emissões, são medidas que podem figurar como uma solução para os atuais problemas ambientais na baía de Sepetiba, com um custo limitado. Se nenhuma providência for tomada, do ponto de vista ambiental, os danos provocados neste ecossistema poderão atingir grandes proporções.

APÊNDICE 1 – RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

Tabela 4.4 - Porcentagem de finos nas amostras de sedimento de superfície de fundo

Amostra	Fração < 63 μm (g)	Fração > 63 μm (g)	% de Finos
1	37,40	121,20	76,42
2	62,20	101,50	62,00
3	124,60	85,90	40,81
4	204,60	98,80	32,56
5	38,30	59,40	60,80
6	27,20	70,90	72,27
7	119,40	80,00	40,12
8	32,70	79,30	70,80
9	59,80	54,70	47,77
10	52,10	79,10	60,29
11	60,0	194,00	76,38
12	53,30	76,00	58,78
13	57,50	107,90	65,24
14	41,10	126,00	75,40
15	54,60	177,50	76,48
16	60,10	219,80	78,53
17	50,20	214,00	81,00
18	69,80	152,40	68,59
19	50,20	219,00	81,35
20	76,00	194,10	71,86
21	70,00	159,80	69,54
22	52,00	124,20	70,49
23	53,50	210,50	79,73
24	60,00	75,30	55,65
25	50,30	105,60	67,74
26	50,30	107,00	68,02
27	55,20	120,30	68,55
28	79,10	127,20	61,66

**APÊNDICE 1 (continuação) – RESULTADOS DAS ANÁLISES
GRANULOMÉTRICAS**

Tabela 4.5 - Resultados da análise granulométrica para o testemunho T1

Amostra	Profundidade (cm)	Fração < 63 µm (g)	Fração > 63 µm (g)	% de Finos
TIA	1,5	1,47	0,18	89,09
TIB	4,5	1,32	0,08	94,29
TIC	7,5	1,26	0,11	91,27
TID	10,5	1,00	0,16	86,21
TIE	13,5	1,43	0,24	85,63
TIF	16,5	1,07	0,10	91,45
TIG	19,5	1,01	0,08	92,66
TIH	22,5	1,45	0,12	92,36
TIJ	25,5	0,96	0,12	88,89
TIK	28,5	0,83	0,26	76,15
TIL	31,5	1,25	0,73	63,13
TIM	34,5	1,37	0,38	78,29
TIN	37,5	2,76	1,69	62,02
TIO	40,5	1,39	0,51	73,16
TIP	43,5	0,80	0,39	67,23
TIQ	46,5	2,22	1,83	54,81
TIQ	49,5	1,90	1,78	51,63
TIR	52,5	1,35	0,73	64,90
TIS	55,5	2,04	1,10	64,97
TIT	58,5	2,04	0,74	73,38
TIU	61,5	2,35	2,06	53,29
TIV	64,5	2,76	1,06	72,25
TIW	67,5	2,24	1,14	66,27
TIW	70,5	3,98	2,19	64,51
TIY	74,5	2,64	1,71	60,69
TIZ	76,5	4,00	5,17	43,62
TIAA	79,5	2,51	8,30	23,22
TIAB	82,5	1,34	3,70	26,59
TIAC	85,5	1,55	5,77	21,17

**APÊNDICE 1 (continuação) – RESULTADOS DAS ANÁLISES
GRANULOMÉTRICAS**

Tabela 4.6 - Resultados das análises granulométricas para o testemunho T2

Amostra	Profundidade (cm)	Fração < 63 µm (g)	Fração > 63 µm (g)	% de Finos
T2A	1,5	2,38	0,83	74,14
T2B	4,5	2,20	0,76	74,32
T2C	7,5	2,10	1,00	67,74
T2D	10,5	3,00	1,10	73,17
T2E	13,5	2,41	0,85	73,93
T2F	16,5	3,00	0,72	80,65
T2G	19,5	2,44	0,31	88,73
T2H	22,5	2,08	0,44	82,54
T2I	25,5	2,30	0,56	80,42
T2J	28,5	2,00	0,41	82,99
T2K	31,5	2,00	0,87	69,69
T2L	34,5	2,00	1,03	66,01

Tabela 4.7 - Resultados da análise granulométrica para o testemunho T3

Amostra	Profundidade (cm)	Fração < 63 µm (g)	Fração > 63 µm (g)	% de Finos
T3A	1,5	0,67	4,40	13,21
T3B	4,5	1,17	1,84	38,87
T3C	7,5	1,10	1,77	38,33
T3D	10,5	1,03	2,60	28,37
T3E	13,5	0,74	2,60	22,16
T3F	16,5	0,45	2,14	17,37
T3G	19,5	0,02	5,00	0,40
T3H	22,5	1,60	2,87	35,79
T3I	25,5	0,68	2,98	18,58
T3J	28,5	0,84	2,88	22,58
T3K	31,5	2,24	3,90	36,48
T3L	34,5	1,20	3,20	27,27
T3M	37,5	0,92	2,27	28,84
T3N	40,5	1,12	1,20	48,28
T3O	43,5	1,16	1,48	43,94
T3P	46,5	0,71	0,77	47,97
T3Q	49,5	1,12	3,55	23,98
T3R	52,5	0,83	1,32	38,60
T3S	55,5	1,63	6,74	19,47

**APÊNDICE 1 (continuação) – RESULTADOS DAS ANÁLISES
GRANULOMÉTRICAS**

Tabela 4.8 - Resultados da análise granulométrica para o testemunho T4

Amostra	Profundidade (cm)	Fração < 63 μm (g)	Fração > 63 μm (g)	% de Finos
T4A	1,5	1,01	0,42	70,63
T4B	4,5	2,90	0,88	76,72
T4C	7,5	1,08	0,51	67,92
T4D	10,5	0,65	0,30	68,42
T4E	13,5	0,64	0,22	74,42
T4F	16,5	0,72	0,49	59,50
T4G	19,5	2,40	1,92	55,56
T4H	22,5	0,70	0,53	56,91
T4I	25,5	1,78	2,57	40,92
T4J	28,5	2,47	2,09	54,17
T4K	31,5	1,42	1,55	47,81
T4L	34,5	1,57	2,44	39,15
T4M	37,5	1,81	1,36	57,10
T4N	40,5	1,07	1,73	38,21
T4O	43,5	1,75	3,77	31,70
T4P	46,5	1,86	3,05	37,88
T4Q	49,5	1,97	6,80	22,46
T4R	52,5	0,56	2,58	17,83
T4S	55,5	0,90	4,30	17,31
T4T	58,5	1,89	6,59	22,29
T4U	61,5	0,68	7,23	8,60

APÊNDICE 2 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA OS TESTEMUNHOS

Tabela 4.9 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica no testemunho T1

Elemento	T1A	T1B	T1C	T1D	T1E	T1F	T1G	T1H	T1I
As	13 ± 2	11,6 ± 0,4	12,8 ± 0,5	13 ± 1	12,8 ± 0,4	12,5 ± 0,5	11,7 ± 0,3	11,2 ± 0,3	9,9 ± 0,3
Ba	326,6 ± 0,8	290,8 ± 0,7	388 ± 27	301 ± 22	355 ± 17	335 ± 21	317 ± 19	338 ± 18	330 ± 23
Br	265 ± 11	208 ± 7	305 ± 13	117 ± 3	115 ± 3	132 ± 3	137 ± 4	113 ± 4	156 ± 5
Ce	133,3 ± 0,8	117,8 ± 0,8	147,2 ± 0,8	196 ± 1	189,1 ± 0,8	189 ± 1	160 ± 1	174 ± 1	178 ± 1
Co	11,0 ± 0,3	11,8 ± 0,3	11,1 ± 0,2	11,9 ± 0,1	11,6 ± 0,1	11,5 ± 0,2	11,7 ± 0,1	11,7 ± 0,2	11,5 ± 0,1
Cr	77 ± 5	83 ± 5	77 ± 5	82 ± 3	78 ± 3	79 ± 3	77 ± 3	79 ± 3	76 ± 3
Cs	5,9 ± 0,2	6,9 ± 0,3	5,9 ± 0,2	6,3 ± 0,2	6,3 ± 0,2	6,7 ± 0,2	6,2 ± 0,2	6,1 ± 0,2	6,2 ± 0,2
Eu	1,69 ± 0,06	1,63 ± 0,03	1,80 ± 0,06	1,9 ± 0,1	1,86 ± 0,05	1,88 ± 0,07	1,89 ± 0,06	1,84 ± 0,06	1,92 ± 0,06
Fe (%)	5,07 ± 0,03	5,31 ± 0,03	4,98 ± 0,04	5,29 ± 0,03	5,12 ± 0,03	5,19 ± 0,03	5,19 ± 0,03	5,24 ± 0,02	5,16 ± 0,02
Hf	10,2 ± 0,2	5,8 ± 0,1	11,9 ± 0,2	15,4 ± 0,2	15,6 ± 0,2	15,8 ± 0,2	10,7 ± 0,1	14,5 ± 0,2	14,3 ± 0,2
La	70,5 ± 0,3	59,5 ± 0,3	75,7 ± 0,3	101,4 ± 0,4	98,3 ± 0,4	97,2 ± 0,4	84,9 ± 0,3	90,9 ± 0,3	93,0 ± 0,3
Lu	0,39 ± 0,02	0,36 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,50 ± 0,02	0,46 ± 0,02	0,45 ± 0,02	0,36 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,38 ± 0,02
Nd	66 ± 3	64 ± 3	64 ± 3	89 ± 5	81 ± 4	82 ± 4	86 ± 6	80 ± 6	84 ± 6
Rb	89 ± 3	97 ± 3	89 ± 3	115 ± 4	108 ± 3	115 ± 4	104 ± 3	110 ± 3	109 ± 4
Sc	14,24 ± 0,08	14,04 ± 0,05	15,10 ± 0,04	15,56 ± 0,06	14,94 ± 0,05	14,98 ± 0,05	14,89 ± 0,05	14,96 ± 0,05	14,87 ± 0,05
Sm	9,3 ± 0,8	8,20 ± 0,02	10,20 ± 0,03	13,83 ± 0,04	13,10 ± 0,04	13,10 ± 0,04	11,40 ± 0,03	12,35 ± 0,03	12,54 ± 0,03
Ta	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,85 ± 0,08	1,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1
Tb	1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2
Th	23,0 ± 0,8	19,1 ± 0,1	25,3 ± 0,1	35,5 ± 0,2	34,8 ± 0,1	34,0 ± 0,2	29,6 ± 0,1	33,1 ± 0,1	33,1 ± 0,2
U	4 ± 1	3,6 ± 0,6	5 ± 1	4,9 ± 0,3	4,9 ± 0,4	6,6 ± 0,7	3,3 ± 0,4	4,4 ± 0,6	4,1 ± 0,5
Yb	2,17 ± 0,07	1,9 ± 0,1	2,9 ± 0,4	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,4 ± 0,4	2,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1
Zn	899 ± 42	986 ± 46	858 ± 40	900 ± 27	732 ± 22	680 ± 20	672 ± 97	666 ± 96	621 ± 90

APÊNDICE 2 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA OS TESTEMUNHOS

Tabela 4.10 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica no testemunho T1

Elemento	T1J	T1K	T1L	T1M	T1N	T1O	T1P	T1Q	T1R	T1S
As	9,0 ± 0,5	10,8 ± 0,6	10,7 ± 0,5	9,5 ± 0,5	11,0 ± 0,3	8 ± 1	11 ± 1	10 ± 1	13 ± 1	14 ± 1
Ba	340 ± 25	422 ± 29	385 ± 29	483 ± 31	446 ± 30	388 ± 27	337 ± 27	403 ± 28	339 ± 30	450 ± 34
Br	82 ± 3	69 ± 2	101 ± 3	60 ± 2	76 ± 2	79 ± 4	76 ± 4	78 ± 4	92 ± 5	77 ± 4
Ce	331 ± 1	509 ± 2	206 ± 1	404 ± 2	223 ± 1	320 ± 2	377 ± 2	350 ± 2	340 ± 2	413 ± 2
Co	8,5 ± 0,1	8,4 ± 0,1	10,8 ± 0,2	8,7 ± 0,1	9,4 ± 0,1	7,7 ± 0,2	8,5 ± 0,2	8,4 ± 0,2	8,5 ± 0,2	9,2 ± 0,2
Cr	55 ± 1	59 ± 2	68 ± 2	57 ± 1	59 ± 2	55 ± 1	59 ± 1	53 ± 1	59 ± 1	60 ± 1
Cs	4,3 ± 0,3	3,9 ± 0,3	5,6 ± 0,2	4,0 ± 0,3	4,7 ± 0,3	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,2	3,5 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,0 ± 0,2
Eu	1,82 ± 0,02	2,08 ± 0,03	1,88 ± 0,03	1,93 ± 0,03	1,72 ± 0,02	1,63 ± 0,06	1,84 ± 0,07	1,78 ± 0,07	1,85 ± 0,07	1,87 ± 0,07
Fe(%)	3,9 ± 0,2	3,8 ± 0,7	4,8 ± 0,1	3,8 ± 0,1	4,3 ± 0,2	3,4 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,5 ± 0,1	4,2 ± 0,1	3,8 ± 0,1
Hf	39,3 ± 0,4	61,8 ± 0,7	26,4 ± 0,3	44,8 ± 0,5	35,3 ± 0,4	37 ± 1	42,1 ± 0,7	35,8 ± 0,6	34,4 ± 0,6	35,9 ± 0,6
La	170 ± 1	256 ± 1	106 ± 1	206,2 ± 0,7	115,0 ± 0,5	167 ± 1	200 ± 1	184 ± 1	179 ± 1	219 ± 1
Lu	0,81 ± 0,02	1,46 ± 0,04	0,74 ± 0,02	1,01 ± 0,03	0,69 ± 0,02	0,51 ± 0,03	0,66 ± 0,04	0,54 ± 0,03	0,61 ± 0,04	0,57 ± 0,04
Nd	122 ± 5	183 ± 7	79 ± 3	147 ± 6	84 ± 3	137 ± 7	158 ± 8	154 ± 7	150 ± 7	155 ± 7
Rb	98 ± 4	92 ± 3	109 ± 4	104 ± 4	102 ± 4	99 ± 4	103 ± 5	81 ± 4	99 ± 5	103 ± 5
Sc	11,12 ± 0,03	10,93 ± 0,03	13,28 ± 0,04	10,84 ± 0,03	11,69 ± 0,03	9,94 ± 0,05	11,55 ± 0,06	10,35 ± 0,05	11,81 ± 0,06	10,87 ± 0,05
Sm	21,5 ± 0,1	31,64 ± 0,07	13,68 ± 0,03	25,25 ± 0,06	14,52 ± 0,03	19,84 ± 0,07	23,9 ± 0,1	21,8 ± 0,1	22,7 ± 0,1	25,9 ± 0,1
Ta	1,8 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1
Tb	1,9 ± 0,1	3,4 ± 0,3	1,5 ± 0,1	2,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,9 ± 0,3	1,5 ± 0,2	2,0 ± 0,3	1,8 ± 0,2
Th	73,9 ± 0,4	117,4 ± 0,5	39,6 ± 0,2	95,1 ± 0,4	46,2 ± 0,2	69,3 ± 0,3	84,3 ± 0,4	79,6 ± 0,4	80,4 ± 0,4	97,7 ± 0,5
U	9 ± 2	14 ± 3	6 ± 1	11 ± 2	6,8 ± 0,6	8 ± 1	8,7 ± 1	8 ± 1	11 ± 1	10 ± 1
Yb	3,6 ± 0,2	6,4 ± 0,3	3,3 ± 0,2	4,4 ± 0,2	2,8 ± 0,1	3,2 ± 0,2	3,7 ± 0,2	3,3 ± 0,2	4,2 ± 0,3	3,3 ± 0,2
Zn	375 ± 10	300 ± 8	370 ± 11	233 ± 7	257 ± 7	181 ± 11	155 ± 10	114 ± 7	133 ± 8	98 ± 6

APÊNDICE 2 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA OS TESTEMUNHOS

Tabela 4.11 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica no testemunho T1

Elemento	T1T	T1U	T1V	T1W	T1X	T1Y	T1Z	T1AA	T1AB	T1AC
As	12,3 ± 0,5	10,4 ± 0,5	13 ± 1	14,1 ± 0,6	12 ± 1	10,0 ± 0,3	6,2 ± 0,5	11,2 ± 0,5	6,07 ± 0,01	6,44 ± 0,01
Ba	320 ± 17	317 ± 17	362 ± 18	311 ± 18	311 ± 16	333 ± 24	311 ± 20	270 ± 19	224 ± 15	239 ± 14
Br	81 ± 1	73 ± 1	73 ± 1	73 ± 1	75 ± 1	64 ± 2	25 ± 1	11,2 ± 0,5	13 ± 1	16,7 ± 0,5
Ce	268 ± 1	495 ± 2	418 ± 2	374 ± 2	335 ± 1	390 ± 2	541 ± 3	570 ± 3	376 ± 2	445 ± 2
Co	9,9 ± 0,2	9,1 ± 0,3	9,0 ± 0,3	9,4 ± 0,3	9,3 ± 0,3	8,6 ± 0,5	5,21 ± 0,07	3,3 ± 0,2	2,8 ± 0,2	3,6 ± 0,2
Cr	61 ± 2	62 ± 2	56 ± 2	62 ± 2	63 ± 2	57 ± 4	43 ± 3	29,1 ± 0,7	20 ± 1	28 ± 2
Cs	4,7 ± 0,2	4,3 ± 0,2	6,2 ± 0,2	4,3 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,2 ± 0,2	2,2 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,06 ± 0,08	1,62 ± 0,09
Eu	1,80 ± 0,07	1,93 ± 0,07	1,95 ± 0,07	1,72 ± 0,07	1,79 ± 0,06	1,70 ± 0,06	1,52 ± 0,06	1,41 ± 0,05	0,96 ± 0,04	1,02 ± 0,04
Fe (%)	4,04 ± 0,04	3,88 ± 0,04	3,74 ± 0,04	3,88 ± 0,04	3,87 ± 0,04	3,38 ± 0,03	2,5 ± 0,3	1,7 ± 0,2	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,2
Hf	27,9 ± 0,4	36,2 ± 0,5	32,5 ± 0,5	31,6 ± 0,4	29,3 ± 0,4	31,0 ± 0,3	36,0 ± 0,4	41,8 ± 0,4	31,5 ± 0,3	34,4 ± 0,4
La	144 ± 1	268 ± 1	234 ± 1	196 ± 1	179 ± 1	201 ± 1	189 ± 1	201 ± 1	134 ± 1	153 ± 1
Lu	0,54 ± 0,02	0,53 ± 0,02	0,49 ± 0,02	0,68 ± 0,03	0,59 ± 0,02	0,60 ± 0,04	0,72 ± 0,04	1,17 ± 0,06	0,54 ± 0,03	0,52 ± 0,03
Nd	112 ± 20	201 ± 36	179 ± 32	155 ± 28	140 ± 25	140 ± 17	187 ± 20	199 ± 22	128 ± 14	157 ± 17
Rb	91 ± 3	90 ± 3	86 ± 3	87 ± 2	90 ± 3	80 ± 3	53 ± 3	38 ± 2	31 ± 2	32 ± 2
Sb	0,5 ± 0,2	0,9 ± 0,3	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,2	0,7 ± 0,2	1,1 ± 0,8	0,8 ± 0,6	*	*	0,7 ± 0,5
Sc	11,5 ± 0,1	11,09 ± 0,06	10,68 ± 0,05	11,11 ± 0,06	11,39 ± 0,06	10,40 ± 0,05	6,95 ± 0,04	7,06 ± 0,03	3,71 ± 0,02	4,56 ± 0,03
Se	*	*	*	*	*	1,4 ± 0,4	*	*	*	*
Sm	1,80 ± 0,02	31,0 ± 0,3	24,1 ± 0,3	23,8 ± 0,3	22,6 ± 0,2	23,7 ± 0,3	22,5 ± 0,3	24,0 ± 0,3	15,0 ± 0,2	18,2 ± 0,2
Ta	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,62 ± 0,01	1,7 ± 0,1	1,51 ± 0,09	1,57 ± 0,09	1,34 ± 0,08	1,14 ± 0,07	0,87 ± 0,07	1,09 ± 0,07
Tb	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,2	2,2 ± 0,2	2,8 ± 0,3	1,5 ± 0,2	1,9 ± 0,2
Th	57,2 ± 0,4	117,2 ± 0,7	101,9 ± 0,6	88,3 ± 0,4	76,2 ± 0,4	93,1 ± 0,5	131,9 ± 0,8	142,7 ± 0,8	92 ± 14	114,0 ± 0,5
U	7,2 ± 0,4	10,3 ± 0,6	9,3 ± 0,5	9,8 ± 0,6	10,1 ± 0,6	8,4 ± 0,3	7,7 ± 0,2	9,9 ± 0,2	*	6,9 ± 0,4
Yb	3,0 ± 0,2	3,2 ± 0,2	2,8 ± 0,1	3,8 ± 0,2	3,5 ± 0,2	3,4 ± 0,2	4,2 ± 0,2	6,2 ± 0,3	2,9 ± 0,2	3,0 ± 0,2
Zn	90 ± 3	89 ± 3	71 ± 3	73 ± 3	78 ± 3	80 ± 7	52 ± 4	37 ± 3	22 ± 2	36 ± 3

* Valores não determinados

APÊNDICE 2 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA OS TESTEMUNHOS

Tabela 4.12 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica no testemunho T2

Elemento	T2A	T2B	T2C	T2D	T2E	T2F	T2G	T2H	T2I	T2J
As	11,0 ± 0,3	16,7 ± 0,5	12,0 ± 0,7	9,4 ± 0,1	17 ± 1	11,5 ± 0,1	12,5 ± 0,5	13,6 ± 0,5	8,9 ± 0,7	11,4 ± 0,4
Ba	502 ± 52	481 ± 12	425 ± 24	471 ± 5	400 ± 23	412 ± 16	422 ± 14	394 ± 32	312 ± 20	385 ± 23
Br	179 ± 4	179 ± 5	163 ± 5	163 ± 5	230 ± 2	200 ± 5	178 ± 2	175 ± 1	206 ± 17	176 ± 12
Ce	284 ± 1	243 ± 1	212 ± 1	214 ± 2	195 ± 5	189 ± 2	137 ± 3	129 ± 3	169 ± 2	187 ± 2
Co	9,6 ± 0,1	10,3 ± 0,1	9,76 ± 0,04	9,01 ± 0,03	10,5 ± 0,1	*	9,5 ± 0,8	10 ± 1	9,2 ± 1,8	11,7 ± 0,1
Cr	60,5 ± 0,3	65,1 ± 0,3	63,2 ± 0,2	59,1 ± 0,3	57,8 ± 0,9	55,4 ± 0,9	53 ± 5	62 ± 6	65 ± 9	71 ± 7
Cs	4,7 ± 0,01	4,76 ± 0,04	5,10 ± 0,04	4,51 ± 0,04	5,21 ± 0,06	5,13 ± 0,05	5,06 ± 0,04	5,86 ± 0,04	5,90 ± 0,05	6,40 ± 0,2
Eu	1,74 ± 0,09	1,8 ± 0,1	1,59 ± 0,01	1,9 ± 0,4	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,35 ± 0,08	1,37 ± 0,08	1,52 ± 0,05	1,6 ± 0,1
Fe (%)	3,87 ± 0,01	4,41 ± 0,01	4,10 ± 0,01	3,80 ± 0,01	4,43 ± 0,01	4,1 ± 0,1	3,7 ± 0,5	4,0 ± 0,6	4,13 ± 0,01	4,30 ± 0,04
Hf	42,6 ± 0,9	30,0 ± 2	25 ± 2	30 ± 3	22 ± 1	21 ± 1	18,0 ± 0,3	14,5 ± 0,4	15,6 ± 0,9	16 ± 1
La	109 ± 1	95,3 ± 0,7	84,0 ± 0,1	75,7 ± 0,6	75 ± 8	63 ± 9	50 ± 5	48 ± 6	54 ± 9	64 ± 5
Lu	1,16 ± 0,02	0,72 ± 0,01	0,69 ± 0,02	0,73 ± 0,02	0,72 ± 0,01	0,43 ± 0,04	0,54 ± 0,04	0,35 ± 0,01	0,43 ± 0,09	0,45 ± 0,09
Nd	*	*	*	*	52 ± 3	42 ± 2	40 ± 2	36 ± 2	33 ± 3	44 ± 3
Rb	87 ± 1	93 ± 1	91 ± 1	0,38 ± 0,01	100 ± 5	91 ± 6	92 ± 4	99,0 ± 0,5	92 ± 5	107 ± 6
Sb	0,48 ± 0,03	0,47 ± 0,03	0,45 ± 0,03	*	*	0,46 ± 0,03	0,50 ± 0,01	11 ± 1	12 ± 1	13 ± 2
Sc	11,1 ± 0,1	11,2 ± 0,1	11,6 ± 0,2	1,09 ± 0,07	11,2 ± 0,8	10,9 ± 0,8	10,2 ± 0,9	1,3 ± 0,3	12 ± 1	10 ± 1
Se	1,3 ± 0,08	1,12 ± 0,08	1,18 ± 0,08	12,4 ± 0,5	1,2 ± 0,1	1,16 ± 0,09	1,3 ± 0,3	6,4 ± 0,6	10 ± 1	10 ± 1
Sm	17,80 ± 0,2	15,6 ± 0,2	13,3 ± 0,2	*	10,3 ± 0,9	9,0 ± 0,9	10,0 ± 0,2	0,96 ± 0,02	1,13 ± 0,08	1,00 ± 0,08
Tb	*	*	*	*	1,20 ± 0,02	1,21 ± 0,02	0,97 ± 0,02	20,0 ± 0,7	2,6 ± 1	28,0 ± 1
Th	52 ± 2	43,0 ± 2	38 ± 1	38 ± 2	32,0 ± 0,9	31 ± 1	21,7 ± 0,7	20,0 ± 0,7	26 ± 1	28,0 ± 1
U	7,3 ± 0,7	6,5 ± 0,1	5,5 ± 0,3	5,6 ± 0,1	6,2 ± 0,3	5,4 ± 0,4	3,7 ± 0,2	3,8 ± 0,3	4,0 ± 0,2	5,0 ± 0,2
Yb	5,5 ± 0,3	3,2 ± 0,3	3,0 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,2	3,3 ± 0,1	2,8 ± 0,2	2,7 ± 0,2	2,50 ± 0,08	2,4 ± 0,1
Zn	262 ± 1	296 ± 1	308 ± 1	189 ± 1	255 ± 1	267 ± 1	109 ± 6	133 ± 8	223 ± 33	156 ± 23

* Valores não determinados

APÊNDICE 2 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA OS TESTEMUNHOS

Tabela 4.13 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica no testemunho T2

Elemento	T1J	T1K	T1L	T1M	T1N	T1O	T1P	T1Q	T1R	T1S
As	9,0 ± 0,5	10,8 ± 0,6	10,7 ± 0,5	9,5 ± 0,5	11,0 ± 0,3	8 ± 1	11 ± 1	10 ± 1	13 ± 1	14 ± 1
Ba	340 ± 25	422 ± 29	385 ± 29	483 ± 31	446 ± 30	388 ± 27	337 ± 27	403 ± 28	339 ± 30	450 ± 34
Br	82 ± 3	69 ± 2	101 ± 3	60 ± 2	76 ± 2	79 ± 4	76 ± 4	78 ± 4	92 ± 5	77 ± 4
Ce	331 ± 1	509 ± 2	206 ± 1	404 ± 2	223 ± 1	320 ± 2	377 ± 2	350 ± 2	340 ± 2	413 ± 2
Co	8,5 ± 0,1	8,4 ± 0,1	10,8 ± 0,2	8,7 ± 0,1	9,4 ± 0,1	7,7 ± 0,2	8,5 ± 0,2	8,4 ± 0,2	8,5 ± 0,2	9,2 ± 0,2
Cr	55 ± 1	59 ± 2	68 ± 2	57 ± 1	59 ± 2	55 ± 1	59 ± 1	53 ± 1	59 ± 1	60 ± 1
Cs	4,3 ± 0,3	3,9 ± 0,3	5,6 ± 0,2	4,0 ± 0,3	4,7 ± 0,3	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,2	3,5 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,0 ± 0,2
Eu	1,82 ± 0,02	2,08 ± 0,03	1,88 ± 0,03	1,93 ± 0,03	1,72 ± 0,02	1,63 ± 0,06	1,84 ± 0,07	1,78 ± 0,07	1,85 ± 0,07	1,87 ± 0,07
Fe (%)	3,9 ± 0,2	3,8 ± 0,7	4,8 ± 0,1	3,8 ± 0,1	4,3 ± 0,2	3,4 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,5 ± 0,1	4,2 ± 0,1	3,8 ± 0,1
Hf	39,3 ± 0,4	61,8 ± 0,7	26,4 ± 0,3	44,8 ± 0,5	35,3 ± 0,4	37 ± 1	42,1 ± 0,7	35,8 ± 0,6	34,4 ± 0,6	35,9 ± 0,6
La	170 ± 1	256 ± 1	106 ± 1	206,2 ± 0,7	115,0 ± 0,5	167 ± 1	200 ± 1	184 ± 1	179 ± 1	219 ± 1
Lu	0,81 ± 0,02	1,46 ± 0,04	0,74 ± 0,02	1,01 ± 0,03	0,69 ± 0,02	0,51 ± 0,03	0,66 ± 0,04	0,54 ± 0,03	0,61 ± 0,04	0,57 ± 0,04
Nd	122 ± 5	183 ± 7	79 ± 3	147 ± 6	84 ± 3	137 ± 7	158 ± 8	154 ± 7	150 ± 7	155 ± 7
Rb	98 ± 4	92 ± 3	109 ± 4	104 ± 4	102 ± 4	99 ± 4	103 ± 5	81 ± 4	99 ± 5	103 ± 5
Sc	11,12 ± 0,03	10,93 ± 0,03	13,28 ± 0,04	10,84 ± 0,03	11,69 ± 0,03	9,94 ± 0,05	11,55 ± 0,06	10,35 ± 0,05	11,81 ± 0,06	10,87 ± 0,05
Sm	21,51 ± 0,1	31,64 ± 0,07	13,68 ± 0,03	25,25 ± 0,06	14,52 ± 0,03	19,84 ± 0,07	23,9 ± 0,1	21,8 ± 0,1	22,7 ± 0,1	25,9 ± 0,1
Ta	1,8 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1
Tb	1,9 ± 0,1	3,4 ± 0,3	1,5 ± 0,1	2,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,9 ± 0,3	1,5 ± 2	2,0 ± 0,3	1,8 ± 0,2
Th	73,9 ± 0,4	117,4 ± 0,5	39,6 ± 0,2	95,1 ± 0,4	46,2 ± 0,2	69,3 ± 0,3	84,3 ± 0,4	79,6 ± 0,4	80,4 ± 0,4	97,7 ± 0,5
U	9 ± 2	14 ± 3	6 ± 1	11 ± 2	6,8 ± 0,6	8 ± 1	8,7 ± 1	8 ± 1	11 ± 1	10 ± 1
Yb	3,6 ± 0,2	6,4 ± 0,3	3,3 ± 0,2	4,4 ± 0,2	2,8 ± 0,1	3,2 ± 0,2	3,7 ± 0,2	3,3 ± 0,2	4,2 ± 0,3	3,3 ± 0,2
Zn	375 ± 10	300 ± 8	370 ± 11	233 ± 7	257 ± 7	181 ± 11	155 ± 10	114 ± 7	133 ± 8	98 ± 6

APÊNDICE 2 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA OS TESTEMUNHOS

Tabela 4.14 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica no testemunho T3

Elemento	T3A	T3B	T3C	T3D	T3E	T3F	T3G	T3H	T3I	T3J
As	7,3 ± 0,3	3,8 ± 0,2	*	2,8 ± 0,1	2,3 ± 0,1	0,78 ± 0,04	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,7 ± 0,2	3,0 ± 0,1
Ba	502 ± 12	596 ± 13	705 ± 13	559 ± 10	642 ± 12	650 ± 9	570 ± 9	684 ± 10	618 ± 6	695 ± 10
Br	172 ± 4	91 ± 2	32 ± 1	55 ± 1	51 ± 1	20,3 ± 0,4	21,0 ± 0,4	34,3 ± 0,7	60 ± 1	49 ± 1
Ce	94,1 ± 0,5	62,1 ± 0,4	50,6 ± 0,2	60,5 ± 0,3	82,1 ± 0,4	55,8 ± 0,4	93,5 ± 0,6	46,4 ± 0,3	76,2 ± 0,2	55,0 ± 0,4
Co	7,4 ± 0,1	5,07 ± 0,03	37,0 ± 0,4	3,93 ± 0,02	3,58 ± 0,03	2,32 ± 0,02	2,77 ± 0,02	2,69 ± 0,03	3,59 ± 0,02	3,97 ± 0,05
Cr	40,8 ± 0,8	27,8 ± 0,05	20,8 ± 0,4	23,2 ± 0,4	21,9 ± 0,4	14,5 ± 0,4	15,4 ± 0,4	15,0 ± 0,4	20,0 ± 0,6	23,5 ± 0,7
Cs	4,00 ± 0,07	2,82 ± 0,06	2,19 ± 0,05	2,21 ± 0,05	1,83 ± 0,05	1,18 ± 0,04	1,54 ± 0,04	1,39 ± 0,04	1,99 ± 0,03	2,24 ± 0,05
Eu	1,28 ± 0,02	1,15 ± 0,02	0,99 ± 0,02	0,99 ± 0,02	1,04 ± 0,02	0,91 ± 0,02	1,01 ± 0,02	0,97 ± 0,02	1,05 ± 0,02	1,11 ± 0,02
Fe (%)	2,99 ± 0,08	1,92 ± 0,05	1,41 ± 0,04	1,55 ± 0,04	1,28 ± 0,04	0,83 ± 0,01	1,05 ± 0,02	0,92 ± 0,01	1,36 ± 0,02	1,56 ± 0,02
Hf	7,73 ± 0,05	8,90 ± 0,06	9,38 ± 0,06	10,96 ± 0,06	17,5 ± 0,1	18,8 ± 0,1	17,8 ± 0,1	14,4 ± 0,1	12,38 ± 0,09	18,4 ± 0,1
La	41,8 ± 0,2	28,4 ± 0,2	23,7 ± 0,1	27,0 ± 0,1	38,4 ± 0,2	27,3 ± 0,1	48,1 ± 0,2	25,0 ± 0,1	40,2 ± 0,2	28,1 ± 0,1
Lu	0,25 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,31 ± 0,01
Nd	36 ± 6	26 ± 4	21 ± 4	24 ± 4	32 ± 5	23 ± 3	41 ± 6	21 ± 3	34 ± 5	24 ± 3
Rb	105 ± 2	99 ± 2	98 ± 2	87 ± 1	92 ± 2	78 ± 1	81 ± 1	84 ± 1	87,2 ± 0,9	92 ± 2
Sb	0,8 ± 0,5	0,8 ± 0,5	0,6 ± 0,4	0,6 ± 0,4	0,8 ± 0,5	0,16 ± 0,04	0,24 ± 0,06	0,28 ± 0,07	0,19 ± 0,01	0,18 ± 0,01
Sc	9,77 ± 0,03	6,98 ± 0,02	5,44 ± 0,02	5,91 ± 0,02	5,88 ± 0,02	4,54 ± 0,01	4,97 ± 0,01	4,30 ± 0,02	5,23 ± 0,01	4,23 ± 0,02
Se	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	*	*	*	*	*
Sm	6,4 ± 0,1	4,73 ± 0,07	4,0 ± 0,1	4,37 ± 0,07	5,60 ± 0,02	4,84 ± 0,07	7,14 ± 0,09	4,14 ± 0,06	5,72 ± 0,08	4,87 ± 0,07
Ta	1,38 ± 0,06	0,77 ± 0,03	0,57 ± 0,02	0,75 ± 0,02	0,64 ± 0,02	0,54 ± 0,02	0,56 ± 0,02	0,52 ± 0,02	0,55 ± 0,01	0,67 ± 0,03
Tb	0,73 ± 0,04	0,50 ± 0,04	0,42 ± 0,03	0,54 ± 0,03	0,60 ± 0,04	0,47 ± 0,03	0,63 ± 0,04	0,45 ± 0,03	0,50 ± 0,03	0,52 ± 0,03
Th	15,2 ± 0,1	12,6 ± 0,1	9,03 ± 0,06	11,53 ± 0,07	17,7 ± 0,1	27,4 ± 0,2	18,8 ± 0,1	9,78 ± 0,08	13,9 ± 0,1	12,42 ± 0,09
U	6,0 ± 0,2	4,8 ± 0,2	3,6 ± 0,2	4,1 ± 0,2	4,5 ± 0,1	4,3 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,2 ± 0,2	6,3 ± 0,2	5,8 ± 0,1
Yb	1,38 ± 0,04	1,18 ± 0,04	1,01 ± 0,03	1,13 ± 0,03	1,28 ± 0,04	1,20 ± 0,03	1,40 ± 0,04	1,06 ± 0,03	1,11 ± 0,01	1,51 ± 0,04
Zn	500 ± 2	206 ± 1	136,7 ± 0,6	145 ± 1	109,5 ± 0,5	39 ± 2	49 ± 3	33 ± 2	49 ± 3	56 ± 3

* Valores não determinados

APÊNDICE 2 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA OS TESTEMUNHOS

Tabela 4.15 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica no testemunho T3

Elemento	T3K	T3L	T3M	T3N	T3O	T3P	T3Q	T3R	T3S	T3T
As	5,2 ± 0,3	4,4 ± 0,2	4,0 ± 0,3	5,4 ± 0,3	4,4 ± 0,2	4,26 ± 0,04	7,8 ± 0,2	9,0 ± 0,2	7,4 ± 0,2	4,2 ± 0,1
Ba	571 ± 8	567 ± 9	557 ± 9	614 ± 7	681 ± 9	603 ± 12	479 ± 10	470 ± 12	501 ± 13	618 ± 9
Br	102 ± 2	56 ± 1	78 ± 2	97 ± 2	79 ± 2	67 ± 3	112 ± 5	121 ± 5	96 ± 3	19 ± 1
Ce	83,9 ± 0,4	64,9 ± 0,4	66,0 ± 0,4	74,6 ± 0,4	77,1 ± 0,3	74,4 ± 0,4	101,3 ± 0,4	85,9 ± 0,4	74,1 ± 0,4	12,4 ± 0,1
Co	5,39 ± 0,03	4,44 ± 0,04	4,72 ± 0,05	5,50 ± 0,03	5,99 ± 0,03	4,66 ± 0,06	8,43 ± 0,06	8,2 ± 0,1	7,02 ± 0,06	1,82 ± 0,02
Cr	30,4 ± 0,4	27,2 ± 0,4	27,1 ± 0,4	29,6 ± 0,4	31,1 ± 0,5	25,4 ± 0,3	53,3 ± 0,7	46,7 ± 0,6	41,1 ± 0,5	7,9 ± 0,1
Cs	2,92 ± 0,05	2,51 ± 0,05	2,67 ± 0,06	3,06 ± 0,06	3,34 ± 0,06	2,73 ± 0,07	4,8 ± 0,1	4,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	1,29 ± 0,03
Eu	1,19 ± 0,02	1,16 ± 0,02	1,09 ± 0,02	1,19 ± 0,02	1,33 ± 0,02	1,14 ± 0,03	1,47 ± 0,04	1,38 ± 0,03	1,23 ± 0,03	0,66 ± 0,02
Fe (%)	2,11 ± 0,05	1,76 ± 0,04	1,89 ± 0,05	2,19 ± 0,05	2,40 ± 0,06	1,88 ± 0,04	3,59 ± 0,08	3,52 ± 0,08	2,92 ± 0,06	0,93 ± 0,02
Hf	16,3 ± 0,1	14,7 ± 0,1	11,6 ± 0,1	7,54 ± 0,05	6,92 ± 0,05	9,77 ± 0,09	9,15 ± 0,09	6,18 ± 0,07	8,16 ± 0,08	2,54 ± 0,03
La	41,1 ± 0,2	33,1 ± 0,2	32,8 ± 0,2	35,9 ± 0,2	36,9 ± 0,2	39,6 ± 0,2	51,2 ± 0,2	44,9 ± 0,2	39,0 ± 0,2	8,31 ± 0,06
Lu	0,29 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,14 ± 0,01
Nd	36 ± 5	27 ± 4	28 ± 4	32 ± 4	34 ± 5	33 ± 4	44 ± 5	40 ± 5	35 ± 5	7 ± 2
Rb	98 ± 1	91 ± 1	93 ± 1	100 ± 1	110 ± 1	95 ± 2	107 ± 2	110 ± 2	100 ± 2	89 ± 1
Sb	0,42 ± 0,08	0,43 ± 0,08	0,43 ± 0,08	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1
Sc	7,59 ± 0,02	6,73 ± 0,02	7,01 ± 0,02	7,51 ± 0,02	8,24 ± 0,02	6,55 ± 0,02	11,56 ± 0,03	10,62 ± 0,03	9,56 ± 0,03	2,18 ± 0,01
Se	0,47 ± 0,05	0,30 ± 0,05	0,39 ± 0,04	0,39 ± 0,05	0,48 ± 0,05	0,44 ± 0,09	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,50 ± 0,1	0,20 ± 0,1
Sm	6,47 ± 0,09	5,08 ± 0,07	5,11 ± 0,08	5,71 ± 0,08	5,79 ± 0,08	5,64 ± 0,07	8,4 ± 0,1	7,3 ± 0,1	6,5 ± 0,1	1,63 ± 0,02
Ta	0,91 ± 0,03	0,74 ± 0,03	0,77 ± 0,03	0,89 ± 0,03	0,93 ± 0,03	0,73 ± 0,03	1,15 ± 0,05	1,11 ± 0,04	0,98 ± 0,04	0,30 ± 0,05
Tb	0,73 ± 0,05	0,58 ± 0,04	0,62 ± 0,04	0,64 ± 0,04	0,63 ± 0,04	0,45 ± 0,03	0,78 ± 0,05	0,65 ± 0,05	0,61 ± 0,04	0,17 ± 0,02
Th	15,5 ± 0,1	11,45 ± 0,08	12,16 ± 0,08	11,89 ± 0,08	12,7 ± 0,1	11,31 ± 0,08	15,8 ± 0,1	14,5 ± 0,1	14,0 ± 0,1	7,30 ± 0,05
U	6,2 ± 0,2	5 ± 2	4,7 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,3 ± 0,2	5,2 ± 0,2	9,3 ± 0,3	9,1 ± 0,3	7,7 ± 0,3	1,9 ± 0,1
Yb	1,6 ± 0,04	1,46 ± 0,04	1,38 ± 0,04	1,15 ± 0,03	1,29 ± 0,03	1,20 ± 0,05	1,89 ± 0,07	1,64 ± 0,06	1,56 ± 0,06	0,78 ± 0,03
Zn	130 ± 7	100 ± 5	124 ± 6	162 ± 8	182 ± 9	102,9 ± 0,3	73,7 ± 0,2	76,0 ± 0,3	66,1 ± 0,2	15,47 ± 0,05

APÊNDICE 2 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA OS TESTEMUNHOS

Tabela 4.16 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica no testemunho T4

Elemento	T4A	T4B	T4C	T4D	T4E	T4F	T4G	T4H	T4I	T4J
As	6,0 ± 0,5	6,9 ± 0,3	6,8 ± 0,3	6,8 ± 0,3	5,3 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,4 ± 0,2	5,5 ± 0,2	5,3 ± 0,2	5,2 ± 0,2
Ba	352 ± 14	459 ± 17	432 ± 15	507 ± 15	545 ± 14	608 ± 13	506 ± 14	603 ± 12	538 ± 12	533 ± 14
Br	170 ± 3	126 ± 1	116 ± 2	135 ± 2	109 ± 1	89 ± 1	88 ± 1	77 ± 1	71 ± 1	59 ± 1
Ce	120 ± 1	123 ± 1	148 ± 1	131 ± 1	105 ± 1	114,7 ± 0,6	103,3 ± 0,7	93,1 ± 0,5	106,0 ± 0,5	87,6 ± 0,4
Co	11,1 ± 0,1	11,8 ± 0,1	12,6 ± 0,1	12,1 ± 0,1	9,4 ± 0,1	9,3 ± 0,1	9,7 ± 0,1	8,8 ± 0,1	8,6 ± 0,1	8,2 ± 0,1
Cr	55 ± 1	56 ± 2	56 ± 2	55 ± 2	42 ± 1	43,0 ± 0,4	44,7 ± 0,5	42,6 ± 0,4	42,9 ± 0,4	39,1 ± 0,4
Cs	5,3 ± 0,1	5,4 ± 0,1	5,4 ± 0,1	5,7 ± 0,1	4,5 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,1 ± 0,1
Eu	1,66 ± 0,04	1,73 ± 0,04	1,80 ± 0,04	1,81 ± 0,04	1,54 ± 0,03	1,56 ± 0,04	1,52 ± 0,04	1,47 ± 0,03	1,47 ± 0,03	1,38 ± 0,03
Fe (%)	4,05 ± 0,03	4,25 ± 0,04	4,28 ± 0,04	4,30 ± 0,04	3,47 ± 0,03	3,32 ± 0,07	3,52 ± 0,08	3,28 ± 0,07	3,15 ± 0,07	3,00 ± 0,06
Hf	7,11 ± 0,05	8,34 ± 0,05	8,44 ± 0,06	8,01 ± 0,06	9,61 ± 0,06	11,8 ± 0,1	9,0 ± 0,1	11,7 ± 0,1	8,5 ± 0,1	9,5 ± 0,1
La	60,4 ± 0,2	64,2 ± 0,2	76,9 ± 0,2	66,7 ± 0,2	58,4 ± 0,2	56,1 ± 0,2	52,3 ± 0,2	47,0 ± 0,2	54,0 ± 0,3	45,7 ± 0,2
Lu	0,30 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,26 ± 0,01
Nd	50 ± 10	51 ± 9	67 ± 12	56 ± 10	52 ± 9	48 ± 7	46 ± 6	41 ± 5	48 ± 6	41 ± 5
Rb	113 ± 3	123 ± 2	125 ± 2	124 ± 2	123 ± 2	124 ± 2	125 ± 2	125 ± 2	121 ± 2	116 ± 2
Sb										
Sc	12,93 ± 0,04	12,29 ± 0,04	13,35 ± 0,04	13,53 ± 0,04	11,08 ± 0,03	10,84 ± 0,03	11,46 ± 0,03	10,79 ± 0,03	10,36 ± 0,03	9,80 ± 0,03
Sm	9,2 ± 0,2	10,2 ± 0,2	11,6 ± 0,2	10,3 ± 0,2	9,1 ± 0,2	8,5 ± 0,1	8,0 ± 0,1	7,3 ± 0,1	7,0 ± 0,1	6,9 ± 0,1
Ta	1,29 ± 0,05	1,36 ± 0,05	1,34 ± 0,05	1,36 ± 0,05	1,16 ± 0,04	1,10 ± 0,05	1,18 ± 0,05	1,14 ± 0,05	1,03 ± 0,04	1,02 ± 0,04
Tb	0,77 ± 0,05	0,87 ± 0,06	0,92 ± 0,06	0,90 ± 0,05	0,75 ± 0,05	0,76 ± 0,05	0,71 ± 0,05	0,73 ± 0,05	0,78 ± 0,06	0,66 ± 0,05
Th	19,8 ± 0,1	19,0 ± 0,1	25,9 ± 0,1	20,0 ± 0,1	17,0 ± 0,1	18,3 ± 0,1	16,3 ± 0,1	15,9 ± 0,1	17,2 ± 0,1	13,4 ± 0,1
U	6,1 ± 0,3	6,3 ± 0,2	6,7 ± 0,2	6,3 ± 0,2	5,9 ± 0,2	5,9 ± 0,2	5,6 ± 0,2	5,8 ± 0,2	5,6 ± 0,2	5,0 ± 0,2
Yb	1,85 ± 0,07	1,83 ± 0,07	1,87 ± 0,06	1,91 ± 0,07	1,83 ± 0,06	1,77 ± 0,06	1,71 ± 0,06	1,61 ± 0,05	1,66 ± 0,06	1,50 ± 0,05
Zn	890 ± 65	765 ± 56	737 ± 54	782 ± 57	494 ± 36	434 ± 25	457 ± 26	420 ± 24	399 ± 22	376 ± 22

* Valores não determinados

APÊNDICE 2 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA OS TESTEMUNHOS

Tabela 4.17 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica no testemunho T4

Elemento	T4K	T4L	T4M	T4N	T4O	T4P	T4Q	T4R	T4S	T4T	T4U
As	5,2 ± 0,3	7,0 ± 0,4	6,3 ± 0,3	3,8 ± 0,4	4,7 ± 0,1	3,9 ± 0,2	2,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,2	3,0 ± 0,2
Ba	448 ± 18	454 ± 18	544 ± 20	348 ± 9	621 ± 21	591 ± 18	651 ± 19	752 ± 20	780 ± 19	742 ± 20	530 ± 9
Br	71 ± 2	63 ± 1	70 ± 2	48 ± 1	46 ± 1	36,8 ± 0,8	42,3 ± 0,9	30,6 ± 0,7	22,0 ± 0,5	26,1 ± 0,5	16,5 ± 0,4
Ce	91,5 ± 0,6	103,5 ± 0,7	97,5 ± 0,7	72,8 ± 0,5	82,5 ± 0,6	72,8 ± 0,4	61,1 ± 0,4	73,0 ± 0,5	66,5 ± 0,4	41,0 ± 0,3	15,5 ± 0,1
Co	8,7 ± 0,1	9,7 ± 0,1	9,1 ± 0,1	7,6 ± 0,1	8,1 ± 0,1	7,1 ± 0,1	5,4 ± 0,1	4,2 ± 0,1	2,87 ± 0,04	3,70 ± 0,05	2,37 ± 0,02
Cr	41 ± 1	44,3 ± 0,1	43,0 ± 0,1	27,4 ± 0,5	36,7 ± 0,1	34 ± 1	26 ± 1	23 ± 1	17 ± 1	21 ± 1	11,1 ± 0,4
Cs	4,4 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1	3,8 ± 0,1	4,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,53 ± 0,03
Eu	1,44 ± 0,04	1,56 ± 0,04	1,50 ± 0,05	1,38 ± 0,04	1,40 ± 0,04	1,40 ± 0,04	1,16 ± 0,04	1,17 ± 0,04	0,97 ± 0,03	1,03 ± 0,04	0,61 ± 0,01
Fe (%)	3,14 ± 0,05	3,44 ± 0,05	3,26 ± 0,05	2,71 ± 0,04	2,93 ± 0,05	2,64 ± 0,07	2,01 ± 0,05	1,59 ± 0,04	1,10 ± 0,03	1,44 ± 0,04	1,09 ± 0,03
Hf	8,53 ± 0,09	8,76 ± 0,09	8,58 ± 0,08	8,03 ± 0,07	7,7 ± 0,1	8,6 ± 0,9	17,4 ± 0,1	16,7 ± 0,1	11,6 ± 0,1	9,0 ± 0,1	3,21 ± 0,03
La	46,6 ± 0,3	51,1 ± 0,3	48,4 ± 0,3	46,7 ± 0,3	40,5 ± 0,2	36,0 ± 0,2	30,6 ± 0,2	38,5 ± 0,2	34,0 ± 0,1	22,1 ± 0,1	10,8 ± 0,1
Lu	0,23 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,065 ± 0,003
Nd	41 ± 7	46 ± 8	42 ± 7	41 ± 7	35 ± 7	33 ± 5	27 ± 4	33 ± 5	30 ± 4	21 ± 3	11 ± 1
Rb	127 ± 3	125 ± 3	125 ± 3	125 ± 3	128 ± 3	116 ± 3	109 ± 3	110 ± 3	100 ± 2	99 ± 3	80 ± 1
Sc	10,01 ± 0,04	11,21 ± 0,04	11,58 ± 0,04	9,05 ± 0,03	9,49 ± 0,04	8,70 ± 0,04	7,13 ± 0,03	6,03 ± 0,03	4,43 ± 0,02	5,21 ± 0,03	2,86 ± 0,01
Sm	6,82 ± 0,06	7,74 ± 0,07	7,31 ± 0,07	6,99 ± 0,07	4,40 ± 0,06	5,7 ± 0,1	5,01 ± 0,05	5,7 ± 0,1	5,45 ± 0,06	3,84 ± 0,04	1,78 ± 0,02
Ta	1,10 ± 0,05	1,23 ± 0,06	1,14 ± 0,05	1,07 ± 0,05	1,17 ± 0,06	1,01 ± 0,05	0,86 ± 0,05	0,74 ± 0,04	0,58 ± 0,03	0,57 ± 0,04	0,31 ± 0,01
Tb	0,71 ± 0,07	0,76 ± 0,07	0,81 ± 0,07	0,71 ± 0,06	0,63 ± 0,06	0,47 ± 0,05	0,43 ± 0,04	0,42 ± 0,04	0,44 ± 0,04	0,34 ± 0,02	0,16 ± 0,01
Th	16,03 ± 0,09	17,04 ± 0,09	14,8 ± 0,1	11,5 ± 0,1	14,0 ± 0,1	11,7 ± 0,1	11,6 ± 0,1	13,4 ± 0,1	17,6 ± 0,1	7,55 ± 0,04	4,41 ± 0,02
U	4,9 ± 0,3	5,4 ± 0,3	5,2 ± 0,3	4,4 ± 0,2	4,2 ± 0,1	3,5 ± 0,1	4,6 ± 0,2	4,5 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1
Yb	1,37 ± 0,06	1,75 ± 0,08	1,33 ± 0,08	1,04 ± 0,05	1,34 ± 0,07	1,40 ± 0,06	1,39 ± 0,07	1,20 ± 0,06	1,00 ± 0,05	1,00 ± 0,05	0,40 ± 0,02
Zn	358 ± 23	448 ± 29	403 ± 26	233 ± 15	227 ± 15	192 ± 12	88 ± 5	54 ± 3	27 ± 2	33 ± 2	21 ± 1

APÊNDICE 3 – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T1

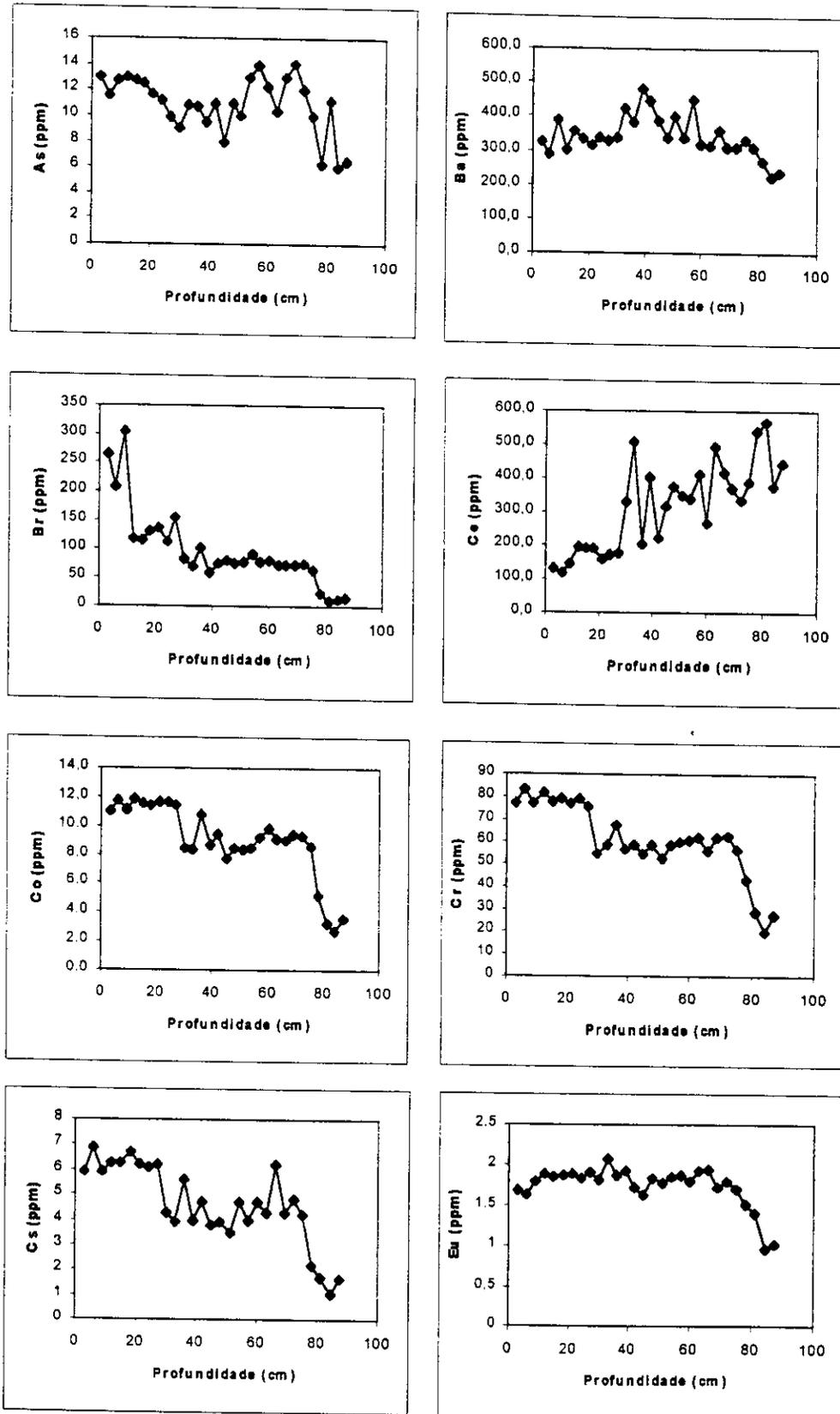


Figura 4.6 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T1

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T1

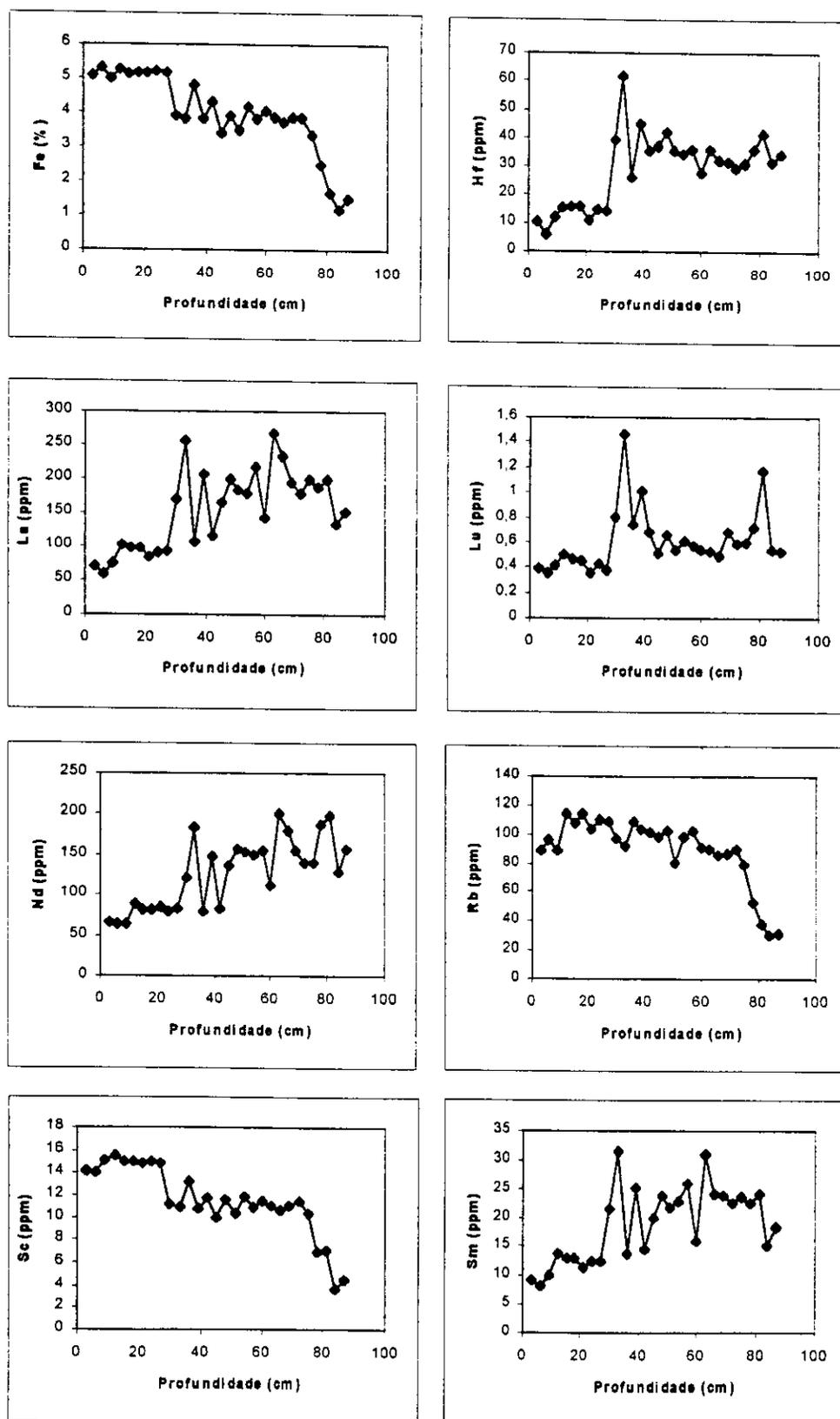


Figura 4.7 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T1

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T1

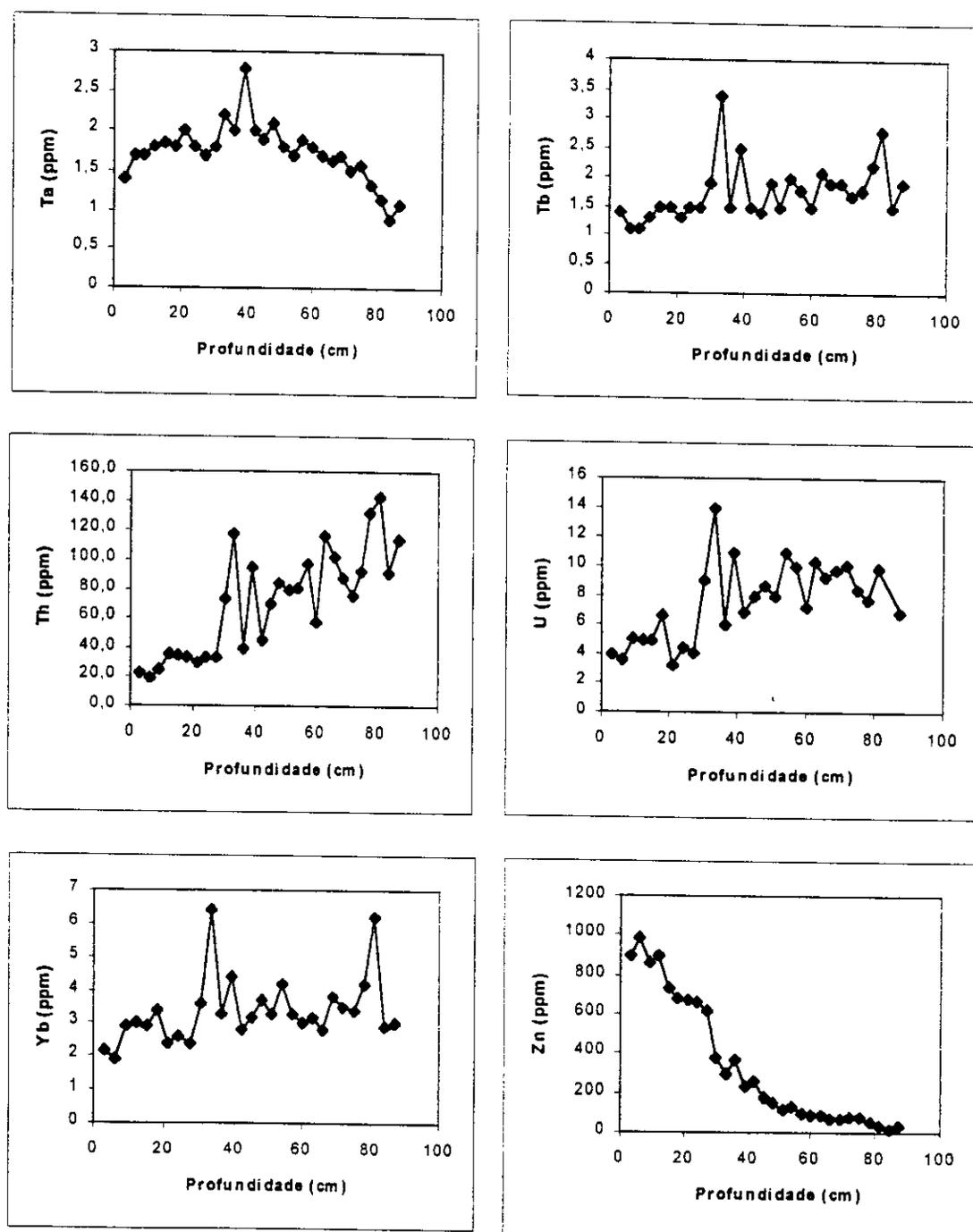


Figura 4.8 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T1

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T2

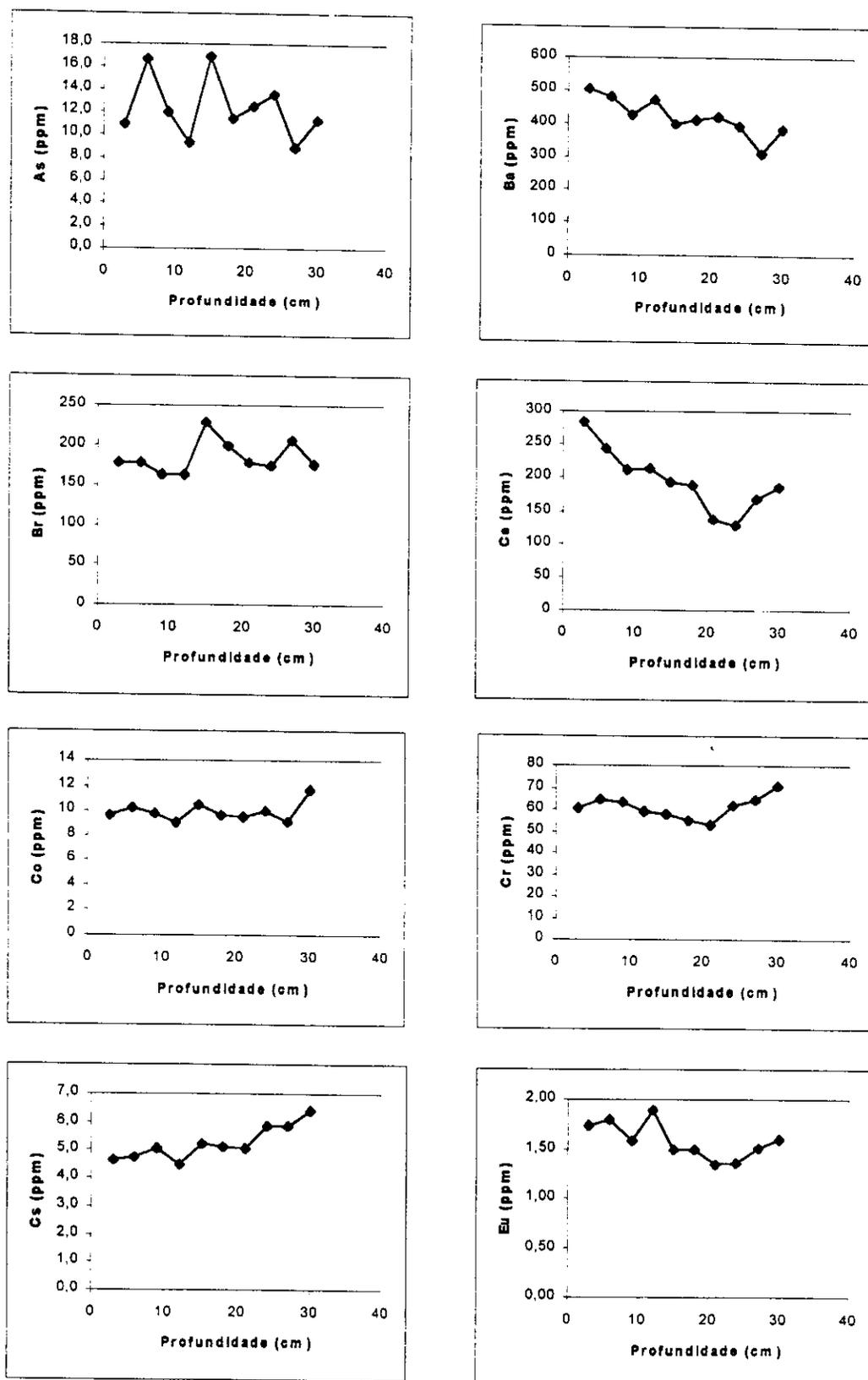


Figura 4.9 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T2

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T2

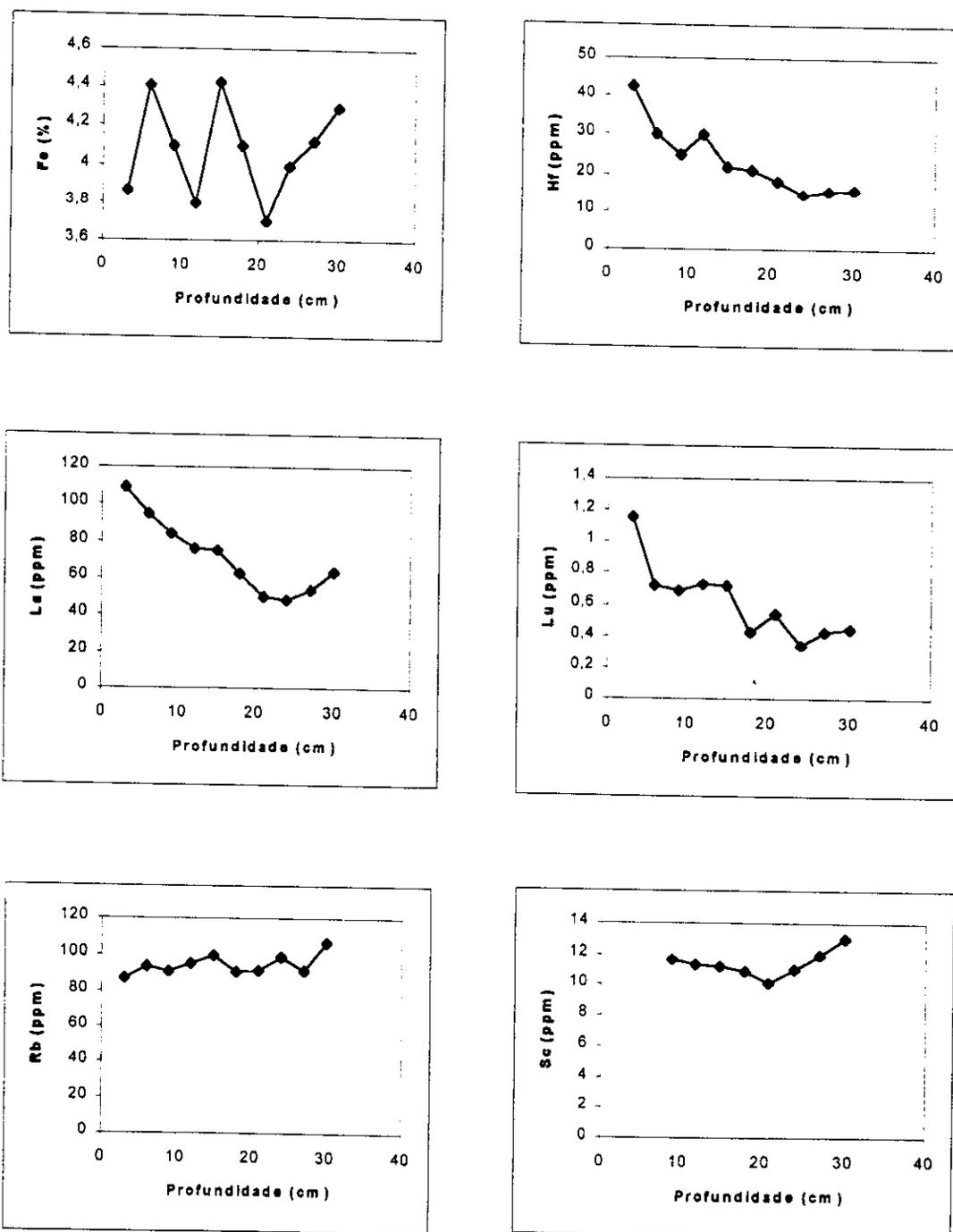


Figura 4.10 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T2

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T2

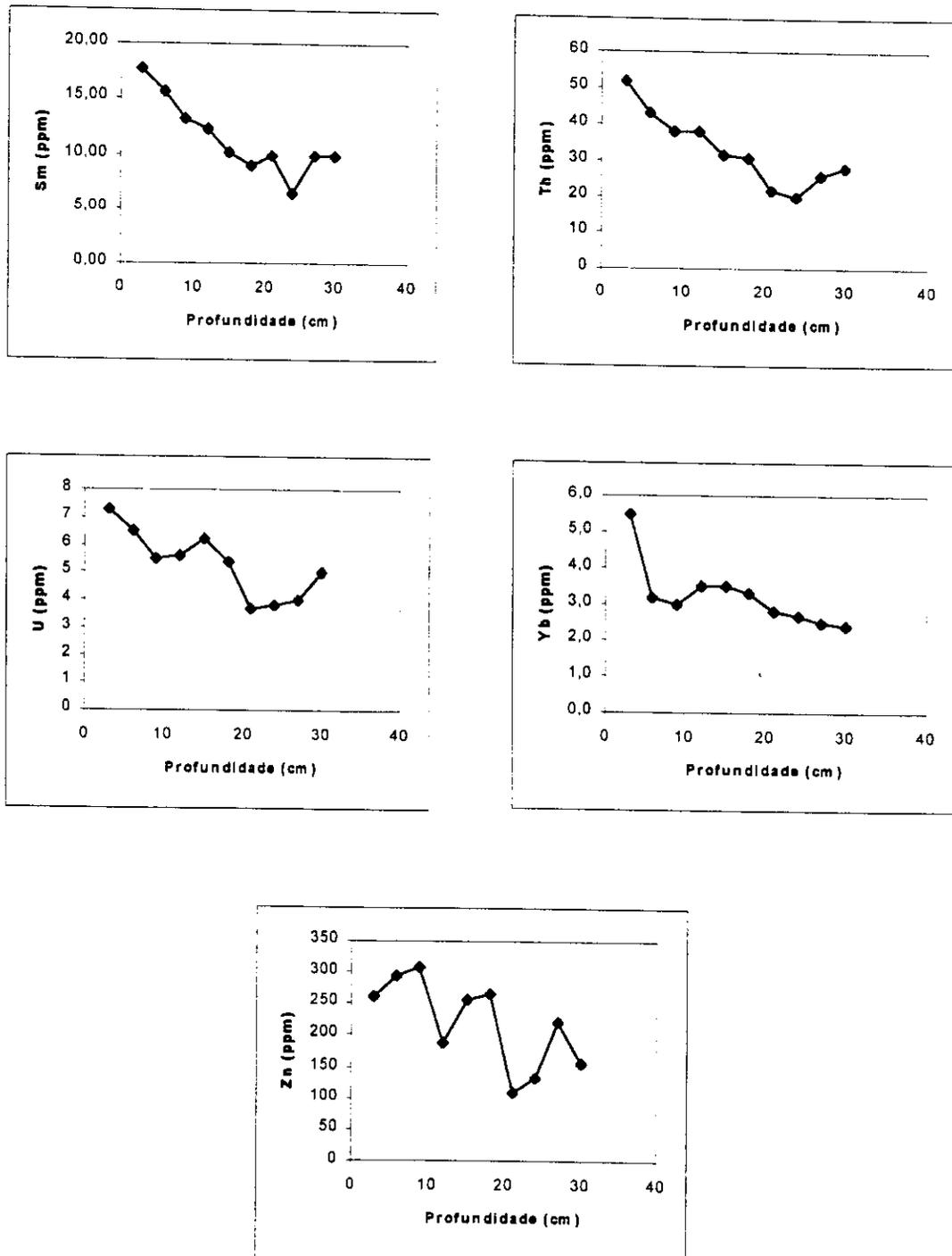


Figura 4.11 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T2

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T3

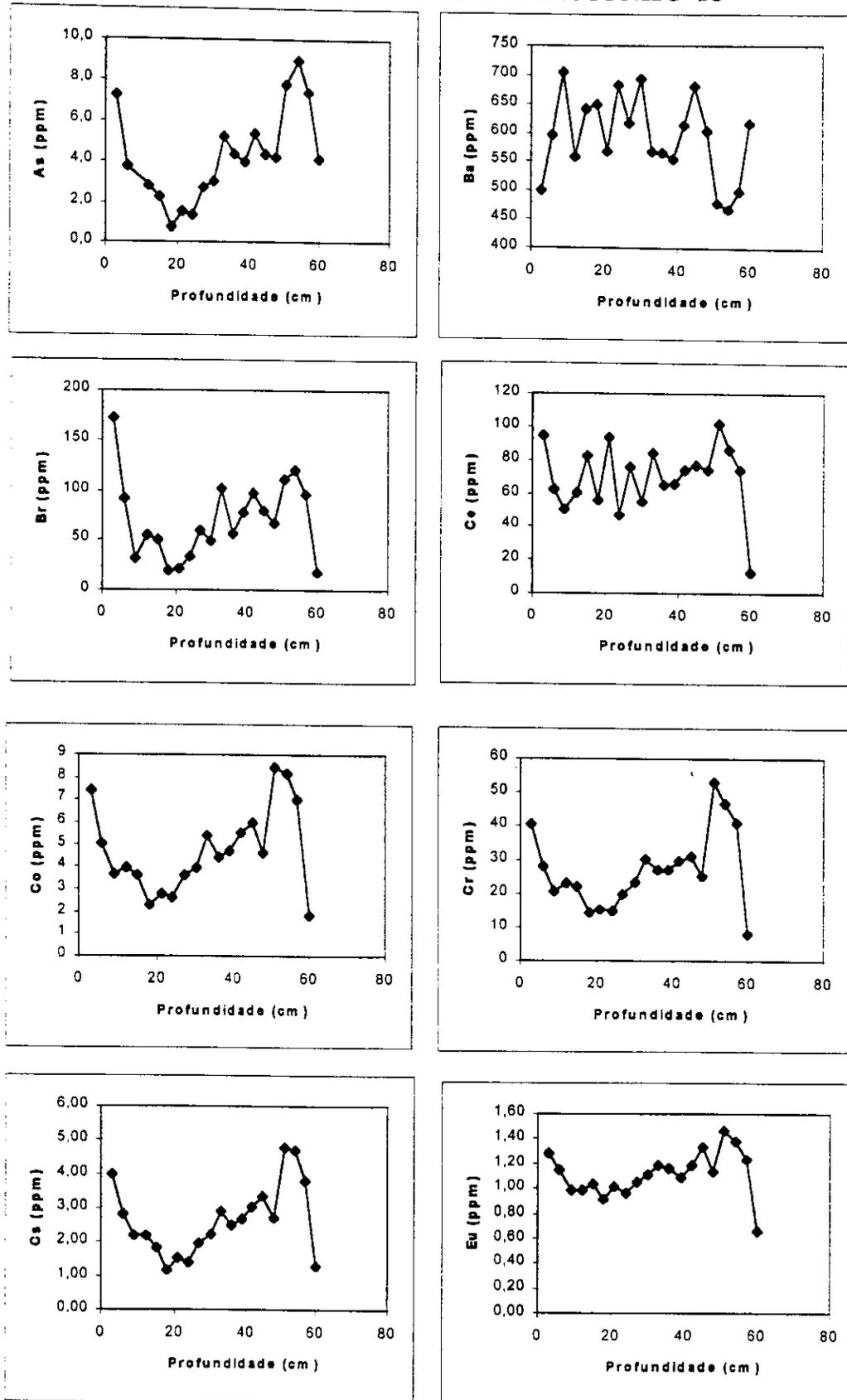


Figura 4.12 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T3

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T3

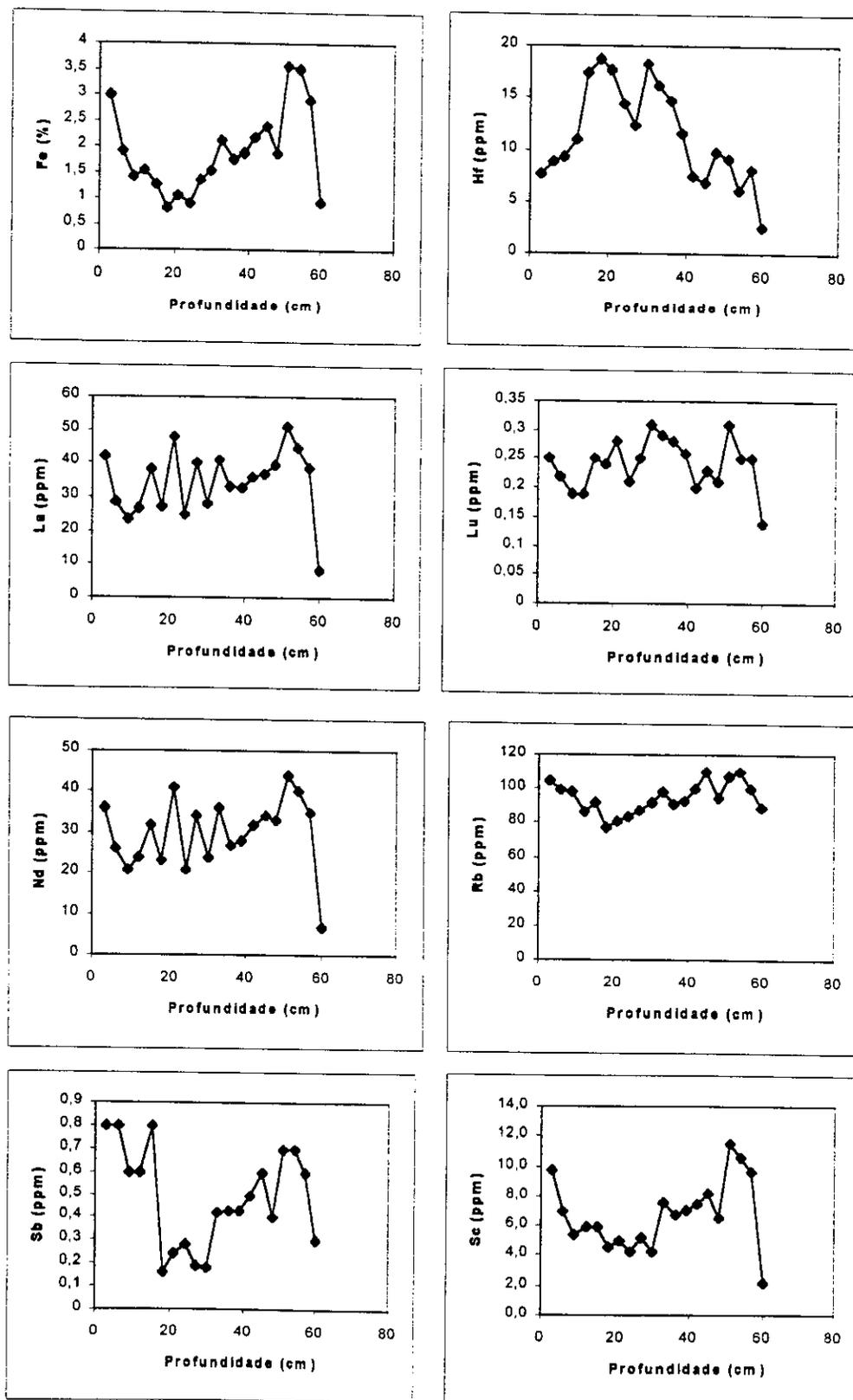


Figura 4.13 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T3

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T3

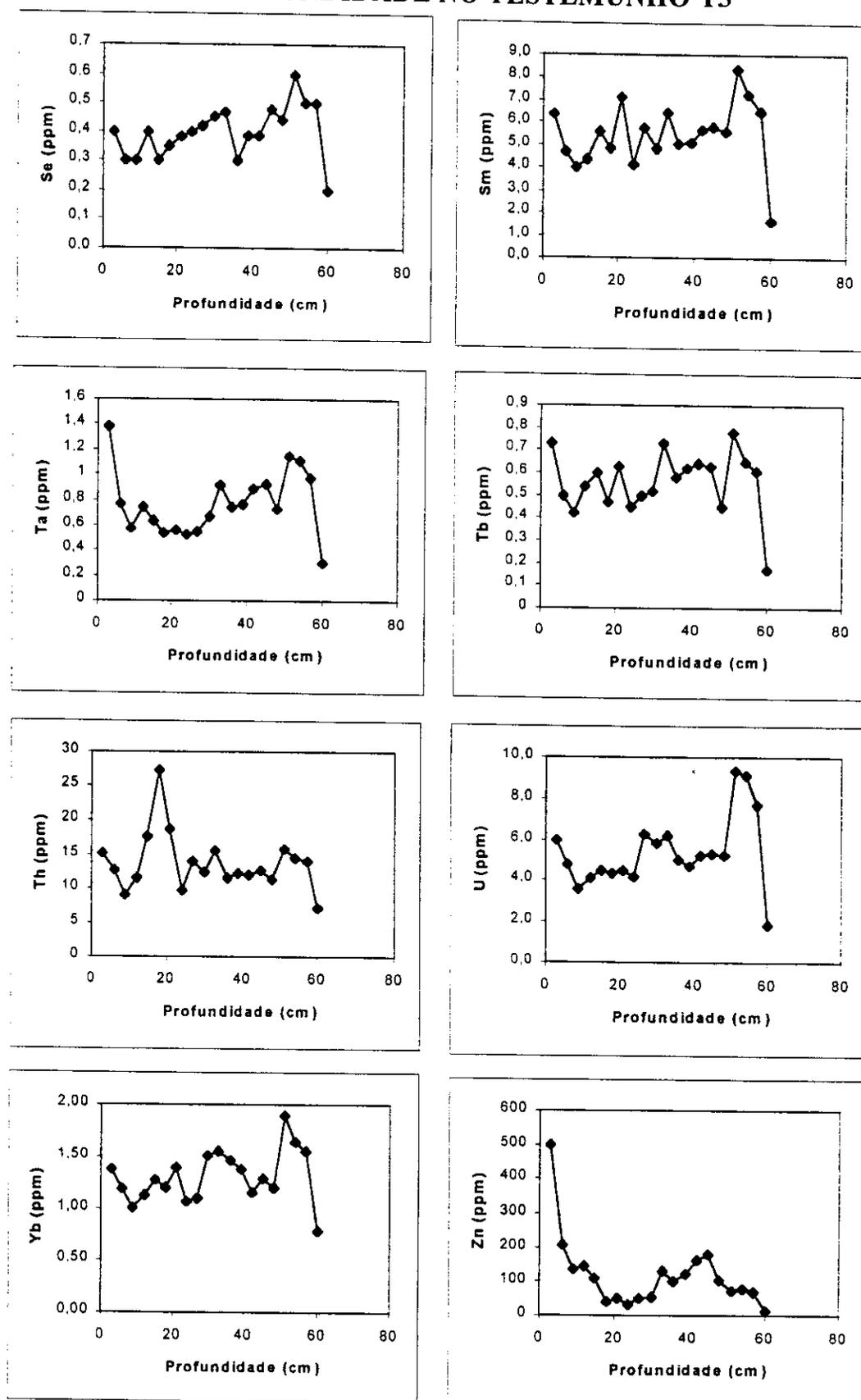


Figura 4.14 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T3

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T4

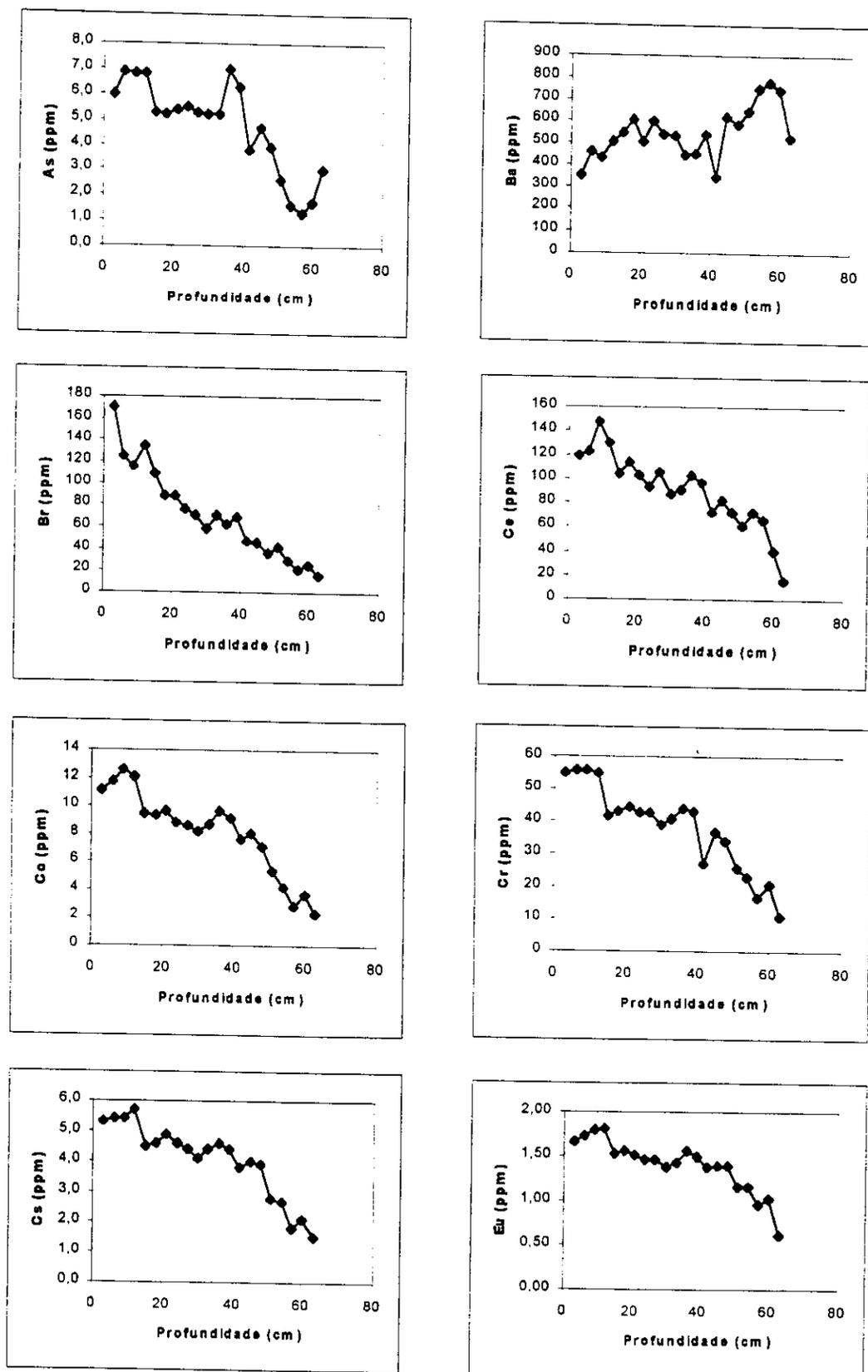


Figura 4.15 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T4

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T4

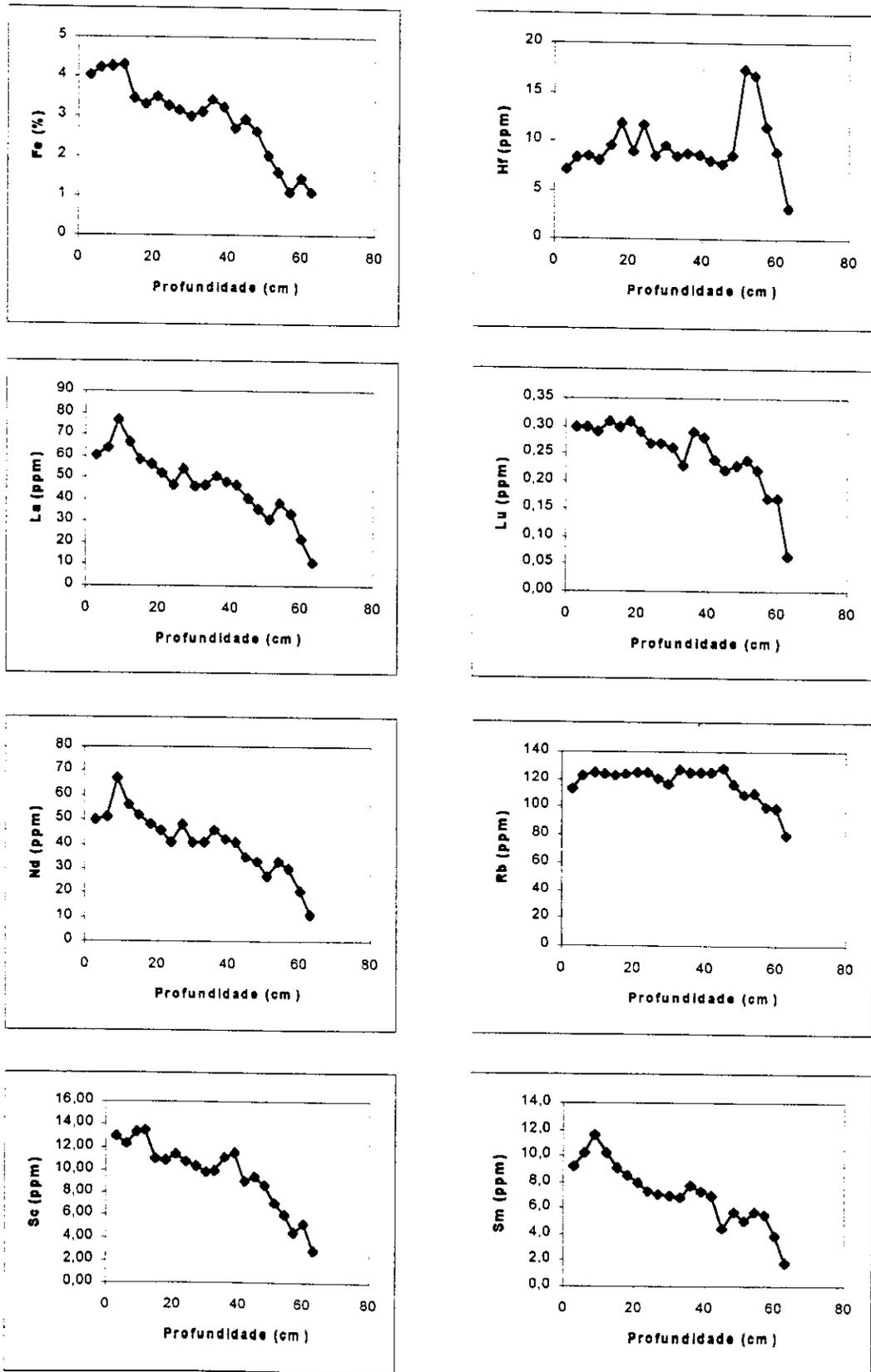


Figura 4.16 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T4

APÊNDICE 3 (continuação) – GRÁFICOS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE NO TESTEMUNHO T4

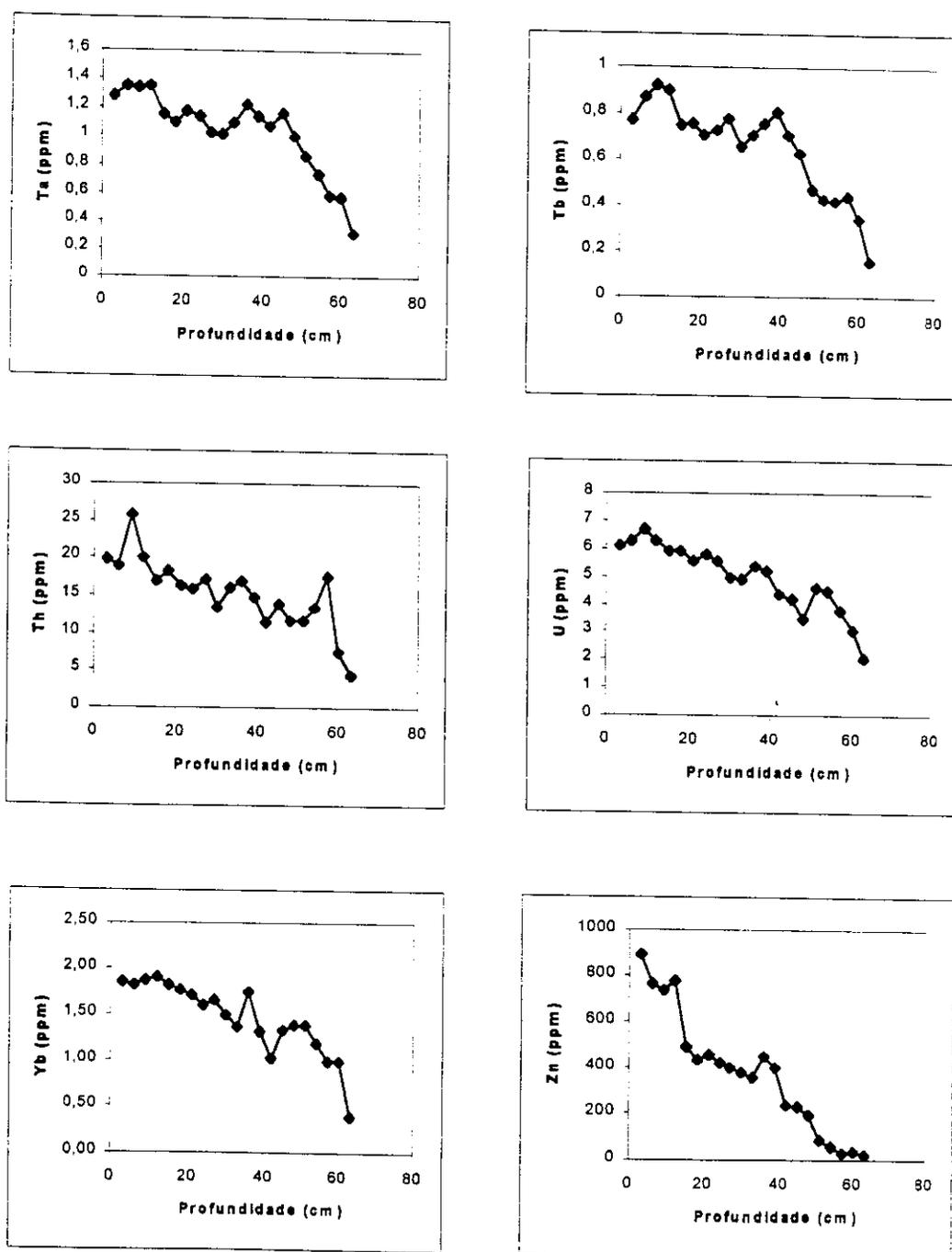


Figura 4.17 - Concentrações dos elementos analisados em função da profundidade no testemunho T4

APÊNDICE 4 (continuação) – MATRIZES DE CORRELAÇÃO OBTIDAS PARA OS TESTEMUNHOS

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	La	Lu	Rb	Sc	Sm	Th	U	Yb	
As	0,10																		
Ba	-0,49	0,22																	
Br	0,11	0,34	-0,46																
Ce	0,77	0,03	0,70	-0,13															
Co	0,15	0,45	-0,12	0,12	-0,02														
Cr	-0,16	-0,08	-0,23	-0,22	0,18	0,57													
Cs	0,53	-0,13	0,80	0,18	-0,57	0,57	0,57												
Eu	-0,66	-0,14	0,63	-0,36	0,80	-0,11	0,30	-0,54											
Fe	-0,22	0,59	-0,25	0,50	0,16	0,67	0,52	0,33	0,06										
Hf	-0,70	0,00	0,85	-0,24	0,92	-0,27	-0,11	0,77	0,73	-0,18									
La	0,81	0,19	0,76	-0,16	0,97	0,01	0,15	-0,61	0,74	0,17	0,92								
Lu	-0,69	0,08	0,76	-0,12	0,87	-0,18	-0,11	-0,69	0,61	-0,14	0,95	0,90							
Rb	0,32	0,24	-0,37	0,11	-0,40	0,78	0,48	0,67	-0,17	0,46	-0,56	-0,39	-0,47						
Sc	-0,11	-0,28	-0,40	-0,04	0,12	0,58	0,89	0,64	0,24	0,49	-0,21	0,02	-0,18	0,57					
Sm	-0,68	0,03	0,73	-0,27	0,93	-0,13	0,12	-0,64	0,74	-0,01	0,91	0,94	0,90	-0,52	-0,02				
Th	0,81	0,04	0,76	-0,19	0,99	-0,12	0,10	-0,66	0,80	0,07	0,95	0,98	0,90	-0,48	0,01	0,94			
U	-0,77	0,28	0,71	0,06	0,94	0,12	0,06	-0,58	0,70	0,30	0,86	0,94	0,84	-0,26	0,02	0,81	0,93		
Yb	-0,55	-0,01	0,71	0,00	0,78	-0,26	-0,64	0,46	-0,24	0,91	0,78	0,90	0,90	-0,54	-0,32	0,72	0,81	0,78	
Zn	0,80	0,22	0,29	0,20	0,71	-0,08	0,10	-0,43	0,45	0,48	0,53	0,71	0,47	-0,45	0,06	0,59	0,71	0,72	0,40
Finos	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	La	Lu	Rb	Sc	Sm	Th	U	Yb	



Correlação positiva significativa para $p < 0,010$

Correlação negativa significativa para $p < 0,010$

Figura 4.19 - Matriz de correlação para o testemunho T2 (n=10)

APÊNDICE 4 (continuação) – MATRIZES DE CORRELAÇÃO OBTIDAS PARA OS TESTEMUNHOS

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	La	Lu	Nd	Rb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	
As	0,23																						
Ba	0,19	0,77																					
Br	0,20	0,88	0,56																				
Ce	-0,24	0,58	0,88	0,61																			
Co	0,23	0,98	0,84	0,61	0,99																		
Cr	0,15	0,96	0,87	0,60	1,00	0,98																	
Cs	0,25	0,97	0,87	0,60	1,00	0,98																	
Eu	0,28	0,90	-0,57	0,78	0,63	0,95	0,93	0,96															
Fe	0,21	0,98	0,77	0,86	0,61	1,00	0,99	1,00	0,95														
Hf	-0,49	0,73	0,49	0,72	-0,30	0,76	0,69	0,77	0,69	0,75													
La	-0,23	0,57	0,91	0,44	0,96	0,57	0,58	0,62	0,59	-0,27													
Lu	-0,49	0,20	-0,22	0,07	0,39	0,20	0,28	0,20	0,31	0,22	0,40	0,45											
Nd	-0,17	0,63	0,63	0,50	0,96	0,64	0,64	0,64	0,68	0,65	-0,36	0,99	0,40										
Rb	0,45	0,87	-0,45	0,84	0,52	0,92	0,87	0,92	0,94	0,91	0,78	0,46	0,09	0,55									
Sc	0,17	0,95	0,79	0,85	0,67	0,97	0,97	0,97	0,92	0,97	0,74	0,63	0,17	0,69	0,87								
Sm	-0,22	0,67	0,67	0,50	0,91	0,68	0,71	0,69	0,72	0,70	-0,30	0,96	0,51	0,97	0,54	0,73							
Ta	0,12	0,90	0,69	0,95	0,62	0,93	0,90	0,92	0,85	0,92	0,70	0,51	0,14	0,57	0,86	0,91	0,60						
Tb	-0,14	0,68	0,63	0,67	0,80	0,71	0,72	0,69	0,71	0,70	-0,29	0,70	0,49	0,74	0,62	0,75	0,77	0,76					
Th	-0,53	-0,23	-0,01	-0,23	0,20	-0,21	-0,16	-0,23	-0,23	-0,20	0,46	0,17	0,25	0,14	-0,32	-0,10	0,23	-0,12	0,08				
U	0,01	0,84	0,66	0,60	0,57	0,83	0,87	0,84	0,81	0,85	-0,47	0,66	0,45	0,69	0,67	0,80	0,79	0,66	0,56	-0,02			
Yb	-0,20	0,67	0,62	0,43	0,57	0,67	0,74	0,68	0,70	0,69	-0,08	0,62	0,79	0,63	0,51	0,67	0,76	0,57	0,73	0,12	0,78		
Zn	0,01	0,36	-0,26	0,72	0,31	0,40	0,32	0,37	0,31	0,36	-0,44	0,08	-0,18	0,12	0,45	0,38	0,04	0,66	0,39	-0,12	-0,05	-0,06	

Correlação positiva significativa para $p < 0,010$
 Correlação negativa significativa para $p < 0,010$

Figura 4.20 - Matriz de correlação o testemunho T3 (n=18, 2 casos rejeitados por falta de valores)

APÊNDICE 4 (continuação) – MATRIZES DE CORRELAÇÃO OS TESTEMUNHOS

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	La	Lu	Nd	Rb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb
As	0,84																				
Ba	0,76	0,77																			
Br	0,87	0,82	0,85																		
Ce	0,91	0,93	0,87	0,93																	
Co	0,91	0,92	0,89	0,94	0,98																
Cr	0,91	0,92	0,86	0,92	0,99	0,98															
Cs	0,88	0,85	0,83	0,95	0,97	0,96	0,97														
Eu	0,93	0,94	0,88	0,92	1,00	0,98	0,99	0,96													
Fe	-0,20	-0,40	0,57	-0,21	-0,23	-0,19	-0,20	-0,07	-0,25												
Hf	0,88	0,80	0,55	0,85	0,99	0,93	0,92	0,91	0,95	0,92	-0,06										
La	0,84	0,75	-0,42	0,77	0,90	0,87	0,88	0,89	0,94	0,87	0,17	0,89									
Lu	0,86	0,80	0,55	0,82	0,98	0,92	0,90	0,91	0,94	0,91	-0,07	0,99	0,88								
Nd	0,67	0,70	-0,43	0,50	0,76	0,80	0,75	0,83	0,86	0,78	0,07	0,76	0,84	0,77							
Rb	0,91	0,92	0,64	0,86	0,93	0,99	0,98	0,99	0,98	0,99	-0,17	0,92	0,92	0,83	0,89						
Sc	0,90	0,77	-0,54	0,87	0,96	0,90	0,89	0,88	0,92	0,89	-0,03	0,98	0,88	0,97	0,68	0,89					
Sm	0,86	0,87	0,62	0,79	0,90	0,97	0,94	0,97	0,98	0,96	-0,10	0,90	0,91	0,89	0,89	0,97	0,85				
Ta	0,87	0,87	0,60	0,79	0,94	0,95	0,92	0,94	0,95	0,94	-0,14	0,95	0,89	0,95	0,86	0,95	0,91	0,93			
Tb	0,72	0,65	-0,34	0,75	0,94	0,79	0,81	0,76	0,82	0,76	0,06	0,92	0,76	0,91	0,63	0,78	0,89	0,76	0,83		
Th	0,87	0,78	-0,46	0,85	0,95	0,89	0,91	0,89	0,91	0,89	0,11	0,95	0,93	0,94	0,75	0,91	0,94	0,87	0,92	0,88	
U	0,84	0,76	-0,38	0,82	0,92	0,88	0,91	0,89	0,92	0,88	0,11	0,89	0,95	0,89	0,75	0,90	0,88	0,85	0,82	0,93	
Yb	0,92	0,87	0,68	0,97	0,90	0,94	0,95	0,92	0,88	0,94	-0,30	0,89	0,78	0,87	0,57	0,91	0,90	0,85	0,86	0,79	0,87
Zn																					

Correlação positiva significativa para $p < 0,010$
 Correlação negativa significativa para $p < 0,010$

Figura 4.21 - Matriz de correlação para o testemunho T4 (n=21)

**APÊNDICE 5 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO
DE SUPERFÍCIE DE FUNDO**

Tabela 4.18 – Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica nas amostras A1 a A10

Elemento	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
As	7,0 ± 0,3	9,3 ± 0,4	1,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,6 ± 0,1	4,1 ± 0,2	2,4 ± 0,1	5,2 ± 0,2	7,0 ± 0,4	5,0 ± 0,2
Ba	680 ± 11	378 ± 9	315 ± 6	300 ± 5	376 ± 7	182 ± 7	393 ± 15	337 ± 6	283 ± 9	357 ± 18
Br	176 ± 3	302 ± 4	50 ± 1	25,6 ± 0,5	32,3 ± 0,5	115 ± 1	67 ± 1	39 ± 1	350 ± 5	130 ± 2
Ce	111,6 ± 0,7	7 ± 1	24,8 ± 0,1	7,52 ± 0,07	82,4 ± 0,3	56,1 ± 0,3	63,3 ± 0,5	28,0 ± 0,2	89,3 ± 0,6	63,8 ± 0,3
Co	11,7 ± 0,1	11,4 ± 0,1	1,57 ± 0,02	0,70 ± 0,01	2,27 ± 0,03	3,87 ± 0,04	3,8 ± 0,1	2,82 ± 0,03	10,9 ± 0,1	6,2 ± 0,1
Cr	57 ± 2	70 ± 1	17,6 ± 0,4	3,57 ± 0,07	14,7 ± 0,3	25,3 ± 0,5	22 ± 1	18,4 ± 0,6	72 ± 2	43 ± 2
Cs	5,04 ± 0,09	5,90 ± 0,09	0,81 ± 0,03	0,33 ± 0,02	0,64 ± 0,03	1,84 ± 0,05	1,42 ± 0,08	1,06 ± 0,04	5,6 ± 0,1	2,6 ± 0,1
Eu	1,93 ± 0,04	1,61 ± 0,03	0,39 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,67 ± 0,02	0,79 ± 0,02	0,65 ± 0,04	0,41 ± 0,01	1,36 ± 0,03	0,85 ± 0,04
Fe (%)	4,11 ± 0,06	4,38 ± 0,08	0,62 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,87 ± 0,02	1,56 ± 0,03	1,35 ± 0,01	2,58 ± 0,04	3,92 ± 0,06	2,16 ± 0,01
Hf	11,8 ± 0,1	5,53 ± 0,05	6,77 ± 0,05	1,89 ± 0,02	8,9 ± 0,1	3,17 ± 0,03	6,52 ± 0,08	3,91 ± 0,03	4,11 ± 0,04	9,9 ± 0,1
La	64,1 ± 0,2	60,0 ± 0,2	11,9 ± 0,1	3,94 ± 0,05	46,2 ± 0,2	28,4 ± 0,2	77,5 ± 0,4	12,2 ± 0,1	46,2 ± 0,2	77,7 ± 0,5
Lu	0,42 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,30 ± 0,01
Nd	52 ± 10	51 ± 9	13 ± 2	3,0 ± 0,6	32 ± 6	27 ± 5	35 ± 9	10 ± 2	38 ± 7	42 ± 9
Rb	112 ± 2	103 ± 1	32,5 ± 0,7	29,4 ± 0,6	35,9 ± 0,8	34 ± 1	49 ± 2	47 ± 1	83 ± 2	61 ± 2
Sc	14,10 ± 0,04	13,99 ± 0,09	1,86 ± 0,01	0,61 ± 0,01	2,63 ± 0,01	4,92 ± 0,05	3,94 ± 0,03	2,61 ± 0,01	13,05 ± 0,04	6,72 ± 0,04
Sm	8,6 ± 0,1	8,5 ± 0,1	2,50 ± 0,03	0,60 ± 0,01	4,96 ± 0,06	4,21 ± 0,01	10,2 ± 0,1	1,93 ± 0,03	6,3 ± 0,1	10,2 ± 0,1
Ta	1,51 ± 0,04	1,32 ± 0,04	0,39 ± 0,02	0,12 ± 0,00	0,30 ± 0,02	0,60 ± 0,03	0,58 ± 0,05	0,36 ± 0,02	1,14 ± 0,04	0,92 ± 0,06
Tb	0,89 ± 0,05	0,87 ± 0,05	0,24 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,34 ± 0,03	0,41 ± 0,05	0,17 ± 0,02	0,64 ± 0,04	0,51 ± 0,06
Th	3,9 ± 0,1	3,9 ± 0,2	1,3 ± 0,1	*	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1	2,8 ± 0,2	3,1 ± 0,2
U	15,5 ± 0,1	16,4 ± 0,1	3,28 ± 0,03	1,13 ± 0,01	16,5 ± 0,1	5,49 ± 0,03	9,7 ± 0,1	3,36 ± 0,02	12,85 ± 0,08	9,8 ± 0,1
Yb	2,32 ± 0,07	2,00 ± 0,05	0,94 ± 0,03	0,26 ± 0,01	0,74 ± 0,02	0,84 ± 0,03	0,93 ± 0,07	0,51 ± 0,02	1,72 ± 0,05	1,9 ± 0,1
Zn	637 ± 30	810 ± 18	78 ± 2	37,0 ± 0,8	58 ± 1	241 ± 5	174 ± 22	97 ± 3	986 ± 25	500 ± 64

* Valor não determinado

APÊNDICE 5 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

Tabela 4.19 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica nas amostras A11 a A20

Elemento	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20
As	3,7 ± 0,1	6,3 ± 0,6	8,1 ± 0,5	11 ± 1	9,1 ± 0,9	7,9 ± 0,3	9,7 ± 0,6	6,8 ± 0,2	7,1 ± 0,4	10,6 ± 0,4
Ba	413 ± 14	314 ± 9	280 ± 10	249 ± 13	195 ± 11	270 ± 10	209 ± 10	285 ± 17	335 ± 17	396 ± 17
Br	42 ± 1	274 ± 5	280 ± 5	291 ± 5	277 ± 5	197 ± 3	317 ± 5	228 ± 4	186 ± 3	312 ± 5
Ce	93,5 ± 0,5	89,8 ± 0,4	87,4 ± 0,4	116,5 ± 0,6	108,3 ± 0,5	124,9 ± 0,6	120,2 ± 0,8	111,9 ± 0,6	129,0 ± 0,6	135,5 ± 0,7
Co	2,9 ± 0,1	9,7 ± 0,1	7,8 ± 0,1	9,7 ± 0,1	10,8 ± 0,1	15,9 ± 0,1	12,5 ± 0,1	11,1 ± 0,1	11,7 ± 0,1	11,5 ± 0,1
Cr	18 ± 1	68,2 ± 0,5	58,2 ± 0,5	76,4 ± 0,8	87,7 ± 0,7	91,4 ± 0,6	141 ± 4	86 ± 2	79 ± 2	66 ± 2
Cs	1,2 ± 0,1	5,5 ± 0,1	4,5 ± 0,1	5,8 ± 0,1	6,5 ± 0,1	8,5 ± 0,1	7,1 ± 0,3	6,7 ± 0,2	7,0 ± 0,2	5,8 ± 0,2
Eu	0,74 ± 0,03	1,47 ± 0,03	1,26 ± 0,03	1,65 ± 0,04	1,68 ± 0,03	2,16 ± 0,04	1,80 ± 0,04	1,74 ± 0,05	2,05 ± 0,05	1,86 ± 0,05
Fe (%)	1,54 ± 0,01	4,7 ± 1,3	4,5 ± 1,2	5,3 ± 1,5	5,7 ± 1,6	7 ± 2	5,16 ± 0,07	4,42 ± 0,05	4,41 ± 0,05	4,48 ± 0,05
Hf	11,2 ± 0,1	5,84 ± 0,05	6,37 ± 0,05	5,52 ± 0,05	2,50 ± 0,03	3,28 ± 0,03	2,25 ± 0,03	3,93 ± 0,06	4,62 ± 0,06	6,05 ± 0,07
La	115,3 ± 0,7	48,0 ± 0,2	43,6 ± 0,2	62,4 ± 0,3	60,1 ± 0,2	73,7 ± 0,3	73,9 ± 0,3	52,2 ± 0,1	68,1 ± 0,3	69,1 ± 0,1
Lu	0,15 ± 0,09	0,32 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,32 ± 0,01
Nd	49 ± 10	54 ± 14	62 ± 14	64 ± 16	59 ± 14	56 ± 13	51 ± 10	41 ± 7	55 ± 9	55 ± 9
Rb	51 ± 2	88 ± 1	75 ± 1	86 ± 2	96 ± 2	136 ± 2	102 ± 2	97 ± 3	107 ± 3	113 ± 3
Sc	3,16 ± 0,02	12,88 ± 0,04	10,48 ± 0,03	13,61 ± 0,04	14,86 ± 0,04	18,87 ± 0,04	16,18 ± 0,05	15,2 ± 0,1	16,9 ± 0,1	14,86 ± 0,05
Sm	12,3 ± 0,1	6,8 ± 0,1	6,4 ± 0,1	8,2 ± 0,2	7,7 ± 0,1	10,7 ± 0,2	8,2 ± 0,1	7,2 ± 0,1	9,4 ± 0,1	9,4 ± 0,1
Ta	0,66 ± 0,05	1,22 ± 0,03	1,03 ± 0,03	1,52 ± 0,05	1,68 ± 0,04	2,16 ± 0,04	1,78 ± 0,05	1,45 ± 0,06	1,61 ± 0,06	1,36 ± 0,06
Tb	0,54 ± 0,05	0,74 ± 0,04	0,65 ± 0,04	0,78 ± 0,04	0,84 ± 0,05	1,06 ± 0,05	0,80 ± 0,05	0,84 ± 0,09	1,01 ± 0,09	0,96 ± 0,09
Th	3,8 ± 0,3	2,9 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,7 ± 0,2	2,7 ± 0,1	4,1 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,7 ± 0,1	4,9 ± 0,2	3,5 ± 0,2
U	14,2 ± 0,1	13,4 ± 0,1	12,1 ± 0,1	19,6 ± 0,1	16,3 ± 0,1	17,5 ± 0,1	17,3 ± 0,2	18,2 ± 0,1	20,2 ± 0,1	20,6 ± 0,1
Yb	0,97 ± 0,07	1,6 ± 0,1	1,55 ± 0,04	1,87 ± 0,05	1,79 ± 0,05	2,57 ± 0,06	2,20 ± 0,07	1,86 ± 0,09	2,10 ± 0,09	1,99 ± 0,09
Zn	151 ± 20	881 ± 275	1272 ± 398	2400 ± 751	2644 ± 827	2070 ± 648	2894 ± 75	1677 ± 27	633 ± 10	1343 ± 22

APÊNDICE 5 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

Tabela 4.20 - Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos analisados através de análise por ativação neutrônica nas amostras A21 a A28

Elemento	A21	A22	A23	A24	A25	A26	A27	A28
As	12,1 ± 0,4	7,8 ± 0,4	6,6 ± 0,6	8,0 ± 0,5	6,5 ± 0,5	6,3 ± 0,4	8,0 ± 0,3	8,1 ± 0,5
Ba	246 ± 15	273 ± 13	223 ± 8	265 ± 8	230 ± 9	320 ± 8	328 ± 9	649 ± 11
Br	296 ± 4	275 ± 4	450 ± 7	311 ± 5	381 ± 5	336 ± 5	290 ± 4	208 ± 3
Ce	110,2 ± 0,6	88,9 ± 0,4	84,3 ± 0,5	104,0 ± 0,7	91,1 ± 0,6	100,7 ± 0,6	127,2 ± 0,7	128,3 ± 0,8
Co	9,7 ± 0,1	8,4 ± 0,1	9,5 ± 0,1	10,3 ± 0,1	10,2 ± 0,1	10,4 ± 0,1	11,3 ± 0,1	11,1 ± 0,1
Cr	76 ± 2	63 ± 2	67 ± 3	70 ± 3	71 ± 3	65 ± 3	73 ± 3	54 ± 2
Cs	5,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	5,5 ± 0,1	5,7 ± 0,1	5,6 ± 0,1	5,1 ± 0,2	7,4 ± 0,1	2,1 ± 0,1
Eu	1,51 ± 0,04	1,29 ± 0,04	1,45 ± 0,04	1,57 ± 0,04	1,45 ± 0,04	1,57 ± 0,04	1,77 ± 0,04	2,13 ± 0,04
Fe (%)	4,34 ± 0,05	3,51 ± 0,04	3,97 ± 0,04	4,37 ± 0,04	4,02 ± 0,04	4,06 ± 0,04	4,58 ± 0,04	4,10 ± 0,06
Hf	4,95 ± 0,05	5,08 ± 0,06	3,63 ± 0,04	8,22 ± 0,07	3,42 ± 0,04	6,94 ± 0,06	7,45 ± 0,06	17,5 ± 0,1
La	58,3 ± 0,3	45,7 ± 0,2	43,1 ± 0,2	53,6 ± 0,2	47,7 ± 0,2	53,4 ± 0,2	68,3 ± 0,2	65,9 ± 0,2
Lu	0,39 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,40 ± 0,01
Nd	45 ± 7	37 ± 6	41 ± 9	42 ± 10	38 ± 9	41 ± 9	52 ± 11	54 ± 10
Rb	89 ± 2	77 ± 2	82 ± 2	93 ± 2	89 ± 2	99 ± 2	105 ± 2	111 ± 2
Sc	13,35 ± 0,05	10,81 ± 0,04	12,58 ± 0,04	13,00 ± 0,04	12,76 ± 0,04	12,28 ± 0,03	13,56 ± 0,04	14,38 ± 0,04
Sm	8,1 ± 0,1	6,5 ± 0,1	5,9 ± 0,1	7,4 ± 0,1	6,3 ± 0,1	7,0 ± 0,1	8,8 ± 0,1	8,7 ± 0,1
Ta	1,35 ± 0,05	1,03 ± 0,05	1,20 ± 0,04	1,41 ± 0,04	1,26 ± 0,04	1,42 ± 0,04	1,57 ± 0,05	1,49 ± 0,04
Tb	0,89 ± 0,08	0,66 ± 0,07	0,68 ± 0,04	0,75 ± 0,05	0,67 ± 0,04	0,79 ± 0,05	0,90 ± 0,05	0,86 ± 0,05
Th	4,3 ± 0,2	3,2 ± 0,2	2,9 ± 0,1	3,3 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1	5,3 ± 0,5
U	17,1 ± 0,1	12,9 ± 0,1	12,7 ± 0,1	16,7 ± 0,1	13,6 ± 0,1	15,3 ± 0,1	20,5 ± 0,1	18,9 ± 0,1
Yb	2,29 ± 0,09	1,53 ± 0,07	1,61 ± 0,06	2,01 ± 0,01	1,72 ± 0,06	1,89 ± 0,06	2,13 ± 0,07	2,17 ± 0,06
Zn	1404 ± 23	1001 ± 16	1164 ± 66	873 ± 49	687 ± 39	542 ± 31	743 ± 42	1011 ± 26

APÊNDICE 6 – MAPAS DE CONTORNO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE
SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

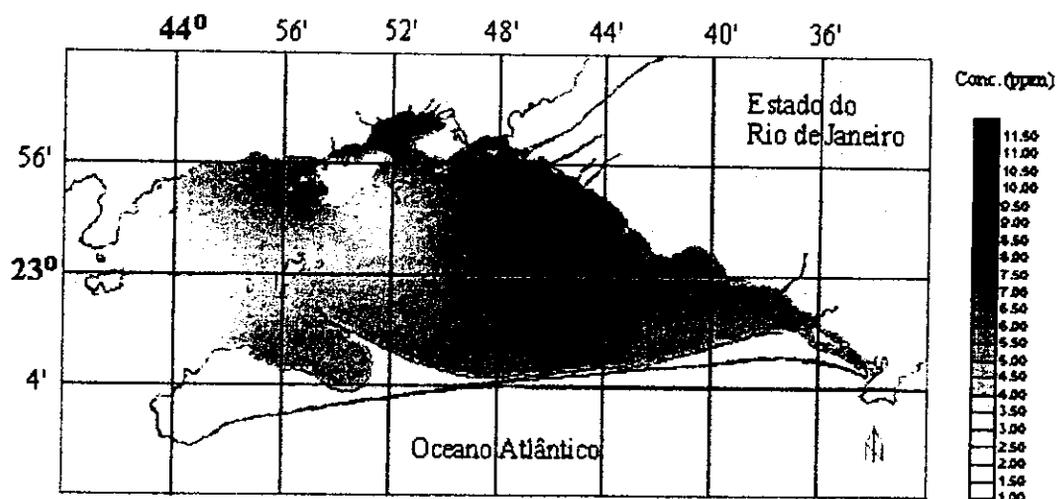


Figura 4.22 - Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o arsênio

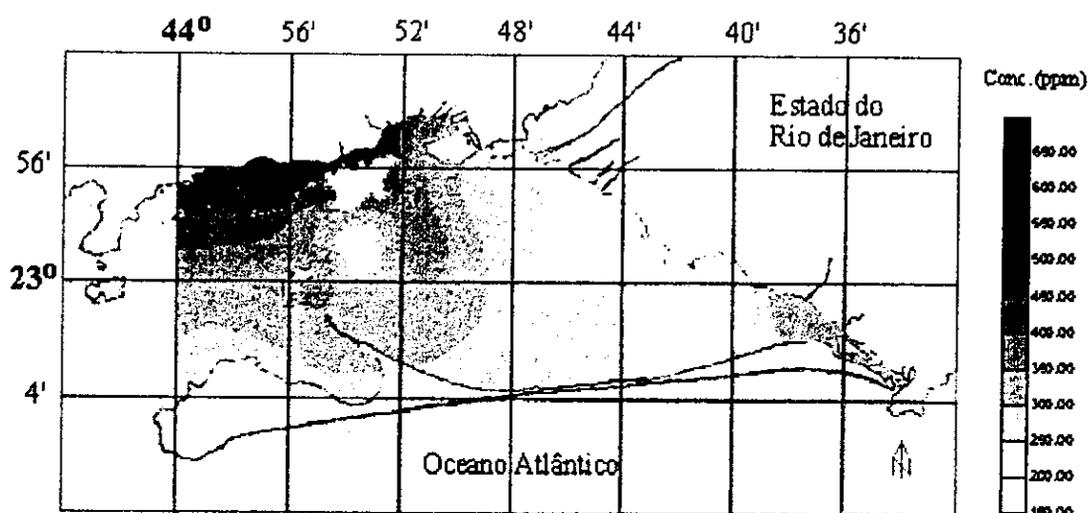


Figura 4.23 - Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o bário

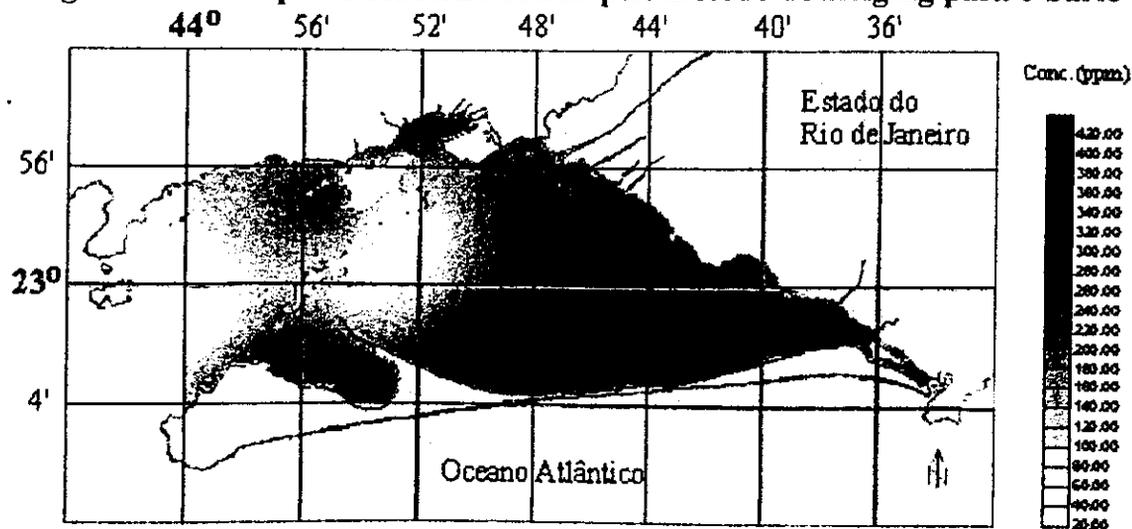


Figura 4.24 - Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o bromo

APÊNDICE 6 (continuação) – MAPAS DE CONTORNO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

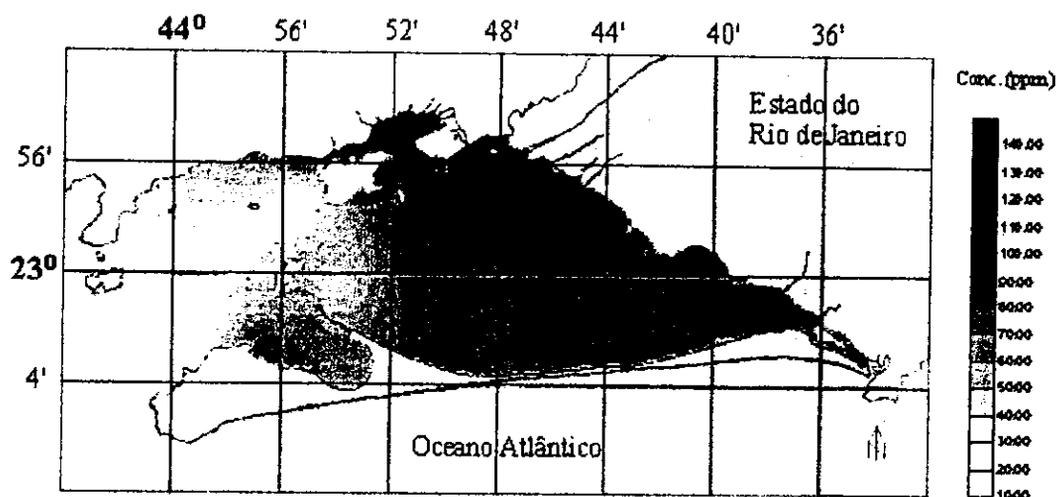


Figura 4.25 - Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o cério

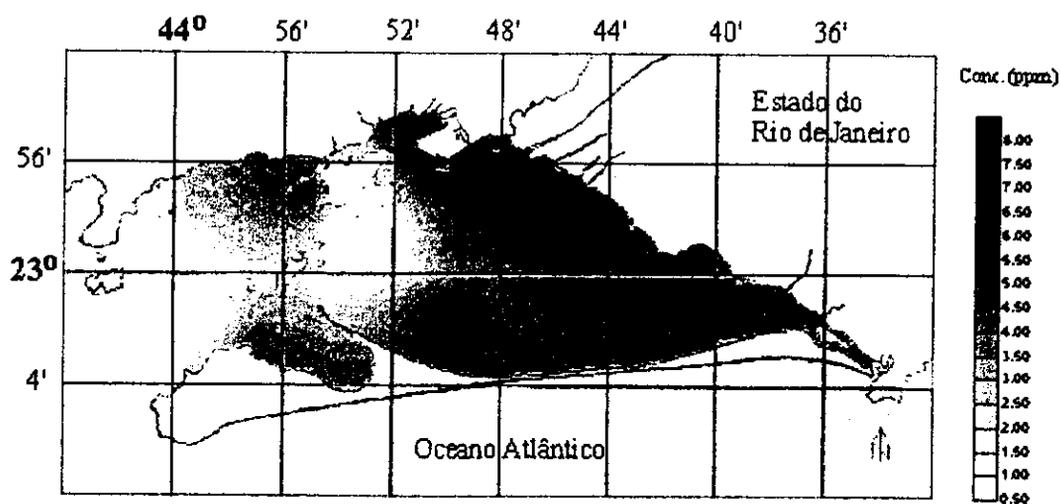


Figura 4.26 - Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o césio

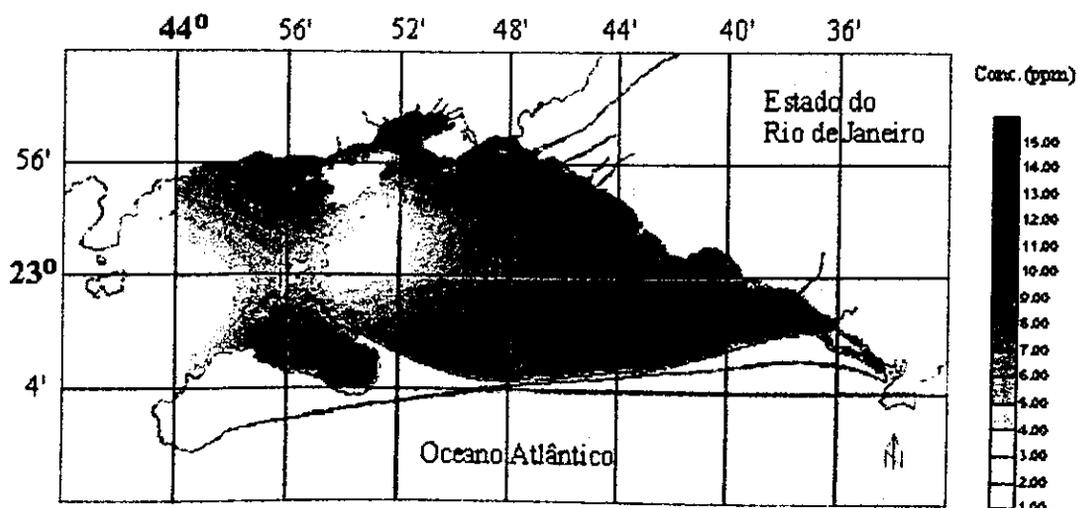


Figura 4.27 - Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o cobalto

APÊNDICE 6 (continuação) – MAPAS DE CONTORNO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

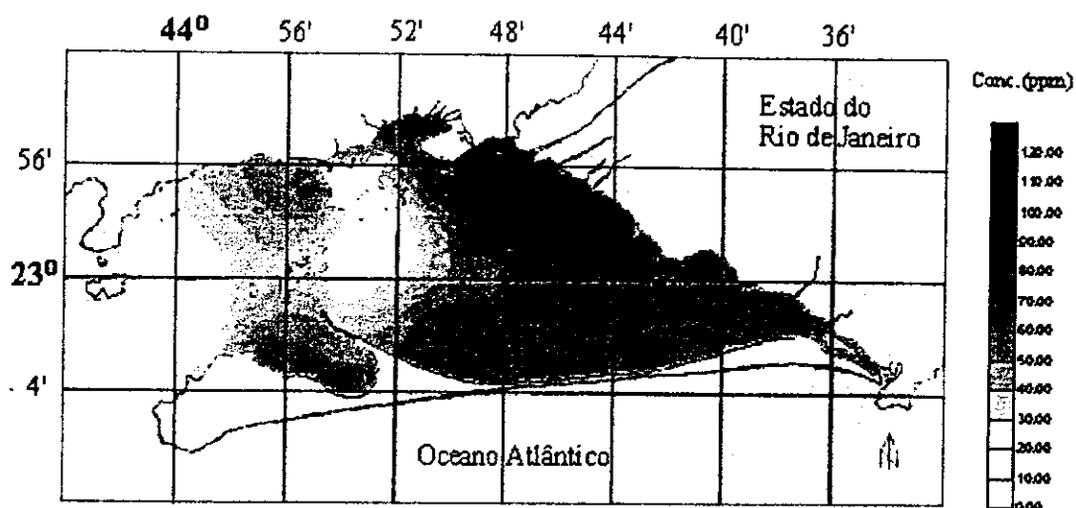


Figura 4.28- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o cromo

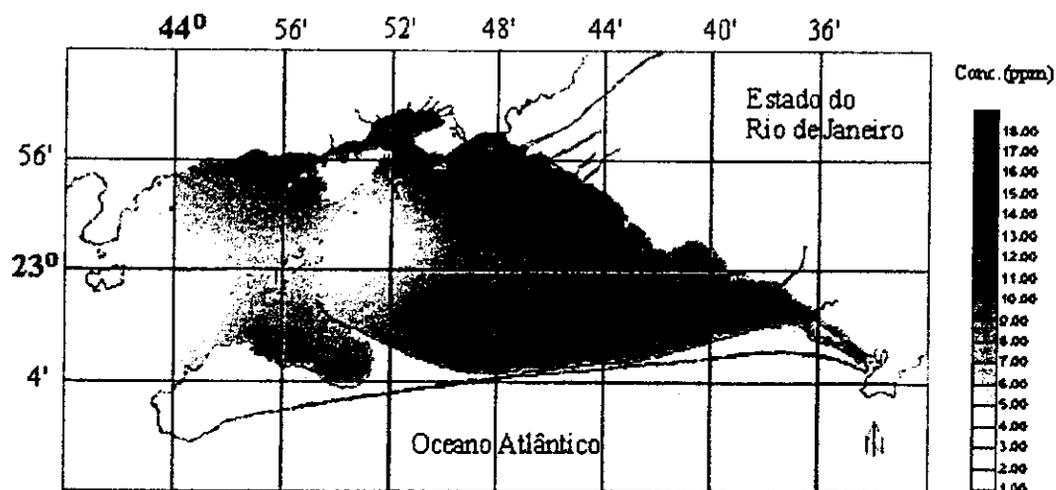


Figura 4.29 - Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o escândio

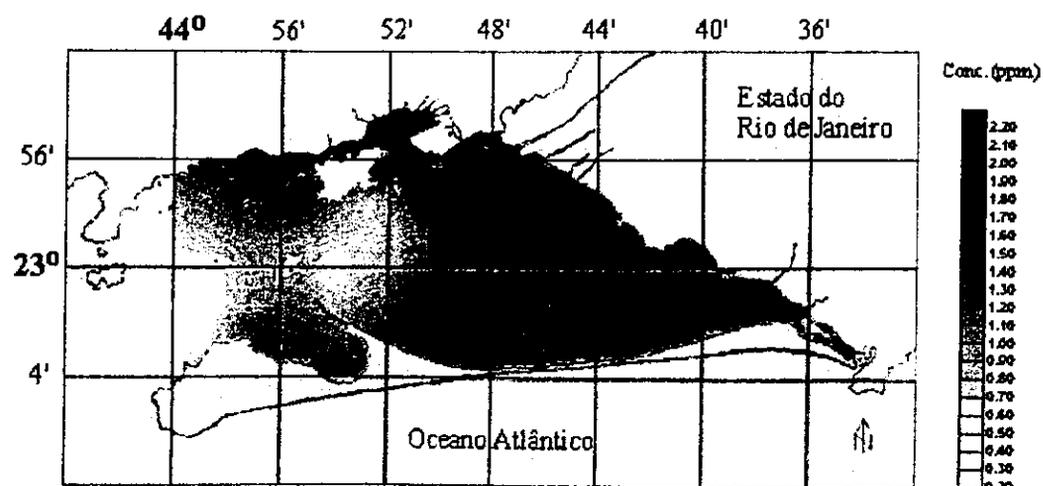


Figura 4.30- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o európio

APÊNDICE 6 (continuação) – MAPAS DE CONTORNO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

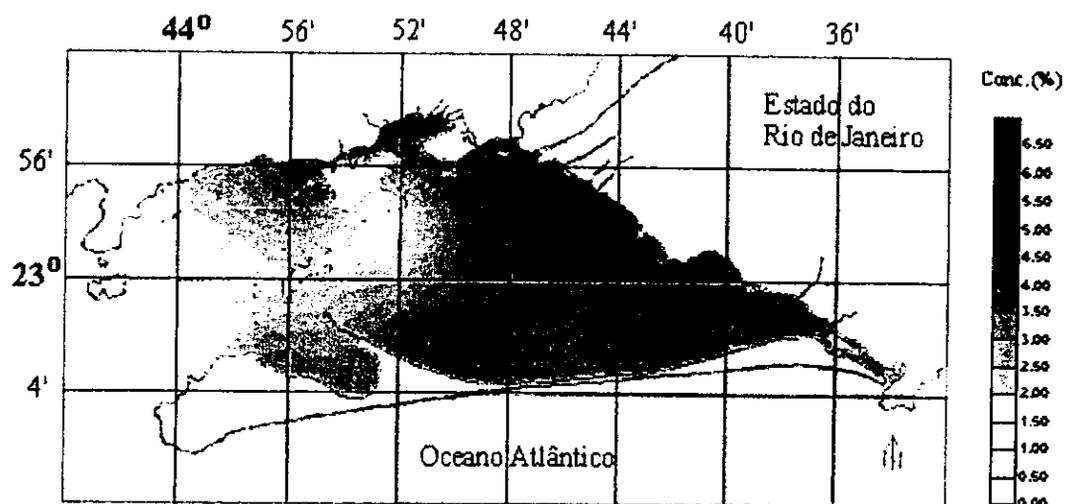


Figura 4.31- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o ferro

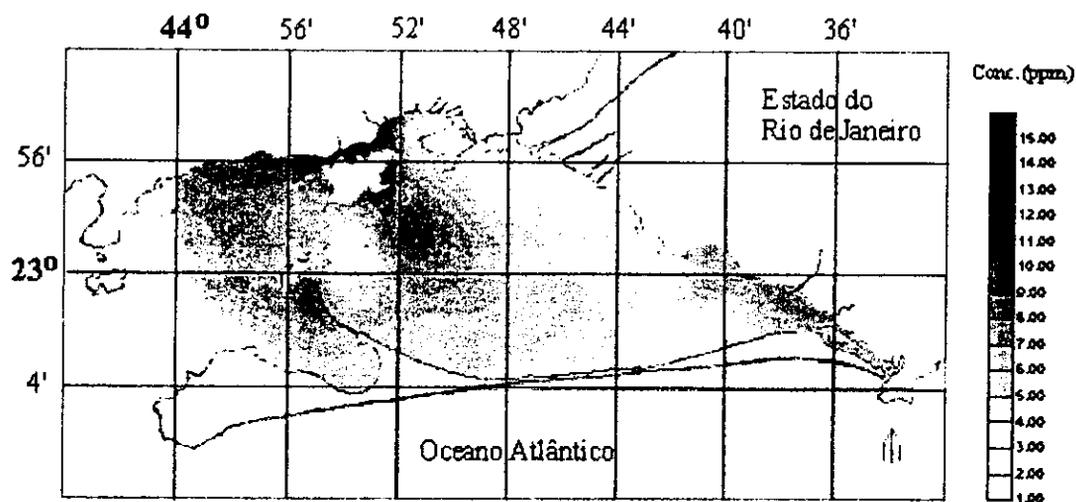


Figura 4.32- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o háfnio

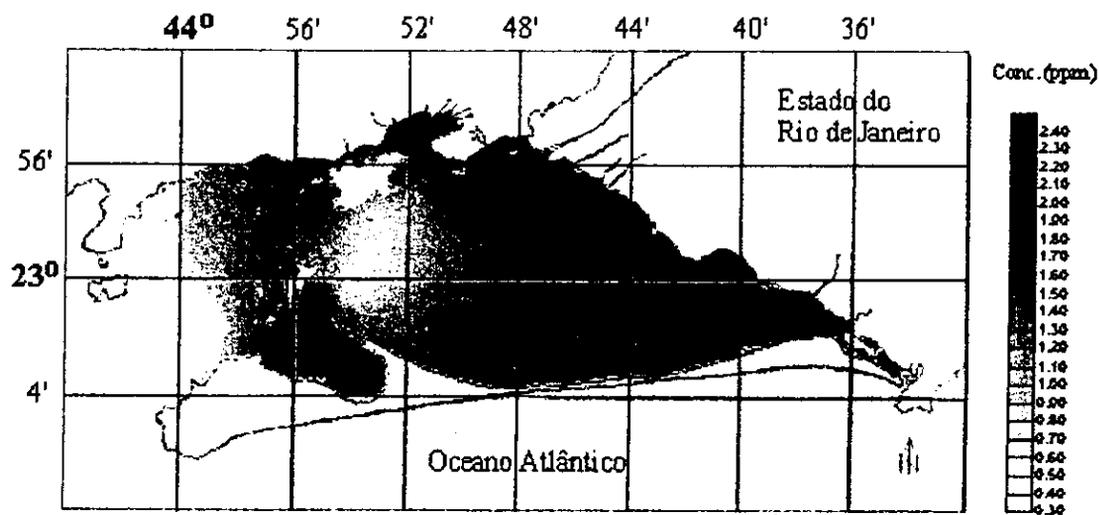


Figura 4.33- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o itérbio

APÊNDICE 6 (continuação) – MAPAS DE CONTOURO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

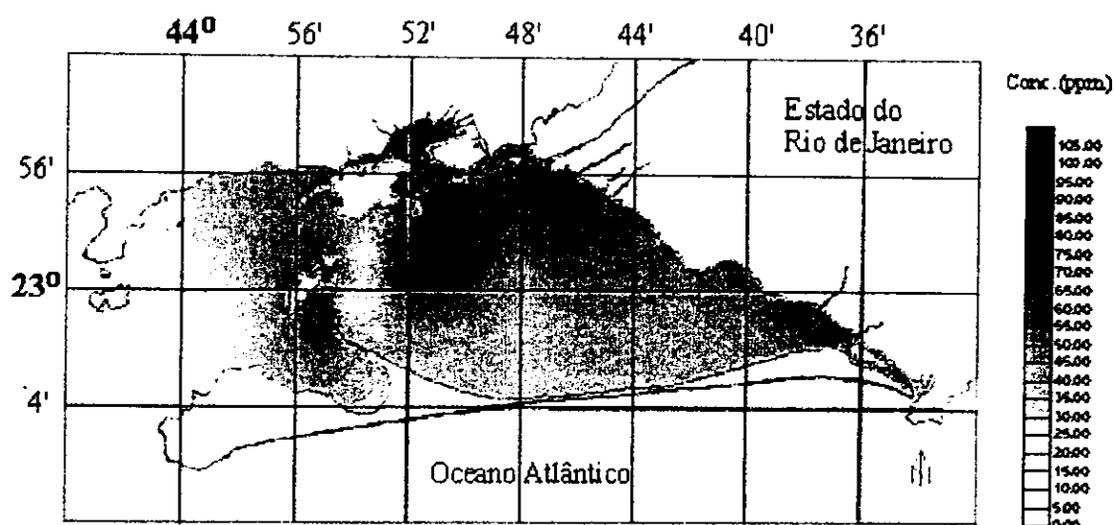


Figura 4.34- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o lantânio

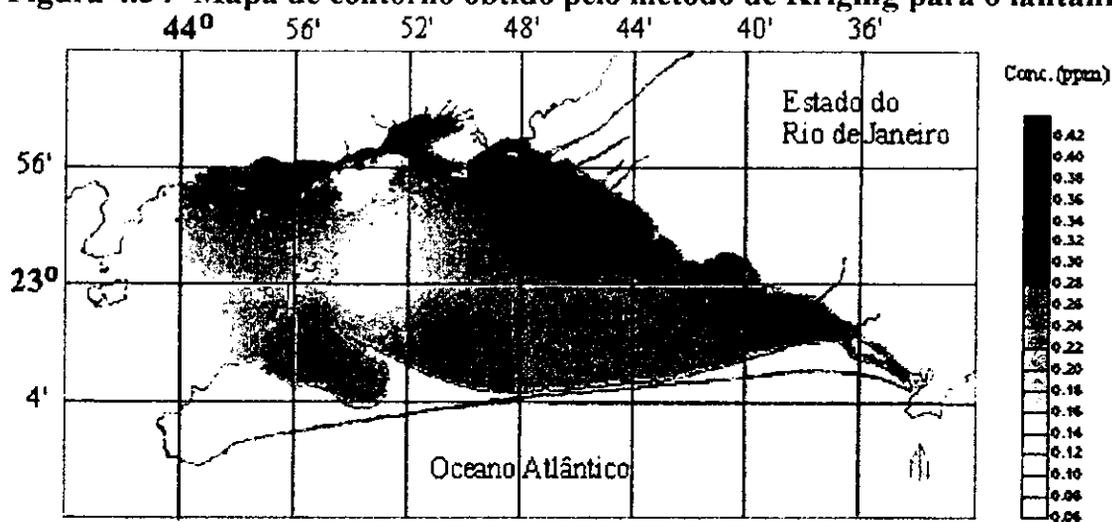


Figura 4.35- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o lutécio

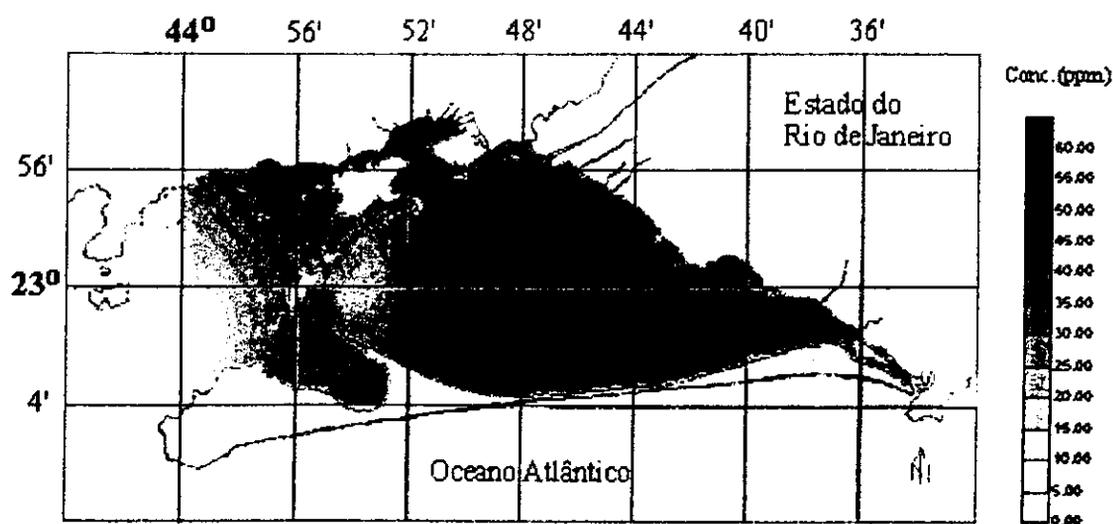


Figura 4.36- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o neodímio

APÊNDICE 6 (continuação) – MAPAS DE CONTORNO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

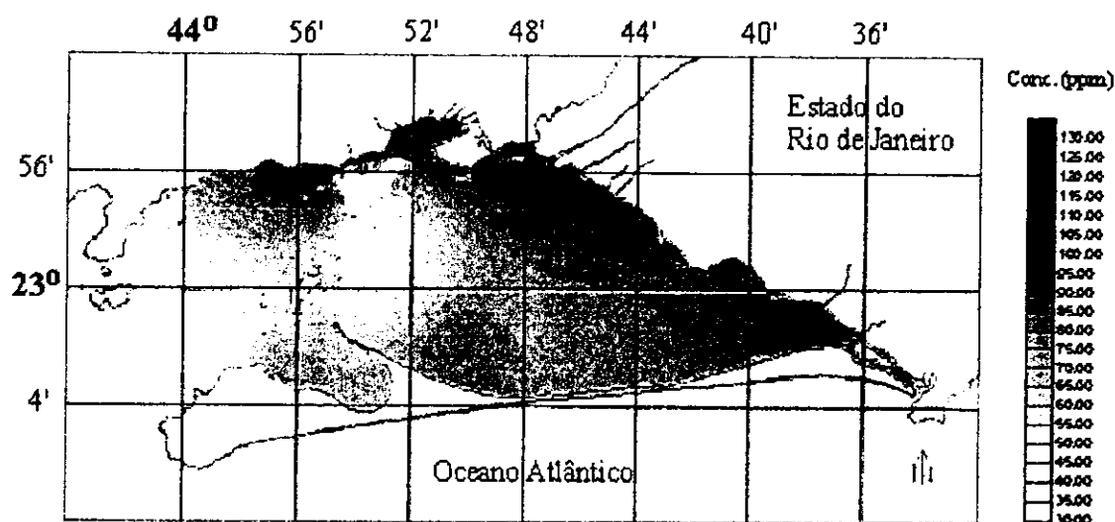


Figura 4.37- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o rubídio

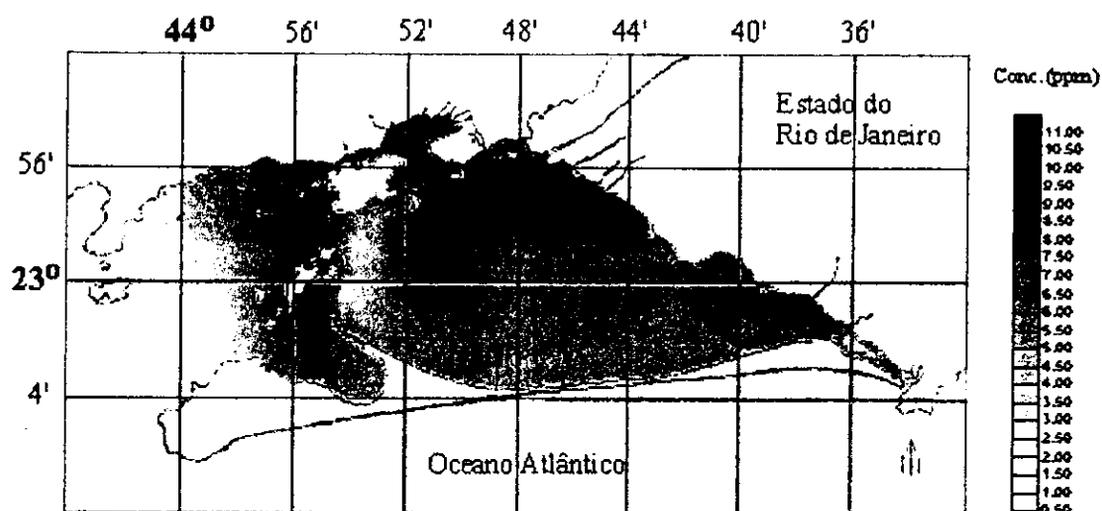


Figura 4.38- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o samário

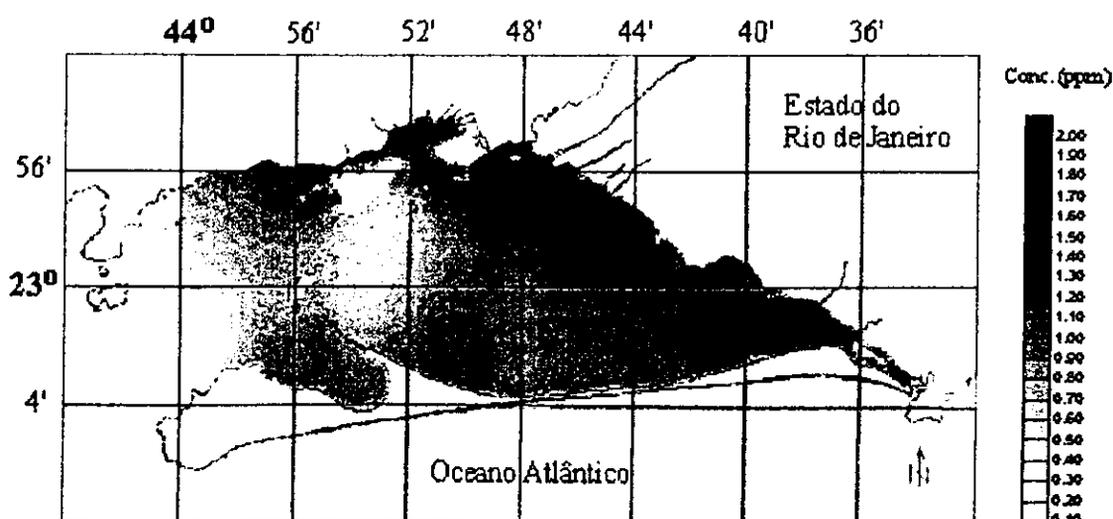


Figura 4.39- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o tântalo

APÊNDICE 6 (continuação) – MAPAS DE CONTORNO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

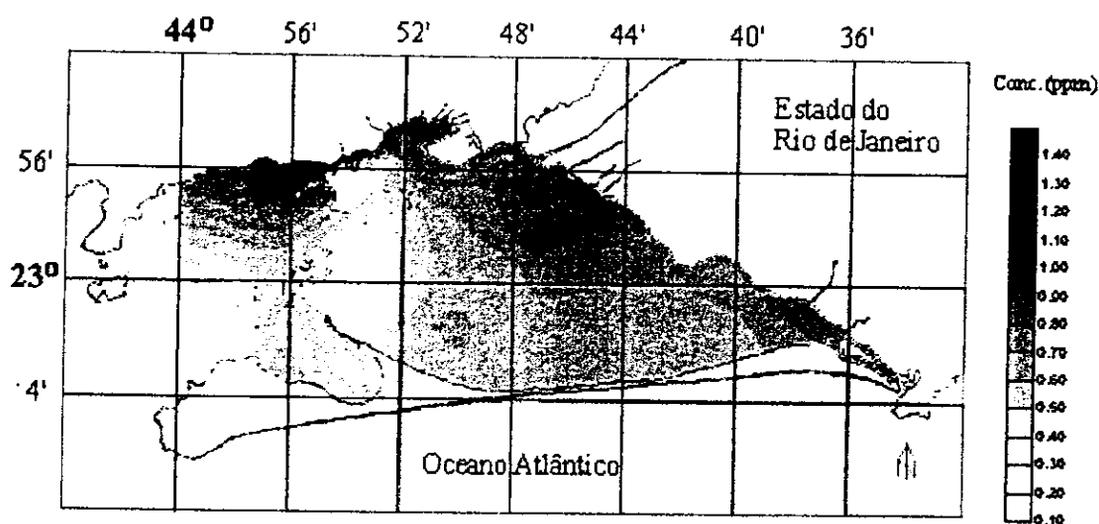


Figura 4.40 - Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o tório

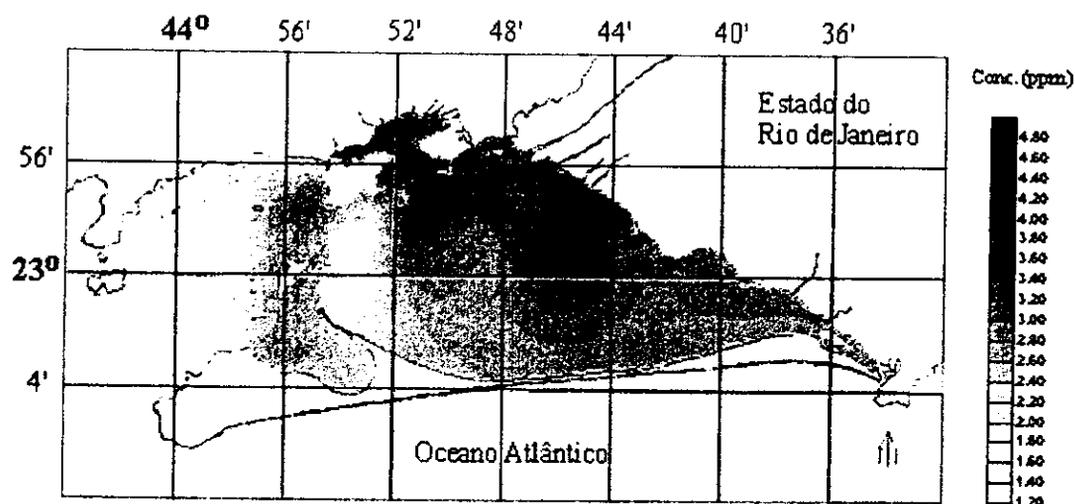


Figura 4.41- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o tório

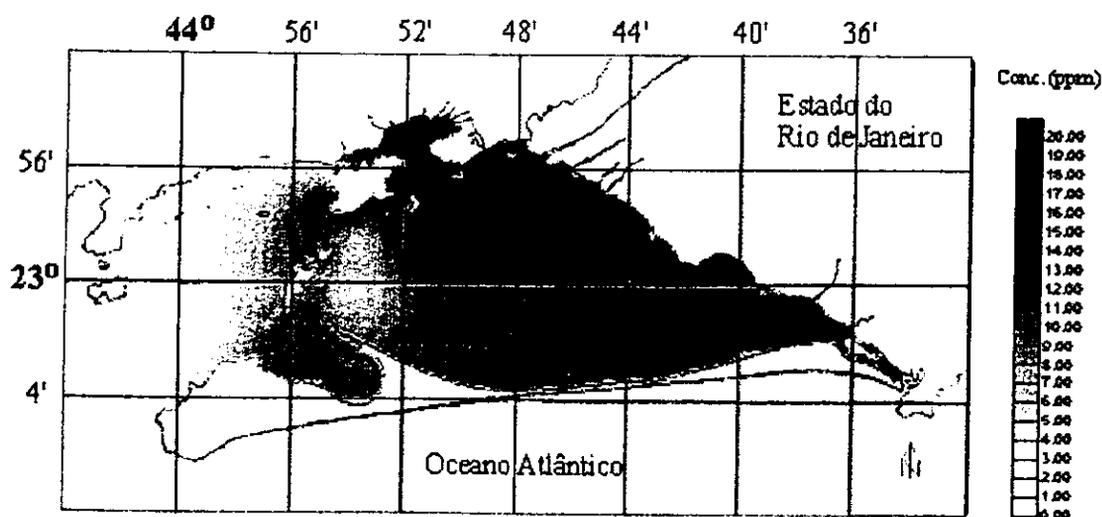


Figura 4.42- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o urânio

APÊNDICE 6 (continuação) – MAPAS DE CONTORNO OBTIDOS PARA AS
AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE SUPERFÍCIE DE FUNDO

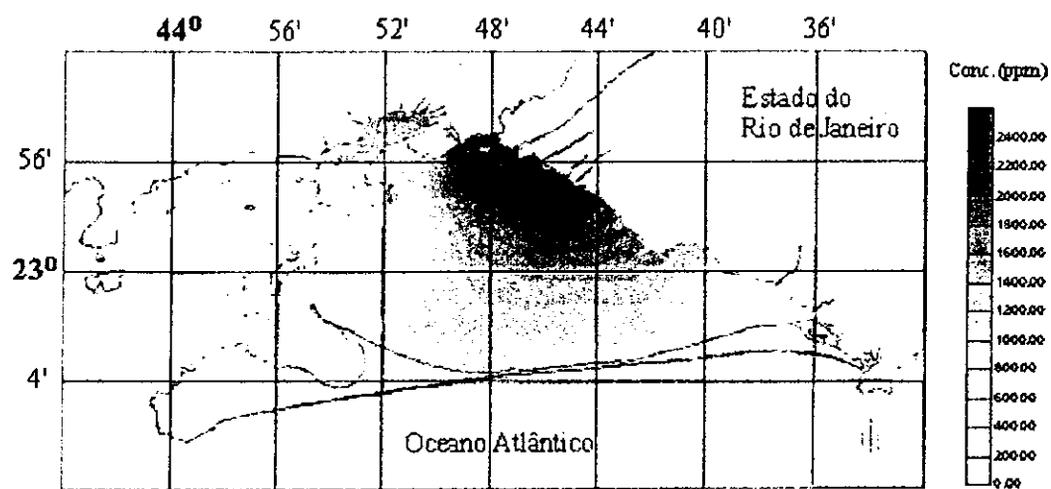


Figura 4.43- Mapa de contorno obtido pelo método de Kriging para o zinco

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARNIO, P.A.; NIKKINEN, J.T.; ROUTTI, J.T. SAMPO90 high resolution interactive gamma-spectrum analysis including automation with macros. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 160, n. 1, p. 289-296, 1992.
- ALFASSI, Z.B. *Activation Analysis*, Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1990. v.1.
- AL-JUNDI, J.; RANDLE, K.; EARWAKER, L.G. Elemental analysis of the marine sediment reference materials MESS-1 and PACS-1 by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 174, n. 1, p. 145-151, 1987.
- ARGENTO, M.S.F.; VIEIRA, A.C. O impacto ambiental na praia de Sepetiba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE DEFESA DO MEIO AMBIENTE, 1989, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: [s.n.], 1989. p. 187-201.
- BAKER JR., B.B.; DEEBEL, W.R.; GEISENDERFER, R.D. Glossary of Oceanographic Terms. Washington, DC: U.S. Naval Oceanographic Office, 1966. (Special Publication, n. 35)
- BANCO MUNDIAL. *Brasil: Gestão da Poluição Ambiental no Estado do Rio de Janeiro* [online]. Relatório de política, v.1, 1996. [citado 22 ago. 1996]. Disponível na World Wide Web: <<http://www.worldbank.org/lal/er/rioenv/rio-p.htm>>.
- BARCELLOS, C., LACERDA, L.D., CERADINI, S. Metal scavenging and cycling in a tropical coastal region. In: WASSERMAN, J.C.; SILVA-FILHO, E.V.; VILLAS-BOAS, R. (Eds.). *Environmental Geochemistry in the Tropics. Lecture Notes in Earth Sciences*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. p. 157-169.
- BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D. Cadmium and zinc source and assessment in the Sepetiba Bay and basin region. *Environm. Acad. Pub.* v. 29, p. 183-199, 1994.
- BARCELLOS, C.; REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C.; Zinc and Cadmium production and pollution in a Brazilian coastal region. *Mar. Pollut. Bull.*, 22, v.11, p. 558-561, 1991.
- BARROCAS, P.R.; WASSERMAN, J.C. The mercury in Guanabara bay: a historical summary. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PERSPECTIVES FOR ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES, Nov. 29 - Dec 3, 1993, Niterói, RJ. *Proceedings...* Niterói: [s.n.], 1993. p. 454-460.
- BARROCAS, P.R.; WASSERMAN, J.C.; JENNERJAHN, T.; PIVETTA, F. Geochemistry of mercury in sediments of São João do Meriti in Guanabara Bay System. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PERSPECTIVES FOR ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES, Nov. 29 - Dec 3, 1993, Niterói, RJ. *Proceedings...* Niterói: [s.n.], 1993. p. 143-147.

- BEARMAN, G. *Ocean chemistry and deep-sea sediments*. Sydney: Pergamon, 1989.
- BRASIL. Ministério do Orçamento e Gestão do Brasil. *Modernização do Porto de Sepetiba* [online]. Brasília, 1999. [citado 12 mar. 1999]. Disponível na World Wide Web: <<http://www.brazil-in-action.gov.br/portos/sepetiba.htm>>.
- BRYAN, G.W.; LANGSTON, W.J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments to United Kingdom estuaries: a review. *Environ. Pollut.* v. 76, p. 89-131, 1992.
- CARVALHO, C.E.V.; LACERDA, L.D. Heavy metals in Guanabara Bay biota: Why such low concentrations? *Cienc. Cult.*, 44, v. 2/3, p.183-186, 1992.
- CRESPI, V.C.; GENOVA, N.; TOSITTI, L.; TUBERTINI, O.; BETTOLI, G.; ODDONE, M.; MELONI, S.; BERZERO, A. Trace elements distribution in antarctic sediments by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 168, n.1, p. 107-114, 1993.
- CURRIE, L.A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination, Application to Radiochemistry, *Anal. Chem.*; v. 40, n. 3, p. 586-593, 1968.
- DE SOETE, D.; GIGBELS, R.; HOSTE, J. *Neutron Activation Analysis*. London: Wiley-Interscience, 1972.
- DINESCU, L.C.; DULIU, O. G.; BADEA, M.; MIHĂILESCU, N.G.; VANGHELIE, I.M. Investigation of the vertical distribution of major and trace elements in Matita Lake (Danube Delta) sediments by activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 238, n. 1/2, p. 75-81, 1998.
- DORNELLES, L.M. Metais pesados no sedimentos superficiais de fundo e particulado em suspensão: Baía de Sepetiba, RJ-Brasil. In: SEMANA DE GEOQUÍMICA, 10. e CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 4. 1997, Braga. *Actas...* [s.l.:s.n.], 1997. p. 435-438.
- EPSTEIN, M.S.; DIAMONDSTONE, B.I.; GILLS, T.E. A new river sediment standard reference material [online]. *Talanta*: v. 36, n1/2, 1989. p. 141-150. [cited 27 July 1999]. Available from World Wide Web: <<http://www.cstl.nist.gov/div839/839.01/brsusa2a.htm>>.
- FIGUEIREDO, A.M.G.; FÁVARO, D.T.I.; WASSERMAN, J.C. Aplicação do método de análise por ativação com nêutrons à determinação de metais pesados em sedimentos In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 5. 1994, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: ABEN, 1994. p. 789-790.
- FIZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, RJ. *J. Environ. Technol. Lett.*, v. 5, p. 567-575, 1984.

- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1983.
- GLADNEY, E.S.; O'MALLEY, B.T.; ROELANDTS, I.; GILLS, T.E. *Compilation of elemental concentration data for NIST clinical, biological, geological and environmental standard reference materials*. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 1987. (NIST Special Publication, n. 260).
- GLASCOCK, M.D. An Overview of Neutron Activation Analysis [online]. [cited 9 August 1997]. Available from World Wide Web: <<http://members.cts.com/funtv/p/phtaks/pgnaa.htm>>.
- GOLCHERT, B.; LANDSBERGER, S.; HOPKE, P.K. Determination of heavy metal in the Rock River (Illinois) through the analysis of sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 148, n. 2, p. 319-337, 1991.
- GONÇALVES, C.; FÁVARO, D.I.T.; OLIVEIRA, S.M.B.; VASCONCELLOS, M.B.A.; FOSTIER, A.H.; GUIMARÃES, J.R.D. Análise multielementar de sedimentos na Serra do Navio e Bacia do rio Vila Nova, Amapá, pelo método de ativação neutrônica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6. Salvador. Anais... Salvador, BA: [s.n], 1997. p. 338-341.
- GRANER, E.A. *Estatística - Bases para o seu Emprego na Experimentação Agrônômica e outros Problemas Biológicos*, 2ª Ed., Melhoramentos, São Paulo, 1966.
- HANCOCK, R.G; MAHANEY, W.C. Stratigraphic and geochemical evidence for industrial pollutants in alpine and subalpine soils of the Wind River Mountains, Western Wyoming, USA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 148, n. 2, p. 285-294, 1991.
- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory*. Vienna: 1990.
- JAPENGA, W.; WAGENAR, W.J.; W.J. SALOMONS, W.; LACERDA, L.D.; PATCHINEELAN, S.R.; LEITÃO FILHO, C.M. Organic micropollutants in the Rio de Janeiro coastal region, Brazil. *Sci. Tot. Environm.*, v. 75, p. 249-259, 1988.
- LACERDA, L.D. *Aplicação da metodologia de abordagem dos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: 1983. Tese de Doutorado - Instituto de Biofísica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba bay, S.E. Brazil, *Sci. Tot. Environm.*, v.65, p.163-173, 1987a.

- LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E. Metal geochemistry in mangrove sediments. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE DO BRASIL, 1987, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Academia de Ciência do Estado de São Paulo, 1987. v. 3. p.123-131.
- LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E.; SILVA, C.A.R.; WASSERMAN, J.C. Metallic composition of sediments from mangroves of the SE Brazilian coast. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT. CEP Consultants, San Francisco, p. 464-466, 1987b.
- LAHERMO, P.; VÄÄNÄNEN, P.; TARVAINEN, T.; SALMINEN, R. *Geochemical Atlas of Finland, Part 3: Environmental Geochemistry of Stream Waters and Sediments*. Espoo: Geological Survey of Finland, 1996.
- LIETH, H.; MARKERT, B. In: *Element Concentration Cadasters in Ecosystems*. Osnabrück: Verlagsgesellschaft, 1989. p. 171-177.
- LIMA, N.R.W.; LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. Temporal and Spatial variability in Zn, Cr, Cd and Fe concentrations in oyster tissues (*Crassostrea brasiliiana lamarck, 1819*) from Sepetiba bay, Brazil, *J. Environ. Technol. Lett.*, v. 7, p. 453-460, 1986.
- LONG, G.L.; WINEFORDER, J.D. Limite of detection – A closer look at the IUPAC definition. *J. Anal. Chem.*, v. 55, n. 7, p. 712-24, 1983.
- MAHANEY, W.C.; HANCOCK, R.G. The effects of industrial pollution on soils in the Westernalps, Chamonix area, France. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 131, n. 2, p. 289-298, 1989.
- MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry* – 6. ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1994.
- MASON, R.L.; GUNST, R.F.; HESS, J.L. *Statistical design and analysis of experiments with applications to engineering and science*. New York: John Wiley, 1989.
- NAEUMAN, R.; STEINNES, E.; GUINN, V.P. Feasibility of instrumental neutron activation analysis for trace elements studies in natural soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 168, n. 1, p. 61-68, 1993.
- NERI, M.C.; FÁVARO, D.I.T.; OLIVEIRA, S.M.B.; VASCONCELLOS, M.B.A.; FOSTIER, A.H.; GUIMARÃES, J.R.D.; MELFI, A.J.; FORTI, M.C. Determinação multielementar em amostras de sedimentos da região do Tartarugalzinho, Amapá, por ativação neutrônica. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 7. 1999, Belo Horizonte. *Anais...* (no prelo).

- OKAMOTO, K. *Preparation, Analysis and Certification of Pond Sediment Certified Reference Material*. Japan: Division of Chemistry and Physics, The National Institute for Environmental Studies, 1982. (Research Report n. 38).
- ORLANDO, R.C.; FERNADES, E.A.N.; SZIKSZAY, M. Trace elements in a profile of the unsaturated zone of the São Paulo basin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 179, n. 2, p. 259-266, 1994.
- PEDLOWISKY, M. A.; LACERDA, L.D.; OVALLE, A.R.C.; WATTS, P.P.; SILVA FILHO, E.V. Atmospheric inputs of Zn, Fe and Mn into Sepetiba bay, Rio de Janeiro. *Cienc. Cult.*, v.43, n. 5, p. 380-382, 1991.
- PEREIRA, M.E.; DUARTE, A.C.; MILLWARD, G.E.; ABREU, S.N.; VALE, C. An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the lagoon of Aveiro (Portugal). *Water Sci. Techn.*, v. 37, n. 6/7, 1998.
- PONÇANO, W.L. *Sedimentação atual na baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro: contribuição e avaliação da viabilidade geotécnica de implantação de um porto*. São Paulo: 1974. Dissertação (Mestrado) - Inst. de Geociências, USP.
- PRESLEY, B.J.; TREFRY, J.H.; SHOKES, R.F. Heavy metal input to Mississippi delta sediments. *Water Air Soil Pollut.*, v. 13, p. 481-494, 1980.
- REIMANN, C., DE CARITAT, P. *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.
- REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C. Evaluation of heavy metal contamination (1980-1989) of the Sepetiba bay determined by using beach sands as monitor. *Cienc. Cult.*, v. 43, n. 1, p. 61-63, 1991.
- RIO DE JANEIRO (estado). Assembléia Legislativa. *Contaminação ambiental da baía de Sepetiba pela Companhia Mercantil e Industrial Ingá*. Rio de Janeiro, 1996. (Relatório)
- RUBIO, R.; URE, A.M.; Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 51, p. 205-217, 1993.
- RUSSEL, D.S. *Available Standards for Use in the Analysis of Marine Materials*. Ottawa: National Research Council of Canada, Marine Analytical Chemistry Standards Program, 1984. (Report NRCC 23025).
- SEWARD, R.W. *NIST Standard Reference Materials Catalog*. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 1987. (NIST Special Publication, n. 260).

- SILVA, C.A.R.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E. Metals reservoir in a red mangrove forest. *Biotropica*, v. 22, n. 4, p. 339-345, 1990.
- SILVA-FILHO, E.V.; WASSERMAN, J.C.; LACERDA, L.D. History of metal inputs recorded on sediment cores from a remote environment. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY OF TROPICAL COUNTRIES, 1996, Cartagena. *Proceedings...* Cartagena: [s.n.], 1996. p. 382-386.
- SOUZA, C.M.M. *Estudo comparativo da distribuição de metais pesados em sedimentos contaminados e não contaminados do litoral Sul do Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: 1986. Dissertação (Mestrado) - Depto. de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense.
- SOUZA, C.M.M.; PESTANA, M.H.D.; LACERDA, L.D. Heavy metal partitioning in sediments of three contaminated estuaries along the Rio de Janeiro coast, Brazil, *Sci. Tot. Environm.*, v. 58, p. 63-72, 1986.
- WASSERMAN, J.C.; SILVA-FILHO, E.V.; PATCHINEELAM, S.R.; BIDARRA, M. The role of hydrodynamic patterns on suspended matter metal behaviour as related to sediments in Sepetiba Bay (Brazil). In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 7. 1991 Edinburg: CEP Consultants, 1991. p. 531-534.



M21994



instituto de pesquisas energéticas e nucleares

Travessa "R", nº 400 - Cidade Universitária - Butantã
São Paulo - CEP.: 05508-900

Tel.: (011) 816-9000 - Fax.: (011) 212-3546

<http://www.ipen.br>

O ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.